

**FACULTAD DE CIENCIAS, UDELAR**  
**Laboratorio de Electroquímica Fundamental**

***ALMACENAMIENTO  
ELECTROQUÍMICO DE  
HIDRÓGENO EN  
ALEACIONES METÁLICAS  
FORMADORAS DE HIDRUROS  
TIPO AB<sub>5</sub> Y AB<sub>2</sub>***

Tesis de Doctorado  
**ERIKA TELIZ**

**2016**

**Tutores:**

**Dr. Fernando Zinola**

**Dra. Verónica Díaz**

**DOCTORADO EN QUÍMICA**

## AGRADECIMIENTOS

La presente Tesis implicó el desarrollo de una nueva línea de investigación en el grupo del Laboratorio de Electroquímica Fundamental/Ingeniería Electroquímica, lo que nos llevó a tener que adquirir desde nuevo equipamiento hasta un contenedor para realizar las medidas en fase gaseosa. Esto fue posible gracias a la colaboración, voluntad y generosidad de mucha gente, especialmente la de mis tutores: Fernando Zinola y Verónica Díaz. Agradezco su confianza en mí, su apoyo incondicional, su generosidad en el conocimiento, en la transmisión de la pasión por lo que hacen y en su amistad durante todos estos años. Personas como ustedes hacen la diferencia en todos los campos de la vida.

Quiero agradecer profundamente a Fabricio Ruiz del Centro Atómico de Bariloche, quien colaboró con la síntesis de las aleaciones estudiadas en la Tesis y nos ayudó en todo el montaje experimental con una enorme generosidad desde el inicio, demostrando no solo ser un buen investigador sino también una gran persona.

A Ricardo Faccio por su continua disposición y generosidad a la hora de realizar la caracterización de los materiales mediante estudios de DRX y DFT. Le agradezco porque el éxito del presente trabajo está íntimamente relacionado con su colaboración.

A los compañeros del grupo que han pasado y han colaborado con las medidas experimentales, especialmente a Joaquín Diez, quien en muy poco tiempo ha demostrado un gran compromiso con la investigación del grupo.

A la Facultad de Ciencias, a la Facultad de Ingeniería y a la Facultad de Química por apoyarme en la realización de la tesis. Agradezco a la Agencia Nacional de Investigación e Innovación por financiar mis estudios (hasta el ingreso al régimen de dedicación total), a la Comisión Sectorial de Investigación Científica y a la Agencia Nacional de Investigación e Innovación por financiar diversos proyectos en los que se enmarcó esta tesis.

A mis padres y mi hermana por acompañarme y estar siempre. A mis niños, Ezequiel y Pierina, que son la alegría más grande, les agradezco por darme tanta luz.

# ÍNDICE

<b>Capítulo 1: INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>1</b>
1.1 Introducción .....	2
1.2 Aleaciones formadoras de hidruros metálicos .....	4
1.2.1 Almacenamiento fase gaseosa .....	7
1.2.2 Almacenamiento electroquímico de hidrogeno .....	11
1.3 Baterías NiMH .....	13
1.3.1 Un poco de historia .....	13
1.3.2 Aleaciones almacenadores de hidrógeno como electrodo negativo: Estado del arte .....	19
1.4 Objetivos .....	24
1.4.1 Objetivo general .....	24
1.4.2 Objetivo específicos .....	24
Referencias.....	25
<b>Capítulo 2: MATERIALES Y MÉTODOS</b> .....	<b>40</b>
2.1 Procedimiento experimental.....	41
2.1.1 Preparación de aleaciones .....	41
2.1.2 Caracterización electroquímica .....	43
2.1.3 Caracterización física de las aleaciones y los electrodos .....	46
2.2 Técnicas electroquímicas .....	48
2.2.1 Voltamperometría cíclica .....	48
2.2.2 Cronopotenciometría .....	56
2.2.3 Espectroscopía de impedancia electroquímica .....	57
2.3 Técnicas de caracterización física .....	68
2.3.1 Microscopía electrónica de barrido .....	68
2.3.2 Espectroscopía de dispersión de energía .....	69
2.3.3 Difracción de rayos X .....	73
2.4 Cálculos teóricos : Teoría de Funcionales de la Densidad .....	80
Referencias.....	84
<b>Capítulo 3: SUSTITUCIÓN DE Mn por Mo EN ALEACIONES AB<sub>5</sub></b> .....	<b>86</b>
3.1 Síntesis y caracterización física de aleaciones AB <sub>5</sub> .....	87
3.2 Caracterización electroquímica .....	90

3.2.1 Determinación del coeficiente de difusión .....	94
3.2.2 Curvas E-c-T: cálculo de histéresis .....	96
3.3 Determinación de parámetros termodinámicos y cinéticos: estudios a 10°C, 23°C y 45°C .....	104
3.4 Reacción de desprendimiento de hidrógeno: Estudios de pendientes de Tafel .....	110
3.5 Conclusiones del capítulo .....	113
3.6 Líneas abiertas de investigación .....	115
Referencias.....	116
<b>Capítulo 4: SUSTITUCIÓN DE Cr por Mo EN ALEACIONES AB<sub>2</sub></b> .....	<b>118</b>
4.1 Síntesis y caracterización física de aleaciones AB <sub>2</sub> .....	119
4.2 Caracterización electroquímica .....	126
4.2.1 Efecto del tamaño de partícula .....	134
4.2.2 Curvas E-c-T: cálculo de histéresis .....	141
4.3 Calculo de volumen molar de hidrógeno y límite elástico .....	143
4.4 Cálculo de trabajo y calor .....	151
4.5 Reacción de desprendimiento de hidrógeno: Estudios de pendientes de Tafel .....	154
4.5.1 Síntesis y caracterización de las fases ZrCr <sub>2</sub> , ZrMo <sub>2</sub> , Zr <sub>9</sub> Ni <sub>11</sub> y Zr <sub>7</sub> Ni <sub>10</sub> ....	156
4.6 Cálculo de velocidad de autodescarga .....	161
4.7 Efecto de las fases Zr <sub>9</sub> Ni <sub>11</sub> y Zr <sub>7</sub> Ni <sub>10</sub> en la síntesis de aleaciones AB <sub>2</sub> .....	164
4.8 Cálculos teóricos de las fases ZrCr <sub>2</sub> y ZrMo <sub>2</sub> .....	166
4.9 Conclusiones del capítulo .....	170
4.10 Líneas abiertas de investigación.....	175
Referencias.....	178
<b>Capítulo 5: CONCLUSIONES GENERALES</b> .....	<b>185</b>
Conclusiones generales .....	186
Publicaciones y Presentaciones .....	188

**CAPÍTULO 1**  
**INTRODUCCIÓN**

*La función de un vector energético es almacenar la energía para luego entregarla. El caso del hidrógeno presenta varias formas para de ser utilizado en generación de energía, ya sea en combustión directa en motores o turbinas térmicas, en mezclas con otros combustibles o se puede obtener energía eléctrica directamente por medio su combustión con oxígeno o aire en las celdas de combustible. El hidrógeno es un vector energético limpio y desde el punto de vista energético, el hidrógeno es, de todos los combustibles, el que tiene la máxima relación energía/peso. Sin embargo, como su relación energía/volumen es la mínima, el almacenamiento del hidrógeno con altas densidades de energía volumétrica es un reto a resolver. Teniendo en cuenta el uso en aplicaciones móviles el método de almacenamiento elegido debe presentar una cinética rápida, ser seguro y de bajo costo. Una manera eficiente de almacenarlo que cumple con muchos de estos requisitos es hacerlo en fase sólida en aleaciones formadoras de hidruros. Estas aleaciones tienen además la ventaja de poder almacenar hidrógeno tanto por la vía gaseosa como electroquímica. La vía electroquímica brinda la posibilidad de utilizar estos sistemas como electrodos de baterías alcalinas, substituyendo así a las baterías de níquel-cadmio. En el presente capítulo se presenta una introducción al tema, un resumen de las patentes más relevante en el desarrollo de las baterías NiMH<sup>1</sup> y un resumen del estado del arte.*

## **1.1 Introducción**

El consumo energético mundial, estimado en unos 13.000 millones de toneladas equivalentes de petróleo en el año 2015 [1], presenta la distribución por fuentes representada en la figura 1.1. De la misma se desprende que más de un 86% corresponde a combustibles fósiles como el carbón, petróleo y gas natural. Esta dependencia tiene importantes repercusiones tanto a nivel económico como ambiental. La producción de estos combustibles está centralizada en determinadas zonas del mundo y está gobernada por factores esencialmente políticos, lo que resulta en precios volátiles y elevados. Asimismo, en ausencia de alternativas viables, el agotamiento de las reservas de petróleo, resultará en un encarecimiento progresivo hasta niveles tales que afecten el desarrollo económico global [2]. Por otro lado, la combustión de combustibles fósiles constituye la principal causa de emisión de gases de efecto invernadero. Esta situación no resulta sostenible a mediano plazo, por lo que es necesario preparar una transición controlada hacia una nueva forma de producción y consumo energético que sea limpio, seguro y fiable [2].

Como se observa en la tabla 1.1, se pronostica que al año 2035 [1] el consumo energético mundial crezca en un 32% con un incremento notorio en el aporte de energías renovables a la matriz energética (fig. 1.1). Los sectores donde se prevé mayor

---

<sup>1</sup>Todas las patentes referenciadas fueron extractadas del trabajo de: S. Chang, K. Young, J. Nei and C. Fierro. batteries 2016, 2, 10.

crecimiento en la utilización de estas energías renovables son el transporte y en los generadores de potencia (*input to power*), que representan aproximadamente el 18 y 43 % del consumo energético total, respectivamente. En el caso del sector de transporte, en el año 2000 la utilización de energías renovables representaba un 0.5% y se prevé que para 2035 la misma ascienda a más del 4%, mientras que en el sector de generación de potencia, en el año 2000 las mismas representaban un 1.4 % y se prevé alcance el 17% para 2035<sup>1</sup>. En este escenario resulta imperativo el estudio de nuevas fuentes de energía y el desarrollo de dispositivos de conversión de las mismas, sobre todo en las regiones donde carecemos de combustibles fósiles.

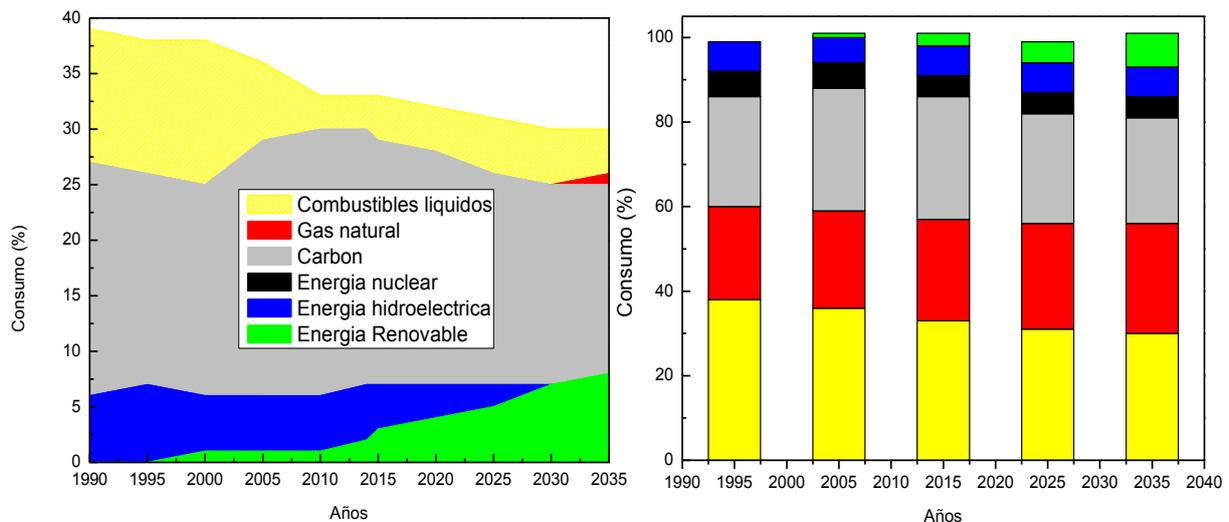


Fig. 1.1- Distribución porcentual del consumo energético mundial por fuente, base 13.000 MTEP (año 2015) [1]. Dentro de los combustibles líquidos se considera el petróleo, biocombustibles y combustibles líquidos obtenidos a partir del carbón y el gas. La energía renovable involucra la energía eólica, solar así como otras fuentes renovables.

El uso de hidrógeno como fuente de energía y su transformación en electricidad por medio de las llamadas celdas de combustible, podría ser una respuesta a esta necesidad. Así, el término economía del hidrógeno responde a una visión de futuro donde este gas, generado de forma limpia y económica, serviría para alimentar el grueso de las necesidades energéticas de la sociedad. Esta propuesta reduciría la dependencia actual sobre los combustibles fósiles, ya que el hidrógeno podría ser generado a partir de otras fuentes primarias como las renovables intermitentes o la nuclear. Igualmente se disminuiría la contaminación atmosférica y la emisión de gases de efecto invernadero, puesto que los únicos productos generados por una celda de combustible de hidrógeno/oxígeno son agua y calor.[2]

Aunque se están realizando importantes avances tecnológicos, la implantación de la economía del hidrógeno no es inmediata y requiere aún dar respuesta a importantes

<sup>1</sup><http://www.bp.com/>, BP energy outlook 2016. London, United Kingdom

retos tecnológicos, económicos y sociales. Desde el punto de vista de la producción del hidrógeno, hay que considerar que los métodos actuales resultan costosos y se basan principalmente en la gasificación de combustibles fósiles a altas presiones y temperaturas. Los procesos basados en energías renovables o energía nuclear no se encuentran suficientemente desarrollados y a nivel industrial su costo es aún mayor.

Tabla 1.1- Evolución del consumo de energías en el sector transporte y en generación de potencia con respecto al consumo total.

	1990	1995	2000	2005	2010	2014	2015	2020	2025	2030	2035
Consumo total en MTEP	8133	8600	9371	10920	12111	12928	13081	14431	15542	16479	17307
Total Transporte (%)	18,4	18,8	19,4	18,8	18,4	18,4	18,7	18,6	18,4	18,1	17,6
Total gen. de potencia %	35,8	37,4	38,8	40,2	41,6	42,0	42,0	43,4	44,1	44,8	45,5

Por otro lado, para dar respuesta a una demanda global de este tipo de energía, se necesitaría el desarrollo de un sistema de distribución de hidrógeno similar al que existe hoy en día para la gasolina. El almacenamiento supone otro reto aún por resolver ya que, debido a su baja densidad energética, se necesitan enormes volúmenes de hidrógeno para alimentar procesos con alta demanda energética. En la actualidad se investiga en el desarrollo de materiales tales como los hidruros metálicos que permitan almacenar cantidades suficientes de este compuesto en espacios reducidos. El precio actual de las pilas de combustible y su fiabilidad supone otra barrera a la aplicación masiva de esta tecnología. El uso de electrodos con catalizadores de metales nobles como el paladio y el platino, con un elevado precio de mercado, y los problemas de envenenamiento, sobre todo en procesos que utilizan hidrógeno de menor pureza, también son objeto de investigación. Otro de los aspectos a superar es el de la seguridad ya que el hidrógeno es un compuesto altamente inflamable y potencialmente explosivo en contacto con el oxígeno. Por ello se deben adoptar normativas de seguridad específicas que son diferentes a las que hoy se aplican con éxito para otros compuestos como la gasolina, el butano o el gas natural [2].

## 1.2 Aleaciones formadoras de hidruros metálicos

Considerando al hidrógeno como combustible, surge de inmediato la necesidad de encontrar contenedores apropiados para su almacenamiento y transporte, y en particular cuando se trata de aplicaciones móviles.

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. En la figura 1.2 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 el cual son estables a temperatura ambiente.

IA																			VIIIA
H	IIA											IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA			He
Li	Be											B	C	N	O	F			Ne
Na	Mg	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB	VIII B			IB	IIB	Al	Si	P	S	Cl			Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br			Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I			Xe
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At			Rn
Fr	Ra																		
			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

	Forma hidruros iónicos		Forma hidruros metálicos, presión de H <sub>2</sub> <1 atm
	Forma hidruros covalentes		Forma hidruros metálicos, presión de H <sub>2</sub> >1 atm

Fig. 1.2- Elementos que forman diferentes tipos de hidruros<sup>1</sup>

Los hidruros iónicos incluyen los hidruros binarios de todos los metales alcalinos y alcalinotérreos. En estos compuestos, el hidrógeno existe como un ión cargado negativamente (H<sup>-</sup>) y puede ser considerado como un miembro de la serie de los halógenos. Por lo tanto, muchas de las propiedades físicas como la dureza, fragilidad, propiedades ópticas y estructuras de cristal son similares a los halogenuros correspondientes. Los hidruros de metales alcalinos tienen estructuras similares a la del cloruro de sodio, mientras que los hidruros alcalinotérreos tienen una estructura de similar a la del cloruro de bario. Los hidruros iónicos complejos tales como el hidruro de litio y aluminio (LiAlH<sub>4</sub>) y el borohidruro de sodio (NaBH<sub>4</sub>) son usados comercialmente como agentes reductores. Mayormente, los hidruros iónicos binarios son demasiado estables para aplicaciones de almacenamiento de hidrógeno. Los hidruros covalentes son compuestos de hidrógeno y no-metales donde átomos de electronegatividades similares comparten pares de electrones. En general, los hidruros

<sup>1</sup> Lars Ole Valøen. Tesis doctoral. *Metal Hydrides for Rechargeable Batteries*. Norwegian University of Science and Technology Department of Materials Technology and Electrochemistry. 2000. ISBN : 82-7984-052-4 ISSN : 0802-3271.

covalentes tienen puntos de ebullición y fusión bajos. Debido a las débiles fuerzas de Van der Waals entre las moléculas, la mayoría de los hidruros covalentes son líquidos o gaseosos a temperatura ambiente y aquellos que son sólidos son inestables. Por último los hidruros metálicos están formados por los metales de transición, incluyendo las tierras raras y la serie de los actínidos. En estos hidruros el hidrógeno actúa como un metal y forma un enlace metálico. Presentan altas conductividades térmicas y eléctricas pero sin embargo, a diferencia de los metales, son bastante frágiles. Existe una amplia variedad de compuestos estequiométricos y no estequiométricos y están formados por la reacción directa del hidrógeno con el metal o por una reacción electroquímica. Dentro de los hidruros metálicos se encuentran los compuestos intermetálicos del tipo  $A_xB_y$  donde los más utilizados a nivel comercial son los del tipo  $AB_5$  y  $AB_2$ , formados por un elemento **A** capaz de almacenar grandes cantidades de hidrógeno, y un elemento(s) **B** con buenas propiedades catalíticas, habitualmente un metal de transición.

La interacción del metal con el hidrógeno acarrea la formación de compuestos con propiedades diferentes a las del primero, conduciendo a cambios tanto a nivel estructural como en sus propiedades físicoquímicas. El proceso de hidruración modifica la estructura cristalina del metal, cambia los parámetros de la celda unidad (aumentando y disminuyendo durante el proceso de hidruración-deshidruración, respectivamente) y genera defectos en la red que pueden propagarse. También puede observarse aparición de nuevas fases dependientes de la concentración de hidrógeno en la red (estado de carga de la aleación). Por otro lado, la hidruración provoca modificaciones de las propiedades electrónicas y magnéticas del material, cambiando las características mecano-elásticas del metal. 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:

- Mediante reacción directa del hidrógeno con el metal: Almacenamiento de hidrógeno en fase gaseosa (interfase sólido/gas)
- Mediante una reacción electroquímica: Almacenamiento electroquímico de hidrógeno (interfase sólido/líquido)

### *1.2.1 Almacenamiento fase gaseosa*

Si bien desde el punto de vista energético, entre todos los combustibles el hidrógeno es el que posee la máxima relación energía/peso, la relación energía/volumen es baja, dado que la densidad del hidrógeno como gas di-atómico en condiciones normales de presión y temperatura (CNPT = 1 bar y 273 K) es 0,0898 g/L. Resulta luego que el hidrógeno, con relación al volumen, almacena menor cantidad de energía comparado con otros portadores de energía, como por ejemplo, el gas natural o la nafta. El metano, principal componente del gas natural, posee una densidad de 0,7167 g/L (PTN). Sin embargo, la ventaja de ocupar un volumen ocho veces menor que el hidrógeno, se contrarresta con el hecho de que la energía contenida es unas tres veces menor, con la desventaja adicional que su combustión libera gas carbónico.

El volumen que ocupa un combustible es un factor importante para su almacenamiento y transporte. Con respecto al hidrógeno, la energía consumida para su almacenamiento y transporte debe ser mínima para poder maximizar la energía entregada para realizar trabajo. El almacenamiento es probablemente la etapa más importante y para ello se requiere emplear un método que densifique al hidrógeno para transportarlo en forma segura y poco onerosa. [3]

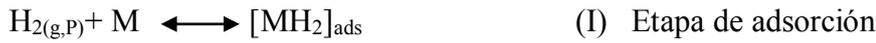
Algunos hidruros metálicos absorben y desorben hidrógeno a temperatura ambiente y a presión constante, cercana a la presión atmosférica. Estas propiedades son importantes para el almacenamiento de hidrógeno. El proceso consiste en absorber el gas a baja temperatura y a una presión suficiente para que la aleación se hidrure completamente. Posteriormente se la calienta para dar lugar a la descomposición del hidruro, liberando así el gas a una presión más elevada. Estas limitaciones de presión y de temperatura se imponen para evitar un aumento indeseable de los requerimientos de energía y equipos de soporte. La energía involucrada para operar con sistemas que emplean hidruros metálicos es relativamente baja, del orden del 12% del calor de combustión del hidrógeno.

Por otro lado la velocidad a la cual la aleación hidrurada pueda absorber o liberar hidrógeno depende de la transferencia de calor hacia dentro o fuera de la aleación. Este aspecto es esencial al diseñar los recipientes contenedores de hidruros. Se observa que, en general, la capacidad de almacenamiento gravimétrica de los hidruros de compuestos intermetálicos está limitada a no más de 3% en masa, si bien la densidad volumétrica de hidrógeno es el doble que la del hidrógeno líquido. Una excepción es el elemento Mg, que por ser un metal liviano, su hidruro (de carácter iónico/ covalente) tiene una capacidad de almacenamiento de 7,6% en masa. Pero posee dos grandes desventajas dadas por su cinética lenta y su baja presión de equilibrio a temperatura ambiente, por lo cual para alcanzar presiones útiles de desorción su aplicación resulta práctica sólo a

temperaturas del orden de 300°C. Actualmente se trabaja para mejorar su comportamiento adicionando elementos o compuestos catalizadores mediante aleado mecánico con molino de bolas. [4]

El proceso de hidruración de este tipo de aleaciones se puede describir por medio de una serie de etapas elementales de la siguiente manera:

El hidrógeno molecular en estado gaseoso a una presión (P) se adsorbe sobre un sitio activo de la superficie metálica (M).



La molécula de hidrógeno se disocia sobre la superficie a hidrógeno atómico y luego se absorbe durante la reacción de absorción de hidrógeno formando la solución sólida de hidrógeno o fase  $\alpha$  hidruro. El hidrógeno absorbido difunde al seno de la aleación y cuando la concentración de  $\alpha$  hidruro supera la máxima concentración que admite el material a una temperatura y presión dada ocurre la transición desde fase ( $\alpha$ ) a fase ( $\beta$ ):



Se presentan todas las reacciones en equilibrio ya que previamente se desconoce cuál es el paso limitante de la velocidad, aunque es probable que la etapa de difusión o de HAR sea la etapa lenta. En los diagramas de P-c-T (presión-composición-temperatura) se observa una meseta que representa el equilibrio entre la fase  $\alpha$  y la fase  $\beta$  como se observa en la figura 1.3. Para que una aleación se comporte como un almacenador de hidrógeno ideal se esperaría que una meseta de presión de equilibrio y que se encuentre lo más cercana a la presión atmosférica trabajando a temperaturas cercanas a la ambiente.

En la Figura, P es la presión equivalente de hidrógeno, H/M es la relación de hidrógeno en el metal,  $\alpha$  es la fase metálica con hidrógeno intersticial,  $\beta$  representa fase de hidruro,  $P_a$  es la presión de absorción y  $P_d$  la de desorción. A temperaturas inferiores a la crítica,  $T_c$ , como se mencionó anteriormente, existen una región en la que coexisten la solución sólida (fase  $\alpha$ ) y el hidruro (fase  $\beta$ ). A temperaturas mayores esta región no se observa. [5]

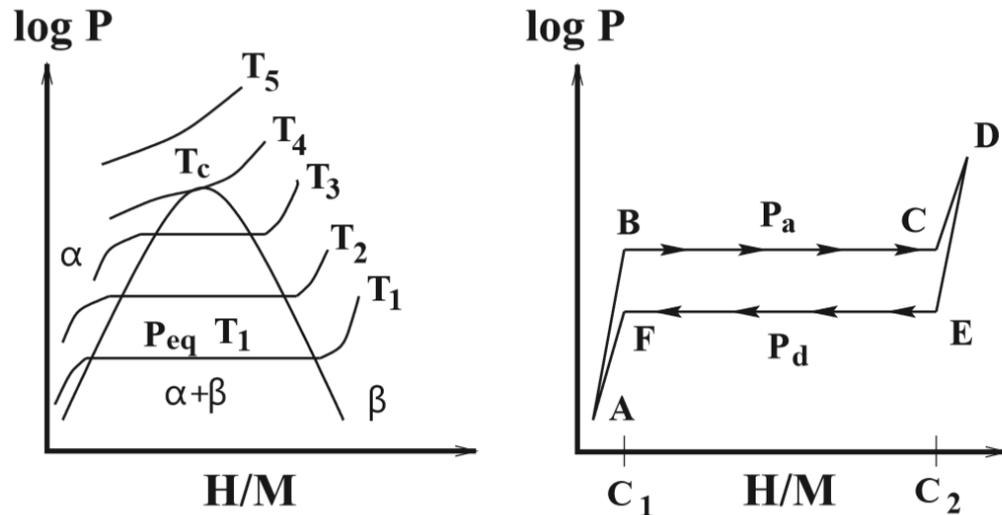


Fig. 1.3- Representación esquemática de las isothermas de presión-composición para un sistema metal-hidrógeno a  $T_5 > T_4 > T_3 > T_2 > T_1$ . En el diagrama de la derecha se muestra una curva de absorción y desorción de hidrógeno para una aleación formadora de hidruro metálico. El ciclo de hidrógeno sería ABCDEF<sup>1</sup>

Las isothermas como la de la figura 1.3 presentan 3 regiones bien diferenciadas. Del punto A al B la isoterma asciende rápidamente debido al ingreso del hidrógeno a la red metálica ocupando los sitios intersticiales, formándose la fase  $\alpha$ . Una vez que la fase  $\alpha$  se satura, se forma una nueva fase, la fase hidruro (fase  $\beta$ ). La máxima solubilidad de hidrógeno en la fase  $\alpha$  es representada en el diagrama como  $C_1$ , la cual es significativamente menor que la mínima concentración que se puede almacenar en la fase  $\beta$  ( $C_2$ ). La región de B a C corresponde al plateau donde coexisten las fases  $\alpha$  y  $\beta$ . A medida que se almacena más hidrógeno, la fracción de fase  $\alpha$  decrece mientras que la  $\beta$  aumenta. Por último, al final del plateau (de C a D) el sistema metal/hidrógeno consiste solo en la fase  $\beta$ . En la práctica, la capacidad reversible de almacenamiento de hidrógeno es igual al largo del plateau, operando los dispositivos de almacenamiento de hidrógeno entre B-C-E-F. [5]

En el diagrama de la derecha de la figura 1.3 se observa una diferencia de presión entre la absorción y la desorción para la misma concentración de H/M, a esta diferencia se la denomina histéresis y se define como:

<sup>1</sup> Lars Ole Valøen. Tesis doctoral. *Metal Hydrides for Rechargeable Batteries*. Norwegian University of Science and Technology Department of Materials Technology and Electrochemistry. 2000. ISBN : 82-7984-052-4 ISSN : 0802-3271

$$H(T) = \ln\left(\frac{P_a(T)}{P_d(T)}\right) \quad \text{Ec. (1.1)}$$

donde  $P_a$  es la presión de absorción en el plateau y  $P_d$  la de desorción. La histéresis representa la presencia de irreversibilidades entre la absorción y la desorción, básicamente la conversión de trabajo en calor, lo cual estaría relacionado a procesos elastoplásticos, tema que será abordado en la presente tesis. La histéresis es una propiedad muy importante a determinar y se desea que sea la mínima posible a efectos prácticos, pues constituye una pérdida de energía.

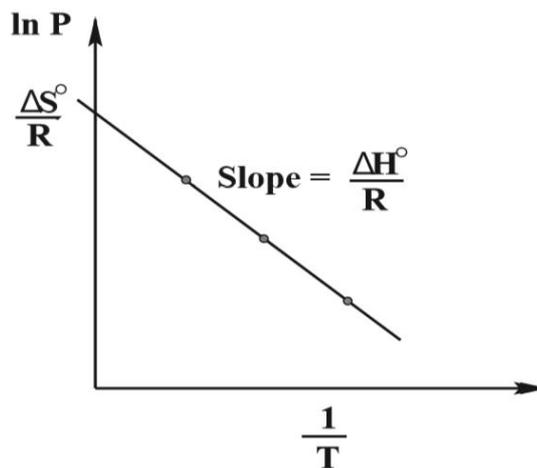


Fig. 1.4- Diagrama de Van't Hoff para una aleación formadora de hidruro metálico, donde la pendiente es  $\Delta H^\circ/R$  y el corte con el eje  $\Delta S^\circ/R$ .<sup>1</sup>

Para determinar las propiedades termodinámicas del sistema se realizan isotermas de presión composición a diferentes temperaturas, para construir una curva como se muestra en la figura 1.4 (Curva de Van'tHoff) en donde  $P$  es la presión del plateau, la pendiente es  $\Delta H^\circ/R$  y el corte con el eje  $\Delta S^\circ/R$ .

La presión de hidrógeno se puede relacionar con el potencial a través de la ecuación de Nernst, estudiando el sistema desde el punto de vista electroquímico obteniendo información de los potenciales de equilibrio, sus propiedades termodinámicas, comportamiento general de las aleaciones y otros parámetros importantes para las aplicaciones en sistemas electroquímicos. Estos estudios se denominan E-c-T (potencial eléctrico-composición-temperatura), los cuales se realizaron durante el trabajo de tesis y serán discutidos en los siguientes capítulos.

<sup>1</sup> Lars Ole Valøen. Tesis doctoral. *Metal Hydrides for Rechargeable Batteries*. Norwegian University of Science and Technology Department of Materials Technology and Electrochemistry. 2000. ISBN : 82-7984-052-4 ISSN : 0802-3271

### 1.2.2 Almacenamiento electroquímico de hidrógeno

El desarrollo de baterías en base a la tecnología níquel-MH, esto es, MH = AB<sub>2</sub> o AB<sub>5</sub> modificados [6], con mejores índices en la distribución energética podrían hacerlas más competitivas a las baterías litio-ión altamente costosas. Como punto de partida, estas tecnologías alternativas prometen superar problemas críticos existentes hoy en los sistemas de transporte basados en motores de combustión interna (ICE por su sigla en inglés), principalmente aquellos relacionados con las emisiones y con la dependencia de los combustibles fósiles.

Las investigaciones realizadas con aleaciones del tipo intermetálico AB<sub>5</sub>, que se preparan en un horno de arco eléctrico, procuran sustituir parcialmente los elementos constituyentes del LaNi<sub>5</sub> por otros elementos químicos que permiten mejorar sus propiedades [7]. Así, se han elaborado aleaciones cuya composición conserva los elementos La y Ni y exhiben mejor comportamiento, como por ejemplo aleaciones con Co, Ce, Mn, Nd, V, Sn, etc. Se sintetizaron aleaciones que lograron una presión de equilibrio razonablemente baja y una histéresis mínima, además de un amplio intervalo de absorción de hidrógeno que corresponde aproximadamente a un átomo de hidrógeno por cada átomo del metal. [8, 9].

Con estos almacenadores de energía se trata de alcanzar las siguientes características:

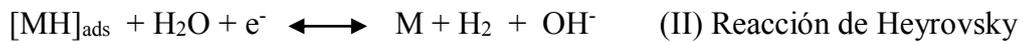
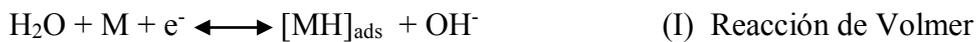
- alta densidad de energía
- gran densidad de potencia sin pérdida de la capacidad de descarga
- larga vida en ciclos de carga-descarga
- mejor compatibilidad con el medio ambiente.

Recientemente ha aumentado el interés en el estudio de los hidruros metálicos de fases de Laves basados en Zr, es decir, compuestos intermetálicos del tipo AB<sub>2</sub> debido a su mayor capacidad de almacenamiento, y por lo tanto mayor capacidad de carga eléctrica de la batería. Sin embargo algunos de los principales problemas asociados a las fases de Laves AB<sub>2</sub> son la dificultad en el período de activación y su baja durabilidad al ciclado. Esto impide su comercialización masiva, a pesar de que la carga teórica es superior a la obtenida para los sistemas del tipo AB<sub>5</sub>, que actualmente están en uso comercial [6]. En las aleaciones estudiadas inicialmente, su densidad de potencia no era comparable a las del tipo AB<sub>5</sub>, lo cual dio lugar a trabajos de desarrollo para optimizar su composición [10-12].

La activación de la aleación metálica juega un papel fundamental en los procesos electroquímicos de absorción de hidrógeno, debido a que define la velocidad de reacción del hidrógeno con el metal y la incorporación en su estructura. Durante la activación

ocurren distintos procesos [13-15] tales como: i) reducción de óxidos superficiales que interfieren en la absorción del hidrógeno, ii) reducción del tamaño de partícula debido a las fracturas producidas por el incremento de volumen, iii) cambio en la composición química y/o estructura de la superficie del metal. [16]

En el proceso de almacenamiento de hidrógeno por la vía electroquímica los fenómenos que ocurren dentro de la aleación son los mismos que se mencionaron en el almacenamiento en fase gaseosa. La diferencia radica en que el hidrógeno adsorbido se genera a partir de la electrolisis del agua (reacción de Volmer) y el mismo puede seguir más de una vía de reacción, puede absorberse (HAR) o puede ocurrir la evolución de hidrógeno molecular (a través de la reacción de Heyrovsky o Tafel)



Al igual que en fase gaseosa se presentan todas las reacciones en equilibrio, ya que previamente se desconoce cuál es el paso limitante de la velocidad, aunque es probable que la etapa de difusión sea la etapa lenta. Es importante que la velocidad de reacción de la etapa HAR sea lo suficientemente rápida en comparación con Heyrovsky o Tafel para que la eficiencia del almacenamiento de hidrógeno por esta vía sea la preferencial, esto quiere decir, que la mayor parte del hidrógeno adsorbido sea absorbido y no se desprenda como hidrógeno molecular, ya que ahí se estaría perdiendo parte de la energía de la electrolisis del agua.

### 1.3 Baterías NiMH

#### 1.3.1 Un poco de historia<sup>1</sup>

Las baterías de níquel/hidruro metálico (Ni/MH) son un tipo de dispositivo electroquímico esencial para fines tales como dispositivos electrónicos, para propulsión y para el almacenamiento estacionario de energía. Desde su debut comercial a finales de la década de los 80', muchos investigadores han trabajado en el desarrollo de las baterías Ni/MH. Estas contribuciones se realizaron básicamente a través de dos rutas: publicaciones académicas y patentes. Existen una gran cantidad de artículos académicos que resumen el estado del arte con respecto a las baterías de este tipo [17-32]. Sin embargo es importante destacar el desarrollo que este tipo de baterías tuvo y tiene a nivel industrial.

El desarrollo tecnológico se centró básicamente en 6 áreas:

- Desarrollo de materiales activos
- Métodos de fabricación de electrodos
- Tipos de ensambles de la celda
- Diseño y construcción del stack (batería)
- Sistema de integración
- Aplicación

El hidruro metálico es el electrodo negativo de este tipo de baterías, se lo denomina así ya que funciona como cátodo durante la carga y como ánodo durante su utilización o descarga. La reacción que ocurre en el mismo es la siguiente:



donde M es la aleación capaz de almacenar hidrógeno de manera reversible formando el hidruro metálico, MH. Durante la carga, se aplica una diferencia de potencial catódica sobre la aleación de manera de reducir el agua y adsorber el hidrógeno,  $H_{ad}$ , que debido a la afinidad del material por el hidrógeno y al gradiente de concentración se absorbe,  $H_{ab}$ , y difunde al seno de la aleación, formando el hidruro metálico. Durante la descarga ocurre el proceso reverso, generando electrones que circulan por el circuito externo desarrollando una diferencia de potencial.

El material activo del electrodo positivo es  $Ni(OH)_2$ , siendo la reacción de carga-descarga la siguiente:



<sup>1</sup> S. Chang, K. Young, J. Nei and C. Fierro. batteries 2016, 2, 10.

Durante la carga el hidróxido de níquel se oxida a oxihidróxido de níquel debido a la aplicación de una diferencia de potencial. Por otro lado, durante la descarga el mismo actúa como cátodo, reduciéndose.

La reacción global de la pila es entonces:



Las primeras patentes de construcciones de baterías Ni/MH con hidruros metálicos de materiales activos para electrodos negativos datan de 1970, con una composición de Ti<sub>85</sub>Ni<sub>10</sub>Cu<sub>3</sub>V<sub>2</sub> (% en peso) [33]. Luego se extendió para otros hidruros [34]. Dos tipos de aleaciones del tipo MH se utilizaron en las primeras baterías Ni/MH comerciales introducidas en 1989. Mientras que las compañías japonesas tales como Matsushita (que luego sería Panasonic), Toshiba y Sanyo por ejemplo utilizaban aleaciones del tipo AB<sub>5</sub> (donde A es una mezcla de misch metal) [32, 35-40], la compañía estadounidense Ovonic Battery utilizó aleaciones del tipo AB<sub>2</sub> como material activo para el electrodo negativo.

Tabla 1.2- Principales características de las aleaciones tipo AB<sub>2</sub> y AB<sub>5</sub>

Propiedades	Aleación AB <sub>2</sub>	Aleación AB <sub>5</sub>
Estructura cristalina	Hexagonal C14 o FCC C15	Hexagonal CaCu <sub>5</sub>
Composición	A (Ti, Zr)	A (La, Misch metal))
	B ( Ni, V, Cr, Co, Mn, Al)	B ( Ni, Cr, Co, Mn, Al)
Capacidad de descarga	340-440 mAh/g	300-330 mAh/g
Comportamiento a altos regímenes de descarga	Aceptable	Excelente
Ciclos de vida	800	1200
Autodescarga	Aceptable (sobre todo para aleaciones libre de V)	Aceptable
Activación	Modesta	Rápida
Versión de costo reducido	Sin V ni Co	Sin Pr, Nd y Co

El descubrimiento de la capacidad de las aleaciones metálicas tipo AB<sub>5</sub> para almacenar hidrógeno fue accidental [41]. En 1978 se patentó la primera LaNi<sub>5</sub> modificada con Ti, Ca, Ba, Cr y/o Cu como material anódico [42]. Posteriormente en 1984, Willems *et al.*[43] patentaron el agregado de Co y/o Cu en la LaNi<sub>5</sub> para reducir la expansión de la red durante el proceso de hidruración y por consiguiente aumentar los ciclos de carga y descarga que resiste el material. Bajo la idea de utilizar aleaciones del tipo AB<sub>5</sub> para el almacenamiento de hidrógeno en fase gaseosa por parte de Osumi y sus ayudantes [32], Kanda y Soto de Toshiba [44] patentaron un material del tipo AB<sub>5</sub>

modificado con Mn y Al en 1986. A partir de aquí las compañías japonesas patentaron diversos materiales optimizando la aleación tipo AB<sub>5</sub>[45].

Por otra parte, Gamo *et al.* [46] de Matsushita en 1979 patentaron una aleación del tipo AB<sub>2</sub> que podía ser utilizada para el almacenamiento de hidrógeno en fase gaseosa, mientras que Sapru *et al.* [47] de Ovonic Battery Company (OBC), obtuvieron en 1985 la primera patente de aleaciones metálicas del tipo AB<sub>2</sub> para su aplicación en baterías. A partir de aquí, se han patentado numerosas aleaciones del tipo AB<sub>2</sub> para usos electroquímicos por parte de OBC, Matsushita y SAFT [32, 48-61].

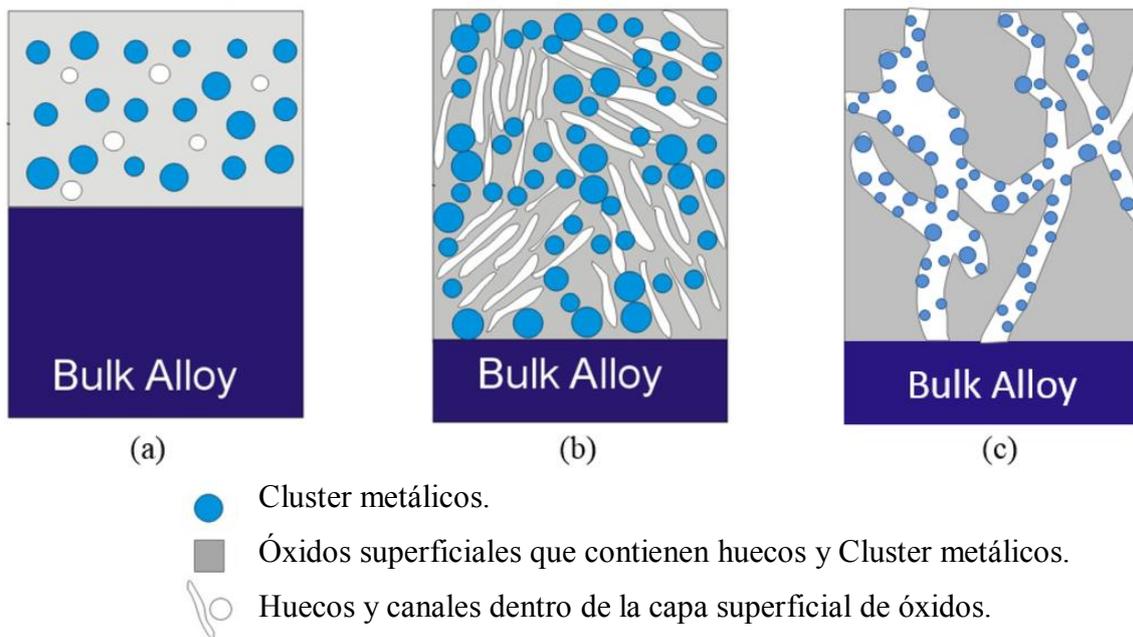


Fig. 1.5- Representación esquemática de la distribución de los cluster metálicos y los huecos o canales en los óxidos superficiales (a) [54], (b) [76], (c) [77].<sup>1</sup>

De igual forma, se han patentado otro tipo hidruros metálicos para electrodos negativos tales como soluciones solidas cubicas centradas en cara (BCC solid solution), compuestos mixtos de BCC y AB<sub>2</sub>, compuestos de TiNi y MgNi entre otros aunque no han sido comercializados aun [32, 62-71]. El único hidruro metálico comercializado junto con las AB<sub>2</sub> y las AB<sub>5</sub> son aleaciones del tipo A<sub>2</sub>B<sub>7</sub> [72-74].

Además de las patentes sobre una familia o tipos de aleaciones específicas, existen varias patentes que contribuyen en el conocimiento del tema y son independientes del tipo de aleación. En este sentido Sapru *et al.* [25] poseen una patente en relación a la ventaja de incrementar el grado de desorden en aleaciones multicomponentes con el fin de mejorar el desempeño electroquímico [75]. Así mismo existen otro grupo de patentes que refieren a la estructura de los óxidos superficiales

<sup>1</sup> S. Chang, K. Young, J. Nei and C. Fierro. batteries 2016, 2, 10.

(ver figura 1.5) y la forma como la distribución de los clusters metálicos en el mismo afectan la cinética de la reacción electroquímica [54, 76-77].

Por otro lado, como se mencionó anteriormente, el material activo de los electrodos positivos de las baterías NiMH es el hidróxido de níquel. Las primeras patentes en Estados Unidos para baterías Ni/Fe y Ni/Cd con Ni(OH)<sub>2</sub> como electrodo positivo son de Thomas A. Edison y datan de 1901 [78-79]. Este mismo material ha sido utilizado como electrodo positivo en toda la familia de baterías del tipo alcalinas, debido a la buena reversibilidad que presenta a nivel electroquímico, el potencial adecuado y el bajo costo que poseen. El primer electrodo positivo utilizado en baterías NiMH justamente fue heredado de las baterías Ni/Cd y Ni/Fe [32, 80-83]. En 1989, Oshitani patentó un nuevo tipo de electrodo positivo con partículas esféricas de Ni(OH)<sub>2</sub> con CoO como aditivo (que forma un oxihidróxido de cobalto irreversible en las superficies de la partículas aumentando la conductividad). Este material resultó ser la base de los electrodos positivos de las NiMH debido a su alta densidad de energía gravimétrica y volumétrica [84].

Existen varias patentes acerca de materiales y técnicas de síntesis para la fabricación de electrodos positivos que son básicamente modificaciones de Ni(OH)<sub>2</sub>, con el fin de mejorar su desempeño electroquímico y aumentar la conductividad [85-92].

Como se mencionó anteriormente, el avance tecnológico de las baterías NiMH implicó también el estudio de diferentes métodos de fabricación de los electrodos así como los tipos de sustratos a utilizar. En este sentido existen diversas patentes tanto para el electrodo negativo [93-103] como para el positivo [104-115].

Para el caso del electrodo negativo existen tres métodos que se utilizan para la fabricación de los mismos a nivel comercial, compactación en seco, por el método de pasta húmeda y pasta seca. Dentro de los tipos de sustratos más utilizados están el Ni, Cu y diferentes tipos de cerámicos conductores. Algunos estudios demuestran que agregar óxidos de tierras raras ayuda a reducir la oxidación del hidruro metálico.

En el caso del electrodo positivo al igual que con el negativo, se desarrollaron diversos métodos de síntesis y utilización de diferentes sustratos. Sobre todo el desarrollo estuvo en aumentar la conductividad del material, agregando diferentes aditivos tales como Ca, Mn, Al y silicatos. Actualmente Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es el aditivo más utilizado en las baterías comerciales.

Respecto a la construcción y diseños de baterías NiMH existen varios tipos comerciales que poseen diferentes ventajas y desventajas, utilizando uno u otro dependiendo de la finalidad [32]. Las baterías suelen ser cilíndricas o prismáticas con la

carcasa de acero inoxidable o plástica. Las baterías del tipo cilíndricas son las más comunes y fueron utilizadas para remplazar las baterías primarias, mientras que las 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, aumentando así la densidad de energía volumétrica, es por esto que son utilizadas en vehículos eléctricos e híbridos [32].

En las baterías cilíndricas, los electrodos están formados por placas y aislados por el separador, enrollándose en forma de bobina e insertándose en la carcasa. Luego se adiciona el electrolito, el cual queda contenido en los poros de los electrodos y el separador, quedando sellado todo 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, sin embargo los electrodos son planos y de forma rectangular.

Tabla 1.3- Principales aplicaciones de las baterías NiMH, presentando su ventaja frente a otros tipo de baterías (UPS, uninterrupt power supply)

Aplicación	Ejemplos	Competidor	Ventajas sobre el competidor
Consumo	AA, AAA, teléfonos inalámbricos, herramientas	Ni/Cd	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mayor densidad de energía</li> <li>• No contiene Cd</li> </ul>
Propulsión	Vehículos eléctricos e híbridos	Li-ion	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mayor tiempo de vida útil</li> <li>• Mejor tolerancia</li> </ul>
UPS	Centrales telefónicas, maquinas expendedoras.	Pb-ácido	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mayor densidad de energía</li> <li>• No contiene Cd</li> <li>• Mayor tiempo de vida útil</li> </ul>
Almacenamiento	Almacenamiento de energía solar y eólica.	Pb-ácido	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mayor densidad de energía</li> <li>• No contiene Cd</li> <li>• Mayor tiempo de vida útil</li> </ul>

Existen varias patentes que modifican el diseño típico de la batería con el fin de mejorar su desempeño, disminuyendo resistencias y aumentando la vida útil de la misma. Un ejemplo de esto, son los diseños de celdas bipolares, donde se utiliza una hoja de metal como sustrato con los electrodos positivo y negativo de cada lado,

reduciendo de manera significativa la resistencia de contacto entre las celdas que conforman la batería [116-117].

Las aplicaciones comerciales de las baterías NiMH se resumen en la tabla 1.3, mostrando las ventajas y desventajas que poseen con respecto a sus principales competidoras [32].

Los primeros vehículos eléctricos comercializados por General Motors Auto Co. en 1999 utilizaban baterías de NiMH con hidruros metálicos del tipo AB<sub>2</sub> como electrodo negativo [118]. Estas baterías tenían una energía específica de 52 Wh/Kg, la cual se ha aumentado substancialmente durante los siguientes 15 años de continuo desarrollo, así como la estabilidad durante el ciclado [118]. En la figura 1.6 se muestra un diagrama de los logros presentes y futuros de las nuevas generaciones de baterías NiMH desarrolladas por BASF en el programa RANGE-BASF y como estas son cada vez más competitivas con las Li-ion, actualmente más utilizadas para transporte vehicular.

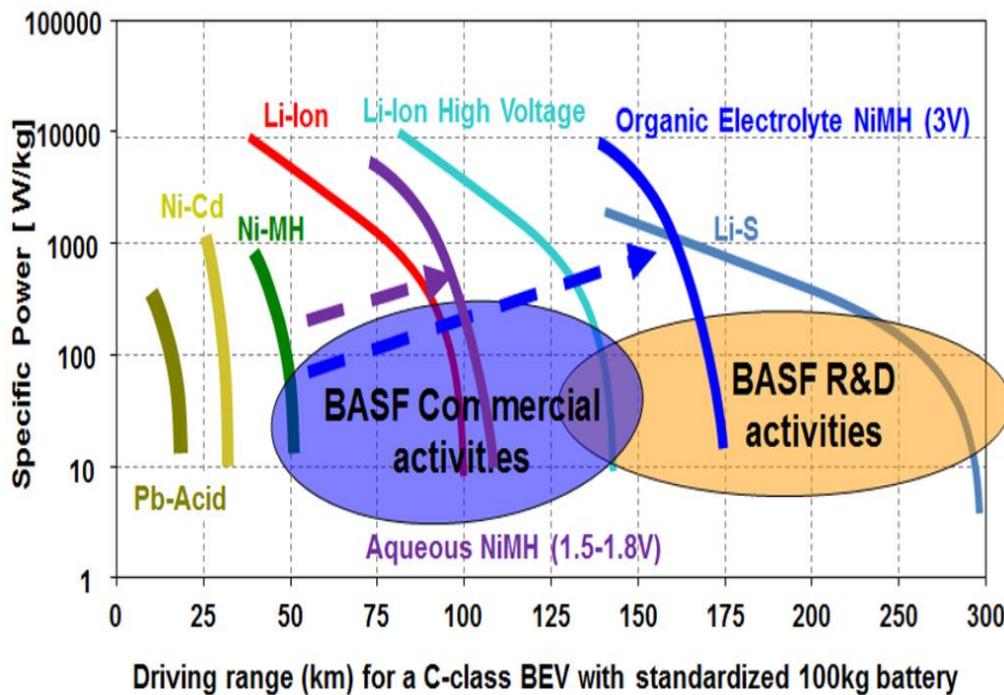


Fig. 1.6- Logros presentes y futuros de las nuevas generaciones de baterías NiMH desarrolladas por BASF en el programa RANGE-BASF.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> K. Young, K. Y. Simon Ng and L. A. Bendersky. 2016 batteries 2(1), 2; doi:10.3390/batteries2010002

1.3.2 Aleaciones almacenadores de hidrógeno como electrodo negativo: Estado del arte

Como se mencionó anteriormente, los hidruros metálicos son los electrodos negativos de las baterías NiMH por lo que las investigaciones se han centrado en lograr aleaciones con una alta capacidad, con un buen desempeño electrocatalítico, con una excelente resistencia a la corrosión, una adecuada presión de equilibrio, una buena cinética y eficiencia, resistencia al ciclado, una pequeña histéresis en las PCT (curvas de presión, composición temperatura) y un bajo costo [21, 25]. Sin embargo, hoy en día, la aplicación principal de las baterías NiMH se han desplazado de dispositivos portátiles a vehículos eléctricos y aplicaciones estacionarias. Es por esta razón que el diseño de nuevas aleaciones formadoras de hidruros metálicos requieren además de las características mencionadas anteriormente una baja velocidad de autodescarga, una buena cinética a bajas temperaturas, un alto coeficiente de difusión del hidrógeno en la aleación, baja velocidad de pulverización durante el uso de la misma y resistencia al almacenamiento a altas temperaturas.

Dentro de los parámetros más utilizados para caracterizar y comparar las diferentes aleaciones el coeficiente de difusión ( $D_H$  en  $\text{cm}^2/\text{s}$ ) y la corriente de intercambio ( $I_0$  en  $\text{mA}/\text{g}$ ) son una medida del transporte de hidrógeno en el seno de la aleación y la naturaleza catalítica de la superficie, respectivamente. Por ejemplo, mientras que una AB<sub>2</sub> ( $\text{Ti}_{12}\text{Zr}_{21.5}\text{Ni}_{36.2}\text{V}_{9.5}\text{Cr}_{4.5}\text{Mn}_{13.6}\text{Sn}_{0.3}\text{Co}_2\text{Al}_{0.4}$ ) tiene una  $I_0$  de 32.1  $\text{mA}/\text{g}$  y un  $D_H$  de  $9.7 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ , una AB<sub>5</sub> ( $\text{La}_{10.5}\text{Ce}_{4.3}\text{Pr}_{0.5}\text{Nd}_{1.4}\text{Ni}_{60.0}\text{Co}_{12.7}\text{Mn}_{5.9}\text{Al}_{4.7}$ ) tiene una  $I_0$  de 43.2  $\text{mA}/\text{g}$  y un  $D_H$  de  $25.5 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$  [119]. Sin embargo las aleaciones AB<sub>2</sub> poseen una mayor capacidad de almacenamiento, centrándose muchas investigaciones en la optimización de dichas aleaciones.

Aleaciones del tipo AB<sub>5</sub>

Vucht *et al.*[120] publicaron en 1970 la capacidad de almacenar hidrógeno en aleaciones intermetálicas del tipo AB<sub>5</sub> basadas en tierras raras. A partir de aquí, estas aleaciones han sido las más utilizadas para los sistemas que utilizan hidruros metálicos.

Las aleaciones del tipo AB<sub>5</sub> tienen una estructura cristalina hexagonal del tipo CaCu<sub>5</sub> como la que se observa en la figura 1.7 donde las esferas celestes son los sitios utilizados por los átomos A (La o mischmetal) y las esferas azules representan los sitios ocupados por los átomos B (Ni y/o otros metales como V, Co, Fe, Mn, Mo, etc). Los átomos de hidrógeno ocupan los espacios intersticiales de esta estructura, durante la hidruración esta celda unidad se expande aumentando su volumen y luego durante la deshidruración se contrae, proceso por el cual se produce el rompimiento de las partículas metálicas durante el ciclado, aumentando el área activa de las mismas.

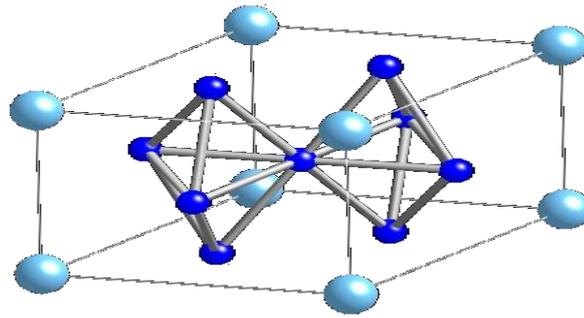


Fig. 1.7- Estructura cristalina hexagonal tipo  $\text{CaCu}_5$  de una aleación  $\text{AB}_5$ .<sup>1</sup>

Durante más de 40 años de investigación y desarrollo se han publicado numerosas composiciones y estructuras [122-125] así como procesos de fabricación [126-128] se han publicado. Los estudios más recientes se han enfocado en reducir el costo de la aleación incluyendo Fe y Cu en la fórmula, reduciendo o incluso eliminando el Co que resulta muy costoso [129-137] y mejorar el comportamiento a altos regímenes de descarga así como el desempeño a bajas temperaturas[129]. La sustitución de Ni por Cu, Fe y Mo tiene un efecto directo en la resistencia a la transferencia de carga, sobre todo a bajas temperaturas [129, 138-139]. El efecto del Fe en la resistencia a la transferencia de carga es interesante y puede ser explicada por dos factores: capacidad catalítica y área de reacción superficial. Mientras que la catálisis mejora con el aumento de Fe, el área de reacción aumenta para un adición del 1% de Fe, pero luego disminuye para valores mayores de adición de Fe [129]. Como consecuencia, la resistencia a la transferencia de carga disminuye para 1% de Fe y aumenta con una mayor adición.

#### Aleaciones del tipo $\text{AB}_2$ : fases de Laves

Las hidruros metálicos del tipo  $\text{AB}_2$  son de la familia pertenecientes a los materiales conocidos como fases de Laves: fase hexagonal C14 y cubica centrada en cara C15. También existe una fase C36 que resulta difícil de distinguir mediante DRX de la C14.

En la figura 1.8 se observan las estructuras antes mencionadas donde las esferas amarillas son los sitios utilizados por los átomos A (Zr, Ti) y las esferas azules o negras representan los sitios ocupados por los átomos B (Ni, Cr, V, etc).

<sup>1</sup> <http://som.web.cmu.edu/StructuresAppendix.pdf>

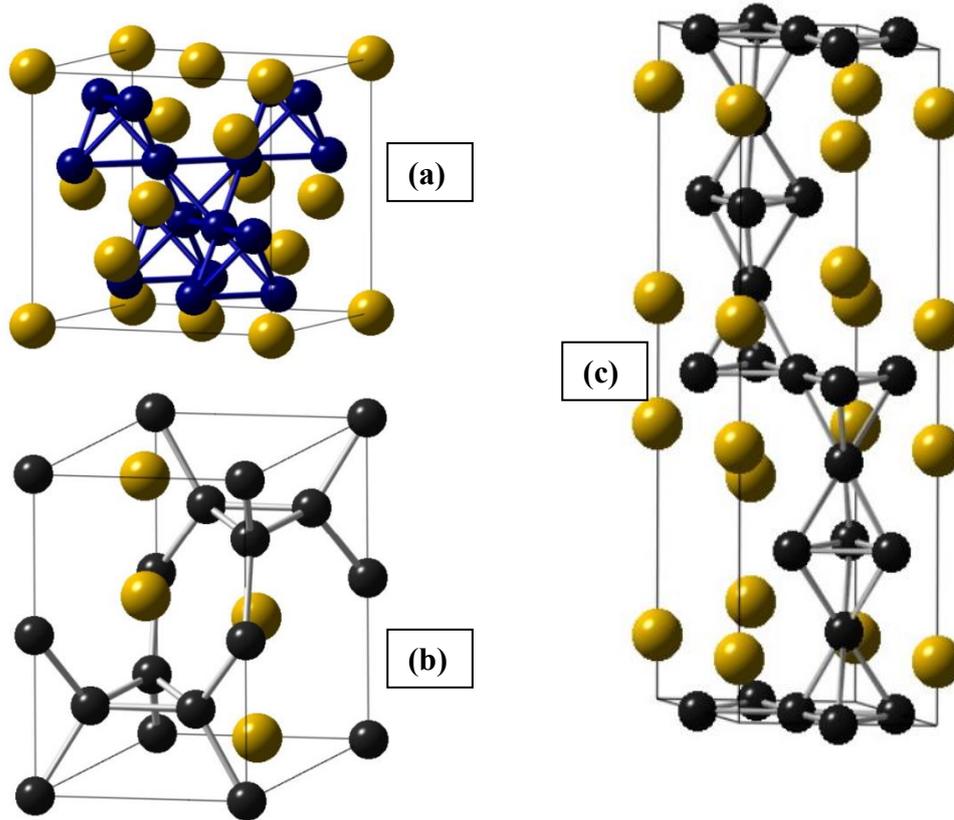


Fig. 1.8- Estructura cristalina de las fases de Laves. (a) estructura  $MgCu_2$ , C15; (b) estructura  $MgZn_2$ , C14; (c) estructura  $MgNi_2$ , C36. <sup>1</sup>

Las aleaciones del tipo  $AB_2$  utilizadas como electrodos negativos en las baterías NiMH son materiales multi-elementos y multi-fases, compuestos por fases de Laves y fases secundarias del tipo  $Zr_xNi_y$  y  $TiNi$ . Se han realizado numerosas investigaciones acerca de la composición de la fase de Laves y la relación óptima entre ellas y las fases secundarias, reportándose un efecto sinérgico entre ambas [140-158]. Este efecto sinérgico que mejora la cinética y la termodinámica de las reacciones de hidruración y deshidruración es actualmente uno de los puntos más relevantes de investigación [159-164] y uno de los objetos de estudio de la presente tesis.

Las fases de Laves C14 y C15 poseen un comportamiento diferente en el almacenamiento de hidrógeno en fase gaseosa y las propiedades electroquímicas. Las primeras comparaciones entre las fases C14 y C15, demostraron que debido a la alta densidad de empaquetamiento de la C15 la misma tenía una activación más rápida y un mejor comportamiento a altos regímenes de descarga [165-166]. Young *et al.* [154] han

<sup>1</sup> <http://som.web.cmu.edu/StructuresAppendix.pdf>

demostrado que si bien la fase C15 posee una mayor capacidad de almacenamiento de hidrógeno en fase gaseosa y una mayor reversibilidad, así como un mejor comportamiento a altos regímenes de descarga con un buen comportamiento a bajas temperaturas, la misma tiene una muy inferior resistencia al ciclado en comparación a la fase C14. Es debido a que el comportamiento de las fases C14 y C15 difieren tanto para el almacenamiento en fase gaseosa como para el desempeño electroquímico que es importante predecir la relación C14/C15 presente en las aleaciones a sintetizar. Existen básicamente tres parámetros que se utilizan para predecir esta relación, la densidad electrónica promedio ( $e/a$ ), la relación entre los radios atómicos de A ( $r_A$ ) y B ( $r_B$ ) y la diferencia de electronegatividad. Zhu *et al.* [167] reportó rangos de valores de  $e/a$  en los cuales se estabilizaba una u otra fase. Así cuando  $e/a$  era menor a 5.76 o mayor a 7.65 se estabiliza una estructura del tipo C15, mientras que en el rango de 5.88 a 7.53 una del tipo C14. Como se mencionó anteriormente la relación entre los radios atómicos es otro parámetro utilizado para predecir la preferencia por estructura C15 o C14. Para esto se asume que las fases de Laves son un cristal perfecto compuesto de átomos esféricos con una relación de radios atómicos ideal para  $r_A / r_B = \sqrt{1.5} \approx 1.225$  [168]. Las fases de Laves se obtienen para un rango de  $R_A/R_B$  de entre 1.05 a 1.68, donde  $R_A$  y  $R_B$  representan el valor del radio atómico promedio de todos los átomos que ocupan los sitios A y B respectivamente. Con el fin de demostrar cuál es el valor óptimo y el rango de  $R_A/R_B$  donde son estables y se forman las fases de Laves se estudiaron las entalpías de formación en función de dicho valor. Se encontró que el menor valor de entalpía de formación (por lo tanto el más estable) se obtenía para un  $R_A/R_B$  de 1.225, mientras que para valores menores a 1.03 y mayores a 1.65 los compuestos eran termodinámicamente inestables [169-170]. Finalmente, el último parámetro a tener en cuenta es la diferencia de electronegatividades entre los átomos A y B, que juegan un importante rol en la relación  $r_A / r_B$  e influye en la formación de una u otra fase de Laves [171]. Por lo tanto, ni la densidad electrónica promedio, ni la relación entre los radios atómicos o la diferencia de electronegatividad por sí solas pueden predecir la relación C14/C15. Ellas simplemente aportan una noción de lo que se obtendrá y se debe seguir caracterizando las muestras obtenidas y buscar nuevos parámetros para predecir con mayor exactitud la relación final a obtener.

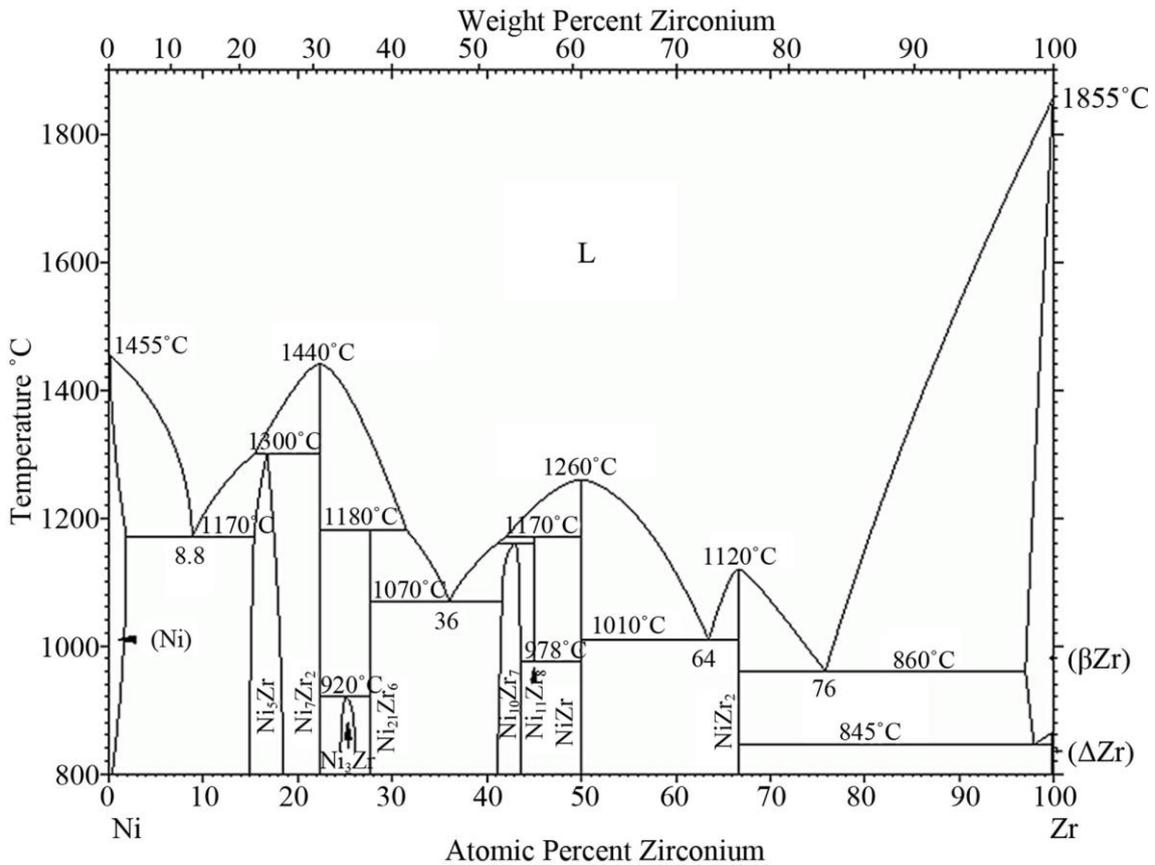


Fig. 1.9- Diagrama de fases del sistema Ni-Zr

Por otro lado, como se mencionó anteriormente, la presencia de fases secundarias del tipo  $Zr_xNi_y$  en las aleaciones que poseen Zr y Ni poseen un efecto sinérgico con las fases de Laves. Se ha demostrado que los procesos de recocido (*annealing*) o refundido de los materiales  $AB_2$  generan un material con mayor homogeneidad y menos presencia de estas fases secundarias, disminuyendo el desempeño electroquímico [145-146,149,151]. En la figura 1.9 se muestra un diagrama de fases de Zr-Ni. El efecto sinérgico es resultado de la naturaleza multifásica, que genera varias propiedades que contribuyen de manera positiva a mejorar el desempeño. Estas fases secundarias generan mayores sitios catalíticos en la microestructura tanto para el almacenamiento en fase gaseosa como para la reacción electroquímica.

## 1.4 Objetivos

### 1.4.1 Objetivo general

Estudio del efecto de la sustitución de Mn y Cr por Mo en aleaciones AB<sub>5</sub> y AB<sub>2</sub>, respectivamente, tanto en el comportamiento electroquímico como estructural, determinando la capacidad de almacenamiento electroquímico de hidrógeno y estudiando los efectos tanto a nivel cinético como termodinámico.

Se escogió el molibdeno como elemento a adicionar debido a sus propiedades electrocatalíticas frente a la reacción de desprendimiento de hidrógeno.

### 1.4.2 Objetivos específicos

- Síntesis de las aleaciones AB<sub>5</sub> y AB<sub>2</sub>
  - AB<sub>5</sub>: La Ni<sub>3,6</sub> Co<sub>0,7</sub> Mn<sub>(0,4-x)</sub> Mo<sub>x</sub> Al<sub>0,3</sub>
  - AB<sub>2</sub>: Zr Cr<sub>(1-x)</sub> Mo<sub>x</sub> Ni
  - Aleaciones del tipo Zr<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub> y Fases de Laves que se consideren necesarias para el estudio
- Caracterización física mediante DRX de las aleaciones sintetizadas. Estudios en el LNLS de las aleaciones multifásicas.
- Caracterización física mediante SEM y EDS de las aleaciones sintetizadas.
- Estudios teóricos por DFT de aleaciones sencillas
- Caracterización electroquímica de las aleaciones sintetizadas:
  - Curvas de carga y descarga. Estudio de la activación de las aleaciones.
  - Estudio a altos regímenes de carga y descarga.
  - Espectroscopia de Impedancia Electroquímica
  - Estudios de autodescarga
  - Curvas ECT (Potencial eléctrico-Composición-Temperatura)
  - voltamperometría cíclica
  - Estudios de la reacción de desprendimiento de hidrógeno
- Evaluación el efecto de Mo en las aleaciones en estudio

**Referencias**

- [1] <http://www.bp.com/>, BP energy outlook 2016. London, United Kingdom
- [2] J.A. Botas, J.A. Calles, J. Dufour, G. San Miguel. *La economía del hidrógeno. Una visión sobre la revolución energética del siglo XXI. 1. Producción y almacenamiento de hidrógeno*. Revista de la asociación española de científicos 9 (2005) 33-36.
- [3] M.E. Martins, H.A. Peretti, E. Spinadel, C.F. Zinola y A. Visintin. *Conversión y almacenamiento de energía basados en hidrógeno. Estado del arte y propuesta de estrategias en el Mercosur*. Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia. 31(2008) 99 - 114.
- [4] A. Züttel.: *Materials for hydrogen storage*. Materials Today. 6 (2003) 24.
- [5] Lars Ole Valøen. Tesis doctoral. *Metal Hydrides for Rechargeable Batteries*. Norwegian University of Science and Technology Department of Materials Technology and Electrochemistry. 2000. ISBN : 82-7984-052-4 ISSN : 0802-3271
- [6] G. Duarte, I. Uribe, A. San Martín y D. Serafini. *Caracterización de aleaciones formadoras de hidruros ZrTiNiCrAl*. Conamet/sam-simposio materia, 2002.
- [7] M. Tliha, C. Khaldi, S. Boussami, N. Fenineche, O. El-Kedim, H. Mathlouthi, J. Lamloumi. *Kinetic and thermodynamic studies of hydrogen storage alloys as negative electrode materials for Ni/MH batteries: a review*. J Solid State Electrochem. 18 (2014) 577-593.
- [8] M. Spodaryk, L. Shcherbakova, A. Sameljuk, A. Wichser, V. Zakaznova-Herzog, M. Holzer, B. Braem, O. Khyzhun, P. Maunon, A. Remhof, Y. Solonin, A. Züttel. *Description of the capacity degradation mechanism in LaNi<sub>5</sub>-based alloy electrodes*. J Alloys Compd. 621(2015) 225-231.
- [9] E.R. Pinatel, M. Palumbo, F. Massimino, P. Rizzi, M. Baricco. *Hydrogen sorption in the LaNi<sub>5-x</sub>Al<sub>x</sub>-H system (0 ≤ x ≤ 1)*. Intermetallics. 62 (2015) 7-16.
- [10] V.K. Sharma, E. A. Kumar. *Studies on La – based intermetallic hydrides to determine their suitability in metal hydride – based cooling systems*. Intermetallics. 57 (2015) 60-67.
- [11] E. Teliz, R. Faccio, F. Ruiz, F. Zinola, V. Díaz. *Electrochemical and metallurgical characterization of ZrCr<sub>1-x</sub>NiMo<sub>x</sub> AB<sub>2</sub> metal hydride alloys*. J Alloys Compd. 649(2015) 267-274.

- [12] J. Nei, K. Young, R. Regmi, G. Lawes, S.O. Salley, K.Y.S. Ng. *Gaseous phase hydrogen storage and electrochemical properties of  $Zr_8Ni_{21}$ ,  $Zr_7Ni_{10}$ ,  $Zr_9Ni_{11}$ , and  $ZrNi$  metal hydride alloys*. Int J Hydrogen Energy. 37 (2012) 16042-16055.
- [13] M. Melnichuk; *Estudio numérico y experimental de almacenadores de hidrógeno basados en hidruros metálicos*, Tesis Doctoral, Centro Atómico Bariloche, 2010.
- [14] E.B. Castro, S.G. Real, A. Bonesi, A. Visintin, W. Triaca. *Electrochemical impedance characterization of porous metal hydride electrodes*. Electrochim Acta. 49 (2004) 3879-3890.
- [15] A. Anani, A.Visintin, K. Petrov, S. Srinivasan, J. Reilly, J. Jonson, R. Schwarz, P. Desch. *Alloys for hydrogen storage in nickel/hydrogen and nickel/metal hydride batteries*. J Power Sources. 47 (1994) 261-275.
- [16] K. Petrov, A. Rostami, A. Visintin, S. Srinivasan. *Optimization of Composition and Structure of Metal-Hydride Electrodes*. J Electrochem Soc. 141 (1994) 1747-1750.
- [17] T. Sakai,. *Secondary Battery with Hydrogen Storage Alloys*. In *Hydrogen Storage Alloys—Fundamentals and Frontier Technology*; Tamura, H., Ed.; NTS Inc.: Tokyo, Japan, 1998; p. 411.
- [18] Y. Osumi. *Suiso Kyuzou Goukin*; Agune Co. Ltd.: Tokyo, Japan, (1999) p. 473–507.
- [19] J.Kleperis, G. Wójcik, A. Czerwinski, J. Skowronski, M. Kopczyk, M. Beltowska-Brzezinska. *Electrochemical behavior of metal hydride*. J. Solid State Electrochem. 5 (2001) 229–249.
- [20] F. Feng, M. Geng, D.O. Northwood. *Electrochemical behaviour of intermetallic-based metal hydrides used in Ni/metal hydride (MH) batteries: A review*. Int J Hydrog Energy. 26 (2001) 725–734.
- [21] K. Hong. *The development of hydrogen storage electrode alloys for nickel hydride batteries*. J Power Sources. 96 (2001) 85–89.
- [22] F. Cuevas, J.M. Joubert, M. Latroche, A. Percheron-Guégan. *Intermetallic compounds as negative electrodes of Ni/MH batteries*. Appl. Phys. A. 72 (2001) 225–238.
- [22] O.A. Petrii, E.E. Levin. *Hydrogen-accumulating materials in electrochemical systems*. Russ J Gen Chem. 77 (2007) 790–796.

- [23] X. Zhao, L. Ma. *Recent progress in hydrogen storage alloys for nickel/metal hydride secondary batteries*. Int J Hydrogen Energy. 34 (2009) 4788–4796.
- [24] Y. Liu, H. Pan, M. Gao, Q. Wang. *Advanced hydrogen storage alloys for Ni/MH rechargeable batteries*. J. Mater. Chem. 21 (2011) 4743–4755.
- [25] K. Young, J. Nei. *The current status of hydrogen storage alloy development for electrochemical applications*. Materials 6 (2013) 4574–4608.
- [26] K. Young. *Electrochemical Applications of Metal Hydrides*. In *Compendium of Hydrogen Energy*; Barbir, F., Basile, A., Veziroğlu, T.N., Eds.; Woodhead Publishing Ltd.: Cambridge, UK. 3 (2015) 289–304.
- [27] P. Oliva, J. Leonardi, J.F. Laurent, C. Delmas, J.J. Braconnier, M. Figlarz, F. Fievet, A.C. Guibert. *Review of the structure and the electrochemistry of nickel hydroxide and oxy-hydroxides*. J. Power Sources. 8 (1982) 229–255.
- [28] R.T. Barton, P.J. Mitchell, N.A. Hampson. *The electrotechnology of the nickel positive electrode: A review of the recent literature*. Surf Coat Technol. 28 (1986) 1–9.
- [29] A. Yuan, J. Zhang, C. Cao. *Research progress of nickel hydroxide electrodes*. Chin J Power Sources. 25 (2001) 53–59.
- [30] M. Vidotti, R. Torresi, S. Torresi. *Nickel hydroxide modified electrodes: A review study concerning its structural and electrochemical properties aiming the application in electrocatalysis, electrochromism and secondary batteries*. Quim. Nova 33 (2010) 2176–2186.
- [31] D.S. Hall, D.J. Lockwood, C. Bock, B.R. McDougall. *Nickel hydroxides and related materials: A review of their structures, synthesis and properties*. Proceed. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci. 471 (2015) 20140792 .
- [32] S. Chang, K. Young, J. Nei and C. Fierro. *Reviews on the U.S. Patents Regarding Nickel/Metal Hydride Batteries*. Batteries. 2 (2016) 10.
- [33] K. Beccu. *Electrical Accumulator with a Metal Hydride Serving as the Cathodic Reactive Material Arranged in Suspension in the Electrolyte*. U.S. Patent 3,520,728, 14 July 1970.
- [34] K. Beccu. *Accumulator Electrode with Capacity for Strong Hydrogen and Method of Manufacturing Said Electrode*. U.S. Patent 3,669,745, 13 June 1972.

- [35] M. Ikoma, H. Kawano, I. Matsumoto, N. Yanagihara. *Sealed Storage Battery and Method for Making Its Electrode*. U.S. Patent 4,837,119, 6 June 1989.
- [36] M. Ikoma, H. Kawano, O. Takahashi, I. Matsumoto, M. Ikeyama. *Alkaline Storage Battery Using Hydrogen Absorbing Alloy*. U.S. Patent 4,925,748, 15 May 1990.
- [37] M. Ikoma, H. Kawano, Y. Ito, I. Matsumoto. *Sealed Type Nickel-Hydride Battery and Production Process Thereof*. U.S. Patent 4,935,318, 19 June 1990.
- [38] H. Hasebe, K. Takeno, K. Mitsuyasu, Y. Sato, H. Takahashi, H. Hayashida, I. Sawatari, K. Ishiwa, K. Hata, K. Yoshida, et al. *Nickel-Metal Hydride Secondary Cell*. U.S. Patent 5,032,475, 16 July 1991.
- [39] M. Yamano, T. Sakai, N. Furukawa, S. Murakami, T. Matsumoto. *Metal/Hydrogen Alkaline Storage Battery*. U.S. Patent 4,636,445, 13 January 1987.
- [40] S. Nakahori. *Honda, H. Method of Manufacturing Nickel Hydroxide Electrode for Alkaline Storage Cell*. U.S. Patent 4,844,948, 4 July 1989.
- [41] J.J.G. Willems, K.H.J. Buschow. *From permanent magnets to rechargeable hydride electrodes*. J Less Comm Met. 129 (1987) 13–30.
- [42] A.P. Born Guegen, J.C. Achard, J. Loriers, M. Bonnemay, G. Bronoël, J. Sarradin, L. Schlapbach. *Electrode Materials Based on Lanthanum and Nickel, and Electrochemical Uses of Such Materials*. U.S. Patent 4,107,405, 15 August 1978.
- [43] J.J.G.S.A. Willems, J.R.G.C.M. van Beek, K.H.J. Buschow. *Electrochemical Cell Comprising Stable Hydride-Forming Material*. U.S. Patent 4,487,817, 11 December 1984.
- [44] M. Kanda, Y. Sato. *Hermetically Sealed Metallic Oxide-Hydrogen Battery Using Hydrogen Storage Alloy*. U.S. Patent 4,605,603, 12 August 1986.
- [45] T. Ouchi, K. Young, D. Moghe. *Reviews on the Japanese Patent Applications Regarding Nickel/Metal Hydride Batteries*. Batteries 2 (2016) 21.
- [46] T. Gamo, Y. Moriwaki, T. Yamashita, M. Fukuda. *Method of Making a Hydrogen Storage Alloy and Product*. U.S. Patent 4,144,103, 13 March 1979.
- [47] K. Sapru, K. Hong, M.A. Fetcenko, S. Venkatesan. *Hydrogen Storage Materials and Methods of Sizing and Preparing the Same for Electrochemical Applications*. U.S. Patent 4,551,400, 5 November 1985.

- [48] S. Venkatesan, B. Reichman, M.A. Fetcenko. *Electrochemical Hydrogen Storage Alloys and an Enhanced Charge Retention Electrochemical Cell*. U.S. Patent 4,728,586, 1 March 1988.
- [49] M.A. Fetcenko, S.R. Ovshinsky. *Catalytic Hydrogen Storage Electrode Materials for Use in Electrochemical Cells and Electrochemical Cells Incorporating the Materials*. U.S. Patent 5,104,617, 14 April 1992.
- [50] M.A. Fetcenko, S.R. Ovshinsky. *Metastable Hydrogen Storage Alloy Material*. U.S. Patent 5,135,589, 4 August 1992.
- [51] M.A. Fetcenko, S.R. Ovshinsky, K. Kajita. *Electrode Alloy Having Decreased Hydrogen Overpressure and/or Low Self-Discharge*. U.S. Patent 5,238,756, 24 August 1993.
- [52] M.A. Fetcenko, S.R. Ovshinsky. *Metal Hydride Cells Having Improved Cycle Life and Charge Retention*. U.S. Patent 5,330,861, 19 July 1994.
- [53] M.A. Fetcenko, S.R. Ovshinsky. *Electrochemical Hydrogen Storage Alloys and Batteries fabricated from These Alloys Having Significantly Improved Capacity*. U.S. Patent 5,407,761, 18 April 1995.
- [54] M.A. Fetcenko, S.R. Ovshinsky, B.S. Chao, B. Reichman. *Electrochemical Hydrogen Storage Alloys for Nickel Metal Hydride Batteries*. U.S. Patent 5,536,591, 16 July 1996.
- [55] S.R. Ovshinsky, M.A. Fetcenko, J.S. Im, K. Young, B.S. Chao, B. Reichman. *Hydrogen Storage Materials Having a High Density of Non-Conventional Useable Hydrogen Storing Sites*. U.S. Patent 5,840,440, 24 November 1998.
- [56] M.A. Fetcenko, K. Young, S.R. Ovshinsky, B. Reichman, J. Koch, W. Mays. *Modified Electrochemical Hydrogen Storage Alloy Having Increased Capacity, Rate Capability and Catalytic Activity*. U.S. Patent 6,270,719, 7 August 2001.
- [57] M.A. Fetcenko, K. Young, C. Fierro. *Hydrogen Storage Battery and Methods for Making*. U.S. Patent 6,593,024, 15 July 2003.
- [58] H. Seri, Y. Yamamura, Y. Tsuji, Y. Moriwaki, T. Iwaki. *Hydrogen Storage Alloy Electrodes*. U.S. Patent 5,468,309, 21 November 1995.
- [59] Y. Tsuji, O. Yamamoto, Y. Yamamura, H. Seri, Y. Toyoguchi. *Hydrogen Storage Alloy and Electrode Therefrom*. U.S. Patent 5,753,054, 19 May 1998.

- [60] Y. Izumi, Y. Moriwaki, K. Yamashita, T. Tokuhira. *Nickel-Metal Hydride Storage Battery and Alloy for Configuring Negative Electrode of the Same*. U.S. Patent 5,962,156, 5 October 1999.
- [61] B. Knosp, J. Bouet, C. Jordy, M. Mimoun, D. Gicquel. *Hydridable Material for the Negative Electrode in a Nickel-Metal Hydride Storage Battery*. U.S. Patent 5,626,987, 6 May 1997.
- [62] H. Iba, E. Akiba. *Hydrogen-Absorbing Alloy*. U.S. Patent 5,968,291, 19 October 1999.
- [63] H. Iba, E. Akiba. *Hydrogen-Absorbing Alloy and Process for Preparing the Same*. U.S. Patent 6,153,032, 28 November 2000.
- [64] K. Nichimura, M. Yano, H. Nakamura, K. Hamasaki, M. Tokuda, Y. Itoh. *Nickel-Metal Hydride Storage Battery*. U.S. Patent 6,632,567, 14 October 2003.
- [65] M. Tsukahara, K. Takahashi, T. Mishima, A. Isomura, T. Sakai, H. Miyamura, I. Uehara. *Hydrogen-Occluding Alloy and Hydrogen-Occluding Alloy Electrode*. U.S. Patent 5,690,799, 25 November 1997.
- [66] M. Tsukahara, K. Takahashi, T. Mishima, A. Isomura, T. Sakai, H. Miyamura, I. Uehara. *Hydrogen-Occluding Alloy and Hydrogen-Occluding Alloy Electrode*. U.S. Patent 5,776,626, 7 July 1998.
- [67] S.R. Ovshinsky, M.A. Fetcenko. *Electrochemical Hydrogen Storage Alloys and Batteries Fabricated from Mg Containing Base Alloy*. U.S. Patent 5,506,069 A, 9 April 1996.
- [68] S.R. Ovshinsky, M.A. Fetcenko, B. Reichman, K. Young, B. Chao, J. Im. *Electrochemical Hydrogen Storage Alloys and Batteries Fabricated from Mg Containing Base Alloys*. U.S. Patent 5,616,432 A, 1 April 1997.
- [69] M.A. Fetcenko, K. Young, T. Ouchi, M. Reinhout, S.R. Ovshinsky. *Mg-Ni Hydrogen Storage Composite Having High Storage Capacity and Excellent Room Temperature Kinetics*. U.S. Patent 7,211,541, 1 May 2007.
- [70] S.R. Ovshinsky, M.A. Fetcenko, J. Im, B. Chao, B. Reichman, K. Young. *Electrochemical Hydrogen Storage Alloys and Batteries Containing Heterogeneous Powder Particles*. U.S. Patent 5,554,456, 10 September 1996.

- [71] J. Ting, U. Habel, M.W. Peretti, W.B. Eisen, R. Young, B. Chao, B. Huang. *Electrochemical Hydrogen Storage Alloys for Nickel Metal Hydride Batteries, Fuel Cells and Methods of Manufacturing Same*. U.S. Patent 6,500,583, 31 December 2002.
- [72] T. Takeya, M. Kanemoto, M. Kuzuhara, T. Ozaki, M. Watada, T. Sakai. *Hydrogen Storage Alloy, Hydrogen Storage Alloy Electrode, Secondary Battery, and Method for Producing Hydrogen Storage Alloy*. U.S. Patent 8,343,660, 1 January 2013.
- [73] T. Ozaki, T. Sakai, M. Kanemoto, T. Takeya, M. Kuzuhara, M. Watada. *Hydrogen Absorbing Alloy, Production Method Thereof, and Secondary Battery*. U.S. Patent 8,343,659, 1 January 2013.
- [74] H. Hayashida, M. Yamamoto, H. Kitayama, S. Inada, I. Sakai, T. Kono, H. Yoshida, T. Inaba, M. Kanda. *Nickel-Hydrogen Secondary Battery*. U.S. Patent 6,248,475, 19 June 2001.
- [75] S.R. Ovshinsky, M.A. Fetcenko. *Electrochemical Hydrogen Storage Alloys and Batteries Fabricated These Alloys Having Significantly Improved Performance Characteristics*. U.S. Patent 5,277,999, 11 January 1994.
- [76] M.A Fetcenko, S.R. Ovshinsky, K. Young, B. Reichman, T. Ouchi, J. Koch, W. Mays. *Hydrogen Storage Alloys Having a High Porosity Surface Layer*. U.S. Patent 6,830,725, 14 December 2004.
- [77] K. Young, B. Reichman, M.A. Fetcenko. *Metal Hydride Alloy with Catalyst Particles and Channels*. U.S. Patent 8,877,378, 4 November 2014.
- [78] T.A. Edison. *Reversible Galvanic Battery*. U.S. Patent 678722 A, 16 July 1901.
- [79] T.A. Edison. *Reversible Galvanic Battery*. U.S. Patent 692507, 4 February 1902.
- [80] M.A Gutjahr, R. Schmid, K.D. Beccu. *Method of Manufacturing Positive Nickel Hydroxide Electrodes*. U.S. Patent 3,877,987 A, 15 April 1975.
- [81] M.A Gutjahr, R. Schmid, K.D. Beccu. *Method of Manufacturing Positive Nickel Hydroxide Electrodes*. U.S. Patent 3,926,671 A, 16 December 1975.
- [82] D.H. Fritts, J.F. Leonard. *Method of Nickel Electrode Production*. U.S. Patent 4,399,005, 16 August 1983.
- [83] D.H. Fritts, J.F. Leonard. *Method for Fabricating Battery Plaque and Low Shear Nickel Electrode*. U.S. Patent 4,628,593, 16 December 1986.

- [84] M. Oshitani, H. Yufu. *Nickel Electrode for Alkaline Battery and Battery Using Said Nickel Electrode*. U.S. Patent 4,844,999, 4 July 1989.
- [85] J.F. Jackovitz, E.A. Pantier. *Alkali Slurry Ozonation to Produce a High Capacity Nickel Battery Material*. U.S. Patent 4,481,128, 6 November 1984.
- [86] Ovshinsky, S.R.; Corrigan, D.; Venkatesan, S.; Young, R.; Fierro, C.; Fetcenko, M.A. *Chemically and Compositionally Modified Solid Solution Disordered Multiphase Nickel Hydroxide Positive Electrode for Alkaline Rechargeable Electrochemical Cells*. U.S. Patent 5,348,822, 20 September 1994.
- [87] Ovshinsky, S.R.; Young, R.T. *Nickel Metal Hydride Battery Containing a Modified Disordered Multiphase Nickel Aluminum Based Positive Electrode*. U.S. Patent 5,567,549, 22 October 1996.
- [88] Singh, D.B. *Gamma NiOOH Nickel Electrodes*. U.S. Patent 6,020,088, 1 February 2000.
- [89] Aladjov, B. *Battery-Grade Nickel Hydroxide and Method for Its Preparation*. U.S. Patent 5,788,943, 4 August 1998.
- [90] Olbrich, A.; Meese-Marktscheffel, J.; Stoller, V.; Erb, M.; Albrecht, S.; Gille, G.; Maikowske, G.; Schruppf, F.; Schmoll, J.; Jahn, M. *Nickel Hydroxide and Method for Producing Same*. U.S. Patent 7,563,431, 21 July 2009.
- [91] Junichi, I.; Yuri, K.; Tetsushi, M.; Toyoshi, I. *Nickel Hydroxide Particles Having an  $\alpha$ - or  $\beta$ -Cobalt Hydroxide Coating Layer for Use in Alkali Batteries and a Process for Producing the Nickel Hydroxide*. U.S. Patent 6,040,007, 21 March 2000.
- [92] Fetcenko, M.A.; Fierro, C.; Ovshinsky, S.R.; Sommers, B.; Reichman, B.; Young, K.; Mays, W. *Composite Positive Electrode Material and Method for Making Same*. U.S. Patent 6,569,566, 27 May 2003.
- [93] Wolff, M.; Nuss, M.A.; Fetcenko, M.A.; Lijoi, A.L. *Method for the Continuous Fabrication of Hydrogen Storage Alloy Negative Electrodes*. U.S. Patent 4,820,481, 11 April 1989.
- [94] Yun, K.S.; Cho, B.W.; Cho, W.I.; Paik, C.H. *Fabrication Method for Paste-Type Metal Hydride Electrode*. U.S. Patent 5,682,592, 28 October 1997.
- [95] Venkatesan, S.; Reichman, B.; Ovshinsky, S.R.; Prasad, B.; Corrigan, D.A. *High Power Nickel-Metal Hydride Batteries and High Power Electrodes for Use Therein*. U.S. Patent 5,856,047, 5 January 1999.

- [96] Reichman, B.; Venkatesan, S.; Ovshinsky, S.R.; Fetcenko, M.A. *Nickel-Metal Hydride Batteries Having High Power Electrodes and Low-Resistance Electrode Connections*. U.S. Patent 5,851,698, 22 December 1998.
- [97] Towsley, F.E. *Method for Making Electrodes for Nickel-Metal Hydride Batteries*. U.S. Patent 6,881,234, 19 April 2005.
- [98] Moriwaki, Y.; Karanaka, S.; Iwasaki, M.; Yamasaki, Y.; Maeda, A. *Hydrogen Storage Alloy Electrode, Battery Including the Same and Method for Producing the Both*. U.S. Patent 6,610,445, 26 August 2003.
- [99] Frye, B.; Pensabene, S.; Puglisi, V. *Electrode Structure for Nickel Metal Hydride Cells*. U.S. Patent 5,478,594, 26 December 1995.
- [100] Kuribayashi, Y.; Sugahara, H.; Ishii, M.; Shima, S. *Hydrogen Absorbing Alloy Powder and Electrodes Formed of the Hydrogen Absorbing Alloy Powder*. U.S. Patent 6,235,130, 22 May 2001.
- [101] Young, K.; Fetcenko, M.A.; Ovshinsky, S.R. *Hydrogen Storage Powder and Process for Preparing the Same*. U.S. Patent 6,461,766, 8 October 2002.
- [102] Noréus, D.; Zhou, Y. *Method for Improving the Properties of Alloy Powders for NiMH Batteries*. U.S. Patent 7,056,397, 6 June 2006.
- [103] Okawa, T.; Murakami, T.; Aoki, K.; Usui, H. *Nickel Metal Hydride Rechargeable Battery and Method for Manufacturing Negative Electrode Thereof*. U.S. Patent 8,389,159, 5 March 2013.
- [104] Ferrando, W. *Suspension Method of Impregnating Active Material into Composite Nickel Plaque*. U.S. Patent 4,574,096, 4 March 1986.
- [105] Babjak, J.; Ettl, V.A.; Paserin, V. *Method of Forming Nickel Foam*. U.S. Patent 4,957,543, 18 September 1990.
- [106] Kawano, H.; Hayashi, T.; Matsumoto, I. *Non-Sintered Type Nickel Electrode*. U.S. Patent 5,824,435, 20 October 1998.
- [107] Ohnishi, M.; Watada, M.; Oshitani, M. *Nickel Electrode and Alkaline Battery Using the Same*. U.S. Patent 5,200,282, 6 April 1993.
- [108] Venkatesan, S.; Aladjov, B.; Fok, K.; Hopper, T.; Ovshinsky, S.R. *Nickel Hydroxide Paste with Molasses Binder*. U.S. Patent 6,818,348, 16 November 2004.

- [109] Ovshinsky, S.R.; Aladjov, B.; Tekkanat, B.; Venkatesan, S.; Dhar, S.K. *Active Electrode Composition With Conductive Polymeric Binder*. U.S. Patent 7,238,446, 3 July 2007.
- [110] Lee, W.W. *Cobalt Treatment of Nickel Composite Electrode Surfaces*. U.S. Patent 4,595,463, 17 June 1986.
- [111] Geng, M.; Phillips, J.; Mohanta, S. *Nickel Hydroxide Electrode for Rechargeable Batteries*. U.S. Patent 8,048,566, 1 November 2011.
- [112] Hyashi, K.; Tomioka, K.; Morishita, N.; Ikeyama, M.; Ikoma, M. *Nickel Positive Electrode for Alkaline Rechargeable Batteries and Nickel Metal Hydride Cells*. U.S. Patent 5,968,684, 19 October 1999.
- [113] Sakamoto, H.; Ohkawa, K.; Yuasa, S. *Alkali Battery Positive Electrode Active Material, Alkali Battery Positive Electrode, Alkali Battery, and Method for Manufacturing Alkali Battery Positive Electrode Active Material*. Patent WO2006011430 A1, 2 February 2006.
- [114] Nakayama, S.; Yuasa, K.; Kaiya, H. *Nickel Positive Electrode Plate and Alkaline Storage Battery*. U.S. Patent 7,364,818, 29 April 2008.
- [115] Dansui, Y.; Suzuki, T.; Kasahara, H. *Method of Preparing a Nickel Positive Electrode Active Material*. U.S. Patent 7,147,676, 12 December 2006.
- [116] Fredriksson, L.; Puester, N. *Bipolar Battery and a Biplate Assembly*. U.S. Patent 7,767,337, 3 August 2010.
- [117] Puester, N.H.; Hock, D.; Fredriksson, L. *Method for Manufacturing a Bipolar Battery with a Gasket*. U.S. Patent 8,470,469, 25 June 2013.
- [118] K. Young, K. Y. Simon Ng and L. A. Bendersky. *A Technical Report of the Robust Affordable Next Generation Energy Storage System-BASF Program*. Batteries 2(2016)2
- [119] Young, K.; Huang, B.; Regmi, R.K.; Lawes, G.; Liu, Y. *Comparisons of metallic clusters imbedded in the surface of AB<sub>2</sub>, AB<sub>5</sub>, and A<sub>2</sub>B<sub>7</sub> alloys*. J Alloy Compd. 506 (2010) 831–840.
- [120] Van Vucht, J.H.N.; Kuijpers, F.A.; Burning, H.C.A.M. *Reversible room-temperature absorption of large quantities of hydrogen by intermetallic compounds*. Philips Res. Rep. 25 (1970) 133–140.

- [121] X. Yuan, Han-San Liu, Zi-Feng Ma, N. Xu. *Characteristics of LaNi<sub>5</sub>-based hydrogen storage alloys modified by partial substituting La for Ce*. J Alloy Compd. 359 (2003) 300-306.
- [122] S. Corre , M. Bououdina , D. Fruchart , G. Adachi. *Stabilisation of high dissociation pressure hydrides of formula La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>Ni<sub>5</sub> (x =0–0.3) with carbon monoxide*. J Alloy Compd. 275–277 (1998) 99–104
- [123] V. K. Sharma, E. Anil Kumar. *Effect of measurement parameters on thermodynamic properties of La-based metal hydrides*. Int J Hydrogen Energy. 39 (2014) 5888–5898.
- [124] G. D. Adzic, J. R. Johnson, J. J. Reilly, J. McBreen, S. Mukerjee, M. P. Sridhar Kumar, W. Zhang and S. Srinivasan. *Cerium Content and Cycle Life of Multicomponent AB<sub>5</sub> Hydride Electrodes*. J. Electrochem. Soc. 142 (1995) 3429-3433.
- [125] J.J. Reilly, G.D. Adzic, J.R. Johnson, T. Vogt, S. Mukerjee, J. McBreen. *The correlation between composition and electrochemical properties of metal hydride electrodes*. J Alloy Compd. 293-295 (1999) 569–582.
- [126] F Lichtenberg, U Kohler, A Fohler, N.J.E Adkins, A Züttel . *Development of AB<sub>5</sub> type hydrogen storage alloys with low Co content for rechargeable Ni–MH batteries with respect to electric vehicle applications*. J Alloys Comp. 253–254 (1997) 570.
- [127] T Sakai, H Yoshinaga, H Miyamura, N Kuriyama, H Ishikawa. *Rechargeable hydrogen batteries using rare-earth-based hydrogen storage alloys*. J. Less-Common Metals. 180 (1992) 37.
- [128] V. K. Sharma, E. Anil Kumar. *Studies on La based intermetallic hydrides to determine their suitability in metal hydride based cooling systems*. Intermetallics. 57 (2015) 60–67.
- [129] Young, K.; Ouchi, T.; Reichman, B.; Koch, J.; Fetcenko, M.A. *Improvement in the low-temperature performance of AB<sub>5</sub> metal hydride alloys by Fe-addition*. J Alloy Compd. 509 (2011) 7611–7617.
- [130] Peng, X.; Liu, B.; Fan, Y.; Ji, L.; Zhang, B.; Zhang, Z. *Phase structure and electrochemical hydrogen storage characteristics of La<sub>0.7</sub>Ce<sub>0.3</sub>Ni<sub>3.85</sub>Mn<sub>0.8</sub>Cu<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.15-x</sub>(Fe<sub>0.43</sub>B<sub>0.57</sub>)<sub>x</sub> (x = 0–0.15) alloys*. Int. J. Electrochem. Sci. 8 (2013) 3419–3428.

- [131] Fan, Y.; Liu, B.; Zhang, B.; Ji, L.; Wang, Y.; Zhang, Z. *Microstructures and electrochemical properties of  $\text{LaNi}_{3.55}\text{Co}_{0.2-x}\text{Mn}_{0.35}\text{Al}_{0.15}\text{Cu}_{0.75}(\text{Fe}_{0.43}\text{B}_{0.57})_x$  ( $x = 0-0.20$ ) hydrogen storage alloys*. Mater. Chem. Phys. 138 (2013) 803–809. Materials 6 (2013) 4596
- [132] Liu, B.; Peng, X.; Fan, Y.; Ji, L.; Zhang, B.; Zhang, Z. *Microstructures and electrochemical properties of  $\text{LaNi}_{3.55}\text{Co}_{0.2-x}\text{Mn}_{0.35}\text{Al}_{0.15}\text{Cu}_{0.75}(\text{V}_{0.81}\text{Fe}_{0.19})_x$  hydrogen storage alloys*. Int. J. Electrochem. Sci. 7 (2012) 11966–11977.
- [133] Liu, B.; Hu, M.; Fan, Y.; Ji, L.; Zhu, X.; Li, A. *Microstructures and electrochemical properties of  $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{Ni}_{3.75-x}\text{Cu}_{0.75}\text{Mn}_{0.35}\text{Al}_{0.15}(\text{Fe}_{0.43}\text{B}_{0.57})_x$  hydrogen storage alloys*. Electrochim. Acta. 69 (2012) 384–388.
- [134] Wang, Y.; Fan, Y.; Li, A. *Phase structure and electrochemical properties of  $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{Ni}_{3.83-x}\text{Mn}_{0.43}\text{Co}_{0.25}\text{Al}_{0.26}\text{Cu}_{0.48}(\text{Fe}_{0.43}\text{B}_{0.57})_x$  hydrogen storage alloys*. Int. J. Electrochem. Sci. 8 (2013) 5469–5478.
- [135] Liu, B.; Hu, M.; Zhou, Y.; Li, A.; Ji, L.; Fan, Y.; Zhang, Z. *Microstructures and electrochemical characteristics of  $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{Ni}_{3.75-x}\text{Cu}_{0.75}\text{Mn}_{0.35}\text{Al}_{0.15}(\text{V}_{0.81}\text{Fe}_{0.19})_x$  ( $x = 0-0.20$ ) hydrogen storage alloys*. J. Alloy. Compd. 544 (2012) 105–110.
- [136] Peng, X.; Liu, B.; Fan, Y.; Ji, L.; Zhang, B.; Zhang, Z. *Microstructures and electrochemical characteristics of  $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{Ni}_{4.2}\text{Mn}_{0.9-x}\text{Cu}_{0.37}(\text{V}_{0.81}\text{Fe}_{0.19})_x$  hydrogen storage alloys*. Electrochim. Acta 93 (2013) 207–212.
- [137] Xiaoqiang Han, Wenyuan Wu, Xue Bian, Xiyu Liu, Lei Huang, Jianrong Wu. *A performance study of AB<sub>5</sub> hydrogen storage alloys with Co being replaced by Be—Cu*. Int J Hydrogen Energy. 41 (2016) 7445-7452.
- [138] Young, K.; Ouchi, T.; Banik, A.; Koch, J.; Fetcenko, M.A.; Bendersky, L.A.; Wang, K.; Vaudin, M. *Gas atomization of Cu-modified AB<sub>5</sub> metal hydride alloys*. J. Alloy. Compd. 509 (2011) 4896–4904.
- [139] Young, K.; Ouchi, T.; Reichman, B.; Koch, J.; Fetcenko, M.A. *Effects of Mo additive on the structure and electrochemical properties of low-temperature AB<sub>5</sub> metal hydride alloys*. J. Alloy. Compd. 509 (2011) 3995–4001.
- [140] Young K, Fetcenko MA, Koch J, Morii K, Shimizu T. *Studies of Sn, Co, Al, and Fe additives in C14/C15 Laves alloys for NiMH battery application by orthogonal arrays*. J Alloys Compd. 486 (2009) 559-569.

- [141] Yu JY, Lei YQ, Chen CP, Wu J, Wang QD. *The electrochemical properties of hydrogen storage Zr-based Laves phase alloys*. J Alloys Compd 231 (1995)578-581.
- [142] Joubert JM, Latroche M, Percheron-Guégan A, Bouet J. *Improvement of the electrochemical activity of Zr-Ni-Cr Laves phase hydride electrodes by secondary phase precipitation*. J Alloys Compd. 240 (1996) 219-228.
- [143] J.M. Joubert, D. Sun, M. Latroche, A. Percheron-Guégan. *Electrochemical performances of  $ZrM_2$  ( $M=V, Cr, Mn, Ni$ ) Laves phases and the relation to microstructures and thermodynamical properties*. J Alloys Compd. 253-254 (1997) 564-569.
- [144] Q.A. Zhang, Y.Q. Lei, X.G. Yang, K. Ren, Q.D. Wang. *Annealing treatment of  $AB_2$ -type hydrogen storage alloys: I. crystal structures*. J Alloys Compd. 292 (1999) 236-240.
- [145] W.K. Zhang, C.A. Ma, X.G. Yang, Y.Q. Lei, Q.D. Wang, G.L. Lu. *Influences of annealing heat treatment on phase structure and electrochemical properties of  $Zr(MnVNi)_2$  hydrogen storage alloys*. J Alloys Compd. 293-295 (1999) 691-697.
- [146] M. Bououdina, J.L. Soubeyroux, D. Fruchart. *Study of the hydrogenation/dehydrogenation processes of  $ZrCr_{0.7}Ni_{1.3}$ , a Laves phase-rich multi-component system, by in-situ neutron diffraction under hydrogen gas pressure*. J Alloys Compd. 327 (2001)185-194.
- [147] J.C. Sun, S. Li, S.J. Ji. *Phase composition and electrochemical performances of the  $Zr_{1-x}Ti_xCr_{0.4}Mn_{0.2}V_{0.1}Ni_{1.3}$  alloys with  $0.1 \leq x \leq 0.3$* . J Alloys Compd. 404-406 (2005) 687-690.
- [148] A. Visintin, H.A. Peretti, F.C. Ruiz, H.L. Corso, W.E. Triaca. *Effect of additional catalytic phases imposed by sintering on the hydrogen absorption behavior of  $AB_2$  type Zr-based alloys*. J Alloys Comp. 428 (2007) 244-251.
- [149] F.C. Ruiz, H.A. Peretti, A. Visintin, S.G. Real, E.B. Castro, H.L. Corsoy W.E. Triaca. *Effect of thermal treatment on the electrochemical hydrogen absorption of ZrCrNi alloy*. Journal of New Materials for Electrochemical Systems. 10 (2007) 249-254.
- [150] F.C. Ruiz, E.B. Castro, S.G. Real, H.A. Peretti, A. Visintin, W.E. Triaca. *Electrochemical characterization of  $AB_2$  alloys used for negative electrodes in Ni/MH batteries*. Int J Hydrogen Energy. 33 (2008) 3576-3580.

- [151] F.C. Ruiz, E.B. Castro, H.A. Peretti, A. Visintin. *Study of the different  $Zr_xNi_y$  phases of Zr-based  $AB_2$  materials*. Int J Hydrogen Energy. 35 (2010) 9879-9887.
- [152] K. Young, M.A. Fetcenko, F. Li, T. Ouchi, J. Koch. *Effect of vanadium substitution in C14 Laves phase alloys for NiMH battery application*. J Alloys Compd. 468 (2009) 482-492.
- [153] K. Young, T. Ouchi, M.A. Fetcenko. *Roles of Ni, Cr, Mn, Sn, Co, and Al in C14 Laves phase alloys for NiMH battery application*. J Alloys Compd. 476 (2009) 774-781.
- [154] K. Young, T. Ouchi, B. Huang, B. Chao, M.A. Fetcenko, L.A. Bendersky, K. Wang, C. Chiu. *The correlation of C14/C15 phase abundance and electrochemical properties in the  $AB_2$  alloys*. J Alloys Compd. 506 (2010) 841-848.
- [155] K. Young, J. Nei, T. Ouchi, M.A. Fetcenko. *Phase abundances in  $AB_2$  metal hydride alloys and their correlations to various properties*. J Alloys Compd. 509 (2011) 2277-2284.
- [156] K. Young, T. Ouchi, J. Koch, M.A. Fetcenko. *Compositional optimization of vanadium-free hypo-stoichiometric  $AB_2$  metal hydride alloy for Ni/MH battery application*. J Alloys Compd. 510 (2012) 97-106.
- [157] K. Young, T. Ouchi, B. Huang, M.A. Fetcenko. *Effects of B, Fe, Gd, Mg, and C on the structure, hydrogen storage, and electrochemical properties of vanadium-free  $AB_2$  metal hydride alloy*. J Alloys Compd. 511 (2012) 242-250.
- [158] K. Young, T. Ouchi, B. Huang, B. Reichman, M.A. Fetcenko. *Studies of copper as a modifier in C14-predominant  $AB_2$  metal hydride alloys*. J Power Sources. 204 (2012) 205-212.
- [159] K. Young, D.F. Wong and J. Nei. *Effects of Vanadium/Nickel Contents in Laves Phase-Related Body-Centered-Cubic Solid Solution Metal Hydride Alloys*. Batteries 1 (2015) 34-53.
- [160] J. Nei and K-H. Young. *Gaseous Phase and Electrochemical Hydrogen Storage Properties of  $Ti_{50}Zr_1Ni_{44}X_5$  ( $X = Ni, Cr, Mn, Fe, Co, or Cu$ ) for Nickel Metal Hydride Battery Applications*. Batteries. 2 (2016) 24.
- [161] D. F. Wong, K-H. Young, T. Ouchi and K. Y. Simon Ng. *First-Principles Point Defect Models for  $Zr_7Ni_{10}$  and  $Zr_2Ni_7$  Phases*. Batteries 2 (2016) 23.

- [162] H-T Shen, K-H Young, T Meng and L. A. Bendersky. *Clean Grain Boundary Found in C14/Body-Center-Cubic Multi-Phase Metal Hydride Alloys*. Batteries. 2 (2016) 23.
- [163] K-H Young, T. Ouchi, T. Meng and D. F. Wong. *Studies on the Synergetic Effects in Multi-Phase Metal Hydride Alloys*. Batteries. 2 (2016) 15.
- [164] K. Young, T. Ouchi, B. Huang and J. Nei. *Structure, Hydrogen Storage, and Electrochemical Properties of Body-Centered-Cubic  $Ti_{40}V_{30}Cr_{15}Mn_{13}X_2$  Alloys ( $X = B, Si, Mn, Ni, Zr, Nb, Mo, \text{ and } La$ )*. Batteries 1 (2015) 74-90.
- [165] X.Y. Song, X.B. Zhang, Y.Q. Lei, Z. Zhang, Q.D. Wang. *Effect of microstructure on the properties of Zr-Mn-V-Ni  $AB_2$  type hydride electrode alloys*. Int J Hydrogen Energy. 24 (1999) 455-459.
- [166] X.G. Yang, W.K. Zhang, Y.Q. Lei, Q.D. Wang. *Electrochemical properties of Zr-V-Ni system hydrogen storage alloys*. J Electrochem Soc. 146 (1999)1245-1250.
- [167] J.H. Zhu, P.K. Liaw, C.T. Liu. *Effect of electron concentration on the phase stability of  $NbCr_2$ -based Laves phase alloys*. Mater Sci Eng A. 239-240(1997) 260-264.
- [168] Jean Nei. *Multi-component  $AB_2$  metal hydride alloys for nickel metal hydride battery applications*. Tesis doctoral, Wayne State University. 2012.
- [169] Zhu J, Liu C, Pike L, Liaw P. *A thermodynamic interpretation of the size-ratio limits for Laves phase formation*. Metall Mater Trans A. 30 (1999) 1449-1452.
- [170] Zhu JH, Liu CT, Pike LM, Liaw PK. *Enthalpies of formation of binary Laves phases*. Intermetallics 10 (2002) 579-595.
- [171] Edwards A. *The lattice dimensions of the  $AB_2$  Laves phases*. Metall Mater Trans B. 3 (1972) 1365-1372.

## **CAPÍTULO 2**

# **MATERIALES Y MÉTODOS**

*En el presente capítulo se describe el procedimiento de síntesis de las aleaciones y la preparación de los electrodos objeto de estudio de la presente Tesis. Asimismo se describen las técnicas de caracterización tanto físicas como electroquímicas, señalándose los principales parámetros a determinar.*

## 2.1 Procedimiento experimental

### 2.1.1 Preparación de aleaciones

Todas las aleaciones 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 %).

El horno utilizado fue diseñado y fabricado en el Centro Atómico de Bariloche, Argentina (Fig 2.1). El equipo consta con rectificador de corriente (fuente de soldadura TIG, “Tungsten Inert Gas”), una bomba de vacío, medidores de presión y la torcha central que lleva el electrodo, la cual está refrigerada por agua. Además posee una pinza, con doble cierre de vacío deslizante entre los cuales se mantiene un constante bombeo para evitar la entrada del aire atmosférico. Esto permite manipular las muestras ("botones" metálicos) desde el exterior del horno sin necesidad de abrirlo.



Fig. 2.1- Horno de arco eléctrico a escala laboratorio del Centro Atómico de Bariloche.

Para obtener las muestras, una vez verificado que el horno y sus componentes están limpios, se coloca los elementos a fundir en los diferentes alojamientos del crisol (fig 2.2) En uno de esos hoyos se coloca también un botón de sacrificio, que se funde antes de la aleación con el objetivo de mejorar la pureza de la atmósfera dentro del horno. Una vez cerrado el horno se realiza vacío mediante una bomba mecánica hasta alcanzar una presión del orden de 2.7 Pa. A continuación se deja el sistema estanco por unos minutos para detectar posibles pérdidas de vacío y se purga con argón volviendo luego nuevamente a hacer vacío. Finalmente se fija la presión de la atmósfera de fusión de argón y se establece la circulación del agua de refrigeración del crisol y torcha, procediendo al encendido de la fuente de corriente. Una vez que se establece el arco eléctrico, se lo dirige en primer lugar al botón de sacrificio, para luego comenzar a fundir los metales de interés. La misma se realiza moviendo constantemente la torcha en círculos sobre los elementos a fundir, para evitar calentamientos localizados. La fusión hay que hacerla en intervalos, para dar lugar al enfriamiento de las paredes del horno que se calientan por radiación. Según el tamaño de la masa a fundir y la temperatura de fusión de cada uno de los metales es necesario ajustar la potencia de la fuente de corriente para lograr fundir toda la masa. Para asegurar una fundición homogénea, los botones obtenidos son dados vuelta y refundidos 2 veces o más.



Fig. 2.2- Crisol de cobre (a la izquierda) y botones obtenidos en el horno de la fig 2.1 (a la derecha)

Se sintetizaron muestras del tipo AB<sub>5</sub> (LaNi<sub>3.6</sub>Co<sub>0.7</sub>Mn<sub>(0.4-x)</sub>Mo<sub>x</sub>Al<sub>0.3</sub>) y AB<sub>2</sub> (ZrCr<sub>(1-x)</sub>Mo<sub>x</sub>Ni) en donde se sustituyó algún elemento del sitio B por molibdeno. En la tabla 2.1 se detallan las muestras estudiadas y los rótulos utilizados.

Tabla 2.1- Muestras sintetizadas del tipo AB<sub>5</sub> y AB<sub>2</sub> en donde el manganeso y el cromo fueron sustituidos por molibdeno respectivamente. Se detallan los rótulos utilizados.

Rótulo	AB <sub>5</sub> M0	AB <sub>5</sub> M1	AB <sub>5</sub> M2	AB <sub>5</sub> M4
Muestra	LaNi <sub>3.6</sub> Co <sub>0.7</sub> Mn <sub>0.4</sub> Al <sub>0.3</sub>	LaNi <sub>3.6</sub> Co <sub>0.7</sub> Mn <sub>0.3</sub> Mo <sub>0.1</sub> Al <sub>0.3</sub>	LaNi <sub>3.6</sub> Co <sub>0.7</sub> Mn <sub>0.15</sub> Mo <sub>0.25</sub> Al <sub>0.3</sub>	LaNi <sub>3.6</sub> Co <sub>0.7</sub> Mo <sub>0.4</sub> Al <sub>0.3</sub>
Rótulo	AB <sub>2</sub> M0	AB <sub>2</sub> M1	AB <sub>2</sub> M2	AB <sub>2</sub> M4
Muestra	ZrCrNi	ZrCr <sub>0.7</sub> Mo <sub>0.3</sub> Ni	ZrCr <sub>0.4</sub> Mo <sub>0.6</sub> Ni	ZrCrMo

Adicionalmente se sintetizaron otras aleaciones que serán mencionadas en los capítulos siguientes con el fin de estudiar en profundidad el efecto del molibdeno en las aleaciones mencionadas en la tabla 2.1.

### 2.1.2 Caracterización electroquímica

Para realizar la caracterización electroquímica, en todos los casos, las aleaciones fueron pulverizadas y tamizadas con un tamaño de partícula de entre 38-63  $\mu\text{m}$  o entre 63-125  $\mu\text{m}$ . Para preparar los electrodos se compactó una mezcla de 100 mg de la muestra con una cantidad igual de carbón teflonado (Vulcan XC-72) en un pastillero (ver fig 2.3) a una presión de 250 MPa a temperatura ambiente. El electrodo resultante posee un área geométrica de 2  $\text{cm}^2$  y un espesor de 1mm. El colector de corriente utilizado fue un alambre de níquel [1].

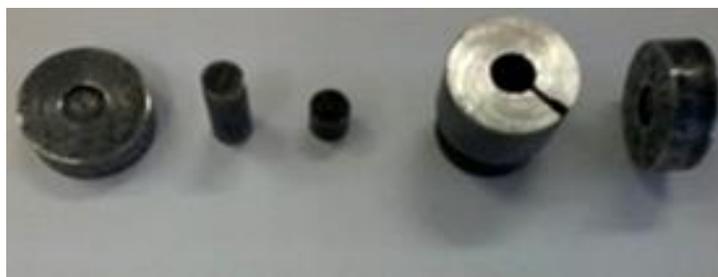


Fig. 2.3- Pastillero utilizado para realizar los electrodos de trabajo

Los estudios electroquímicos se realizaron en una celda de un compartimiento y tres electrodos. El electrodo de trabajo fue en cada caso la aleación formadora de hidruro metálico a ser estudiado preparado como se mencionó anteriormente. Como contraelectrodo se utilizó una malla de níquel y como electrodo de referencia un electrodo de Hg/HgO Radimeter (ver fig 2.4). En la presente tesis, todos los potenciales que se reportan serán referidos al electrodo de Hg/HgO. Como electrolito se utilizó una solución de KOH 6M, la cual fue preparada con KOH (Sigma-Aldrich, ACS reagent,  $\geq 85\%$ , pellets) y agua Millipore-MilliQ<sup>®</sup>.

Se realizaron diferentes estudios electroquímicos para las muestras AB<sub>5</sub> y las AB<sub>2</sub> debido a que presentaron diferentes comportamientos frente a la sustitución de alguno de sus componentes por molibdeno. Además es importante destacar que las muestras AB<sub>5</sub> presentan mayor homogeneidad que las AB<sub>2</sub>, modificando también los estudios a realizar. Los detalles de cada experimento se detallarán en el capítulo correspondiente.

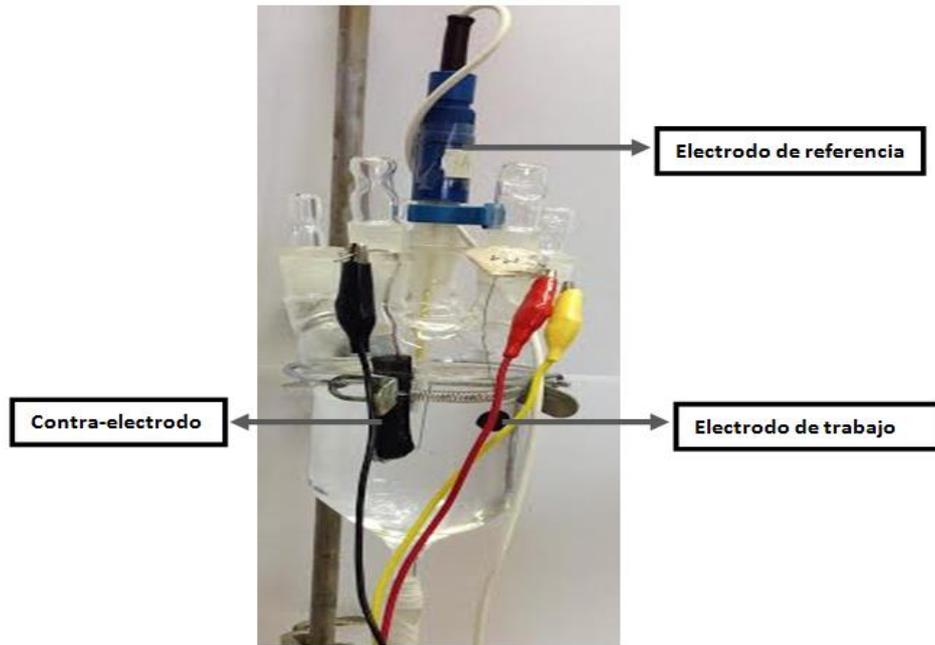


Fig. 2.4- Celda de tres electrodos utilizada para realizar las medidas electroquímicas

A grandes rasgos, la evaluación del desempeño respecto a la reacción de hidruración - deshidruración se realizó mediante estudios de carga/descarga cronopotenciométrica, voltamperometrías cíclicas y lineales y espectroscopia de impedancia electroquímica.

Los estudios de carga y descarga se utilizan para conocer la cantidad de hidrógeno absorbido por la aleación midiendo la capacidad de descarga electroquímica expresada en mA.h/g de aleación. En la Ec. 2.1 se detalla el cálculo para la obtención de la capacidad de descarga ( $C_{des}$ ), donde  $t_{des}$  representa el tiempo de descarga (hs),  $i_{des}$  la intensidad de descarga (mA) y  $m$  la masa de hidruro en el electrodo (0.1g) .

$$C_{des} = \frac{t_{des} \cdot i_{des}}{m} \quad \text{Ec. 2.1}$$

Se denomina *ciclo de carga/descarga* a una carga y descarga completa de la muestra. La carga consiste en la absorción de hidrógeno por la aleación (i. e. la formación del hidruro) y se realiza aplicando una corriente catódica a la celda electroquímica durante un tiempo tal que exceda al tiempo correspondiente para alcanzar la capacidad teórica. La misma se calcula como se indica en la Ec.2.2, donde  $x$  corresponde a la cantidad estequiométrica de hidrógeno por mol de aleación,  $F$  es la constante de Faraday (26800 mAh/mol) y  $PM$  el peso molecular de la aleación (g/mol). La descarga se realiza inmediatamente después de finalizado el proceso de carga y se aplica una corriente anódica a la celda. La finalización de la descarga se determina por potencial 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 es -0.6 V para evitar la oxidación de la aleación.

$$C_{teo} = \frac{x \cdot F}{PM} \quad \text{Ec. 2.2}$$

Como se menciona anteriormente a través de estos estudios se determinó la máxima capacidad de descarga electroquímica para cada aleación. Otro parámetro importante es la cantidad de ciclos de carga/descarga necesarios para alcanzar esta capacidad, lo que se denomina *proceso de activación*, el cual se desea que sea el menor posible.

Cuando se realizan ciclos de carga/descarga con distintos valores de corriente de descarga la técnica se conoce como *High Rate Dischargeability* (HRD). La misma se utiliza para estudiar el comportamiento de la aleación a altos regímenes de descarga. 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 llevan a cabo de manera similar a lo realizado en los experimentos de ciclado, variando solamente las corrientes de descarga. Los valores de corrientes de descarga utilizadas dependen de la capacidad obtenida en las aleaciones, utilizando como parámetro el  $C_{rate}$ :

$$C_{rate} \left[ \frac{1}{h} \right] = \frac{I_{des}[mA/g]}{C_{des,max}[mAh/g]} \quad \text{Ec. 2.3}$$

donde  $I_{des}$  la densidad de corriente de descarga (la varía) y  $C_{des,max}$  es la máxima capacidad de descarga obtenida para la aleación. Generalmente para las aleaciones del tipo  $AB_2$  el estudio se realiza entre 0.1C y 1 C, mientras que para las  $AB_5$  se llega hasta 5C.

Estudios de carga y descarga combinados con estudios de potencial de circuito abierto se utilizaron para realizar *isotermas E-c-T* (potencial eléctrico-composición-temperatura) y estudios de *autodescarga*. Los mismos se detallarán en los capítulos correspondientes.

La *Espectroscopia de Impedancia Electroquímica* (EIS), permite el estudio interfacial de los fenómenos electroquímicos así como la determinación de parámetros fisicoquímicos como el coeficiente de difusión. Es una medida de la capacidad de un circuito para resistir el flujo de corriente eléctrica, en base a componentes que describan los fenómenos asociados a los procesos totales; elementos de fase constante, resistencias, etc. La impedancia electroquímica suele medirse mediante la aplicación de un potencial de  $CA$  a una celda electroquímica y de la medición de la corriente  $CA$  a través de la celda. Si aplicamos un potencial de excitación sinusoidal, la respuesta a este

potencial es una señal de corriente  $AC$ , que contiene la frecuencia de excitación y los armónicos desfasados. La impedancia electroquímica normalmente se mide utilizando una pequeña señal de excitación logrando de esta manera una respuesta pseudo-lineal. Para sistemas lineales (o pseudo-lineales), la respuesta a una señal de potencial sinusoidal será también sinusoidal a la misma frecuencia pero en fase atrasada. Para modelar los resultados obtenidos se utilizó el programa ZView y a partir de los parámetros obtenidos se calcularon las constante de tiempo difusional y la densidad de corriente de intercambio.

Es importante mencionar que también se realizaron voltamperometrías cíclicas y de barrido lineal con el fin de caracterizar electroquímicamente las aleaciones y determinar en estado cuasi-estacionario los parámetros cinéticos, tales como la pendiente de Tafel para el desprendimiento de hidrógeno en medio alcalino.

Todos los experimentos fueron realizados en un PGZ 301 Voltalab<sup>®</sup>potentiostato-galvanostato y en un ciclador de cuatro canales (Fig. 2.5).



Fig. 2.5- Voltalab<sup>®</sup>potentiostato-galvanostato ( a la derecha) y en un ciclador de cuatro canales fabricado en la CNEA-Centro Atómico de Bariloche.

### 2.1.3 Caracterización física de las aleaciones y los electrodos

Todas las aleaciones sintetizadas fueron caracterizadas por difracción de rayos X utilizando un difractómetro convencional de laboratorio Rigaku ULTIMA IV de 285 mm de radio, empleando radiación monocromatizada Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ ) y operando en geometría Bragg-Brentano. Los datos se obtuvieron entre 10 y 110 grados en el rango de  $2\theta$  en escalones de  $0.02^\circ$ . La posición de los picos se obtuvo a partir del difractograma utilizando el programa POWDERX [2]. Se tomaron varios datos de cada muestra con el fin de obtener valores representativos. El primer paso consistió en identificar la composición de las muestras y determinar la estructura (simetría y parámetros de celda). A continuación se realizó el refinamiento de los datos usando el método Rietveld [3] mediante EXPGUI-GSAS [4]. Esta metodología permite determinar de manera más precisa los parámetros estructurales y la proporción de diferentes fracciones cristalinas en los casos de sistemas multifásicos. Estudios similares

se realizaron para algunas aleaciones en el LNLS (Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón) de Campinas, Brasil. Los detalles se mencionarán en los capítulos correspondientes (Fig. 2.6).



Fig. 2.6- LNLS (Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón) de Campinas, Brasil.

Para completar el estudio, las aleaciones fueron examinadas por microscopía electrónica de barrido (MEB) en un microscopio JEOL JSM 5900 mediante electrones secundarios y utilizando espectroscopia dispersiva de energía (EDE). Para realizar este estudio, las aleaciones fueron previamente soportadas en resina y pulidas para obtener la composición estequiométrica de las mismas y observar las posibles fases existentes. También se utilizó la microscopía de barrido para observar los electrodos luego de ser activados, con el fin de determinar el tamaño de partícula promedio final en cada caso.

## 2.2 Técnicas electroquímicas

### 2.2.1 Voltamperometría cíclica [5]

El comportamiento electroquímico completo de un sistema se puede obtener mediante una serie de medidas a diferentes potenciales en los cuales se registran curvas de corriente-tiempo, barriendo el potencial triangularmente con el tiempo. Así se obtiene una superficie tridimensional  $i$ - $t$ - $E$  (corriente-potencial-tiempo) (Figura 2.7 a). Sin embargo, la acumulación y análisis de estos datos puede ser tedioso, especialmente cuando se utiliza un electrodo estacionario. Además, no es fácil de reconocer la presencia de diferentes especies de las curvas  $i$ - $t$  solamente, y los escalones de potencial deben ser poco espaciados entre sí para lograr la obtención de curvas  $i$ - $E$  representativas. Por lo tanto, se puede obtener mayor información en un solo experimento mediante el barrido de potencial con el tiempo y registrando la curva  $i$ - $E$  directamente.

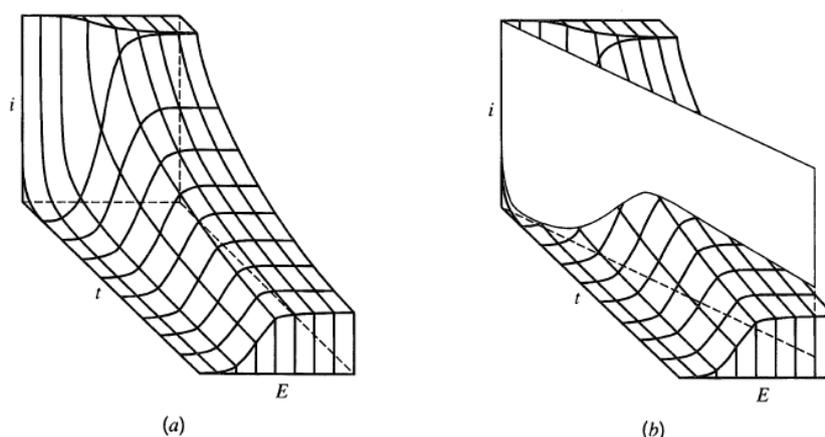


Fig. 2.7- a) Superficie tridimensional  $i$ - $t$ - $E$  para una reacción nernstiana. El potencial se encuentra en unidades de  $60/n$  mV. b) Barrido lineal de potencial a través de la superficie.<sup>1</sup>

Consecuentemente, esto equivale en forma cualitativa, a recorrer el campo en tres dimensiones  $i$ - $t$ - $E$  (Figure 2.7 b). Usualmente el potencial varía linealmente con el tiempo (por ejemplo, la señal aplicada es una rampa de potencial) a una velocidad de barrido  $\nu$  que varía en el rango de 0.01 mV/s a 1000 V/s. En este tipo de experimentos se acostumbra registrar la corriente en función del potencial, lo cual es obviamente equivalente a registrar la corriente versus el tiempo. Formalmente el nombre de esta técnica es *cronoamperometría de barrido lineal de potencial*, aunque normalmente se la conoce como barrido lineal voltamperométrico (*LSV*, *linear sweep voltammetry*)

<sup>1</sup> A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, J. Wiley & Sons Inc., NY, 1980. W.H.Reinmuth. *Anal. Chem.*, 32, 1509(1960).

En la figura 2.8 b se muestra una típica curva  $LSV$  para un sistema  $A/A^*$ , radical aniónico soluble.

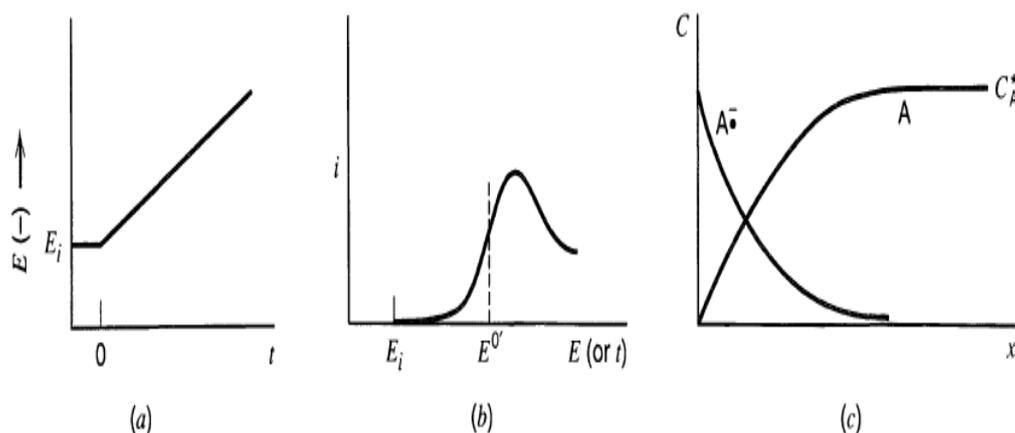


Fig. 2.8- a) barrido lineal de potencial comenzando a  $E_i$ . b) Curva resultante de  $i$ - $E$ . c) Perfil de concentración de  $A$  y  $A^*$  después del pico.<sup>1</sup>

Si para la electroreducción, la medida comienza a potenciales más positivos que  $E^{0'}$  solo se observan corrientes no faradaicas. Cuando el potencial del electrodo se aproxima a  $E^{0'}$ , la reducción comienza y por lo tanto se observa una corriente faradaica neta. A medida que el potencial se hace más negativo, la concentración superficial del reactivo  $A$  debe disminuir; por lo tanto la corriente aumenta. A medida que el potencial es mayor que  $E^{0'}$ , la concentración superficial de  $A$  cae a valores cercanos de cero y la velocidad de transporte de masa hacia la superficie del electrodo alcanza su valor máximo, luego ésta decae debido al agotamiento del reactivo. Lo que se observa es un pico en la curva corriente-potencial como se muestra en la figura. En este punto, el perfil de concentración cerca de la superficie del electrodo es similar al que se muestra en la Figure 2.8 c.

Ahora consideremos que sucede si se revierte el barrido de potencial (ver figura 2.9). El potencial se barre en dirección positiva, y sobre la superficie del electrodo comienza a aumentar la concentración de  $A$ . A medida que el potencial se acerca a  $E^{0'}$ , la formación de  $A$  se hace más favorable, por lo tanto el radical aniónico tiende a oxidarse observándose un aumento de la corriente anódica. La curva voltamperométrica muestra un pico similar al catódico (ver figura 2.9 b). Este tipo de experiencias se denominan voltamperometría cíclica (*cyclic voltammetry*). Esta técnica es de por sí muy potente para la evaluación, tanto cualitativa como cuantitativa, de los productos formados y de especies adsorbidas en una reacción electroquímica.

<sup>1</sup> Electrochemical Methods; Fundamentals and Applications, A.J. Bard, L.R. Faulkner, Wiley Interscience Publications 2000.

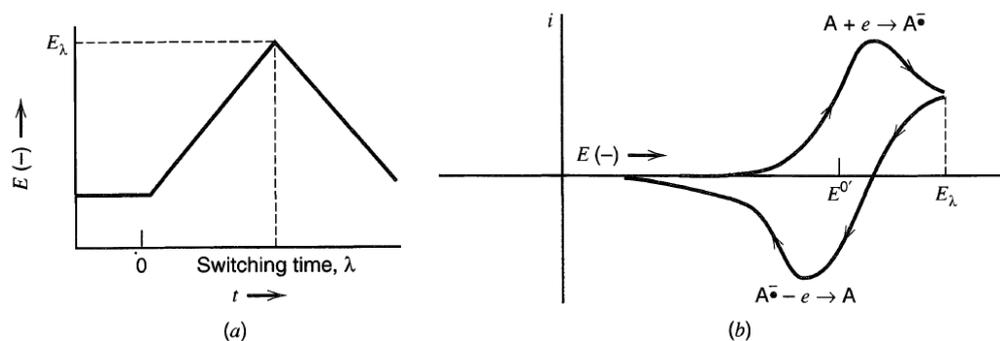


Fig. 2.9- a) barrido cíclico de potencial. b) voltamperograma cíclico resultante.<sup>1</sup>

Para especies adsorbidas, el perfil potenciodinámico de la interfase en un electrolito soporte representa el espectro electroquímico del metal y para el caso de los metales nobles se puede obtener además, información sobre la topología. Distinto tipo de información puede ser obtenido empleando esta técnica. Para el caso de los metales nobles es posible caracterizar tanto el estado de la superficie como el de la disolución a posteriori, debido a la naturaleza electrocatalítica del sistema. Así, es posible realizar la caracterización interfacial de una superficie monocristalina.

Por otro lado, con respecto a la disolución, la adsorción específica de aniones queda evidenciada en las experiencias voltamperométricas, a través de las curvas pseudocapacitivas. En este caso, la representación de la relación corriente eléctrica/velocidad de barrido en función del potencial es equivalente a una capacidad interfacial, siendo posible obtener información acerca de las propiedades interfaciales del electrodo.

Para el caso de metales no nobles, en cambio, la detección de los primeros estadios de formación de óxidos metálicos e hidróxidos queda evidenciada por voltamperometría cíclica a velocidades de barrido bajas. Sin embargo, a diferencia de los metales nobles, no es posible caracterizar la topología de la superficie debido a que la presencia de óxidos e hidróxidos no resulta diferenciadora sobre el estado superficial del metal por constituir una nueva fase, pero sí en su composición general.

El estudio de relaciones entre las corrientes de pico con la velocidad de barrido, permite obtener el tipo de control sobre el proceso electroquímico ya que es el resultado de leyes analíticas de los perfiles de concentración y corriente eléctrica. Si la relación es directamente lineal, el control es puramente de adsorción de especies electroadsorbidas. Pero si la relación es con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido el control del proceso es difusional y, finalmente, para una vinculación de la corriente con el

<sup>1</sup> Electrochemical Methods; Fundamentals and Applications, A.J. Bard, L.R. Faulkner, Wiley Interscience Publications 2000.

logaritmo de la velocidad el control de la reacción es por la transferencia electrónica propiamente dicha [6].

Como se mencionó anteriormente, la técnica de voltamperometría cíclica consiste en aplicar al electrodo de trabajo un potencial que varía linealmente con el tiempo, registrando simultáneamente la respuesta de corriente que circula por el sistema. Cuando el barrido se inicia hacia potenciales positivos ( $0 < t < \tau$ ), la variación del potencial con el tiempo se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$E = E_i + vt \quad \text{Ec. (2.4)}$$

y para el barrido de retorno hacia potenciales negativos ( $t > \tau$ ), como:

$$E = E_i + 2v\tau - vt \quad \text{Ec. (2.5)}$$

siendo  $E_i$  el potencial inicial,  $v$  la velocidad de barrido de potencial ( $v = dE/dt$ ),  $t$  el tiempo transcurrido, y  $\tau$  el tiempo de inversión del sentido del potencial. Gráficamente se representa en la Figura 2.10 como:

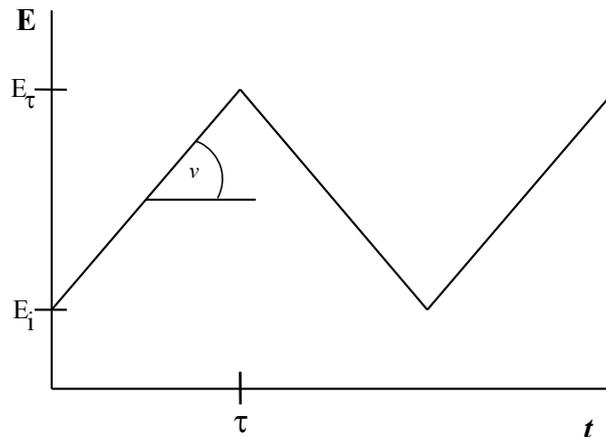
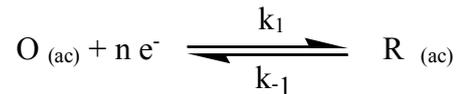


Fig. 2.10- Programa de potencial en función del tiempo correspondiente a la voltamperometría cíclica

El barrido de potencial se puede realizar a distintas velocidades, cubriendo diferentes intervalos de potencial. La elección de estas variables depende de la respuesta cinética del sistema electroquímico. En ciertas condiciones de perturbación, con determinados procesos electroquímicos, se puede lograr un verdadero estado estacionario. A medida que aumenta la velocidad de barrido, disminuye la influencia de los procesos de transporte de materia que condicionan la respuesta estacionaria del sistema, y se ponen de manifiesto los procesos de transferencia de carga. En consecuencia, este método es útil para estudiar los procesos de electrooxidación/reducción, electroadsorción/desorción, que ocurren en la interfaz.

La forma del perfil corriente – potencial, voltamperograma cíclico (VC), depende de la naturaleza de la interfaz electroquímica. Aplicando diferentes programas de potencial es posible obtener información acerca de los procesos que tienen lugar sobre la superficie del electrodo de trabajo en diferentes regiones de potencial.

Para realizar un tratamiento teórico de los principales mecanismos de transferencia electrónica, es posible plantear un sistema donde la especie oxidada (O) como la reducida (R), sean solubles [7]:



siendo n el número de electrones involucrados en la reacción y las  $k_1$  y  $k_{-1}$  las constantes específicas de velocidad electroquímicas.

#### Determinación de parámetros cinéticos [8]

La dependencia de la densidad de corriente,  $j$ , con el sobrepotencial,  $\eta$ , puede ser expresada en condiciones de control por transferencia de carga como:

$$j = j_0 \left[ e^{\bar{\alpha} F \eta / RT} - e^{-\bar{\alpha} F \eta / RT} \right] \quad \text{Ec. (2.6)}$$

donde:  $j_0$  es la densidad de corriente de intercambio de la reacción en el equilibrio,  $\bar{\alpha}$  y  $\bar{\alpha}$  son los coeficientes de transferencia de carga electrónico para el proceso anódico y catódico, respectivamente,  $\eta$  es el sobrepotencial definido como la diferencia entre el potencial del electrodo para una densidad de corriente neta  $j$  y el potencial a una densidad de corriente nula, respectivamente. Los demás símbolos de la ecuación poseen su significado habitual.

Esta es la **ecuación de Butler–Volmer**, conocida como la **ecuación fundamental de la Electrólica**. La misma vincula la densidad de corriente que tiene lugar en una reacción electroquímica en función del sobrepotencial que se genera para la misma para transferencia de carga pura. Es importante destacar que los dos términos de la ecuación de Butler–Volmer corresponden a las densidades de corriente de oxidación y de reducción, que tienen lugar en la misma interfase. Cuando esta interfase se libera de la situación de equilibrio, podrá ser ánodo o cátodo según el caso y predominará un término sobre el otro.

El sobrepotencial  $\eta$  es el mismo en ambos términos, ya que se trata del sobrepotencial en la misma interfase a la densidad de corriente neta  $j$ .

Cuando los sobrepotenciales son altos, uno de los términos de la ecuación de Butler–Volmer es despreciable frente al otro, y la ecuación se reduce a la hallada experimentalmente por Julius Tafel en 1903 para el electroreducción de hidrógeno.

$$\eta = a + b \log j \quad \text{Ec. (2.7)}$$

donde  $a = -b \log j_0$  y  $b$  es la pendiente de Tafel.

Para una reacción neta de oxidación ( $\eta > 0$ ) y a altos sobrepotenciales, el segundo término de la ecuación (2.6) suele ser despreciable frente al primero:  $j_{ox} \gg -j_{red}$  por lo que aplicando esta restricción a la **ecuación fundamental de la Electrónica** llegamos a:

$$j = j_0 [e^{\bar{\alpha}F\eta/RT}] \quad \text{Ec. (2.8)}$$

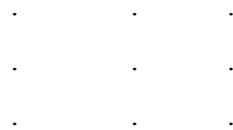
El objetivo en la resolución del problema apunta a la determinación de los parámetros  $j_0$ , y  $\bar{\alpha}$ , característicos de un sistema electrodo.

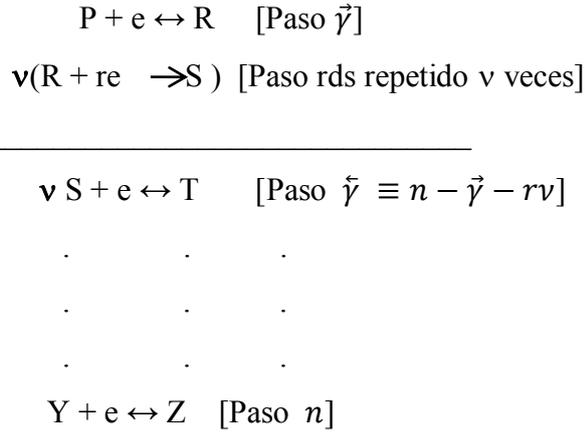
Relación entre el coeficiente de transferencia de carga y el factor de simetría de la reacción.

Vale la pena detallar en este punto la relación entre  $\alpha$ , definido en la ecuación generalizada de Butler- Volmer para una reacción electrodo en varios pasos con transferencia de varios electrones, y el factor de simetría  $\beta$  definido para una reacción en un único paso.

Dada una secuencia de reacciones, sólo hay un paso, el *rds* (etapa determinante de la velocidad, en inglés: rate determining step), que puede determinar la velocidad de la reacción global. El número estequiométrico  $\nu$  indica que existe una correspondencia de  $\nu$  unívoca entre el número de *rds* que se producen y la reacción general.

Consideremos un caso general de una reacción en múltiples pasos  $A + ne^- \rightarrow Z$





En la cual  $R + e \rightarrow S$  es la transferencia de un solo electrón *rds* precedida por otros  $\vec{\gamma}$  pasos diferentes con transferencia de un solo electrón y seguida por  $\vec{\gamma}$  pasos.

La corriente  $\vec{i}_r$  de la reacción directa en el *rds* es igual a:

$$\vec{i}_r = F \vec{k}_R c_R e^{-\beta F \Delta \phi / RT} \quad \text{Ec. (2.9)}$$

En esta ecuación  $c_R$  es la concentración de un producto intermedio. Esto puede dejar una impresión errónea de que la relación corriente-potencial está completamente determinada por el término exponencial  $\Delta \phi$ , que responde a la diferencia de potencial entre el metal y el OHP. Sin embargo, la especie R es el resultado de una serie de mecanismos de transferencia de carga, y por lo tanto su concentración, como se muestra a continuación también depende del potencial. Para resolver esta dependencia, cabe recordar que se puede asumir que todos los pasos anteriores y posteriores al *rds* se encuentran en estado estacionario. Es posible por lo tanto, igualar sus velocidades directas e inversas, por ejemplo para el primer paso  $A + e \leftrightarrow B$

$$\vec{i}_r \cong \overleftarrow{i}_r \quad \text{Ec. (2.10)}$$

o usando la ecuación 2.9:

$$F \vec{k}_1 c_A e^{-\beta F \Delta \phi / RT} \cong F \overleftarrow{k}_1 c_B e^{(1-\beta) F \Delta \phi / RT} \quad \text{Ec. (2.11)}$$

Donde  $\vec{k}_1$  y  $\overleftarrow{k}_1$  son las constantes específicas de velocidad para las reacciones de reducción y oxidación, respectivamente a la diferencia de potencial de corriente cero,  $\Delta \phi_{j=0}$ . Por lo tanto obtenemos:

$$c_B = K_1 c_A e^{-F \Delta \phi / RT} \quad \text{Ec. (2.12)}$$

donde:

$$K_1 = \frac{\overrightarrow{k_1}}{k_1} \quad \text{Ec. (2.13)}$$

Similarmente:

$$c_C = K_2 c_B e^{-F\Delta\phi/RT} = K_1 K_2 c_A e^{-2F\Delta\phi/RT} \quad \text{Ec. (2.14)}$$

$$c_D = K_3 c_C e^{-F\Delta\phi/RT} = K_1 K_2 K_3 c_A e^{-3F\Delta\phi/RT} \quad \text{Ec. (2.15)}$$

Finalmente:

$$c_R = \left[ \prod_{I=1}^{\vec{\gamma}} K_I \right] c_A e^{-\vec{\gamma}F\Delta\phi/RT} \quad \text{Ec. (2.16)}$$

Si sustituimos la ecuación anterior en la 2.9 obtenemos la siguiente relación:

$$\overrightarrow{i_R} = F \overrightarrow{k_R} \left[ \prod_{I=1}^{\vec{\gamma}} K_I \right] c_A e^{-(\vec{\gamma}+\beta)F\Delta\phi/RT} = i'_{0,R} e^{-(\vec{\gamma}+\beta)F\Delta\phi/RT} \quad \text{Ec. (2.17)}$$

La apóstrofe indica que la velocidad está relacionada con la concentración del producto inicial A y no con R. La velocidad de la reacción inversa  $S \leftrightarrow R + e$  puede relacionarse con la concentración del producto final Z:

$$\overleftarrow{i_R} = F \overleftarrow{k_R} \left[ \prod_{I=n-\vec{\gamma}-1}^n K_I \right] c_Z e^{-(\vec{\gamma}+1-\beta)F\Delta\phi/RT} \quad \text{Ec. (2.18)}$$

Por lo tanto, la ecuación de Butler-Volmer para una reacción de pasos múltiples se puede escribir de la siguiente manera:

$$i = n(\overleftarrow{i_R} - \overrightarrow{i_R}) = n i'_{0,R} [e^{(\vec{\gamma}+1-\beta)F\eta/RT} - e^{-(\vec{\gamma}+\beta)F\eta/RT}] =$$

$$i_0 [e^{(\vec{\gamma}+1-\beta)F\eta/RT} - e^{-(\vec{\gamma}+\beta)F\eta/RT}] = i_0 [e^{(n-\vec{\gamma}-\beta)F\eta/RT} - e^{-(\vec{\gamma}+\beta)F\eta/RT}] \quad \text{Ec. (2.19)}$$

Esta ecuación se puede escribir de una forma más general incluyendo el factor  $r$  (el cual vale 1 si el  $rds$  es un paso de transferencia de carga y vale 0 cuando el  $rds$  es un paso químico):

$$i = i_0 [e^{(\frac{n-\vec{\gamma}}{v}-\beta r)F\eta/RT} - e^{-(\frac{\vec{\gamma}}{v}+\beta r)F\eta/RT}] \quad \text{Ec. (2.20)}$$

A los términos  $\frac{n-\vec{\gamma}}{v} - \beta r$  y  $\frac{\vec{\gamma}}{v} + \beta r$  se les llama coeficientes de transferencia de carga electrónica y se representan por:

$$\frac{n-\vec{\gamma}}{v} - r\beta = \tilde{\alpha} \quad \text{Ec. (2.21)}$$

$$\frac{\vec{\gamma}}{v} + r\beta = \tilde{\alpha} \quad \text{Ec. (2.22)}$$

Se comprueba fácilmente que:

$$\vec{\alpha} + \tilde{\alpha} = \frac{n}{\nu} \quad \text{Ec. (2.23)}$$

### 2.2.2 Cronopotenciometría [5]

La cronopotenciometría es una técnica del tipo galvanostática en donde la corriente es controlada (generalmente se mantiene constante) y el potencial es la variable dependiente, la cual se determina como función del tiempo. Las condiciones que supone son las mismas que las mencionadas anteriormente para la voltamperometría. Para realizar el experimento se aplica una corriente controlada entre los electrodos de trabajo y auxiliar con una fuente de corriente (galvanostato) y se registra el potencial entre los electrodos de trabajo y de referencia.

Un resumen de las principales técnicas galvanostáticas se muestra en la Fig 2.11.

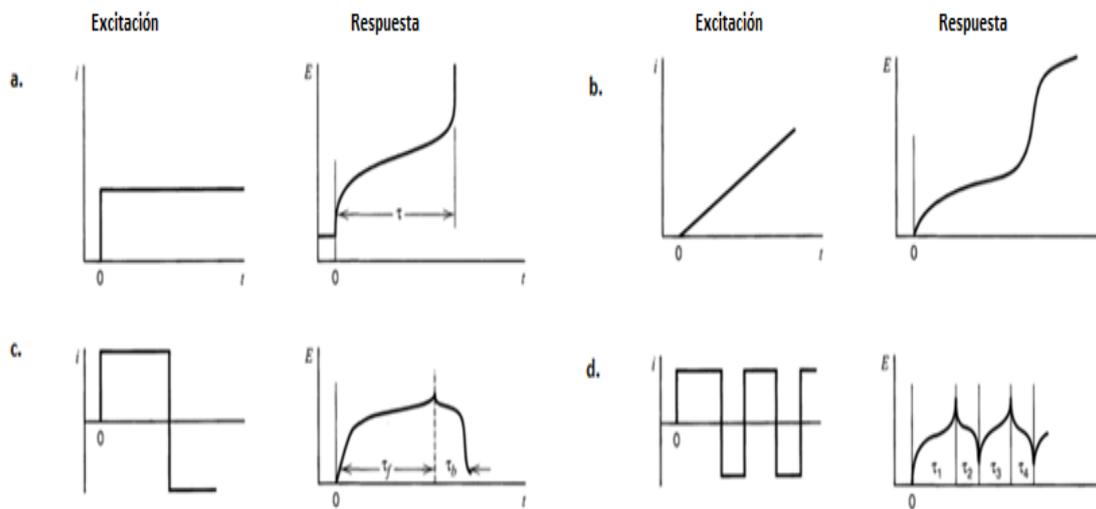


Fig. 2.11- Diferentes tipos de técnicas galvanostáticas : a. cronopotenciometría con corriente constante, b. cronopotenciometría con incremento lineal de corriente, c. cronopotenciometría de corriente reversa y d. cronopotenciometría cíclica<sup>1</sup>

En el caso de la cronopotenciometría a corriente constante una corriente estacionaria,  $i$ , se aplicada al electrodo, provocando la reacción esperada a velocidad constante. A causa de ésto, el potencial del electrodo se mueve hacia valores característicos del par a ser estudiado. A medida que la relación de concentración del par cambia en la superficie del electrodo el potencial varía. Al tiempo de aplicación de la corriente se denomina tiempo de transición,  $\tau$ , el cual está relacionado con la

<sup>1</sup> Electrochemical Methods; Fundamentals and Applications, A.J. Bard, L.R. Faulkner, Wiley Interscience Publications 2000.

concentración y el coeficiente de difusión (para un sistema controlado por tal proceso) y es el análogo a la corriente límite en un experimento a potencial controlado. La forma y la ubicación de la curva cronopotenciométrica (E-t) están gobernadas por la reversibilidad de la reacción que ocurre sobre el electrodo. (Figura 2.11.a).

En la cronopotenciometría con incremento lineal de corriente (en lugar de aplicar una corriente constante única durante el experimento) se aplica una intensidad de corriente que varía como una función conocida del tiempo ( $i = \beta t$ ), siendo  $\beta$  la pendiente de avance o retroceso de la corriente. Sin embargo esta técnica no es utilizada frecuentemente. (Figura 2.11.b). En el caso de la cronopotenciometría de corriente reversa, luego de determinado tiempo, la corriente se invierte provocando un cambio en el perfil de la curva potencial-tiempo (Figura 2.11.c). La cronopotenciometría cíclica es igual al caso anterior, pero se realizan varios ciclos, es decir que la corriente puede ser continuamente invertida como ocurre en el caso de este trabajo. (Figura 2.11.d).

### 2.2.3 Espectroscopía de impedancia electroquímica

La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) es una medida de la capacidad de un circuito para resistir el flujo de corriente eléctrica ya sea a potencial o corriente constante variando en todo momento la frecuencia de la perturbación. La Impedancia electroquímica suele medirse mediante la aplicación de un potencial AC a una celda electroquímica y como señal de respuesta se mide la corriente AC a través de la celda. Supongamos que aplicamos un potencial de excitación sinusoidal, la respuesta contiene la frecuencia de excitación y los armónicos con amplitud y fase de valor definido. La impedancia electroquímica normalmente se mide utilizando una pequeña señal de excitación logrando de esta manera respuesta pseudo-lineal. Para sistemas lineales (o pseudo-lineales), la respuesta a una señal de potencial senoidal será también senoidal a la misma frecuencia pero en fase atrasada [5,9].

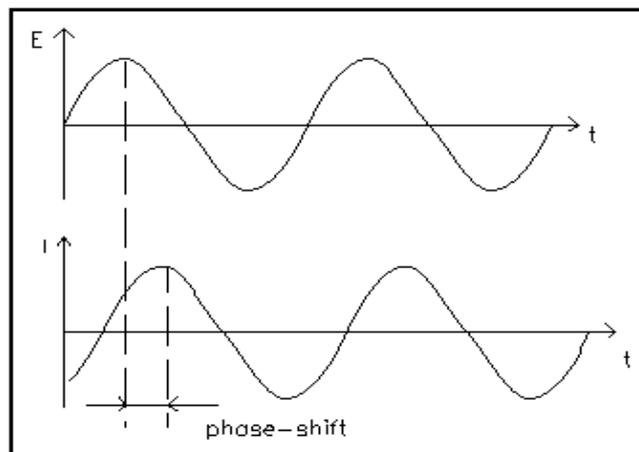


Fig. 2.12- Señal de potencial y respuesta de corriente.

La señal de excitación, expresada en función del tiempo, tiene la forma

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t) \quad \text{Ec. (2.24)}$$

donde  $E(t)$  es el potencial en el tiempo  $t$ ,  $E_0$  es la amplitud de la señal, y  $\omega$  es la frecuencia radial. La relación entre la frecuencia radial  $\omega$  (expresada en radianes / segundo) y la frecuencia  $f$  (expresada en hercios) es:

$$\omega = 2\pi f \quad \text{Ec. (2.25)}$$

En un sistema lineal, la señal de respuesta, se desplaza en fase y tiene una amplitud diferente,

$$I(t) = I_0 \cos(\omega t - \phi) \quad \text{Ec. (2.26)}$$

Una expresión análoga a la Ley de Ohm nos permite calcular la impedancia del sistema como función fasorial:

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0 \cos(\omega t)}{I_0 \cos(\omega t - \phi)} = Z_0 \frac{\cos(\omega t)}{\cos(\omega t - \phi)} \quad \text{Ec. (2.27)}$$

Cabe señalar que es posible expresar la impedancia como una función compleja. El potencial se describe como,

$$E(t) = E_0 e^{i\omega t} \quad \text{Ec. (2.28)}$$

y la respuesta actual como,

$$I(t) = I_0 e^{i(\omega t - \phi)} \quad \text{Ec. (2.29)}$$

La impedancia representada como un número complejo es entonces por Euler,

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = Z_0 e^{i\phi} = Z_0 (\cos \phi + i \sin \phi) \quad \text{Ec. (2.30)}$$

### Presentación de datos

La expresión de  $Z(\omega)$  se compone de una parte real y una parte imaginaria. Si la parte real se traza en el eje X y la parte imaginaria en el eje Y de un gráfico, resulta el diagrama de Nyquist que se muestra en la Figura 2.13. Es importante tener en cuenta que el eje "y" es negativo y que cada punto del diagrama es la impedancia a una frecuencia.

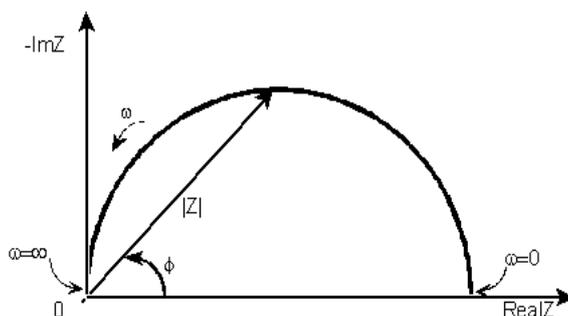


Fig. 2.13- Diagrama de Nyquist. Sobre el diagrama se muestra la impedancia representada como un vector de longitud  $|Z|$  y la dirección en la cual aumenta la frecuencia.

Sobre el diagrama de Nyquist la impedancia se puede representar como un vector de longitud  $|Z|$ . El ángulo entre el vector y el eje "x" es  $\phi$ . Otro método de presentación es el Diagrama de "Bode" que es el más usado en ingeniería electrónica. La impedancia se traza con registro de frecuencia en el eje "x" y tanto el valor absoluto de la impedancia como la fase de cambio en el eje "y".

El Bode para el circuito eléctrico del Diagrama de Nyquist antes presentado se muestra en la Figura 2.14. En forma complementaria, el diagrama de Bode explícitamente muestra información de la variación del ángulo de fase y el módulo con la frecuencia.

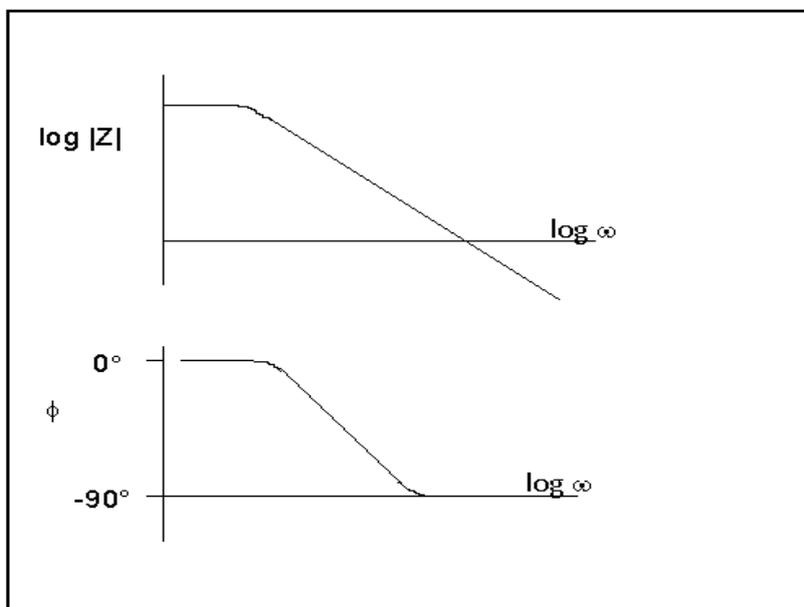


Fig. 2.14- Diagrama de Bode para sistemas con una constante de tiempo.

### Circuitos equivalentes: Modelo de Randles

Los datos de EIS son comúnmente analizados ajustándolos a un modelo de circuito eléctrico equivalente o por métodos fenomenológicos. La mayoría de los

elementos del circuito son elementos eléctricos comunes tales como las resistencias, capacitores e inductancias. Para ser útiles, los elementos del modelo deben tener un significado físico que coincida con el sistema electroquímico en estudio. A modo de ejemplo, la mayoría de los modelos de circuito eléctrico equivalente que se utiliza contienen una resistencia que modela la resistencia de la solución o el conductor que se utilice.

En la tabla 2.2 se muestran los elementos más comúnmente utilizados, la relación corriente –potencial y la impedancia de cada uno.

**Tabla 2.2-** Elementos más comúnmente utilizados en circuitos equivalentes, la relación corriente – potencial y la impedancia de cada uno.

Componente	Relación corriente - Potencial	Impedancia
Resistencia	$E = IR$	$Z = R$
Inductor	$E = L \, dI/dt$	$Z = i\omega L$
Capacitor	$I = C \, dE/dt$	$Z = 1/i\omega C$

Es de notar, que la impedancia de una resistencia es independiente de la frecuencia y tiene solo una componente real. Debido a que no posee una impedancia imaginaria, la corriente a través de una resistencia está siempre en fase con el potencial.

Por otro lado, la impedancia de un inductor aumenta a medida que aumenta la frecuencia y solo posee una componente impedancia imaginaria. Como resultado, la corriente del inductor está desplazada 90 grados con respecto al potencial.

Los capacitores poseen un comportamiento inverso al de los inductores, la impedancia es inversamente proporcional a la frecuencia. Los capacitores también solo poseen una componente impedancia imaginaria, por lo tanto la corriente que pasa a través de un capacitor está desplazada -90 grados con respecto al potencial.

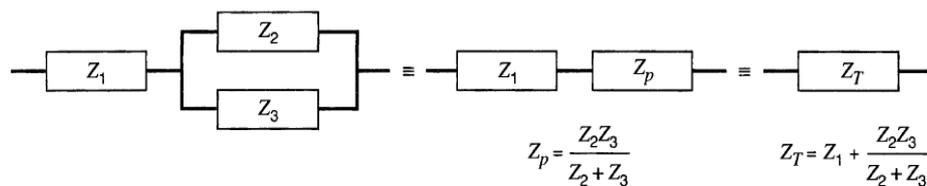


Fig. 2.15- - Cálculo de la impedancia total de un sistema con varios componentes.

Los modelos de circuitos eléctricos equivalentes van a depender del sistema en estudio, usualmente consisten un arreglo en serie y paralelo de diferentes de elementos. El cálculo de la impedancia total del sistema se puede evaluar a partir de las impedancias de los componentes (ver fig. 2.15). En la figura 2.16 se observa un diagrama de Nyquist y los diagramas de Bode para un circuito RC en serie.

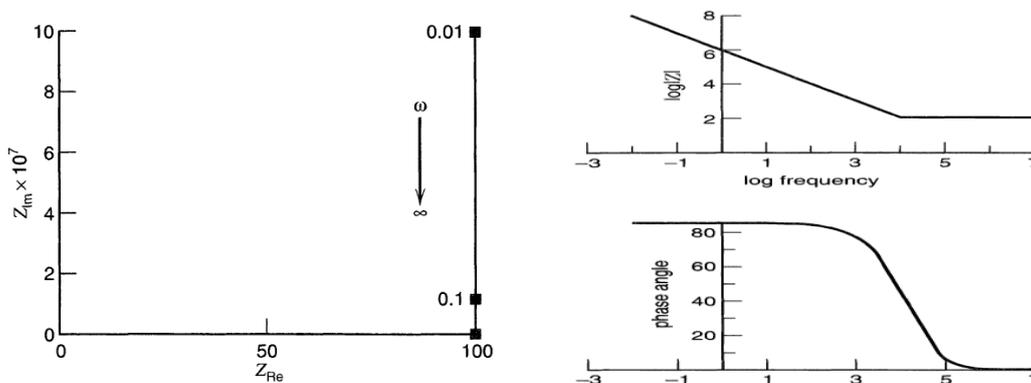


Fig. 2.16- Diagrama de Nyquist y de bode para un circuito RC en serie con una R de 100  $\Omega$  y una C de 1  $\mu$ F. <sup>1</sup>

Un modelo muy conocido y simple es el de Randles, que incluye una resistencia de la solución, un capacitor de doble capa y una resistencia de transferencia de carga. Además de ser un modelo útil, el modelo de Randles es a menudo el punto de partida para modelos más complejos. El equivalente eléctrico para el circuito de Randles se muestra en la Figura 2.17 y su respuesta en la Figura 2.18. La capacidad de la doble capa está en paralelo con la impedancia debido a la reacción de transferencia de carga.

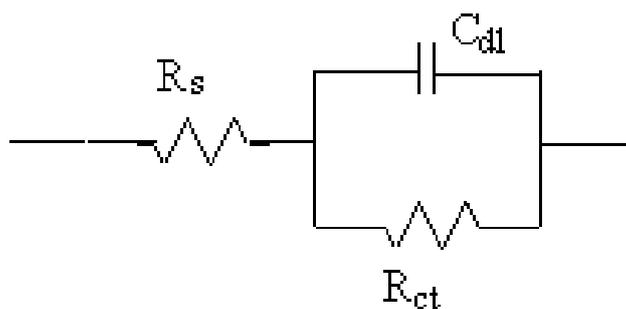


Fig. 2.17- Modelo de Randles

<sup>1</sup> Electrochemical Methods; Fundamentals and Applications, A.J. Bard, L.R. Faulkner, Wiley Interscience Publications 2000.

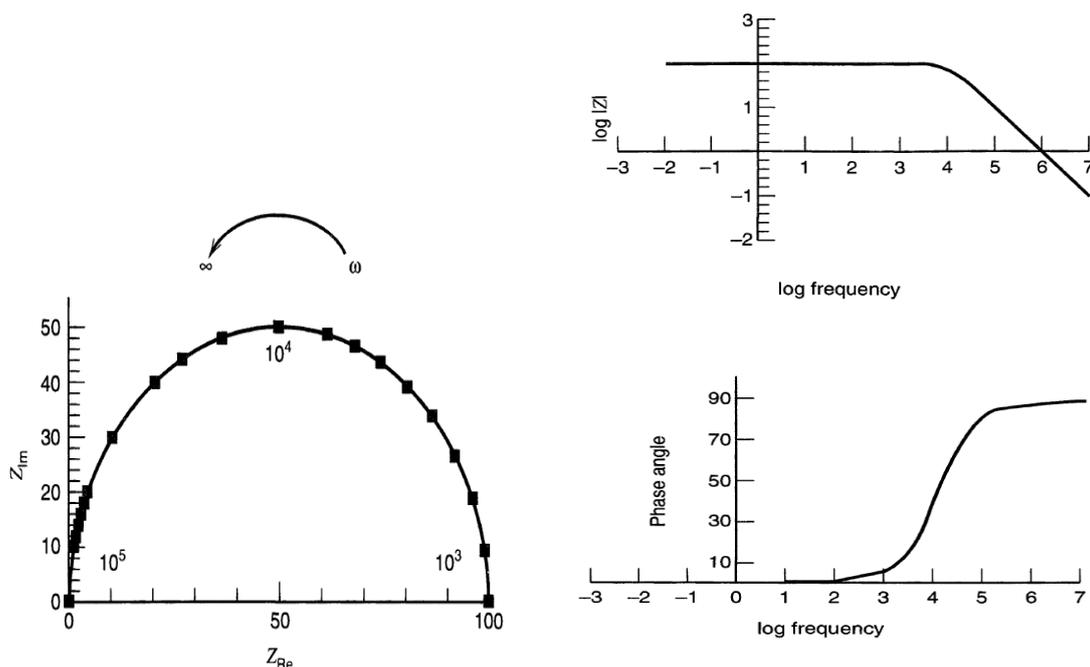


Fig. 2.18- Diagrama de Nyquist y de bode para un circuito RC en paralelo con una R de 100  $\Omega$  y una C de 1  $\mu\text{F}$ .<sup>1</sup>

Es importante destacar que cada reacción en estudio, según los componentes adsorbidos en reactivos, productos, etc, responderán a diferentes circuitos equivalentes y para el caso de un control difusional surge el concepto de la Impedancia de Warburg. [10]

La impedancia total del electrodo consiste en las contribuciones del electrolito, la interfase electrodo-solución y las componentes interfaciales de las reacciones electroquímicas que tengan lugar sobre la superficie del electrodo. En general, es posible escribir la expresión para la impedancia de cualquier mecanismo. En el caso de sistemas con difusión lineal semi-infinita (cabe decir la expresión de corriente es general y se puede aplicar a otros tipos de procesos que involucren difusión) para una reacción del tipo:



La corriente es descripta por:

$$I = nF [k_f C_O(0) - k_b C_R(0)] \quad \text{Ec. (2.31)}$$

<sup>1</sup> Electrochemical Methods; Fundamentals and Applications, A.J. Bard, L.R. Faulkner, Wiley Interscience Publications 2000.

Donde  $k_f$  y  $k_b$  son las constantes específicas de velocidad dependientes del potencial para las reacciones de reducción y oxidación (forward y backward):

$$k_f = k_0 e^{[-\beta n f (E - E^0)]} \quad \text{Ec. (2.32)}$$

$$k_b = k_0 e^{[(1-\beta) n f (E - E^0)]} \quad \text{Ec. (2.33)}$$

donde  $k_0$  y  $E^0$  son la constante estándar de velocidad y el potencial estándar, respectivamente.  $C_O(0)$  y  $C_R(0)$  son las concentraciones superficiales de las especies oxidadas y reducidas,  $\beta$  el factor de simetría,  $n$  el número de electrones, y  $f = F/RT$ . [10]

Cuando una pequeña señal de perturbación,  $\Delta E = E_0 \exp(i\omega t)$ , es aplicada, la corriente y la concentración oscila entre valores cercanos a los de estado estacionario:

$$I = I_{dc} + \Delta I \quad C_O = C_{O,dc} + \Delta C_O \quad C_R = C_{R,dc} + \Delta C_R \quad \text{Ec. (2.34)}$$

Donde el subíndice  $dc$  indica los parámetros que cambian lentamente con el tiempo y  $\Delta$  los parámetros que oscilan periódicamente con el tiempo. Estos últimos los podemos escribir como:

$$\Delta E = \tilde{E} e^{(i\omega t)} \quad \Delta I = \tilde{I} e^{(i\omega t)} \quad \Delta C_O = \tilde{C}_O e^{(i\omega t)} \quad \Delta C_R = \tilde{C}_R e^{(i\omega t)} \quad \text{Ec. (2.35)}$$

Donde  $\tilde{E}$ ,  $\tilde{I}$ ,  $\tilde{C}_O$ ,  $\tilde{C}_R$  representan los fasores de potencial, corriente y concentración. Lo que nos interesa es resolver los componentes  $AC$  de estos parámetros,  $\Delta E$ ,  $\Delta I$ ,  $\Delta C_O$  y  $\Delta C_R$ . En general, la corriente es una función del potencial y la concentración, ec. 2.31 la podemos representar como una serie infinita de Taylor:

$$\Delta I = \left(\frac{\partial I}{\partial E}\right) \Delta E + \left(\frac{\partial I}{\partial C_O}\right) \Delta C_O + \left(\frac{\partial I}{\partial C_R}\right) \Delta C_R + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 I}{\partial E^2}\right) (\Delta E)^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 I}{\partial C_O^2}\right) (\Delta C_O)^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 I}{\partial C_R^2}\right) (\Delta C_R)^2 + \left(\frac{\partial^2 I}{\partial E \partial C_O}\right) \Delta E \Delta C_O + \left(\frac{\partial^2 I}{\partial E \partial C_R}\right) \Delta E \Delta C_R + \left(\frac{\partial^2 I}{\partial C_O \partial C_R}\right) \Delta C_O \Delta C_R + \dots \quad \text{Ec. (2.36)}$$

Como la ec. 2.31 es lineal respecto a las concentraciones, solo las derivadas de primer orden respecto a las concentraciones son diferentes a cero. Para perturbaciones pequeñas esta es una buena aproximación para mantener solo los términos lineales. Esta linealización es una propiedad fundamental de la EIS, por lo tanto las amplitudes aplicadas deben ser pequeñas,  $\Delta E < 8/n$  mV pico a pico, donde  $n$  es el número de electrones intercambiados en la reacción. Las derivadas de la ec. 2.36 correspondientes a condiciones de estados estacionarios y obtenidos a partir de la ec. 2.31:

$$\frac{\partial I}{\partial E} = -n^2 F f [\alpha k_f C_O(0) + (1 - \alpha) k_b C_R(0)] \quad \text{Ec. (2.37)}$$

$$\frac{\partial I}{\partial C_O} = nFk_f \quad y \quad \frac{\partial I}{\partial C_R} = -nFk_b \quad \text{Ec. (2.38)}$$

Con el fin de determinar la concentración, la ecuación de Fick puede ser resuelta para  $\Delta C$ . Para la difusión lineal semi-infinita las siguientes ecuaciones pueden ser resueltas [10]:

$$\frac{\partial \Delta C_O}{\partial t} = D_O \frac{\partial^2 \Delta C_O}{\partial x^2} \quad y \quad \frac{\partial \Delta C_R}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 \Delta C_R}{\partial x^2} \quad \text{Ec. (2.39)}$$

Tomando en cuenta la ec. 2.36:

$$\frac{\partial \Delta C_O}{\partial t} = i\omega \widetilde{C}_O e^{(i\omega t)} \quad \text{Ec. (2.40)}$$

La ec. 2.39 puede escribirse como:

$$i\omega \widetilde{C}_O = D_O \frac{d^2 \widetilde{C}_O}{dx^2} \quad y \quad i\omega \widetilde{C}_R = D_R \frac{d^2 \widetilde{C}_R}{dx^2} \quad \text{Ec. (2.41)}$$

Con las condiciones de contorno:

$$x = 0: \quad \frac{d\widetilde{C}_O}{dx} = \frac{\check{i}}{nFD_O}, \quad \frac{d\widetilde{C}_R}{dx} = -\frac{\check{i}}{nFD_R} \quad \text{Ec. (2.42)}$$

$$D_O \frac{d\widetilde{C}_O}{dx} + D_R \frac{d\widetilde{C}_R}{dx} = 0 \quad \text{Ec. (2.43)}$$

$$x \rightarrow \infty: \quad \widetilde{C}_O \rightarrow 0 \quad y \quad \widetilde{C}_R \rightarrow 0 \quad \text{Ec. (2.44)}$$

A partir de las ecuaciones y consideraciones anteriores obtenemos que:

$$\frac{d^2 \widetilde{C}_O}{dx^2} = \left(\frac{i\omega}{D_O}\right) \widetilde{C}_O = s_O^2 \widetilde{C}_O \quad y \quad \frac{d^2 \widetilde{C}_R}{dx^2} = \left(\frac{i\omega}{D_R}\right) \widetilde{C}_R = s_R^2 \widetilde{C}_R \quad \text{Ec. (2.45)}$$

Con las siguientes soluciones:

$$\widetilde{C}_O(x) = Ae^{(-s_O x)} + Be^{(s_O x)} \quad y \quad \widetilde{C}_R(x) = A'e^{(-s_R x)} + B'e^{(s_R x)} \quad \text{Ec. (2.46)}$$

Para la difusión lineal semi-infinita B y B' son ambas iguales a 0, para satisfacer la condición de la ec. 2.43. Para determinar la constante A y A', se considera la condición  $x=0$ :

$$\frac{d\widetilde{C}_O}{dx} = -s_O A = \frac{\check{i}}{nFD_O} \quad \text{Ec. (2.47)}$$

Sustituyendo  $s_O$  y  $s_R$ :

$$A = \widetilde{C}_O(0) = -\frac{\tilde{i}}{nF\sqrt{j\omega D_O}} \quad y \quad A' = \widetilde{C}_R(0) = \frac{\tilde{i}}{nF\sqrt{j\omega D_R}} \quad \text{Ec. (2.48)}$$

Por lo tanto:

$$\tilde{i} = -\frac{n^2 F^2}{RT} [\alpha k_f C_O(0) + (1-\alpha)k_b C_R(0)] \tilde{E} - \frac{\tilde{i} k_f}{\sqrt{j\omega D_O}} - \frac{\tilde{i} k_b}{\sqrt{j\omega D_R}} \quad \text{Ec. (2.49)}$$

Y la impedancia faradaica  $\hat{Z}_f = \tilde{E}/\tilde{i}$ :

$$\hat{Z}_f = \frac{RT}{n^2 F^2} \frac{1 + \frac{k_f}{\sqrt{j\omega D_O}} + \frac{k_b}{\sqrt{j\omega D_R}}}{\alpha k_f C_O(0) + (1-\alpha)k_b C_R(0)} \quad \text{Ec. (2.50)}$$

La impedancia faradaica total,  $\hat{Z}_f$ , consiste en tres términos: el primero se define a partir de la derivada  $\partial I/\partial E$  y se denomina resistencia a la transferencia de carga,  $R_{tc}$ ; los otros dos son contribuciones de la derivada  $\partial I/\partial C_i$ , y se denominan impedancia de transferencia de masa o impedancia de Warburg semi infinita,  $\hat{Z}_W$ :

$$\hat{Z}_f = R_{tc} + \hat{Z}_W = R_{tc} + \hat{Z}_{W,O} + \hat{Z}_{W,R} \quad \text{Ec. (2.51)}$$

$$R_{tc} = \frac{RT}{n^2 F^2} \frac{1}{\alpha k_f C_O(0) + (1-\alpha)k_b C_R(0)} \quad \text{Ec. (2.52)}$$

$$\hat{Z}_{W,O} = \frac{RT}{n^2 F^2} \frac{k_f}{\sqrt{i\omega D_O} [\alpha k_f C_O(0) + (1-\alpha)k_b C_R(0)]} = \frac{RT}{n^2 F^2} \frac{k_f}{\sqrt{i\omega D_O} \{\alpha C_O(0) + (1-\alpha)C_R(0) e^{[nf(E-E^0)]}\}} \quad \text{Ec. (2.53)}$$

$$\hat{Z}_{W,R} = \frac{RT}{n^2 F^2} \frac{e^{[nf(E-E^0)]}}{\sqrt{i\omega D_R} \{\alpha C_O(0) + (1-\alpha)C_R(0) e^{[nf(E-E^0)]}\}} \quad \text{Ec. (2.54)}$$

Suponiendo que el proceso es del tipo DC reversible, la concentración superficial queda descrita por la ecuación de Nernst donde  $C_O(0)/C_R(0) = e^{[nf(E-E^0)]}$ , por lo que las (ec. 2.53) y (2.54) las podemos escribir como [10]:

$$\hat{Z}_W = \hat{Z}_{W,O} + \hat{Z}_{W,R} = \frac{RT}{n^2 F^2 \sqrt{i\omega}} \left( \frac{1}{\sqrt{D_O C_O(0)}} + \frac{1}{\sqrt{D_R C_R(0)}} \right) = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{i}} \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} \quad \text{Ec. (2.55)}$$

Donde  $\sigma$  es el coeficiente de transferencia de masa, el cual es la suma de las contribuciones de la oxidación y reducción:

$$\sigma = \sigma_O + \sigma_R = \frac{RT}{n^2 F^2 \sqrt{2}} \left( \frac{1}{\sqrt{D_O C_O(0)}} + \frac{1}{\sqrt{D_R C_R(0)}} \right) \quad \text{Ec. (2.56)}$$

Dado que  $1/\sqrt{i} = (1/\sqrt{2})(1-i)$ , la impedancia de transferencia de masa se puede escribir como:

$$\hat{Z}_W = \sigma\omega^{-1/2} - i\sigma\omega^{-1/2} \quad \text{Ec. (2.57)}$$

Asumiendo de que inicialmente en la solución solo tengo la especie oxidada ( $C^*_O$ ), la concentración superficial puede estimarse como:

$$C_O(0) = C^*_O \frac{\xi\theta}{1+\xi\theta} \quad \text{y} \quad C_R(0) = C^*_O \frac{\xi}{1+\xi\theta} \quad \text{Ec. (2.58)}$$

Donde  $\xi = (D_O/D_R)^{1/2}$  y  $\theta = e^{[nf(E-E^0)]}$  y  $\xi\theta = e^{[nf(E-E_{1/2})]}$ . Si sustituimos la (ec. 2.58) en la (2.52), la resistencia a la transferencia de carga queda expresada como:

$$R_{tc} = \frac{RT}{n^2 F^2 k_b C^*_O} \frac{1+e^{[nf(E-E_{1/2})]}}{\xi} = \frac{RT}{n^2 F^2 k_o C^*_O} \frac{1+e^{[nf(E-E_{1/2})]}}{\xi \alpha e^{[(1-\alpha)nf(E-E_{1/2})]}} \quad \text{Ec. (2.59)}$$

Y esta tiene un mínimo en:

$$E_s = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha}{1-\alpha} \quad \text{Ec. (2.60)}$$

Para un proceso para el cual el coeficiente de transferencia de carga,  $\alpha$ , es igual a 0.5, el mínimo de la  $R_{tc}$  se observa al potencial de media onda,  $E_{1/2}$ . De la misma manera, la impedancia de transferencia de masa es igual a:

$$\hat{Z}_W = \frac{RT}{n^2 F^2 C^*_O \sqrt{i\omega D_O}} \frac{[1+e^{[nf(E-E_{1/2})]}]^2}{e^{[nf(E-E_{1/2})]}} = \frac{4RT}{n^2 F^2 C^*_O \sqrt{i\omega D_O}} \cosh^2 \left[ \frac{nf(E-E_{1/2})}{2} \right] \quad \text{Ec. (2.61)}$$

La impedancia de Warburg tiene un mínimo en  $E_{1/2}$ .

La impedancia de transferencia de masa es un vector que contiene una componente real y otra imaginaria que son idénticas, cuyo ángulo de fase es:  $\varphi = \text{atan}(Z''_w / Z'_w) = \text{arctg}(-1) = -45^\circ$ . La impedancia faradaica se muestra en la figura 2.19 b (línea punteada). La impedancia total del electrodo consiste en la resistencia de la solución,  $R_s$ , en serie con la conexión en paralelo de la capacitancia de la doble capa,  $C_{dl}$ , y la impedancia faradaica (fig. 2.19a). Como se mencionó anteriormente a este modelo se lo denomina Randles. [10]

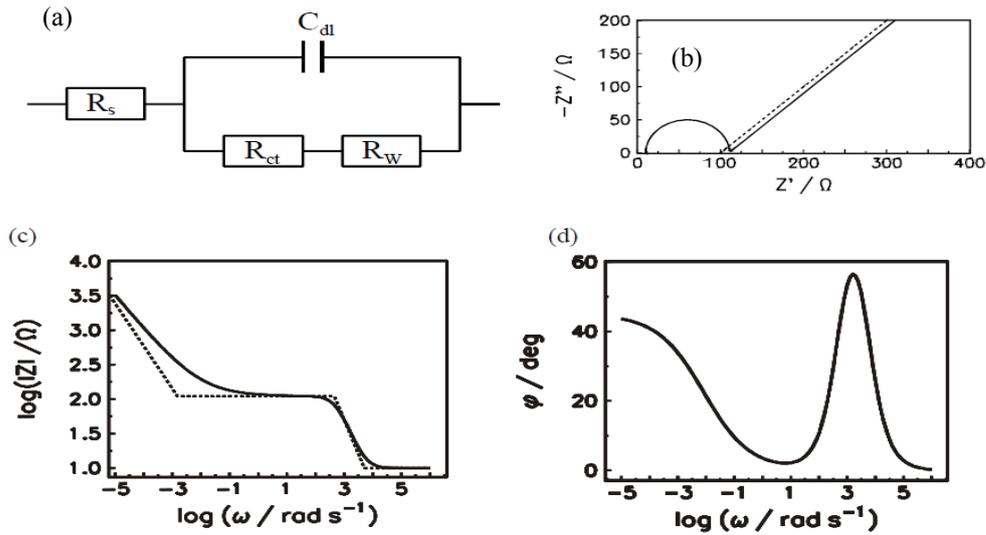


Fig. 2.19- Diagrama de Nyquist (b) y de Bode (c y d), para el modelo de difusión lineal semi-infinita (a). La línea continua representa la impedancia total y la punteada la faradaica.  $R_s = 10 \Omega$ ,  $R_{ct} = 100 \Omega$ ,  $C_{dl} = 20 \mu\text{F}$  y  $\sigma = 10 \Omega\text{s}^{-1/2}$ . La diferencia entre las dos resistencias no se ve en el gráfico, la punteada y la llena

Modelos diferentes se pueden resolver mediante esta técnica de circuitos equivalentes, lo cual para sistemas complejos de mecanismos de reacción lleva a tratamientos cuya solución matemática es engorrosa. Muchos circuitos equivalentes pueden resultar posibles para describir un sistema y allí un tratamientos fenomenológico puede resultar de mayor alcance.

## 2.3 Técnicas de caracterización física

### 2.3.1 Microscopía electrónica de barrido

El *Microscopio electrónico de barrido* o *MEB*, utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución, que muestra las características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación. La preparación de las muestras es relativamente fácil pues la mayoría de MEBs sólo requieren que estas sean conductoras.

En el microscopio electrónico de barrido la muestra generalmente es recubierta con una capa de carbón o una capa delgada de un metal como el oro para darle propiedades conductoras a la muestra. Posteriormente es barrida con los electrones acelerados que viajan a través del cañón. Un detector mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones, proyectados en una imagen de TV o una imagen digital. Su resolución está entre 4 y 20 nm, dependiendo del microscopio. Inventado en 1931 por Ernst Ruska, permite una aproximación profunda al mundo atómico. Permite obtener imágenes de gran resolución en materiales pétreos, metálicos y orgánicos.



Fig. 2.20- Microscopio electrónico de barrido JEOL

En el microscopio electrónico de barrido es necesario acelerar los electrones en un campo eléctrico, para aprovechar de esta manera su comportamiento ondulatorio, lo cual se lleva a cabo en la columna del microscopio, donde se aceleran por una diferencia de potencial. Los altos voltajes se utilizan para muestras metálicas, ya que éstas en general no sufren daños como las biológicas, y de esta manera se aprovecha la menor longitud de onda para tener una mejor resolución. Los electrones acelerados salen del cañón, y son enfocados por las lentes condensadora y objetiva, cuya función es reducir la imagen del filamento, de manera que incida en la muestra un haz de electrones lo más pequeño posible (para así tener una mejor resolución). Con las bobinas deflectoras se barre este fino haz de electrones sobre la muestra, punto por punto y línea por línea.

Cuando el haz incide sobre la muestra, se producen muchas interacciones entre los electrones del mismo haz, y los átomos de la muestra. Por otra parte, la energía que pierden los electrones al "chocar" contra la muestra puede hacer que otros electrones salgan despedidos (electrones secundarios), y producir rayos X, electrones Auger, etc. El más común de éstos, es el que detecta electrones secundarios, y es con el que se hacen la mayoría de las imágenes de microscopios de barrido.

Podemos también adquirir la señal de Rayos X que se produce cuando se desprenden estos mismos de la muestra, y posteriormente hacer un análisis espectrográfico de la composición de la muestra. [11]

### 2.3.2 Espectroscopía de dispersión de energía [12]

Cuando un electrón con una determinada energía choca contra un objeto, o muestra, pueden ocurrir varios sucesos:

1. El electrón atraviesa la muestra sin interactuar con sus átomos. En muestras delgadas, ésta podría ser la opción más probable. Cuando aumenta el espesor de la muestra, el número atómico de la misma y el número de electrones incidentes, aumentan las probabilidades de interacción. Esta probabilidad se calcula mediante un parámetro denominado "cross-section".

2. La segunda posibilidad es que el electrón pase lo bastante cerca del núcleo como para ser atraído por su carga positiva, sufriendo una desviación de su trayectoria inicial. Si el electrón no pierde energía, la desviación es conocida como *dispersión elástica* y es fundamental en la microscopía electrónica de transmisión (MET). Si la desviación es mayor de 90°, el electrón vuelve a salir de la muestra por donde entró y, en este caso, estaríamos hablando de *electrones retrodispersados*, utilizados ocasionalmente en microscopía electrónica de barrido (MEB).

3. La tercera posibilidad, es que el electrón experimente una desviación en su trayectoria y además una pérdida de energía, es decir, que experimente una *dispersión inelástica*. En este caso, un cuanto de radiación es emitido para conservar el balance energético. Esta radiación emitida es conocida como *bremsstrahlung*, palabra de origen alemán que significa "radiación de frenado", y genera un espectro continuo o radiación de fondo cuya forma característica es independiente de la composición química de la muestra objetivo.

4. Otra posibilidad es que el electrón (primario) interaccione con alguno de los electrones locales de los orbitales internos y acabe expulsándolo del átomo. Este electrón expulsado se denomina *electrón secundario* y es fundamental en MEB. El electrón primario continúa su camino, pero levemente desviado y con menor energía. El estudio de estos electrones debilitados es la base de otra técnica de análisis cuyas siglas son *EELS* (Electron Energy Loss Spectrometry). Algunos picosegundos después de que el electrón secundario ha dejado una vacante en el átomo (lo ha ionizado), otro de los electrones locales de algún orbital más externo ocupa la vacante, más cercana del núcleo. Ahora bien, esta reestructuración deja al átomo con un excedente de energía, que puede solucionar de dos formas distintas:

a) Para volver al equilibrio, el átomo expulsa un electrón de la capa externa, que es conocido como *electrón Auger*. Estos son utilizados en otra técnica de microanálisis cuyas siglas son *AES* (Auger Electron Spectrometry).

b) Para volver al equilibrio, el átomo emite un fotón de rayos X. Ésta, finalmente, es la base de la espectroscopía por dispersión de energías de rayos X (EDE de rayos X) o XEDS (X-Ray Energy Dispersive Spectrometry).

La radiación producida por este salto de electrones entre orbitales tiene una propiedad fundamental y es que está relacionada con el peso atómico del elemento emisor, pues la diferencia de energía entre orbitales aumenta según lo hace el peso atómico, debido principalmente al aumento del número de protones en el núcleo. De este modo podemos asociar cada valor de energía emitida con un elemento de la tabla periódica, así es que midiendo con un detector apropiado los fotones expulsados por la muestra podemos averiguar:

i) por la energía de cada fotón, cual es el elemento que lo está produciendo (análisis cualitativo).

ii) por el número de fotones emitido de cada energía, la cantidad relativa de cada elemento (análisis cuantitativo).

Para generar un fotón de rayos-X se necesita expulsar un electrón de alguno de los orbitales internos del átomo y que este hueco sea ocupado por alguno de los electrones de un orbital más externo. Si el electrón expulsado pertenece al orbital K del átomo obtendremos un rayo-X tipo “K”, pero si pertenece al orbital L entonces será del tipo “L”, y asimismo los “M” se corresponden con el orbital M. Dentro de estos tipos generales existen subtipos. Si un electrón expulsado del orbital K es ocupado por un electrón del orbital L, tendremos un rayo-X tipo  $K_{\alpha}$ , pero si es ocupado por un electrón del orbital M, entonces tendremos un rayo-X tipo  $K_{\beta}$ . Si un electrón expulsado del orbital L es ocupado por otro del orbital M, tendremos un rayo-X tipo  $L_{\alpha}$ . Es importante tomar en cuenta que a diferencia de los orbitales K que son únicos, los orbitales L, M y N son 3, 5 y 7 respectivamente, por lo que hay que considerar no sólo desde que suborbital procede el electrón sino también qué suborbital es el que ocupará. Por ejemplo, si un electrón expulsado del orbital K es ocupado por otro del orbital  $L_3$ , tendríamos un rayo-X tipo  $K_{\alpha 1}$ , si es del orbital  $L_2$  sería del tipo  $K_{\alpha 2}$ , etc.

No obstante las diferencias energéticas entre suborbitales suelen ser tan pequeñas que no se tienen en cuenta, excepto para elementos pesados. Atendiendo a su mayor intensidad y su mayor probabilidad de producirse, principalmente se detectan los rayos del tipo K y L (o L y M para los elementos de mayor número atómico) y los subtipos  $\alpha$  y  $\beta$ .

El *análisis cualitativo* se basa en la discriminación de las energías de los rayos X captados por el detector, sabiendo que cada energía es característica de la interacción con determinados electrones del orbital en cada elemento. Los valores de las distintas energías están lo suficientemente estudiados y definidos, por lo que el software del equipo de microanálisis suele hacer un buen trabajo en la detección e identificación de los distintos elementos. A veces puede presentar problemas el solapamiento de picos en el espectro debido a la similitud de energías de orbitales de distintos elementos. Por ejemplo, la línea M del plomo (2.34 keV), la L del molibdeno (2.29 keV) y la K del azufre (2.31 keV) están tan próximas que se solapan en el espectro. Así hay que tener en cuenta estos casos y utilizar líneas alternativas (si es posible) para la identificación. No obstante el software de los equipos suele disponer de algoritmos de deconvolución que resultan muy útiles para resolver este problema.

El *análisis cuantitativo*, es un asunto más complejo, sobre todo si exigimos unos márgenes de error reducidos. En función de la naturaleza de la muestra a analizar, tendremos que tener muy en cuenta los elementos que la componen, y diseñar una calibración a medida para llegar a los resultados deseados con una estimación objetiva de la fiabilidad de los datos obtenidos. Como ejemplo podemos suponer una muestra que contiene níquel, aluminio y molibdeno (Ni-Al-Mo), y vamos a analizarla utilizando un haz electrónico de 20 kV. Al tocar la superficie de la muestra, dicho haz tendrá una

energía óptima para excitar los rayos K del Ni (7.5 keV), menos que óptima para los del Al (1.5keV), y muy justa para arrancar algunos rayos K del Mo (17.5keV). Así que de este último tendremos que utilizar los rayos L (2.3 keV). Pero el haz electrónico según vaya penetrando en la muestra irá perdiendo energía, por lo que a determinada profundidad esos electrones perderán la capacidad de arrancar rayos K del Ni, aunque al mismo tiempo aumentará su capacidad de arrancar los rayos K del Al y los rayos L del Mo. Por tanto, la intensidad de la señal generada por cada elemento variará con la profundidad alcanzada por el haz en la muestra. Pero esos rayos-X deben salir a la superficie de la muestra para alcanzar el detector, para lo cual tendrán que atravesar un espesor variable dependiendo de la profundidad a la que han sido generados. En ese trayecto interior, los rayos-X de menor energía podrán ser absorbidos por los elementos de mayor número atómico, al mismo tiempo que los rayos-X de mayor energía podrán producir fluorescencia de los orbitales L de los elementos de mayor número atómico y de los orbitales K de los elementos de menor número atómico. Además, al tener mayor capacidad de penetración, estos rayos-X podrían excitar la emisión de zonas próximas pero externas al volumen de interacción del haz electrónico, por lo que habrá que tener en cuenta la vecindad de la zona analizada con otras que no queremos analizar. Por supuesto la influencia de cada uno de estos efectos en la señal finalmente captada por el detector variará con la concentración relativa de cada elemento en la muestra, así como con su distribución espacial. Teniendo estas consideraciones en cuenta, si además se diera que la muestra no es homogénea (a nivel microscópico) y/o la superficie es irregular, el análisis cuantitativo sería poco fiable.

El software del equipo EDE posee unas tablas internas con constantes determinadas experimentalmente, que pueden utilizarse para calcular un análisis cuantitativo rápido, con un margen de error de hasta un 20% relativo, aproximadamente. Aunque en principio parezca un margen elevado, en la práctica, si conocemos la muestra que estamos observando, será una información suficiente para complementar a la imagen obtenida en el microscopio. En cuanto al límite de detección de elementos minoritarios, puede llegar a ser de entre el 1% y el 0.1% en peso de MMF (Minimum-detectable Mass Fraction), o bien hasta 10-20 gramos de MDM (Minimum Detectable Mass).

En el microscopio electrónico de barrido (MEB) se utilizan muestras relativamente gruesas (en comparación con el MET), por lo que normalmente el haz de electrones va a transformar toda su energía en el interior de la muestra en un volumen de interacción que, como vimos, va a depender del tamaño y aceleración del haz electrónico y de la composición atómica de la muestra. Por lo cual es muy beneficioso acoplar una sonda de EDE al MEB. Al utilizar un haz de electrones de bajo kilovoltaje, el MEB no puede excitar las líneas K de los elementos con mayor número atómico, teniendo que recurrir a las líneas L y M. Esto es un pequeño handicap para el análisis

cuantitativo en el MEB, ya que los modelos experimentales de cálculo para las líneas L y M no son tan precisos como los de las líneas K. La gran ventaja del MEB es que se pueden analizar muestras sin apenas preparación (para análisis cualitativo), y si es lo suficientemente pequeña para entrar en la cámara de vacío, se puede realizar el análisis sin necesidad de alterar su estado físico en forma alguna.

### 2.3.3 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es de las técnicas más antiguas, que se utilizan para la caracterización estructural de sustancias cristalinas. La misma consiste en hacer incidir un haz de rayos X de longitud de onda conocida, y luego determinando donde se localizan los máximos de intensidad y sus respectivos valores se puede reconstruir la celda unidad del material y la densidad electrónica dentro de la misma.

Los rayos X constituyen la radiación electromagnética correspondiente a la región del espectro por encima de la radiación ultravioleta. Los fotones de rayos X tienen una energía superior a los 100 eV. Los rayos X se generan al bombardear un haz de electrones acelerados mediante una diferencia de potencial eléctrico contra un ánodo metálico. En el caso de los tubos de rayos X los mismos trabajan con un vacío permanente ( $10^{-6}$  mmHg) en donde los electrones son emitidos por un filamento de wolframio incandescente, que constituye el cátodo, y son acelerados contra el ánodo mediante una diferencia de potencial de unos 20 a 100 kV. La mayor parte de la energía de los electrones, se transforma en calor y por eso es necesario que el ánodo esté constituido por un material de elevada conductividad térmica y que sea enfriado por un flujo de agua. [13]

El fenómeno de la difracción de Rayos X consiste básicamente en un proceso de interferencias constructivas de ondas de rayos X que se produce en determinadas direcciones de espacio. Significa que las ondas tienen que estar en fase, lo que ocurre cuando su diferencia de trayectoria es cero o un múltiplo entero de longitudes de onda.

La técnica de difracción de rayos X se fundamenta en la incidencia, con un determinado ángulo  $\theta$ , de un haz de rayos X sobre una muestra plana. La intensidad de la radiación difractada resultante de la interacción del haz con el sólido es función de la distancia entre los planos cristalinos que configuran la estructura y del ángulo de difracción  $\theta$ . La forma de proceder en los experimentos consiste en realizar un barrido partiendo de ángulos  $2\theta$  bajos hasta altos. La radiación difractada es recogida por un detector móvil situado en todo momento en la dirección de los rayos difractados. Por lo tanto, un difractograma proporciona información sobre los planos cristalinos difractados en función del ángulo  $2\theta$ . Únicamente se produce difracción cuando se cumple la ley de

Bragg (ec. 2.105). Esta ecuación indica la relación entre el espaciado cristalino ( $d_{hkl}$ ), la longitud de onda ( $\lambda$ ) y el ángulo del haz de rayos X difractado ( $\theta$ ).

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta_{hkl} \quad \text{Ec. (2.62)}$$

$$d_{hkl} = \left( \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)^{-1/2} \quad \text{Ec. (2.63)}$$

siendo  $n$  un número entero. Esta ecuación es válida para un sistema ortorrómbico.

**a**, **b** y **c** son las dimensiones geométricas (vectores linealmente independientes) del elemento cristalino de vectores **h**, **k** y **l**. Estos índices de un sistema de planos se indican genéricamente con las letras (h k l) y se llaman índices de Miller que son números enteros, negativos o positivos, y son primos entre sí.

Los índices de Miller de un plano cristalográfico están definidos como los recíprocos de las intersecciones que el plano determina con los ejes (x, y, z) de nuestro sistema de ejes coordenados.

La difracción de rayos X en muestras de polvo cristalino o muestras policristalinas se puso de manifiesto primeramente en Alemania por P. Debye y P. Scherrer en (1916) y casi al mismo tiempo se desarrolló a través de los estudios de Hull en los Estados Unidos. El descubrimiento del fenómeno de difracción en este tipo de muestras se convirtió rápidamente en una técnica experimental de uso extendido, debido básicamente al amplio campo de aplicación que podemos encontrar para el estudio de sustancias cristalinas. Actualmente, esta técnica constituye una habitual herramienta de trabajo con una extraordinaria utilidad en diversas disciplinas ya que nos proporciona una gran variedad de información. [13]

La identificación de fases cristalinas constituye uno de los campos de aplicación más importantes del método de polvo cristalino.

El registro del espectro difractado puede realizarse empleando dos dispositivos experimentales:

- Métodos fotográficos (cámaras Debye–Scherrer).
- Difractómetro de polvo.

La diferencia radica en el registro. En las cámaras Debye–Scherrer el espectro se registra en una película fotográfica, en la que la densidad de ennegrecimiento indica la intensidad de las radiaciones reflejadas. En el difractómetro de polvo, se obtiene un registro gráfico de las señales que las reflexiones originan en detectores electrónicos de radiación.[13]

Sustancias cristalina y celda unidad

Las sustancias cristalinas son aquellas que se caracterizan por tener ordenamiento de largo alcance en su estructura. Esto permite definir unidades pequeñas de construcción, denominadas *celdas unidad*, que a partir de ella mediante operaciones de traslación en las tres dimensiones, permiten generar la totalidad del cristal. Siendo  $a$ ,  $b$  y  $c$  los ejes que definen la celda unidad, cualquier operación de traslación que se aplica a la celda unidad se puede escribir como:

$$\vec{t} = \vec{a} + \vec{b} + \vec{c}$$

La celda unidad puede mantener ciertas relaciones geométricas en función de estos tres vectores, esto puede clasificarse en siete grupos denominados “Sistemas Cristalinos”. Luego en función del sistema cristalino y de la definición de los distintos vectores de traslación podemos identificar los nodos de la red. Cuando una celda unidad contiene un único nodo se dice que la celda unidad es “primitiva”, al tiempo que si la celda unidad posee más de un nodo se tiene una celda unidad “convencional”. El conjunto de celdas convencionales y los siete sistemas cristalinos conduce a catorce combinaciones independientes, que se denominan “retículos de Bravais” (Ver Fig 2.21).

Lo antes discutido está directamente vinculado con la simetría del cristal, sin embargo esto sólo cubre aspectos de simetría de traslación y no más que eso. Por lo tanto ahora hay que cubrir los aspectos de simetría no-traslacional, y esto queda descrito por la simetría puntual.

Existen únicamente treinta y dos combinaciones independientes de simetría puntual, que conjuga aspectos rotacionales, de simetría central y simetría especular; todas ellas entorno a un punto.

Por lo tanto tenemos hasta el momento dos grupos de simetría: puntual y traslacional. Si lo que hacemos es combinar de la siguiente forma ambos obtenemos doscientos treinta combinaciones independientes, y que se denominan los “230 Grupos espaciales”.

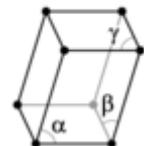
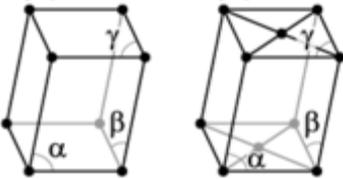
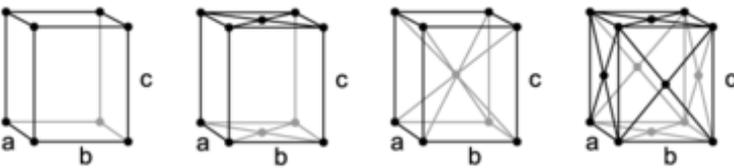
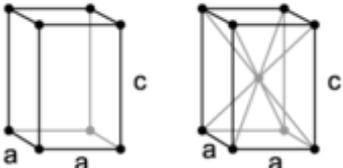
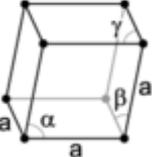
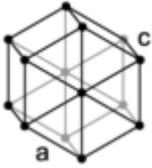
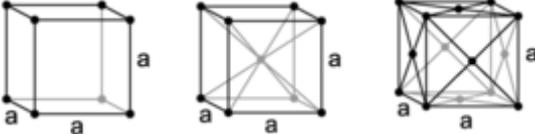
Sistema cristalino	Redes de Bravais			
	P			
	$\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$			
triclínico				
	P	C		
	$\alpha \neq 90^\circ$ $\beta, \gamma = 90^\circ$	$\alpha \neq 90^\circ$ $\beta, \gamma = 90^\circ$		
Monoclínico				
	P	C	I	F
	$a \neq b \neq c$			
ortorrómbico				
	P	I		
	$a \neq c$			
tetragonal				
	P			
	$\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$			
romboédrico (trigonal)				
	P			
	$a \neq c$			
hexagonal				
	P	I	F	
	$a$			
cúbico				

Figura 2.21- Sistemas cristalinos y Retículos de Bravais, indicando los distintos centrados.

Difracción de polvo

La difracción de rayos X de polvo es una de las técnicas más utilizadas para la caracterización de muestras policristalinas. Estas muestras deben cumplir desde el punto de vista teórico la condición de tener un número enorme de cristales, de igual tamaño y aleatoriamente orientados.

Los difractómetros de polvo poseen normalmente una geometría de tipo Bragg–Brentano en el que, el contador electrónico puede formar un ángulo variable ( $2\theta = 3^\circ - 110^\circ$ ) con el haz incidente de rayos X. Cuando la muestra gira un ángulo  $\theta$  el contador gira  $2\theta$ .

El registro gráfico o difractograma consiste de picos distribuidos en función de los valores angulares,  $2\theta$ , y que corresponden a las de las reflexiones que representan. Las alturas de estos máximos y más concretamente sus áreas constituyen magnitudes muy representativas de las intensidades de las reflexiones correspondientes, las cuales pueden ser medidas con gran exactitud y reproducibilidad. En un difractograma lo que se obtiene es solo un espectro de las radiaciones características  $K_\alpha$  ya que se utiliza un monocromador, sin embargo lo que se obtiene es un doblete como se observa en la figura 2.22. [13]

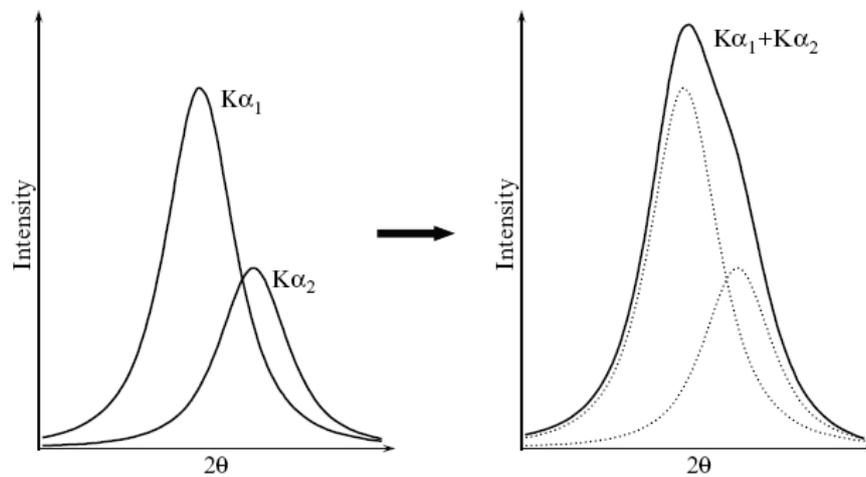


Fig 2.22- En la izquierda se muestran los dos picos correspondientes a las ondas monocromáticas  $K_{\alpha_1}$  y  $K_{\alpha_2}$  y en la derecha la combinación para el doblete  $K_{\alpha_1} / K_{\alpha_2}$ . Tanto  $K_{\alpha_1}$  como  $K_{\alpha_2}$  corresponden al mismo  $d_{hkl}$  y las áreas se relacionan aproximadamente 2 a 1.

A partir de difractograma de polvo se puede obtenerse principalmente la siguiente información: i) espaciado interplanar, ii) índices de Miller de las reflexiones, iii) dimensiones de la celda y del tipo de red, iv) intensidad relativa de las difracciones, v) identificación cualitativa de los compuestos cristalinos, vi) análisis cuantitativo de

mezclas cristalinas y vii) determinación del tamaño de cristal a partir de la anchura del pico de difracción.

### Identificación de las fases

La identificación de una fase cristalina por difracción de rayos X se basa en el hecho de que cada sustancia en estado cristalino tiene un diagrama de rayos X que le es característico. Generalmente para identificar las diferentes fases cristalinas obtenidas se utilizan los patrones de difracción contenidos en la base de datos JCPDS (*Joint Committee for Powder Diffraction Sources*) de la ICDD (*International Center for Diffraction Data*) en donde se encuentran agrupados en índices de compuestos orgánicos, inorgánicos y minerales. En estas fichas figuran los ángulos de difracción, intensidades, espaciados reticulares, índices de Miller de los planos, etc. así como otras características del material, y las condiciones en que se hizo la difracción. Se trata, por lo tanto, de encontrar el mejor ajuste del diagrama problema con uno de los coleccionados.

La difracción de rayos X permite también hacer un análisis cuantitativo de las fases detectadas de mezclas multicomponentes con una versión modificada del programa computacional de Rietveld de Bish y Howard. Este método no requiere medidas de datos de calibración ni utilización de un estándar interno. Únicamente es necesaria la estructura cristalina aproximada de cada fase de interés en la mezcla.

Actualmente existen programas informáticos que nos permiten realizar este proceso de manera automática; se cuenta además con las bases de datos JCPDS, lo cual facilita enormemente la identificación de fases cristalinas por el método de polvo.

### Sincrotrón

Un sincrotrón es una fuente de luz brillante que los investigadores utilizan para recopilar información acerca de las propiedades estructurales y químicas de los materiales a nivel molecular. Un sincrotrón produce luz mediante poderosos electromagnetos y ondas de radio frecuencia para acelerar los electrones llegando casi a la velocidad de la luz en el anillo de almacenamiento. El anillo de almacenamiento es un polígono, fabricado de secciones rectas en ángulo junto con dispositivos electromagnéticos curvados. A medida que el electrón pasa a través de cada electromagneto pierde energía en forma de una radiación muy brillante. Esta radiación - de diferentes zonas del espectro tales como infrarrojo, ultravioleta y rayos X - se puede canalizar hacia afuera del anillo de almacenamiento y llevar a las estaciones experimentales (líneas de luz) donde se elige la longitud de onda deseada según la muestra.

El propósito de este experimento es obtener datos de buena calidad y resolución para caracterizar con buena precisión la estructura cristalina de las muestras a estudiar. Los diagramas de difracción de rayos X de radiación síncrotron fueron recolectados a diferentes temperaturas (entre 20 y 400 °C), en un difractómetro Huber de seis ejes, operando en geometría de reflexión Bragg-Brentano, utilizando el instrumento D12A de la estación XRD1 del Laboratorio Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) de Campinas, Sao Paulo, Brasil (Fi. 2.6) [14].

La estación es capaz de operar con radiación en el rango de los 4 a 12 keV, que equivale a longitudes de onda en un rango de  $\lambda=1.0$  a  $3.0$  (Å). El haz se focaliza verticalmente utilizando un espejo de Rh para radiación blanca. La radiación monocromática se obtiene utilizando un doble monocromador de Si (111). Todo esto permite tener una geometría Bragg-Brentano con haz paralelo en la dirección vertical y convergente en la dirección horizontal de la muestra. Posteriormente el haz se vuelve a monocromatizar utilizando un monocristal de Ge previo al detector. Estos últimos consisten en una cámara de ionización para detectar la intensidad incidente y un detector de centello para el haz difractado.

El rango de barrido fue de  $Q=0.5$  a  $9.0$  Å<sup>-1</sup> en pasos de  $0.001$  Å<sup>-1</sup> con una radiación incidente de energía  $9.669$  keV correspondiente a  $\lambda = 1.28207$  Å.

El valor de energía real no siempre coincide con el preliminar, por lo que se recolectan datos sobre un patrón de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y mediante ajustes de Rietveld [3,15] se puede refinar el valor real de longitud de onda hasta  $\lambda= 1.282200(35)$  Å.

## 2.4 Cálculos teóricos : Teoría de Funcionales de la Densidad [16]

Los cálculos de estructura electrónica realizados en esta tesis se basaron en la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT, *Density Functional Theory*).

Para calcular la energía de un material puede resolverse la ecuación que describe el movimiento de los electrones considerando a los núcleos en posiciones fijas ya que el protón o el neutrón en un núcleo tienen una masa 1800 veces mayor a la de un electrón. Por lo tanto, se puede calcular la configuración de mínima energía (estado basal) para un conjunto dado de electrones que se mueven en un campo asociado a un conjunto dado de núcleos. Si se trata de M núcleos, entonces la energía del estado basal, E, será una función de la posición de estos núcleos,  $E(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M)$ . Esta función recibe el nombre de superficie de energía potencial adiabática. Una vez calculada dicha superficie de energía potencial, se puede evaluar su variación al variar las posiciones de los núcleos.

### Densidad electrónica

La función de onda para un conjunto dado de coordenadas no puede ser observada físicamente, por lo tanto lo que se mide es la probabilidad de que N electrones estén en un conjunto particular de coordenadas  $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$ , siendo la cantidad de interés físico la probabilidad de que un conjunto de N electrones en cualquier orden tengan las coordenadas  $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$ . Una magnitud estrechamente relacionada es la densidad de electrones en una posición particular del espacio,  $n(\mathbf{r})$ . Esta puede escribirse en términos de funciones de onda electrónicas individuales como:

$$n(\mathbf{r}) = 2 \sum_i \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) \quad \text{Ec. (2.64)}$$

En la ec. (2.64), la sumatoria es según todas las funciones de ondas electrónicas individuales que son ocupadas por electrones, y el término dentro de la sumatoria es la probabilidad de que un electrón en una función de onda individual  $\psi_i(\mathbf{r})$  se localice en la posición  $\mathbf{r}$ . El factor 2 se debe a los dos espines que pueden tener los electrones asociados a cada función de onda.

Es importante destacar que la densidad electrónica es función de solamente tres coordenadas y contiene gran parte de la información físicamente observable que surge de la función de onda total obtenida resolviendo la ecuación de Schrödinger, que es función de  $3N$  variables.<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup> Ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, no relativista:  $H\psi = E\psi$

Existen dos teoremas fundamentales desarrollados por Kohn y Hohenberg, en conjunto con un conjunto de ecuaciones desarrolladas por Kohn y Sham, en los que se basa toda la teoría DFT.

El primer teorema de Hohenberg y Kohn dice que la función de onda correspondiente al estado basal obtenida mediante la ecuación de Schrödinger es un funcional único de la densidad electrónica. Esto significa que existe una correspondencia biunívoca entre la función de onda del estado basal y la densidad electrónica del estado basal. Por lo tanto la energía del estado basal,  $E$ , puede expresarse como  $E[n(r)]$ , donde  $n(r)$  es la densidad electrónica. Si bien este primer teorema afirma que existe un funcional de la densidad electrónica que puede utilizarse para resolver la ecuación de Schrödinger, no explica cómo es este funcional.

El Segundo teorema de Hohenberg y Kohn plantea que la densidad electrónica que minimiza la energía del funcional total es la densidad electrónica real correspondiente a la solución completa de de la ecuación de Schrödinger. Por lo tanto, si la forma del funcional fuera conocida, se podría variar la densidad electrónica hasta minimizar la energía del funcional.

Una forma útil de escribir el funcional descrito por el teorema de Hohenberg - Kohn es en términos de las funciones de ondas individuales  $\psi_i(r)$ <sup>1</sup>.

$$E[\{\psi_i\}] = E_{known}[\{\psi_i\}] + E_{xc}[\{\psi_i\}] \quad \text{Ec. (2.65)}$$

En la ecuación (2.65),  $E_{known}$  representa el conjunto de términos que se pueden expresar en forma analítica y todos los demás se agrupan en  $E_{xc}$ . El primer término contempla la energía cinética de los electrones, las interacciones de Coulomb entre los electrones y núcleos, interacciones de Coulomb entre pares de electrones e interacciones de Coulomb entre pares de núcleos. Por otro lado,  $E_{xc}$ , se denomina *funcional de correlación e intercambio* e incluye todo los efectos mecano cuánticos no incluidos en los términos anteriores.

Suponiendo que el potencial de correlación e intercambio (no conocido) puede expresarse de alguna forma útil, quedando la incógnita de cómo encontrar la densidad electrónica que minimice el funcional total. Para resolver este problema, Kohn y Sham plantean que para encontrar dicha densidad pueden resolverse un conjunto de ecuaciones que involucran las funciones de onda de electrones individuales, del tipo que se muestra a continuación.

---

<sup>1</sup>Las que colectivamente definen la densidad electrónica.

$$\left[ \frac{\hbar^2}{m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad \text{Ec. (2.66)}$$

Estas ecuaciones son similares a la ecuación de Schrödinger, pero como se trata de ecuaciones para partículas individuales no incluye sumatorias. Las soluciones de esta ecuación,  $\psi_i(\mathbf{r})$  representan funciones de onda de electrones individuales, y son función de únicamente tres variables espaciales. El potencial  $V(\mathbf{r})$ , como ya fue mencionado, contempla la interacción entre el electrón y el conjunto de núcleos. Por su parte  $V_H(\mathbf{r})$ , denominado *potencial de Hartree*, describe la repulsión de Coulomb entre el electrón que está siendo considerado y la densidad electrónica total definida por el total de electrones del problema.

$$V_H(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r' \quad \text{Ec. (2.67)}$$

Según la definición anterior, este término también contempla la interacción de Coulomb de un electrón consigo mismo (*self-interaction*) ya que el electrón que está siendo considerado en la ecuación de Kohn y Sham también forma parte de la densidad electrónica total. Esto no tiene sentido físico, por lo que la corrección del mismo es uno de los efectos que está en el último término de la ecuación de Kohn y Sham:  $V_{XC}$ , que define efectos de intercambio e interacción en las ecuaciones de partículas individuales. Matemáticamente, el potencial de correlación e intercambio puede expresarse según la ecuación (2.68), en la cual  $E_{XC}$  es la energía de correlación e intercambio.

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}(\mathbf{r})}{\delta n(\mathbf{r})} \quad \text{Ec. (2.68)}$$

Es importante notar en este punto que por más que  $V_{XC}(\mathbf{r})$  fuera conocido, para poder resolver el problema utilizando las ecuaciones de Kohn y Sham, habría que utilizar un método iterativo (ver esquema en Figura 2.23). Esto es debido a que para resolver las ecuaciones de Kohn y Sham es necesario saber el potencial de Hartree y para definir dicho potencial se necesita conocer la densidad electrónica, por último para saber la densidad electrónica se necesitan las funciones de onda de electrones individuales que son las soluciones de las ecuaciones de Kohn y Sham.

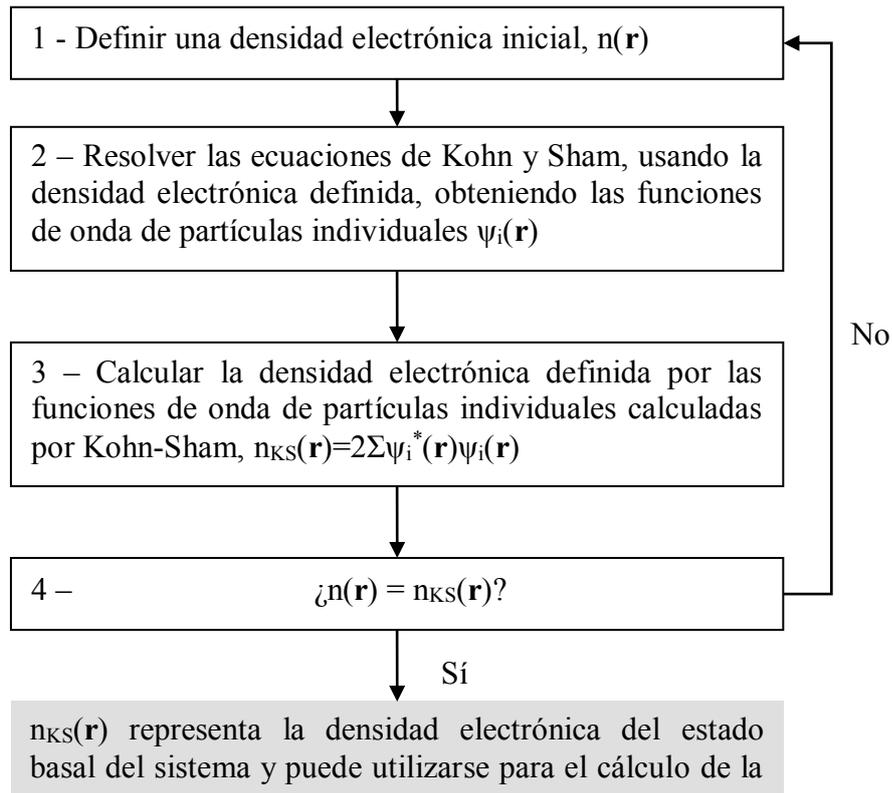


Fig 2.23. Algoritmo para el cálculo de  $n(\mathbf{r})$ .

Este algoritmo representa un método autoconsistente de resolver las ecuaciones de Kohn y Sham.

## Referencias

- [1] K. Petrov, A. Rostami, A. Visintin, S. Srinivasan. *Optimization of composition and structure of metal-hydride electrodes*. J Electrochem Soc. (1994)1747-1750.
- [2] C. Dong. PowderX: *Windows-95-based program for powder X-ray diffraction data processin*. Journal of Applied Crystallography 32 (1999) 838.
- [3] H.M. Rietveld *A profile refinement method for nuclear and magnetic structures*. J. Appl. Cryst., 2 (1969), pp. 65–71.
- [4] A.C. Larson, R.B. Von Dreele. General Structure Analysis System (GSAS) Los Alamos National Laboratory Report LAUR (2000), pp. 86–748 y B.H. Toby J. Appl.Crystallogr. EXPGUI, a Graph. user interface GSAS, 34 (2001) 210–213.
- [5] ]Electrochemical Methods; Fundamentals and Applications, A.J. Bard, L.R. Faulkner, Wiley Interscience Publications 2000.
- [6]S. Srinivasan, E. Gileadi. *The potential-sweep method: A theoretical analysis*. Electrochim. Acta, 11 (1966) 321
- [7] R.S. Nicholson, I. Shain. *Theory of Stationary Electrode Polarography. Single Scan and Cyclic Methods Applied to Reversible, Irreversible, and Kinetic Systems*. Anal. Chem., 36 (1964) 706.
- [8] Modern Electrochemistry: An Introduction to an Interdisciplinary Area. John O'M. Bockris,Amulya K.N. Reddy, Springer Science & Business Media, 2012
- [9] Impedance Spectroscopy; Theory, Experiment, and Applications, 2nd ed., E. Barsoukov, JR. Macdonald, eds., Wiley Interscience Publications, 2005.
- [10] A. Lasia, Electrochemical Impedance Spectroscopy and Its Applications, Modern Aspects of Electrochemistry, B. E. Conway, J. Bockris, and R.E. White, Edts., Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York. 32 (1999) 143-248.
- [11] *Introduccion a la nanotecnologia*. Charles Poole, Frank J. Owens, Reverte, 2007.
- [12]*Microanálisis por dispersión de energías de rayos-x (XEDS)*. Servicio de Microscopía Electrónica. SCAI. Universidad de Málaga <http://www.uma.es/sme/>  
<http://www.scai.uma.es/> <http://www.uma.es>
- [13] Vitalij K. Pecharsky, Peter Y. Zavalij. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. 2009. Springer.

[14] <http://www.lnls.br>

[15] R. A. Young, “The Rietveld Method”. Oxford University Press, USA

[16] DENSITY FUNCTIONAL THEORY A Practical Introduction, David S. Sholl & Janice A. Steckel. Wiley, John Wiley & Sons, Inc. **2009**

## **CAPÍTULO 3**

### **SUSTITUCIÓN DE $M_n$ POR $M_o$ EN ALEACIONES $AB_5$**

*En el presente capítulo se presentan los resultados obtenidos en aleaciones del tipo AB<sub>5</sub> donde se sustituyó manganeso (Mn) por molibdeno (Mo), a saber: LaNi<sub>3,6</sub>Co<sub>0,7</sub>Mn<sub>(0,4-x)</sub>Mo<sub>x</sub>Al<sub>0,3</sub>. Se realizó la caracterización física y electroquímica para determinar el efecto del molibdeno tanto a nivel estructural como en el desempeño electroquímico. Se desarrolló un modelo teórico para la determinación de constantes de tiempo difusional y sobrepotenciales de manera sencilla, utilizando curvas de carga/descarga y estudios de variación del potencial libre en función del estado de carga/descarga de la aleación (E-c-T). Posteriormente se realizaron estudios a diferentes temperaturas con el fin de determinar parámetros termodinámicos de interés. Por último se evaluó el desempeño de las aleaciones para la reacción de desprendimiento de hidrógeno, reacción involucrada en los primeros pasos de la reacción de hidruración.*

### 3.1 Síntesis y caracterización física de aleaciones AB<sub>5</sub>

Con el objetivo de estudiar el efecto de la sustitución de Mn por Mo se sintetizaron 4 aleaciones con diferente porcentaje en peso de molibdeno con la fórmula general LaNi<sub>3,6</sub>Co<sub>0,7</sub>Mn<sub>(0,4-x)</sub>Mo<sub>x</sub>Al<sub>0,3</sub>:

- LaNi<sub>3,6</sub>Co<sub>0,7</sub>Mn<sub>0,4</sub>Al<sub>0,3</sub> (**rotulada AB5M0**)
- LaNi<sub>3,6</sub>Co<sub>0,7</sub>Mn<sub>0,3</sub>Mo<sub>0,1</sub>Al<sub>0,3</sub> (**rotulada AB5M1**)
- LaNi<sub>3,6</sub>Co<sub>0,7</sub>Mn<sub>0,15</sub>Mo<sub>0,25</sub>Al<sub>0,3</sub> (**rotulada AB5M2**)
- LaNi<sub>3,6</sub>Co<sub>0,7</sub>Mo<sub>0,4</sub>Al<sub>0,3</sub> (**rotulada AB5M4**)

Todas las aleaciones 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 %) como se mencionó en el capítulo anterior.

Una vez sintetizadas las aleaciones se realizaron estudios de EDS con el fin de estudiar la composición, estequiometría y distribución de los elementos en las aleaciones. Los resultados obtenidos indican que si bien la estequiometría obtenida es la esperada, la sustitución de manganeso por molibdeno genera una mayor heterogeneidad en la muestra, indicando una posible segregación de fases.

Posteriormente se realizaron estudios de difracción de rayos X con el fin de caracterizar las aleaciones, determinado las estructuras cristalinas presentes en cada una y los parámetros de red correspondientes.

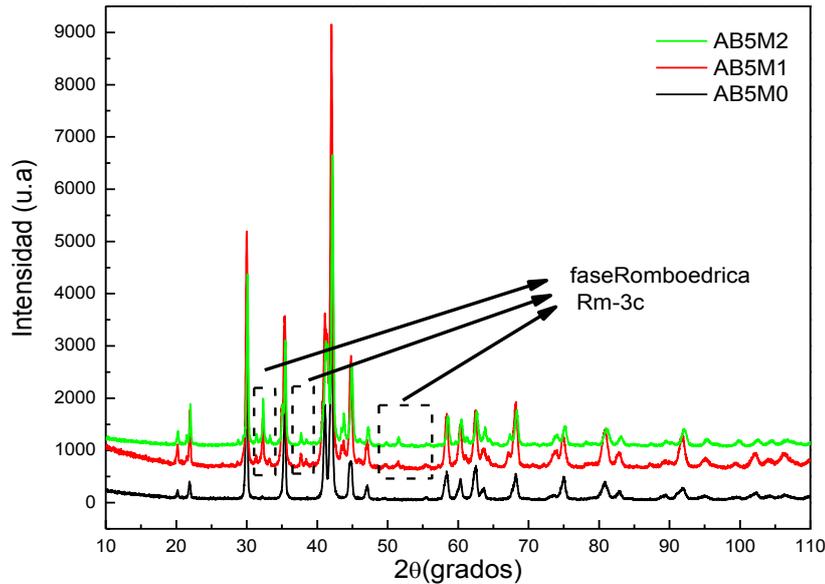


Fig. 3.1- DRX de las aleaciones AB5M0, AB5M1 y AB5M2 indicando los picos correspondientes a las impurezas romboédricas.

A partir de los difractogramas obtenidos (Fig. 3.1) se observa que la muestra AB5M0 posee una estructura del tipo  $\text{CaCu}_5$  correspondiente a un grupo espacial  $P6/mmm$ . Sin embargo, en el caso de AB5M1 y AB5M2 existe una coexistencia entre dos fases,  $\text{CaCu}_5$  ( $\text{AB}_5$ ) y  $\text{CaCu}_3$  ( $\text{AB}_3$ ) como se muestra en la figura 3.1. La aleación AB5M4 presentó numerosas fases y prácticamente la pérdida de la estructura  $\text{CaCu}_5$ .

Tabla 3.1.- Parámetros de celda, volumen de celda y el porcentaje en peso de las dos fases cristalinas presentes

	$P6/mmm$				$R\bar{3}mH$			
	a(Å)	c(Å)	V(Å <sup>3</sup> )	%	a(Å)	c(Å)	V(Å <sup>3</sup> )	%
AB5M0	5.06812	4.04763	90.038(8)	100	-	-	-	-
AB5M1	5.06613	4.04470	89.932(8)	84.1	5.1249	24.802	564.14	15.9
AB5M2	5.05569	4.03389	89.293(9)	80.7	5.1151	24.780	561.49	19.3

Se realizaron estudios de refinamiento Rietveld a partir de los cuales se obtuvieron los parámetros que se detallan en la tabla 3.1, donde se calculó que la fracción romboédrica (grupo espacial  $R\bar{3}mH$ ) corresponde al 15.9% y 19.3% para AB5M1 y AB5M2, respectivamente. Los resultados obtenidos demuestran que la incorporación de molibdeno en la aleación AB5M0 induce un cambio en la estructura del cristal, provocando una contracción de la celda unidad contrariamente a lo esperado, ya que el radio atómico del molibdeno es mayor al del manganeso. Por lo tanto, se observa una disminución de los parámetros de celda y del volumen de la misma, efecto que puede deberse a un cambio en la estructura electrónica que escapa al análisis trivial de la relación de radios atómicos.

Tabla 3.2.- Parámetros gaussianos y lorentzianos, tamaño de los dominios cristalinos y tensión residual obtenidos a partir de ellos.

	U	V	W	Lx	Ly	CSD (nm)	S-L(%)	S-G(%)
AB <sub>5</sub> M0	30.24	-13.35	-17.79	11.03	3.88	75	0.07	0.10
AB <sub>5</sub> M1	342.69	-56.23	-131.00	6.21	31.41	134	0.55	0.32
AB <sub>5</sub> M2	69.99	-32.26	-125.14	11.21	4.04	74	0.07	0.15

A partir del difractograma que se muestra en la figura 3.1, es posible obtener información relacionada a las tensiones residuales de los materiales estudiados. En este sentido se utilizó un modelo propuesto por Thompson, Cox & Hasting [1], realizando convoluciones de funciones gaussianas y lorentzianas, donde el *ancho de medio pico*,  $\Gamma$ , presenta la contribución de estas funciones de la siguiente manera:

$$\Gamma_G^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + P / \cos^2 \theta \quad \text{Ec. (3.1)}$$

$$\Gamma_L = \frac{X}{\cos \theta} + Y \tan \theta + Z \quad \text{Ec. (3.2)}$$

siendo U, V, W, X, Y y Z parámetros ajustables y G y L denotan los perfiles gaussianos y lorentzianos respectivamente. Se determinó el tamaño de los dominios cristalinos que sólo depende de la componente lorentziana y se presentan en la tabla 3.2 (CSD en nm). Cabe señalar que los valores obtenidos validan el modelo. Los parámetros U, Y están relacionados directamente con la tensión residual o *strain*, dichos valores se reportan en la tabla 3.2. La tensión residual presenta una contribución gaussiana y lorentziana, presentadas como S-G y S-L respectivamente. La tendencia es la misma para ambas contribuciones, validando el análisis. Los resultados indican que la muestra AB5M1 presenta mayor *tensión residual* en comparación a la AB5M0 y la AB5M2.

Una mayor tensión residual puede deberse a la heterogeneidad de la muestra, generando sitios de mayor *strain*, o porque la presencia de las nuevas fases produce una tensión de la estructura original por un cambio gradual hacia las nuevas estructuras o las nuevas componentes que se “adicionan” a la original. Es posible que la aleación AB5M1 presente una mayor cantidad de sitios con mayor *strain* que la AB5M2, debido a la presencia de fases AB<sub>3</sub>, en una menor proporción. También puede deberse a que la concentración de molibdeno al ser menor no se distribuye de manera homogénea y se generan tensiones locales que no están presentes cuando la concentración de molibdeno es mayor o supera una concentración crítica lográndose una distribución homogénea de la muestra. Esto generaría que la AB5M1 se resquebrajará más que la AB5M2 y AB5M0, presentando un menor radio de partícula y por tanto mayor área efectiva.

A continuación se realizaron diferentes estudios electroquímicos con el fin de determinar el efecto de la inclusión de molibdeno tanto a nivel cinético como termodinámico y su efecto en el desempeño electrocatalítico.

### 3.2 Caracterización electroquímica

Para la caracterización electroquímica, se prepararon electrodos de trabajo a partir de las aleaciones pulverizadas y tamizadas con un tamaño de partícula de entre 63-125  $\mu\text{m}$ . Para preparar los electrodos se compactó una mezcla de 100 mg de la muestra con una cantidad igual de carbón teflonado (Vulcan XC-72) en un pastillero a una presión de 250 MPa a temperatura ambiente. El electrodo resultante posee un área geométrica de 2  $\text{cm}^2$  y un espesor de 1mm. El colector de corriente utilizado fue un alambre de níquel.

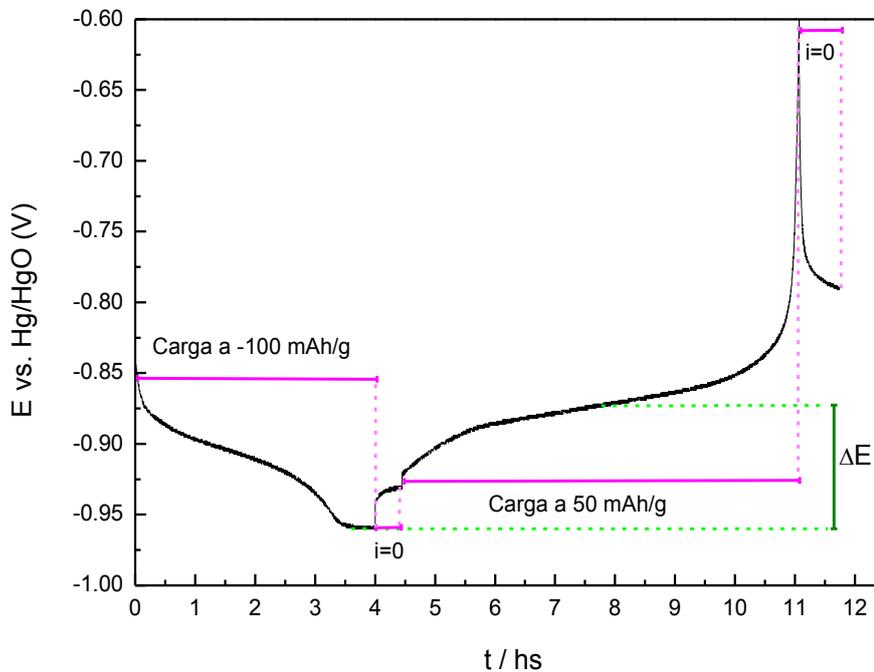


Fig. 3.2- Cronopotenciometría de carga-descarga para una aleación AB<sub>5</sub> donde se indica la velocidad específica de carga y descarga, así como los períodos a potencial libre ( $i=0$ ). En verde se marca uno de los parámetros a determinar ( $\Delta E$ ) que corresponde a la diferencia entre el potencial al final de la carga y el potencial en la mitad de la descarga.

En primer lugar se realizaron curvas de carga-descarga con el fin de determinar la capacidad de descarga y la cantidad de ciclos necesarios para alcanzar la capacidad máxima de descarga (proceso de activación). Otro parámetro que se obtiene a partir de estas curvas es la diferencia de potencial entre el potencial de final de carga y potencial de la mitad de la descarga,  $\Delta E$ . Este valor es un indicador de reversibilidad entre la carga y la descarga (entre el proceso de hidruración/deshidruración), a menor valor se asume una menor incidencia de los sobrepotenciales. En la figura 3.2 se muestra una típica curva de carga-descarga en la cual el electrodo es cargado a -10 mA durante 4

horas, luego se lo deja a potencial libre (corriente nula) durante 1600 segundos. A continuación, comienza la descarga a 5 mA la cual corta por potencial cuando llega a -0.6V. Por último se vuelve a dejar a potencial libre durante 2400 segundos

Estos estudios se realizaron para las cuatro aleaciones, las curvas obtenidas luego de 10 ciclos se muestran en la figura 3.3, en donde se observa que la aleación AB5M4 posee una capacidad de descarga significativamente menor en relación a las otras aleaciones estudiadas y un mayor  $\Delta E$ .

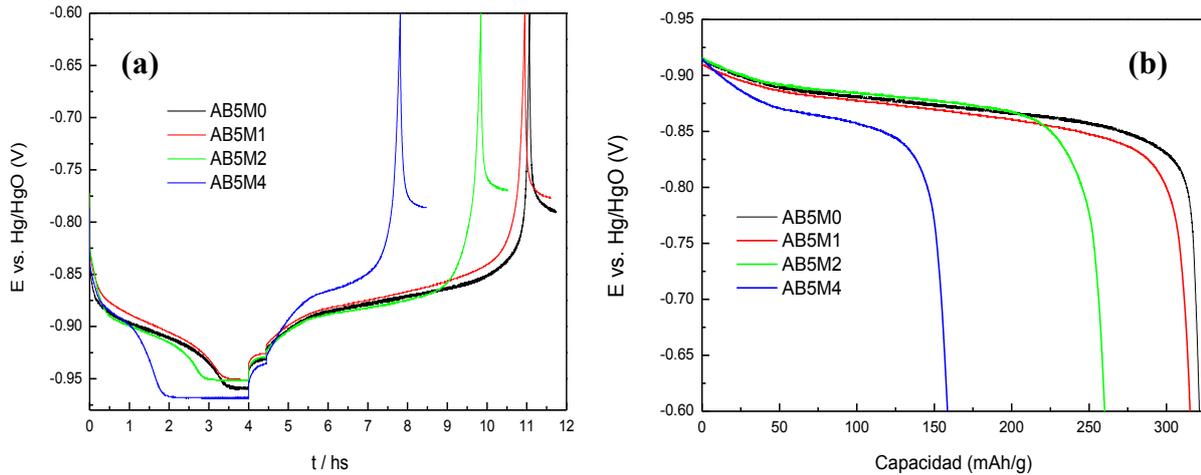


Fig. 3.3- (a) Curvas de carga-descarga luego de 10 ciclos y (b) curvas potencial vs. capacidad de descarga para las para las aleaciones AB5M0, AB5M1, AB5M2 y AB5M4.

En la tabla 3.3 se detalla la evolución durante los primeros 10 ciclos de la capacidad de descarga y el  $\Delta E$  para las cuatro aleaciones estudiadas.

Tabla 3.3.- Capacidad de descarga y  $\Delta E$  (diferencia de potencial entre el potencial de final de carga y potencial de la mitad de la descarga) para las cuatro aleaciones en estudio.

Ciclo	C(mAh/g)	$\Delta E$ (V)						
	<b>AB5M0</b>		<b>AB5M1</b>		<b>AB5M2</b>		<b>AB5M4</b>	
1	247.4	-0.228	291.7	-0.148	263.8	-0.120	152.4	-0.144
2	314.3	-0.151	330.1	-0.111	288.5	-0.088	175.8	-0.118
3	328.4	-0.118	332.9	-0.096	283.5	-0.080	175.7	-0.112
4	332.7	-0.107	333.1	-0.093	280.1	-0.076	173.8	-0.108
5	336.6	-0.100	333.1	-0.089	280.3	-0.077	172.6	-0.109
6	333.1	-0.093	328.7	-0.085	274.9	-0.072	172.4	-0.108
7	334.8	-0.094	330.1	-0.084	276.5	-0.075	170.8	-0.104
8	332.6	-0.089	327.7	-0.083	272.3	-0.070	170.3	-0.106
9	332.6	-0.090	326.8	-0.082	271.7	-0.071	170.1	-0.107
10	331.2	-0.088	325.3	-0.082	270.1	-0.070	168.5	-0.104

A partir de estos resultados vemos nuevamente que la aleación AB5M4 posee una muy baja capacidad de descarga en comparación a las otras aleaciones, este hecho podría ser atribuido a la pérdida de la estructura  $\text{CaCu}_5$  y a la presencia de una matriz muy heterogénea característica que no es deseable en las aleaciones del tipo AB5, ya que genera una pérdida de la capacidad de almacenamiento de hidrógeno. En todos los casos la activación es muy buena, obteniéndose en pocos ciclos la capacidad máxima de descarga. Sin embargo, se observa que en las aleaciones que contienen molibdeno la capacidad máxima se obtiene en el segundo ciclo mientras que en la AB5M0 recién al tercer o cuarto ciclo. Este efecto se evidencia en la Figura 3.4, donde se comparan los ciclos 1 y 10 para las cuatro aleaciones. La aleación AB5M0 es la que posee la mayor diferencia entre la capacidad de almacenamiento del primer ciclo y el último.

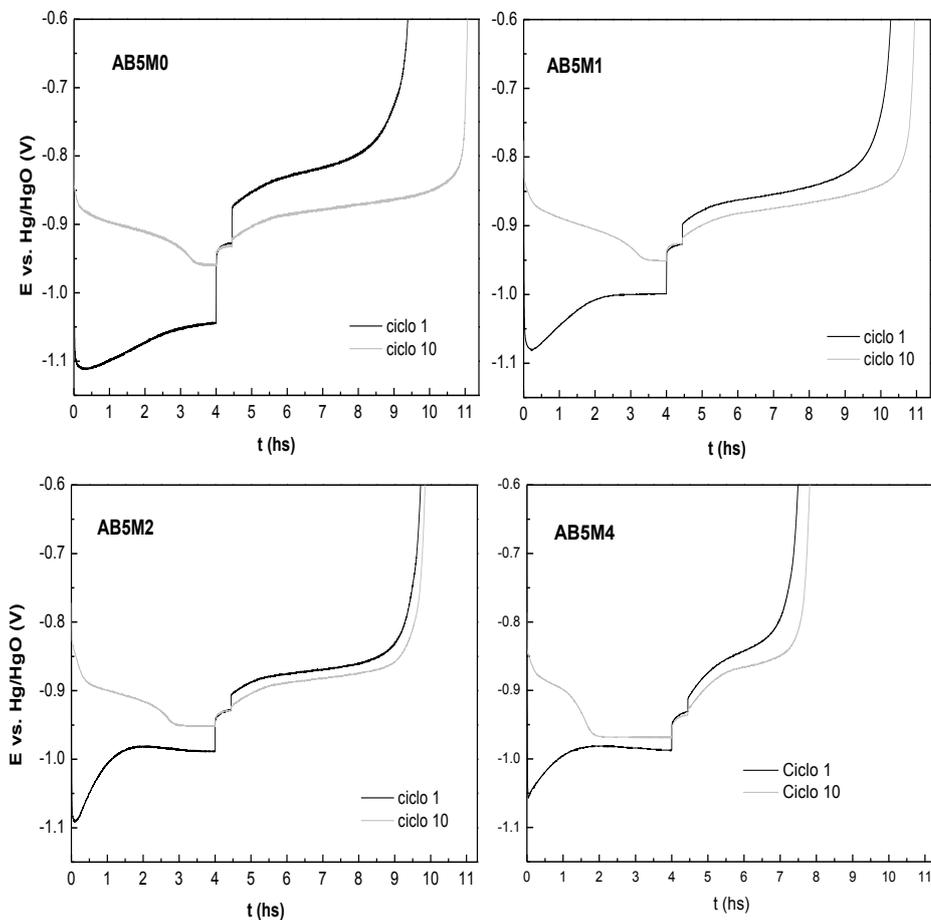


Fig. 3.4- Curvas de carga-descarga del ciclo 1 y 10 para las cuatro aleaciones en estudio a iguales escalas.

Otro efecto importante que se observa en la figura 3.4 y cuyos valores se encuentran tabulados en la tabla 3.3 es la diferencia entre los valores de  $\Delta E$ . La aleación AB5M0 presenta la mayor diferencia entre el primer y último ciclo, relacionándose esto con una activación más lenta y una mayor presencia de sobrepotenciales. Cabe destacar

que las aleaciones AB5M1 y AB5M2 son las que presentan los menores valores de  $\Delta E$  para todos los ciclos, siendo la AB5M2 la que presenta los mejores resultados. Por otro lado, a aleación AB5M4 es la que presenta los mayores valores de  $\Delta E$  a partir del sexto ciclo, antes presenta un comportamiento intermedio entre la AB5M0 y la AB5M1. Por lo tanto se concluye que si bien la inclusión de molibdeno disminuye el valor de  $\Delta E$ , existe un compromiso entre la inclusión de molibdeno y la pérdida de la estructura  $\text{CaCu}_5$ . Esto se refleja en la capacidad de almacenamiento de hidrógeno, donde la AB5M0 y la AB5M1 son las que presentan la mayor capacidad ya que a medida que aumenta la cantidad de molibdeno la misma disminuye significativamente. En conclusión, la sustitución de manganeso por molibdeno posee un efecto positivo en la reversibilidad del proceso de hidruración deshidruración y en el proceso de activación, sin embargo la misma provoca la segregación de fases  $\text{AB}_3$ , teniendo como consecuencia una disminución en la capacidad de almacenamiento. Por lo tanto, la aleación AB5M1 es la que presenta el mejor compromiso entre la capacidad de almacenamiento y el menor desarrollo de sobrepotenciales.

Para estudiar la cinética se realizaron estudios a altos regímenes de descarga (HRD, *high rate capability*) que se muestran en la figura 3.5. Si bien la aleación AB5M4 posee un buen comportamiento cinético, la capacidad de la misma es muy baja por las razones antes señaladas, por lo que se resolvió no continuar su estudio electroquímico y centrarse en las muestras AB5M0, AB5M1 y AB5M2.

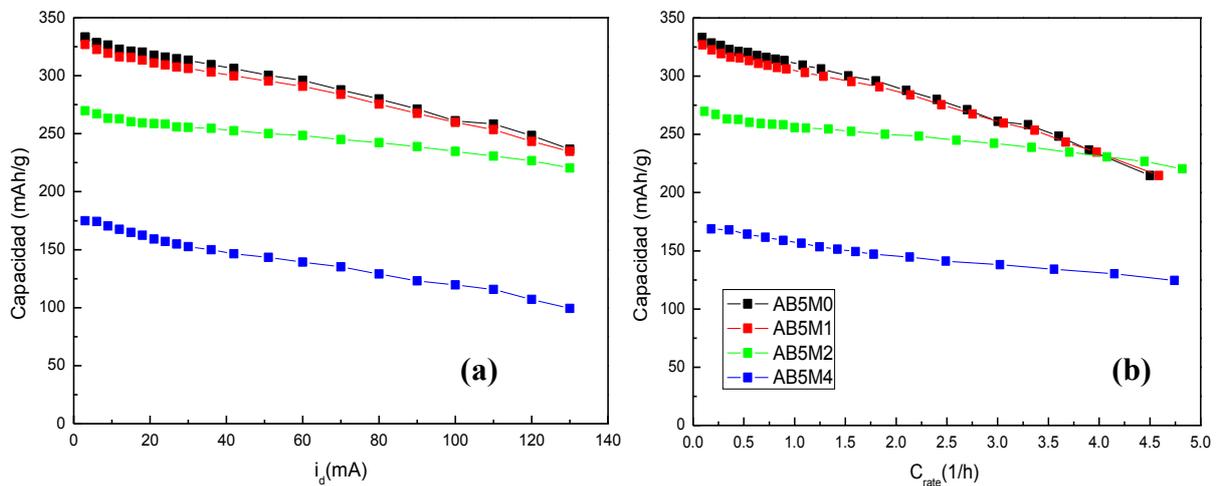


Fig. 3.5- HRD para las cuatro aleaciones en estudio. Se grafica la capacidad de descarga en función de (a) la intensidad de descarga y (b) el  $C_{rate}$  (calculado como se indicó en la Ec. 2.3).

En la figura 3.5 se observa que las aleaciones AB5M0 y AB5M1 poseen un comportamiento similar para todos los valores de capacidad de descarga, sin embargo la AB5M2 si bien tiene una menor capacidad presenta un mejor comportamiento con una

menor disminución de su capacidad a altos regímenes de descarga. Se concluye que la adición de molibdeno mejora la cinética del proceso de hidruración pero genera la segregación de fases AB<sub>3</sub> que disminuye la capacidad. Por lo tanto, como se había mencionado anteriormente la aleación AB5M1 es la que presenta el mejor compromiso entre el comportamiento termodinámico y cinético.

Para entender mejor el efecto del molibdeno en estas aleaciones se realizaron estudios complementarios para determinar el coeficiente de difusión (difusividad) de hidrógeno en la aleación.

### 3.2.1 Determinación del coeficiente de difusión

Para determinar el coeficiente de difusión del hidrógeno en la aleación se utilizó la segunda ley de Fick. Por el tipo de modelo se supone que la partícula de la aleación es esférica:

$$\frac{\partial(RC_H)}{\partial t} = D_H \frac{\partial^2(RC_H)}{\partial R^2} \quad \text{Ec. (3.3)}$$

donde  $C_H$  es la concentración de hidrógeno en la aleación,  $t$  es el tiempo,  $D_H$  es el coeficiente promedio de difusión del hidrógeno,  $R$  es la distancia desde la superficie al centro de la esfera. Asumiendo una concentración inicial de hidrógeno uniforme en el seno de la aleación y una concentración superficial constante, Chen *et al* [2] plantean que para largos tiempos de descarga, la ecuación 3.3 se puede escribir como una expresión de la intensidad de corriente dependiente del tiempo:

$$I_H(t) = F \frac{D_H \Delta C_H}{\delta R^2} - \frac{\pi^2 D_H}{R^2} C_H(t) \quad \text{Ec. (3.4)}$$

donde

$$C_H(t) = \int_0^t I_H(t) dt \quad \text{Ec. (3.5)}$$

siendo  $F$  la constante de Faraday y  $\delta$  el espesor de la capa difusional.

Conociendo el radio de la esfera el valor de  $D_H$  puede ser determinado a partir de la pendiente de la gráfica de  $I(t)$  vs  $C(t)$  (figura 3.6).

La tabla 3.4 muestra los valores de  $D_H$  obtenidos teniendo en cuenta los radios de partícula determinados en un trabajo previo del grupo [3], en el cual se utilizaron micrografías SEM de los electrodos luego de la activación.

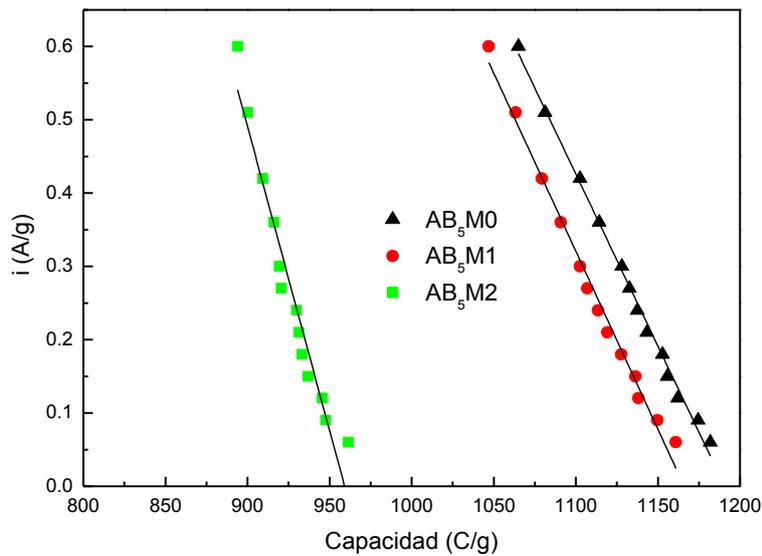


Fig. 3.6- Gráfica de  $I(t)$  vs  $C(t)$  para las aleaciones  $AB_5$ . Se muestra la línea de ajuste para la ecuación 3.4.

El menor valor de radio promedio de partícula se obtuvo para AB5M1, con un valor de  $5.0 \times 10^{-4}$  cm, mientras que para AB5M2 fue de  $7.5 \times 10^{-4}$  cm y para AB5M0 de  $1.4 \times 10^{-3}$  cm. Estos valores concuerdan con la tendencia obtenida a partir de los estudios de las tensiones residuales (tabla 3.2). Los valores de  $D_H$  se compararon con los valores obtenidos a partir del ajuste de los datos de impedancia<sup>1</sup>. Como se puede observar los valores son comparables, por lo que se valida la determinación del coeficiente de difusión a partir de las curvas de  $I(t)$  vs  $C(t)$ .

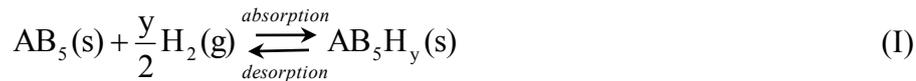
Tabla 3.4.- Coeficientes de difusión obtenidos a partir de la curva de  $I(t)$  vs  $C(t)$  y la comparación con los obtenidos a partir de los datos de EIS [3].

	AB <sub>5</sub> M0	AB <sub>5</sub> M1	AB <sub>5</sub> M2
$D_{EIS} \times 10^{-10} / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	3.8	2.7	2.7
$D_{Fig3.6} \times 10^{-10} / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	9.3	1.2	4.7

<sup>1</sup> Para la determinación del coeficiente de difusión por impedancia electroquímica se utilizó un modelo desarrollado por E. Castro y detallado en el trabajo: V. Diaz, R. Humana, E. Teliz, F. Ruiz, E. Castro, R. Faccio, C.F.Zinola. "New response in electrochemical impedance spectroscopy due to the presence of molybdenum on AB5-type alloys" International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 40, Issue 20, 2015, 6639 – 6646. ISSN: 03603199. Los valores obtenidos se muestran en la tabla 3.4.

### 3.2.2 Curvas E-c-T: cálculo de histéresis

La histéresis es un parámetro crítico del proceso de hidruración/deshidruración del material, ya que representa una pérdida de eficiencia en el proceso global [4]. La misma es afectada por varios factores tales como la temperatura, la composición de la aleación, los tratamientos de recocido y el tamaño de partícula. De hecho, la histéresis se puede calcular como un cambio en el  $E_{OCP}$  (*open circuit potential*) para los diferentes estados de carga durante el ciclo de carga y descarga [5]. La reacción global se puede escribir como:



Donde  $AB_5$  es la aleación en estudio, (s) y (g) representan las fases sólida y gaseosa, respectivamente. Para esta reacción podemos decir que:

$$\Delta E_{j=0} = - \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{p_{abs}}{p_{des}} \right) = E_{Ocp,carga} - E_{Ocp,descarga} \quad \text{Ec. (3.6)}$$

donde  $p_{abs}$  y  $p_{des}$  representan las presiones de absorción y desorción respectivamente. La histéresis queda definida entonces como:

$$\text{Histéresis} = \ln \left( \frac{p_{abs}}{p_{des}} \right) \quad \text{Ec. (3.7)}$$

Para construir los gráficos E-c-T (gráficos *potencial-composición-temperatura* o *P-c-T* electroquímicas) de la figura 3.7 se realizó el siguiente procedimiento. Se condujeron cronopotenciometrías de carga sucesivas (a -10 mA) durante 10 minutos intercaladas con cronopotenciometrías a corriente nula durante 30 minutos, tomando el último valor de potencial que corresponde al  $E_{Ocp,carga}$  para cada estado de carga. Con el fin de construir la curva de desorción, se realizó un procedimiento similar, cronopotenciometrías de descarga sucesivas (a 5 mA) durante 10 minutos intercaladas con cronopotenciometrías a corriente nula durante 60 minutos, cuyo último valor de potencial corresponde al  $E_{Ocp,descarga}$  para cada estado de carga.

Utilizando los valores de  $E_{Ocp,carga}$  y  $E_{Ocp,descarga}$  en el rango de estado de carga (SOC del inglés *state of charge*) entre 20% y 80%, se calculó la histéresis, el potencial de equilibrio ( $E_{Ocp,eq}$ ) y la pendiente del "plateau" para AB5M0, AB5M1 and AB5M2 (tabla 3.5). El potencial de equilibrio se determinó como la media aritmética entre los valores de  $E_{Ocp,carga}$  y  $E_{Ocp,descarga}$ .

Tabla 3.5.- Histéresis, potencial de equilibrio y pendiente para AB5M0, AB5M1 and AB5M2, obtenidas a partir de las curvas que se muestran en la figura 3.7.

Aleación	Histéresis	$E_{ocp,eq}$ (V)	pendiente(V)
AB5M0	$0.39 \pm 0.01$	-0.885	0.490
AB5M1	$0.50 \pm 0.10$	-0.886	0.557
AB5M2	$0.51 \pm 0.03$	-0.891	0.460

A partir de las curvas  $E$ - $c$ - $T$  obtenidas se concluye que la aleación AB5M0 es la que posee una menor histéresis, 0.39. Los valores resultantes para AB5M1 y AB5M2 son similares, 0.50 y 0.51, respectivamente. Por lo tanto, la inclusión de molibdeno aumenta la histéresis, pudiendo relacionar este comportamiento a la mayor heterogeneidad de la muestra. Los resultados de la pendiente de  $E_{ocp,eq}$  vs. capacidad se reportan en la tabla 3.5. La pendiente responde a la aparición de defectos y/o desordenes en la red cristalina. Esto puede generar diferentes niveles de energía para sitios cristalográficos idénticos. Los diferentes estados de tensiones puntuales o locales en la red cristalina modifican los valores de la pendiente[5-6]. Comparando los datos de las tensiones residuales obtenidos por DRX, es esperable que la aleación AB5M1 sea la que posea una mayor pendiente, ya que es la que posee una mayor tensión residual.

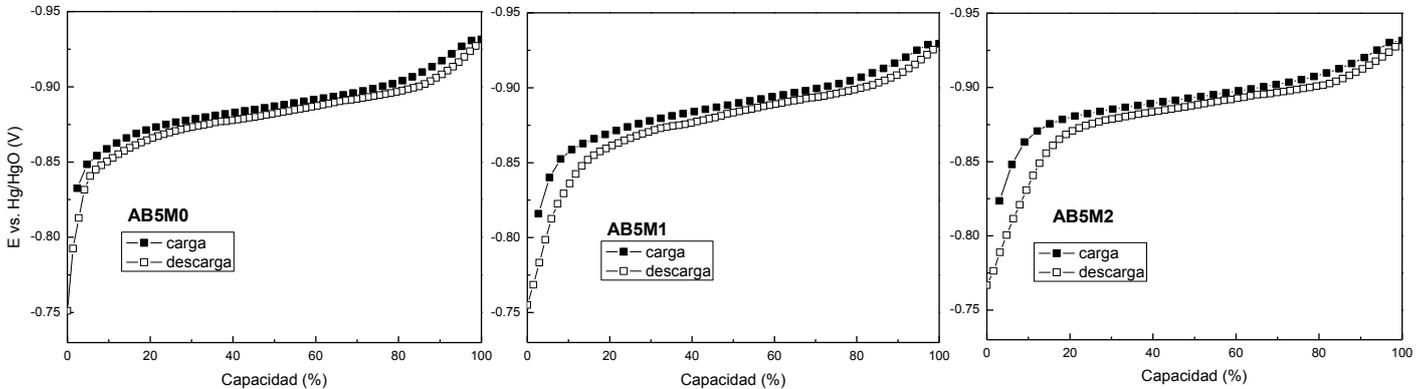


Fig. 3.7- Curvas  $E$ - $c$ - $T$  para AB5M0, AB5M1 y AB5M2

Para estudiar el proceso de hidruración fuera del equilibrio, es necesario incluir en la ecuación 3.6 la contribución del sobrepotencial durante la carga/descarga. En el caso de los sobrepotenciales de transferencia de carga, no hay términos adicionales que agregar ya que se considera que son casi los mismos para ambos procesos. De hecho, el paso de Tafel en la reacción de desprendimiento de hidrógeno (Volmer-Tafel-Heyrovsky) será considerado en condiciones estacionarias. El único término que puede cambiar durante el proceso de carga/descarga es la difusión del hidrógeno en la aleación. Por otra parte, durante la carga, la absorción de hidrógeno en la aleación se produce simultáneamente con el proceso de desprendimiento de hidrógeno. Sin

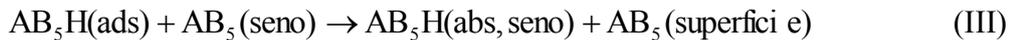
embargo, el componente convectivo en la celda se puede considerar constante durante todo el proceso. El único efecto parece ser debido al proceso de activación y a la formación del hidruro. Este es un proceso controlado por transferencia de masa, donde la difusividad del hidrógeno depende de la aleación. La diferencia de potencial  $\Delta E_j$  en este caso se puede definir como:

$$\Delta E_j = E_{carga} - E_{desc} = -\frac{RT}{2F} \ln p_{abs} - \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{C_H - C^o}{C^o} \right) + \frac{RT}{2F} \ln p_{des} + \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{C_{sup} - C^o}{C^o} \right) \quad \text{Ec. (3.8a)}$$

$$\Delta E_j = -\frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{p_{abs}}{p_{des}} \right) - \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{C_H - C^o}{C_{sup} - C^o} \right) \quad \text{Ec. (3.8b)}$$

Donde  $C^o$ ,  $C_{sup}$  y  $C_H$  son la concentración de hidrógeno en el seno de la aleación (centro de la partícula esférica), en la superficie de la misma y la concentración para cada estado de carga, respectivamente. El segundo término es el sobrepotencial de difusión,  $\eta_{dif}$ , calculado a partir de la ecuación 3.8 (a) y (b) y utilizando las curvas de carga/descarga ( $\Delta E_j$ ) y las curvas  $E$ - $c$ - $T$  ( $\Delta E_{j=0}$ ).

El proceso global de hidruración y posterior deshidruración puede ser descrito como un paso de transferencia de carga seguida por la transferencia del hidrógeno atómico desde la superficie al seno de la aleación.



El paso de transferencia de carga es el mismo que para la reacción de desprendimiento de hidrógeno (Volmer). La diferencia principal entre las reacciones de hidruración y desprendimiento de hidrógeno radica en el paso (III) [2,7]. En este caso, para la reacción de hidruración, el hidrógeno adsorbido es transferido desde la superficie a los intersticios de la red cristalina, a sitios subsuperficiales, donde luego difunden al seno de la aleación. Para la producción electroquímica de hidrógeno, el paso de Volmer es seguido por una recombinación química (Tafel) que produce hidrógeno molecular o por una desorción electroquímica (Heyrovsky). Existen varios trabajos que discuten acerca del mecanismo de incorporación de hidrógeno a la red [2,8] o de la energía durante la carga/descarga en baterías [9]. La mayoría de ellos mencionan varios modelos de nucleación y crecimiento del hidruro, radicando principalmente la diferencia en cómo evolucionan las fases  $\alpha$  y  $\beta$  durante el proceso de hidruración.

Para determinar la difusión de hidrógeno en la aleación, se supuso nuevamente una partícula de geometría esférica. La ecuación de difusión en estado no estacionario para un flujo radial y una difusividad de hidrógeno  $D_H$  es:

$$\frac{dC_H(r,t)}{dt} = D_H \left[ \frac{\partial^2 C_H(r,t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_H(r,t)}{\partial r} \right] \quad \text{Ec. (3.9)}$$

Para resolver la Ec. 3.9 se realiza un cambio de variable:

$$u_H(r, t) \equiv C_H(r, t)r \quad \text{Ec. (3.10)}$$

Donde la segunda ley de Fick nos queda similar a la de flujo lineal en una sola dimensión:

$$\frac{du_H(r,t)}{dt} = D_H \left[ \frac{\partial^2 u_H(r,t)}{\partial r^2} \right] \quad \text{Ec. (3.11)}$$

Se considera el caso para el proceso de descarga donde la concentración inicial en el centro de la esfera será  $C^o$  y para  $r = a$  (en la superficie de la esfera) será  $C_{\text{surf}}$ . Por lo tanto, si consideramos que la esfera posee inicialmente una concentración constante  $C^o$  y que la concentración superficial  $C_{\text{surf}}$ , también se mantiene uniforme, la solución es [10-11]:

$$\frac{C_H - C^o}{C_{\text{sup}} - C^o} = 1 + \frac{2a}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \text{sen} \left[ \frac{n\pi r}{a} \right] \exp \left[ -D_H t \left( \frac{n\pi r}{a} \right)^2 \right] \quad \text{Ec. (3.12)}$$

Usando la regla de L'Hopital<sup>1</sup>

$$\frac{C_H - C^o}{C_{\text{sup}} - C^o} = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp \left[ -D_H t \left( \frac{n\pi r}{a} \right)^2 \right] \quad \text{Ec. (3.13)}$$

y tomando la solución para tiempos pequeños, obtenemos:

$$\frac{C_H - C^o}{C_{\text{sup}} - C^o} = \frac{a}{r} \sum_{n=0}^{\infty} \left( \text{erf} \left[ \frac{(2n+1)a+r}{2\sqrt{D_H t}} \right] - \text{erf} \left[ \frac{(2n+1)a-r}{2\sqrt{D_H t}} \right] \right) \quad \text{Ec. (3.14)}$$

Luego de expandir la ecuación utilizando la serie de Taylor y tomando la expresión para la aproximación de grado cero, obtenemos:

$$\frac{C_H - C^o}{C_{\text{sup}} - C^o} = \frac{2xe^{\left(\frac{-9x^2}{4t}\right)}}{\sqrt{\pi t}} \quad \text{Ec. (3.15)}$$

---

<sup>1</sup>  $\lim_{r \rightarrow 0} \frac{\text{sen} \left[ \frac{n\pi r}{a} \right]}{\frac{n\pi r}{a}} = 1$

donde  $x^2 = a^2/D_H$

La ecuación es bastante simplista, pero permite hacer un ajuste rápido por iteraciones sucesivas hasta la convergencia y determinar la constante de tiempo difusional,  $a^2 D^{-1}$ .

A partir del análisis de  $\eta_{dif}$  para cada ciclo durante la activación, se puede concluir que el  $\Delta E_j$  disminuye a medida que aumentan los ciclos de carga/descarga, y por lo tanto también los valores de  $\eta_{dif}$  (Tabla 3.6). Este comportamiento es el mismo para las tres aleaciones estudiadas, sin embargo cabe destacar que a medida que aumenta el porcentaje en peso de molibdeno en la aleación estos valores son menores. Se puede observar que para valores similares de  $\eta_{dif}$ , la inclusión de molibdeno produce una disminución en los valores de las constantes de tiempo para el proceso de difusión. Cuanto mayor es el contenido de molibdeno, menor es la constante de tiempo difusional, obteniendo los mejores resultados para AB5M2. En el primer ciclo AB5M0 posee un  $\eta_{dif} = -0.228V$  y  $a^2 D^{-1} = 77006$  s, mientras que la AB5M2 un  $\eta_{dif} = -0.120V$  y  $a^2 D^{-1} = 43995$  s. Por otro lado si comparamos para igual valor de sobrepotencial ( $\eta_{dif} = -0.088V$ ) obtenemos para AB5M0  $a^2 D^{-1} = 40361$  s mientras que  $a^2 D^{-1} = 35156$  s en AB5M2. AB5M1 presenta un comportamiento intermedio.

Tabla 3.6.- Sobrepotencial y constante de tiempo difusional,  $a^2 D^{-1}$ , para las tres aleaciones en estudio.

Ciclo	AB5M0		AB5M1		AB5M2	
	$-\eta_{dif}$	$a^2 D^{-1}$	$-\eta_{dif}$	$a^2 D^{-1}$	$-\eta_{dif}$	$a^2 D^{-1}$
	(V)	(s)	(V)	(s)	(V)	(s)
1	0.228	77006	0.148	59780	0.120	43995
2	0.151	65690	0.111	50940	0.088	35156
3	0.118	53870	0.096	44352	0.080	31258
4	0.107	49506	0.093	42973	0.076	29258
5	0.100	46786	0.089	41087	0.077	29687
6	0.093	42973	0.085	38652	0.072	27060
7	0.094	43681	0.084	38298	0.075	28460
8	0.089	41006	0.083	37558	0.070	26002
9	0.090	41494	0.082	36979	0.071	26358
10	0.088	40361	0.082	36806	0.070	25792

Con el fin de entender mejor el proceso de hidruración y determinar el paso controlante del mecanismo, se realizaron experimentos de EIS durante el proceso de activación. Para llevar a cabo esta experiencia se tuvo en cuenta numerosos estudios de carga/descarga para conocer la evolución de la capacidad en los primeros 10 ciclos.

Luego se realizaron los cálculos para realizar las experiencias de impedancia para un SOC del 70%.

Las curvas obtenidas reflejan un comportamiento cualitativo similar en las tres aleaciones. El resultado para la aleación AB5M0 se muestra en la figura 3.8. En los diagramas de Nyquist correspondientes a los primeros ciclos se observa un comportamiento asociado a un proceso de transferencia de carga. A partir del ciclo cuatro de activación además del proceso de transferencia de carga a las frecuencias mayores, se observa una componente difusional a bajas frecuencias.

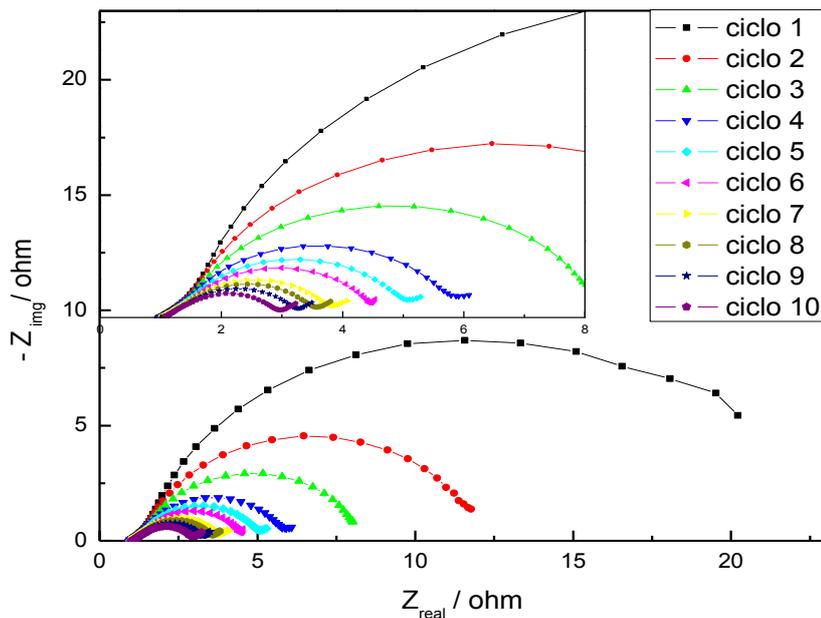


Fig. 3.8- Diagrama de Nysquit para los ciclos del 1 al 10 para la aleación AB5M0.

Está claro que durante la activación se produce una disminución de la  $R_{ct}$  debido al incremento del área activa. Como se observa en la figura 3.9, el proceso de hidruración/deshidruración genera que las partículas se quiebren disminuyendo el radio de las mismas y aumentando el área efectiva. Este comportamiento se observa para las tres aleaciones estudiadas, siendo menor el radio promedio para la AB5M1, pudiendo asociar este comportamiento a la mayor tensión residual de dicha aleación. De hecho, el radio de partícula promedio obtenido presenta el comportamiento inverso a la tensión residual.

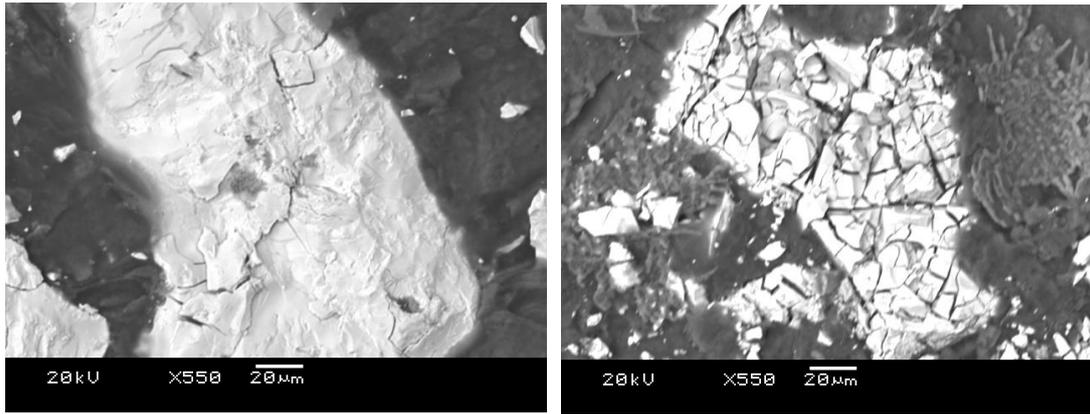


Fig. 3.9- Micrografía SEM de una aleación AB<sub>5</sub> antes (a) y después (b) del proceso de hidruación.

Si observamos la figura 3.8, vemos que a partir del cuarto ciclo se observa una componente difusional a bajas frecuencias, la cual no está presente en los primeros ciclos. Esto está íntimamente relacionado con el proceso de activación. Para validar el desarrollo teórico a partir del cual se determinaron los parámetros de la tabla 3.6, se realizó el ajuste de los datos de impedancia con el programa ZView para la aleación AB5M0. En la figura 3.10 se presenta el ajuste para el primer y último ciclo y el circuito eléctrico equivalente utilizado.

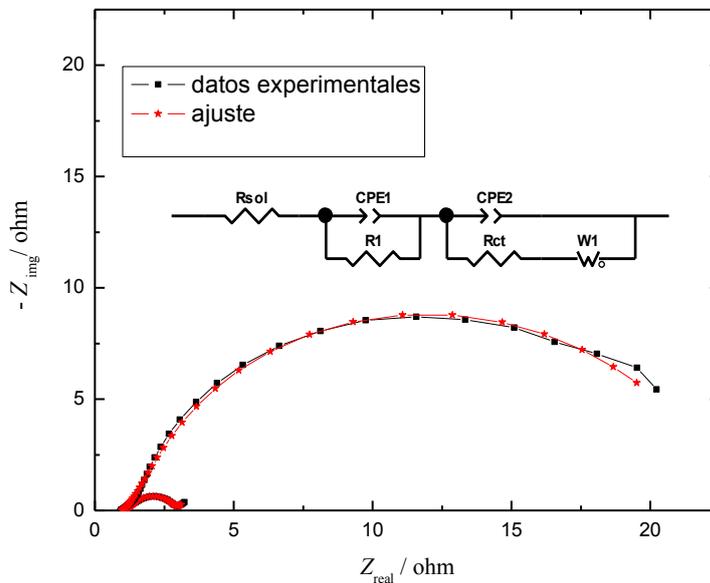


Fig. 3.10- Primer y último ciclo de la figura 3.8 con el respectivo ajuste. Se muestra el circuito eléctrico equivalente utilizado.

Los parámetros más relevantes del ajuste para los 10 ciclos se muestran en la tabla 3.7. Allí se puede observar lo que se comentó anteriormente, la disminución de la resistencia a la transferencia de carga a medida que aumenta el número de ciclos, relacionado principalmente con el aumento de área activa.

Tabla 3.7.- Parámetros de ajustes relevantes durante los ciclos de activación obtenidos utilizando el circuito eléctrico equivalente mostrado en la figura 3.10

Ciclo	$R_{sol}$	$R_{ct}$	$W_R$	$W_T$	$W-P$
1	0.97	18.49	13	77480	0.50
2	0.96	9.96	10.00	65950	0.56
3	0.98	5.76	9.50	54020	0.57
4	0.96	3.14	8.50	49810	0.56
5	0.99	2.56	8.00	46925	0.56
6	1.01	2.26	7.38	43015	0.55
7	1.00	1.73	7.00	42812	0.56
8	1.03	1.57	6.50	41230	0.52
9	1.04	1.40	6.15	41025	0.50
10	1.04	1.18	6.00	40760	0.56

Por otro lado el parámetro de ajuste para el componente difusional (elemento de Warburg),  $W-P$ , es relativamente bueno y la constante de tiempo difusional,  $W_T$ , es muy similar a la reportada en la tabla 3.6. Esto valida el modelo teórico desarrollado, donde a partir de curvas de carga y descarga y  $E-c-T$  podemos determinar tanto el sobrepotencial como la constante de tiempo difusional.

Observando los resultados obtenidos hasta aquí, vemos que la adición de molibdeno genera una mayor histéresis debido probablemente a la mayor heterogeneidad de la muestra, y la capacidad de descarga disminuye a medida que aumenta la concentración en peso de molibdeno como consecuencia de la segregación de fases  $AB_3$ . Por otra parte, como muestra la tabla 3.4, el valor de los coeficientes de difusión es similar en las aleaciones, sin embargo el sobrepotencial y la constante de tiempo difusional se ven afectados por la sustitución de manganeso por molibdeno, con efectos positivos. Esto puede relacionarse con el aumento del área efectiva en las aleaciones que contienen molibdeno y el efecto de la heterogeneidad de la muestra. Es importante destacar que si bien la aleación AB5M2 presenta buenos resultados de  $\eta_{dif}$  y  $a^2/D$ , fue descartada para los siguientes estudios debido a su baja capacidad de descarga y resistencia al ciclado en comparación a la AB5M1.

### 3.3 Determinación de parámetros termodinámicos y cinéticos: estudios a 10°C, 23°C y 45°C.

Con el fin de complementar el estudio se realizaron estudios termodinámicos y cinéticos a 10°C, 23°C y 45°C en las aleaciones AB5M0 y AB5M1 bajo control de temperatura mediante un criostato. Para los estudios a 10°C se utilizó polipropileno como solución anticongelante. Se realizaron estudios de activación (curvas de carga/descarga), curvas  $E-c-T$  y  $HRD$ , a partir de los cuales se determinaron las constantes de tiempo y sobrepotenciales difusionales. Por otro lado, se determinaron el cambio de entalpía  $\Delta H$  y el cambio de entropía  $\Delta S$  para la reacción de hidruración y profundizar el efecto del molibdeno en la aleación.

No se realizó el estudio en la AB5M2 ya que la misma presenta una baja capacidad (por una mayor presencia de fases  $AB_3$ ) y un comportamiento poco estable durante el ciclado debido a la heterogeneidad de la muestra.

Se realizaron micrografías SEM para observar si el tamaño promedio final de las aleaciones se ve afectado por la temperatura. En la figura 3.11 se puede observar que para todas las temperaturas ensayadas, el tamaño de partícula disminuye debido al proceso de activación. Sin embargo, lo más importante a destacar es que esto es independiente de la temperatura de activación, ya que se obtienen los mismos valores de radio de partícula para todas las temperaturas analizadas, 1.0 y 0.5  $\mu\text{m}$  para AB5M0 y AB5M1, respectivamente.

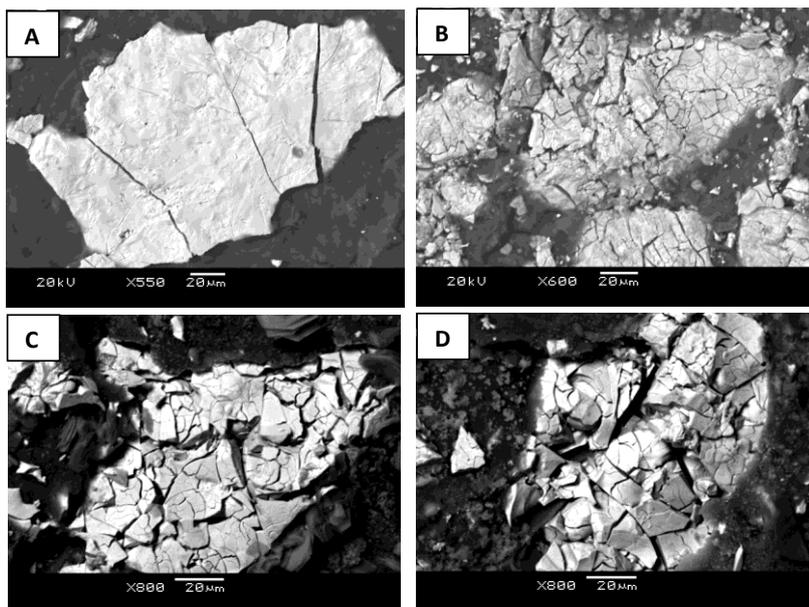


Fig. 3.11- Micrografías SEM para AB5M0 antes (A), y después de la activación a 23° (B), 10° (C) y 45° (D).

En la figura 3.12 se grafica la capacidad de descarga a 10°C, 23°C and 45°C en función del número de ciclos. Cabe destacar que ambas aleaciones poseen el mismo comportamiento para las diferentes temperaturas. A 45°C las aleaciones reportan la capacidad máxima en el primer ciclo, mientras que a 23°C se requieren de 2 a 3 ciclos de activación. Por otro lado, a 10°C se necesitan más de 15 ciclos para llegar a la capacidad máxima.

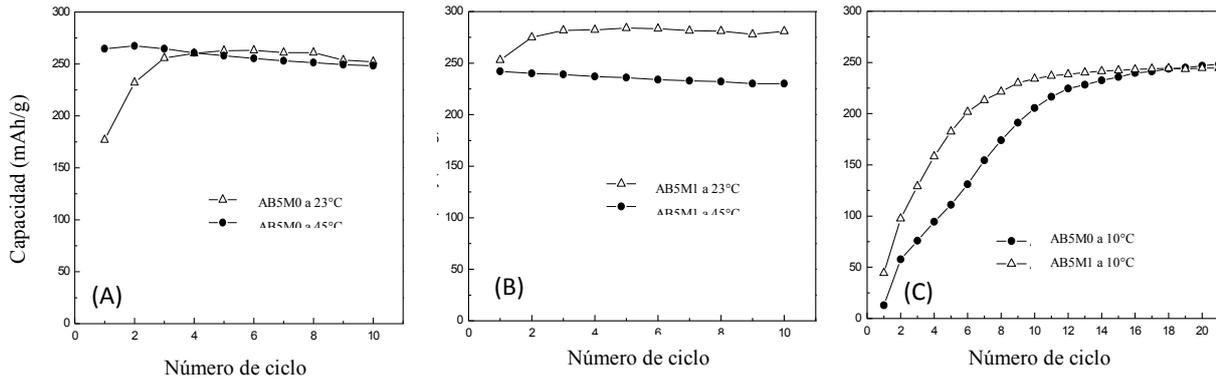


Fig. 3.12- Activación: capacidad de descarga ( $\text{mA h g}^{-1}$ ) vs. número de ciclos para (A)  $\text{AB}_5\text{M0}$  at 23 y 45°C; (B)  $\text{AB}_5\text{M1}$  a 23 y 45°C; (C)  $\text{AB}_5\text{M0}$  y  $\text{AB}_5\text{M1}$  a 10°C.

En conclusión, el proceso de activación se ve afectado por la temperatura, siendo necesarios más ciclos de carga/descarga para alcanzar la capacidad máxima a medida que disminuye la temperatura. A pesar de ello, el valor de capacidad máxima no se ve afectado en el rango de temperaturas estudiado. Esto se evidencia en la figura 3.13, donde se grafican las curvas de carga y descarga para ambas aleaciones, y el tiempo de descarga es el mismo para todas las temperaturas estudiadas.

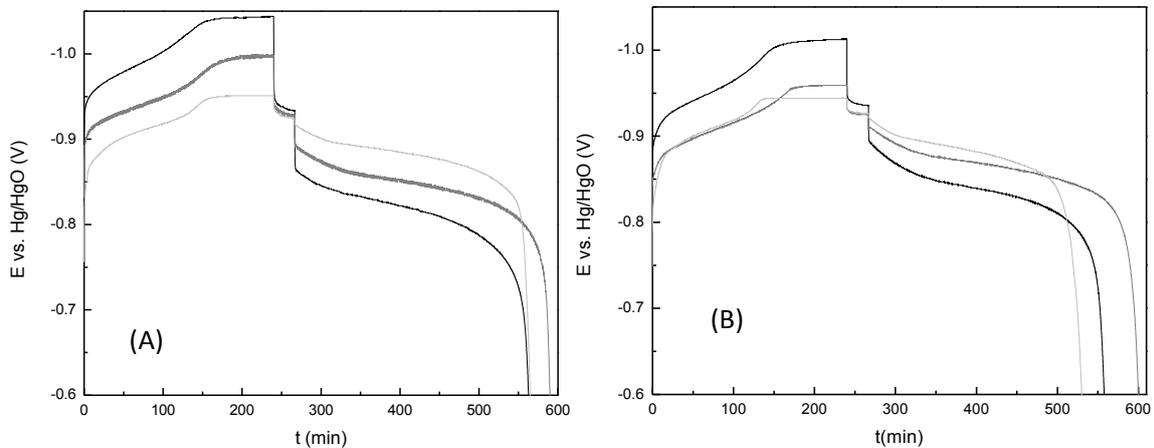


Fig. 3.13- Curvas de cargas/descarga (A) AB5M0 y (B) AB5M1 a 10°C, 23 °C (curva gris) and 45 °C (curva gris clara) después de la activación .

Sin embargo, en dichos gráficos podemos observar que el potencial de final de carga y el de mitad de descarga disminuye significativamente a medida que aumenta la temperatura, y que ambos valores tienden al valor del potencial reversible. Por lo tanto, al aumentar la temperatura disminuye el  $\Delta E_j$ , mejorando la reversibilidad del proceso. Estos resultados fueron utilizados posteriormente para calcular el sobrepotencial y la constante de tiempo difusional a las diferentes temperaturas.

En la figura 3.14 se muestran las curvas  $E-c-T$  para ambas aleaciones a las tres temperaturas de trabajo. A partir de estos resultados se calculó la histéresis como se definió anteriormente (Ec. 3.6 y 3.7). La histéresis es un parámetro que depende de la temperatura, el estado de carga, los pre-tratamientos, los ciclos de carga/descarga y el tamaño de partícula [12-13]. En los gráficos se observa claramente que el aumento de temperatura reduce la histéresis (ver tabla 3.8) para ambas aleaciones. Por otra parte, tal como se observó en los estudios a temperatura ambiente, la presencia de molibdeno aumenta la histéresis. Esto significa que la adición de molibdeno a la red cristalina involucra una desestabilización termodinámica del hidruro metálico. De hecho, el mejor comportamiento se obtiene en ausencia de molibdeno, para la aleación AB5M0.

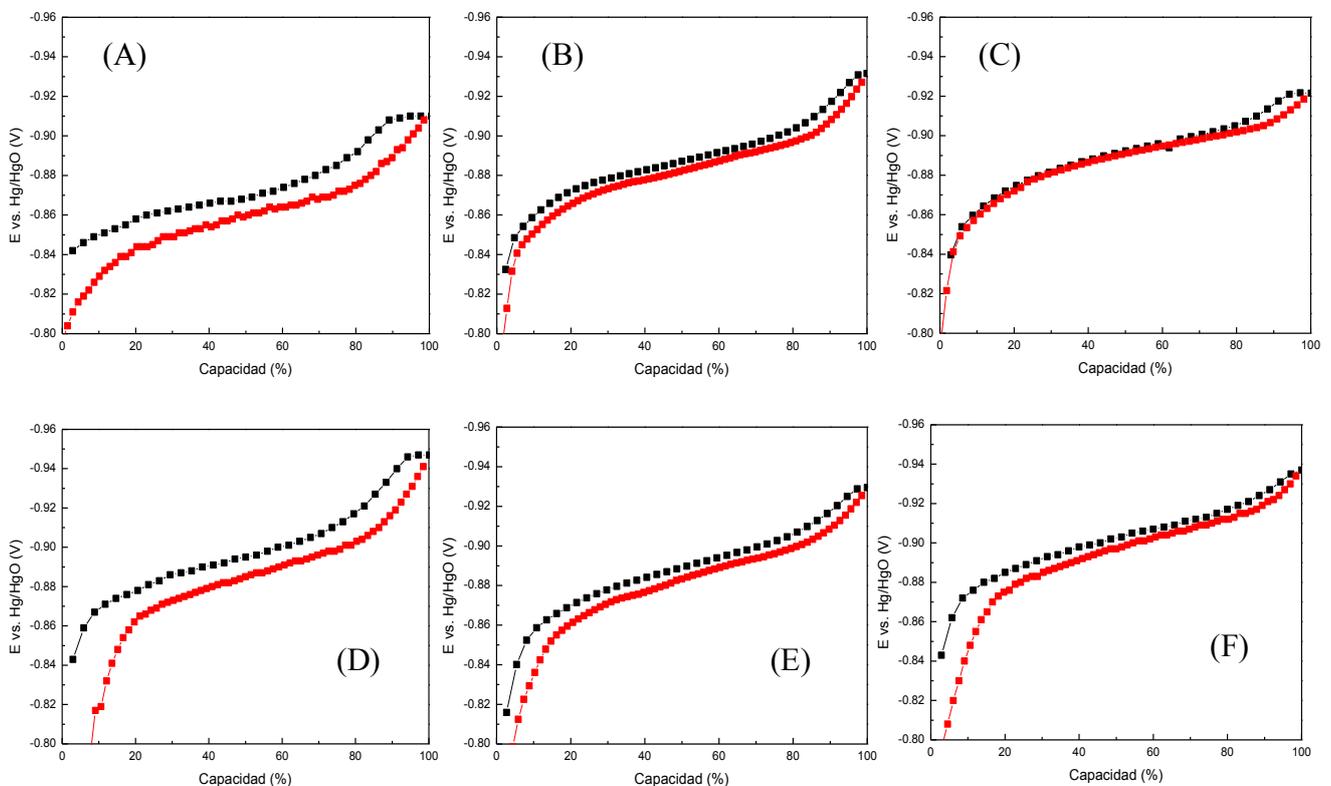


Fig. 3.14- Curvas  $E-c-T$  para AB5M0 (A, B y C) y AB5M1 (D, E y F) a 10, 23 y 45°C, respectivamente.

Otro dato relevante que observamos a partir de los resultados de la tabla 3.8, es que la disminución de la histéresis en la aleación AB5M0 es más sensible a la temperatura que en la AB5M, pasando de un valor de 0.78 a 0.08 para 10° y 45°C respectivamente.

El sobrepotencial y la constante de tiempo difusional para las aleaciones a las distintas temperaturas se calculó utilizando el desarrollo teórico detallado anteriormente (Ec. 3.8 a 3.15). Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 3.8.

Los valores de  $a^2/D$  y  $\eta_{dif}$  evidencian que el aumento de temperatura favorece la cinética de hidruración/deshidruración para ambas aleaciones. La aleación AB5M1 es la que presenta los menores valores de  $a^2/D$  y  $\eta_{dif}$  a todas las temperaturas. Teniendo en cuenta que el radio de partícula no se ve afectado por la temperatura (fig. 3.11), podemos concluir que el aumento de temperatura produce un aumento en el coeficiente de difusión.

Con el fin de completar los estudios cinéticos se realizaron estudios a altos regímenes de descarga (*HRD*, high rate capability) de 0.1 a 5C. En la tabla 3.8 se reportan las capacidades de descarga para 1C, 3C y 5C expresadas en porcentaje con respecto a la capacidad máxima obtenida.

Tabla 3.8.- Porcentaje de capacidad para 1C, 3C y 5C, histéresis, sobrepotencial (V) y constante de tiempo difusional,  $a^2/D$  (s).

	1C(%)	3C(%)	5C(%)	Histéresis	$\eta_{dif}$ (V)	$a^2/D$ (s)
AB5M0 a 10°C	72	15	5	0.78	-0.210	<b>71904</b>
AB5M0 a 23°C	91	81	71	0.37	-0.146	<b>53199</b>
AB5M0 a 45°C	92	84	79	0.08	-0.102	<b>37249</b>
AB5M1 a 10°C	73	22	10	0.83	-0.190	<b>63701</b>
AB5M1 a 23°C	91	82	73	0.51	-0.115	<b>45369</b>
AB5M1 a 45°C	92	85	79	0.39	-0.061	<b>18975</b>

Nuevamente observamos que si bien no hay diferencias sustanciales entre ambas aleaciones, el aumento de la temperatura tiene un efecto positivo en la cinética de la reacción. Para 5C a 45°C obtenemos un 79% de la capacidad máxima para ambas aleaciones, mientras que a 10°C apenas un 5% y un 10% para AB5M0 y AB5M1, respectivamente.

Para determinar los valores de  $\Delta H$  y  $\Delta S$  se utilizó la ecuación de Van't Hoff que establece la relación entre  $P_{eq}$ ,  $\Delta H$  y  $\Delta S$  [14]:

$$\ln P_{eq} = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad \text{Ec. (3.16)}$$

donde el logaritmo de la presión de equilibrio se calculó como:

$$\ln P_{eq} = \frac{E_{eq} - E^0}{RT/2F} \quad \text{Ec. (3.17)}$$

A partir de las curvas  $E-c-T$  se obtuvieron las  $P_{eq}$  a las diferentes temperaturas y los valores de  $\Delta H$  y  $\Delta S$  se determinaron a partir de la pendiente y la ordenada en el origen de la curva de Van't Hoff. En la tabla 3.9 se observa que los valores tanto de  $\Delta H$  como de  $\Delta S$  son menores para la aleación que contiene molibdeno (AB5M1). Esto significa que la estabilidad termodinámica del hidruro para la aleación AB5M1 es relativamente menor a la de la AB5M0.

Tabla 3.9.- Cambio de entalpía  $\Delta H$  y entropía  $\Delta S$  para la reacción de hidruración/deshidruración. Coeficiente de correlación,  $R^2$ .

	$-\Delta H$ (KJ/mol)	$-\Delta S$ (J/mol <sup>0</sup> C)	$R^2$
AB5M0	59.8	169.9	0.999
AB5M1	42.7	121.2	0.999

La incorporación de molibdeno induce cambios en la estructura del cristal o modificaciones en el mismo, dando lugar a una disminución en los parámetros de la red cristalina y por lo tanto en el volumen de celda (tabla 3.1). Esto concuerda con un valor menor de  $\Delta H$  para la formación del hidruro en la aleación AB5M1.

La muestra AB5M1 es la que presenta la mejor cinética para la reacción de hidruración/deshidruración, relacionándose como se mencionó anteriormente con la presencia de una mayor área activa. El aumento de la tensión residual que se genera como consecuencia del agregado de molibdeno produce una mayor fragilidad, disminuyendo el radio promedio de partícula luego de varios ciclos de carga/descarga y disminuyendo el número de ciclos necesarios para lograr la capacidad máxima de descarga. Sin embargo, esto contribuye negativamente a la histéresis, observándose a todas las temperaturas mayores valores para la aleación AB5M1.

En las celdas Ni/MH, el transporte de hidrógeno desde el seno de la aleación a la superficie puede ser el paso determinante de la velocidad durante el proceso de descarga en el electrodo negativo, especialmente a altas densidades de corriente y bajas temperaturas [15]. El coeficiente de difusión de Einstein  $D^*$ , definido independiente de la concentración de hidrógeno ( y por tanto del estado de carga de la aleación), por ende es una herramienta útil para comparar el comportamiento de los electrodos estudiados. Existe una relación entre  $D^*$  y  $D_H$  [16-18]:

$$D_H = D^* \frac{n}{RT} \frac{d\mu_H}{dn} \quad \text{Ec. (3.18)}$$

Se observó que un aumento en el volumen de celda unidad de la aleación resulta en una mayor estabilidad del hidruro, esto se desprende de los valores menores de  $\Delta H$  y  $\Delta S$ . Este hecho se relaciona con una disminución en el desorden relacionado a la incorporación de hidrógeno en la estructura del cristal. Esto implicaría que en la AB5M0, existen ciertos sitios con mayor desorden en los cuales se formaría la solución sólida de hidrógeno y luego formaría el hidruro con una mayor estabilidad.

Sin embargo, Iwakura *et al.* [16], sugiere que además de los parámetros cristalográficos, las interacciones electrostáticas son también responsables de la mayor o menor estabilidad termodinámica del hidruro. El valor de  $D^*$  disminuye con el aumento en el cambio de entropía, eso significa que es mayor para AB5M1 que para AB5M0. Por lo tanto, se concluye que el valor de  $D^*$  se ve influenciado por la estabilización de átomos de hidrógeno en la aleación. El valor de  $D^*$  está relacionado directamente con las constantes de tiempo difusional que se calcularon para las dos aleaciones a las tres temperaturas. Por lo tanto, para una misma aleación, el logaritmo de la constante de tiempo difusional será inversamente proporcional a la temperatura absoluta, mejorando la difusividad del hidrógeno a medida que aumenta la temperatura tal como se observa en los resultados obtenidos (tabla 3.8). La relación entre el  $D^*$  y el  $\Delta H$  es la siguiente [16,19]:

$$D^* = D_0 e^{\left(\frac{-\Delta H}{RT}\right)} \quad \text{Ec. (3.19)}$$

La menor estabilidad del hidruro corresponde a un mayor coeficiente de difusión de Einstein para el hidrógeno en la aleación, dado que se facilita el transporte de hidrógeno en el seno de la aleación, por lo tanto esto mejora la eficiencia de la descarga, disminuyendo los sobrepotenciales de difusión en la aleación AB5M1.

El valor de  $D_0$  incluye el  $\Delta S$  de la siguiente manera:

$$D_0 = Z e^{\left(\frac{\Delta S}{R}\right)} \quad \text{Ec. (3.20)}$$

Siendo  $Z$  el factor de colisión efectiva (frecuencia) que estabiliza la incorporación de hidrógeno en la aleación del tipo AB<sub>5</sub>. Este es realmente el valor promedio de la constante de velocidad de colisiones en el seno de la aleación. El valor de  $Z$  depende de la raíz cuadrada de la temperatura e inversamente a la masa reducida de las especies de hidruro metálico. También es linealmente dependiente del cuadrado de la distancia hidrógeno-metal en la aleación.

### 3.4 Reacción de desprendimiento de hidrógeno: Estudios de pendientes de Tafel

Se realizaron estudios de desprendimiento de hidrógeno sobre las aleaciones AB5M0 y AB5M1 para observar el efecto del molibdeno sobre la misma.

Como se mencionó en la introducción, para que la aleación se hidrure primeramente se tiene que adsorber el hidrógeno a través de la reacción de Volmer. Posteriormente, durante el proceso de carga electroquímica, el hidrógeno adsorbido se absorbe (mediante el paso de HAR, *Hydrogen absorption step*) el cual compite con el paso de desorción de hidrógeno química (reacción de Tafel) o electroquímica (reacción de Heyrovsky):



Debido a que la reacción de desprendimiento de hidrógeno e hidruración comparte los mismos pasos y compiten durante la carga, el estudio del efecto de la presencia de molibdeno es relevante. Para realizar el estudio se cargaron previamente las aleaciones al 100% de estado de carga, posteriormente se realizó una voltamperometría de barrido lineal a 1mV/s desde el potencial libre ( $E_{\text{OPC}}$ ) hasta -1.2 V. A continuación se construyó la curva de Tafel ( $E$  vs.  $\log(i)$ ). Los resultados se muestran en la figura 3.15.

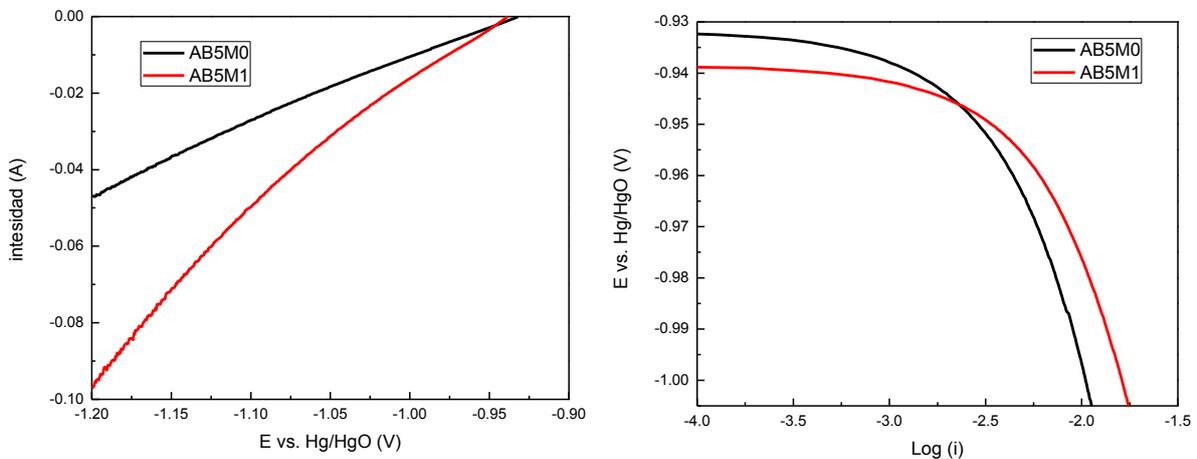


Fig. 3.15- Voltametría de barrido lineal (a la izquierda) y Curva de Tafel (a la derecha) para AB5M0 y AB5M1.

Observando la voltametría de barrido lineal (Figura 3.15 izquierda) podemos ver que la intensidad de corriente para la aleación AB5M1 es mayor que para la AB5M0 para todo el rango de potencial. Esto indica que sobre la AB5M1 la velocidad de desprendimiento de hidrógeno es mayor o presenta una mayor cantidad de sitios activos para la reacción. Esto último puede estar relacionado con la mayor tensión residual que presentaba la aleación AB5M1, teniendo como consecuencia que los electrodos presenten mayor área efectiva luego del proceso de activación. Por lo tanto, la adición de molibdeno mejora la *performance* de la reacción de desprendimiento de hidrógeno.

A continuación se realizaron las curvas de Tafel para calcular el valor de las pendientes y así determinar el paso determinante de la velocidad (como se detalla en el capítulo 2) utilizando la ecuación correspondiente al coeficiente de transferencia de carga total,  $\vec{\alpha}$ :

$$\frac{\vec{\gamma}}{\nu} + r\beta = \vec{\alpha} \quad \text{Ec. (2.22)}$$

Dependiendo de cuál sea el paso lento (Volmer, Tafel o Heyrovsky) los valores que toman  $\vec{\gamma}$ ,  $\nu$ ,  $r$  y tomando  $\beta$  como 0.5 se calcula el coeficiente de transferencia de carga ( $\vec{\alpha}$ ).

Para la reacción de desprendimiento de hidrógeno en medio alcalino las pendientes de Tafel pueden tomar los siguientes valores: 0.030, 0.040 y 0.120 Vdec<sup>-1</sup>, detallando en la tabla 3.10 los valores de todos los parámetros para cada *rds*.

Tabla 3.10.- Parámetros a sustituir en la ecuación 2.22 con el fin de determinar a partir de la pendiente de Tafel (-b, V dec<sup>-1</sup>) el *rds* (*rate determining step*) de la reacción.

	<i>rds</i>	$\vec{\gamma}$	$r$	$\nu$	$\vec{\alpha}$	-b
(1) $\text{H}_2\text{O} + \text{M} + \text{e}^- \rightleftharpoons [\text{MH}]_{\text{ads}} + \text{OH}^-$	<b>Volmer</b>	1	0	1	2	0.120
(2) $[\text{MH}]_{\text{ads}} + [\text{MH}]_{\text{ads}} \rightleftharpoons 2\text{M} + \text{H}_2$	<b>Tafel</b>	2	2	0	1	0.030
(1) $\text{H}_2\text{O} + \text{M} + \text{e}^- \rightleftharpoons [\text{MH}]_{\text{ads}} + \text{OH}^-$	<b>Volmer</b>	1	0	1	1	0.120
(2) $[\text{MH}]_{\text{ads}} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{M} + \text{H}_2 + \text{OH}^-$	<b>Heyrovsky</b>	2	1	1	1	0.040

En las dos aleaciones estudiadas se observaron dos pendientes de Tafel, una primera de -0.040 Vdec<sup>-1</sup> y otra de -0.120Vdec<sup>-1</sup>. Esto implica que el paso determinante de la velocidad cambia, siendo la desorción electroquímica de hidrógeno (reacción de Heyrovsky) la limitante al comienzo y luego la reacción de Volmer. Además, se observa un cruce de las corrientes al pasar de una pendiente a la otra. A bajas densidades de corriente, la aleación AB5M0 muestra mayores valores que la AB5M1. Por debajo de -

0.942 V y al entrar en la pendiente de  $-0.120 \text{ V dec}^{-1}$ , los valores mayores los muestra AB<sub>5</sub>M1.

Las pendientes de Tafel "normales", y la asociación de las mismas con mecanismos específicos, contienen implícitamente la suposición de que la isoterma del paso en equilibrio anterior al *rds* es la de Langmuir. Para bajos recubrimientos ( $\theta < 0.1$ ), esto se cumple bastante bien. Sin embargo, para  $0.1 < \theta < 0.9$ , la forma de la isoterma hace una diferencia en la relación entre la corriente y el potencial. Para el estudio de la cinética de una reacción dada sobre un electrodo en el cual el intermediario adsorbido influye en la velocidad de la reacción, utilizar la isoterma correcta en el paso anterior al *rds* afecta directamente la relación entre la velocidad y el potencial. En el caso de la reacción de desprendimiento de hidrógeno, si el *rds* es el paso de Tafel y tomamos la isoterma de Langmuir para el paso de Volmer, obtenemos una pendiente de Tafel de  $-0.030 \text{ Vdec}^{-1}$ , sin embargo si usamos la de Temkin el valor de la misma es el doble,  $-0.060 \text{ Vdec}^{-1}$  [20].

Otro aspecto a tener en cuenta, es la forma que para una misma isoterma cambia el valor esperado de la pendiente de Tafel según el recubrimiento tienda a cero o a uno, tal como se muestra en la tabla 3.11.

Tabla 3.11.- Valores de pendiente de Tafel ( $\text{V dec}^{-1}$ ) para  $\theta$  tendiendo a cero y uno [20]

	<i>rds</i>	$\theta \rightarrow 0$	$\theta \rightarrow 1$
(1) $\text{H}_2\text{O} + \text{M} + \text{e}^- \rightleftharpoons [\text{MH}]_{\text{ads}} + \text{OH}^-$	<b>Volmer</b>	1	-0.120
(2) $[\text{MH}]_{\text{ads}} + [\text{MH}]_{\text{ads}} \rightleftharpoons 2\text{M} + \text{H}_2$	<b>Tafel</b>	2	$\infty$
(1) $\text{H}_2\text{O} + \text{M} + \text{e}^- \rightleftharpoons [\text{MH}]_{\text{ads}} + \text{OH}^-$	<b>Volmer</b>	1	-0.120
(2) $[\text{MH}]_{\text{ads}} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{M} + \text{H}_2 + \text{OH}^-$	<b>Heyrovsky</b>	2	-0.040

Por lo tanto, teniendo en cuenta los resultados y lo mencionado anteriormente, se puede concluir que el paso determinante de la velocidad es la desorción electroquímica, que primeramente corresponde a  $-0.040 \text{ Vdec}^{-1}$  ya que el recubrimiento es bajo, sin embargo a medida que se incrementa el potencial, el recubrimiento aumenta cambiando la pendiente de Tafel a  $-0.120 \text{ Vdec}^{-1}$ .

Por último, es importante destacar que la inclusión de molibdeno no afecta el mecanismo de desprendimiento de hidrógeno, lo cual permite un margen de maniobra para el proceso de interés sin tener que modificar otras condiciones experimentales.

### 3.5 Conclusiones del capítulo

A partir de los estudios realizados se pueden efectuar las siguientes conclusiones:

- Se lograron sintetizar aleaciones AB<sub>5</sub> con diferente porcentaje en peso de molibdeno con una composición y estequiometría esperada.
- La sustitución de manganeso por molibdeno genera una mayor heterogeneidad en la muestra, debido a que el mismo induce la segregación de fases del tipo AB<sub>3</sub>. A mayor sustitución de molibdeno mayor porcentaje de AB<sub>3</sub> y por tanto menor cantidad porcentual de AB<sub>5</sub> en la muestra. Perdiendo casi totalmente la estructura AB<sub>5</sub> cuando la sustitución es total (AB<sub>5</sub>M<sub>4</sub>).
- La aleación AB<sub>5</sub>M<sub>1</sub> es la que posee mayor tensión residual, pudiéndose deber esto a la heterogeneidad de la muestra, generando sitios de mayor *strain*. Esto genera que la AB<sub>5</sub>M<sub>1</sub> se resquebraje más que la AB<sub>5</sub>M<sub>2</sub> y AB<sub>5</sub>M<sub>0</sub>, presentando un menor radio de partícula y por tanto mayor área efectiva.
- Las aleaciones con molibdeno presentan una mejor activación y menor  $\Delta E$ , comprometiendo la capacidad de descarga debido a la disminución porcentual de estructura del tipo AB<sub>5</sub>, siendo claramente notorio en la aleación AB<sub>5</sub>M<sub>4</sub> que presenta una estructura multifásica y una muy baja capacidad de descarga. La aleación AB<sub>5</sub>M<sub>2</sub> es inestable durante el ciclado.
- La adición de molibdeno genera una mayor histéresis, debido probablemente a la mayor heterogeneidad de la muestra.
- El coeficiente de difusión no varía sustancialmente por la presencia o ausencia de molibdeno, sin embargo el sobrepotencial y la constante de tiempo difusional se ven positivamente afectados por la sustitución de manganeso por molibdeno. Esto puede relacionarse con el aumento del área efectiva en las aleaciones que contienen molibdeno y el efecto de la heterogeneidad de la muestra.
- El proceso de activación se ve claramente afectado por la temperatura, siendo necesario un mayor número de carga/descarga a medida que disminuye la temperatura. Sin embargo, el valor de capacidad máxima no se ve afectado en el rango de temperaturas estudiado.
- El potencial de final de carga y el de mitad de descarga disminuye significativamente a medida que aumenta la temperatura, ambos valores tienden al valor del potencial reversible. Por lo tanto, al aumentar la temperatura disminuye el  $\Delta E_j$ , mejorando la reversibilidad del proceso.

- Los valores de  $a^2/D$  y  $\eta_{\text{dif}}$  evidencian que el aumento de temperatura favorece la cinética de hidruración/deshidruración tanto para AB5M0 como para AB5M1.
- La incorporación de molibdeno induce cambios en la estructura del cristal o modificaciones en el mismo, dando lugar a una disminución en los parámetros de la red cristalina y por lo tanto en el volumen de celda. Esto concuerda con el resultado obtenido de  $\Delta H$ , que presenta un valor menor para la formación del hidruro en la aleación AB5M1.
- La menor estabilidad del hidruro corresponde a un mayor coeficiente de difusión de Einstein para el hidrógeno en la aleación, mejorando la eficiencia de la descarga, disminuyendo los sobrepotenciales de difusión en la aleación AB5M1.
- La adición de molibdeno mejora significativamente la cinética para la reacción de desprendimiento de hidrógeno, observándose en la aleación AB5M1 una mayor intensidad de corriente para en todo el rango de potencial. Esto indica una mayor velocidad de reacción o una mayor cantidad de sitios activos en comparación con la AB5M0.
- La inclusión de molibdeno no afecta el mecanismo de desprendimiento de hidrógeno, siendo en ambos casos el paso determinante de la velocidad la desorción electroquímica.

En función de estos resultados, existe un compromiso entre la mejora en la cinética que produce la sustitución de manganeso por molibdeno y la pérdida de la estructura que afecta la termodinámica de la reacción de hidruración/deshidruración disminuyendo la capacidad de almacenamiento de hidrógeno a medida que aumenta la concentración de molibdeno. La aleación AB5M1(LaNi<sub>3,6</sub>Co<sub>0,7</sub>Mn<sub>0,3</sub> Mo<sub>0,1</sub>Al<sub>0,3</sub>) es la que presenta los mejores resultados, mejorando el desempeño electrocatalítico pero manteniendo la capacidad de almacenamiento electroquímico de hidrógeno.

### 3.6 Líneas abiertas de investigación

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos se sintetizaron las siguientes aleaciones: (A)  $\text{LaNi}_5$ , (B)  $\text{LaNi}_{4.7}\text{Mo}_{0.3}$ , (C)  $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$  y (D)  $\text{LaNi}_{4.4}\text{Al}_{0.3}\text{Mo}_{0.3}$ , (E)  $\text{LaNi}_{4.7}\text{Co}_{0.3}$ , (F)  $\text{LaNi}_{4.1}\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{Mo}_{0.3}$  con el fin de estudiar el efecto de cada uno de los metales por separado y así entender en profundidad el efecto del molibdeno en las aleaciones AB5. Los resultados preliminares se muestran en la tabla 3.12.

Tabla 3.12.- Valores de capacidad y diferencia entre el potencial al final de la carga y a la mitad de la descarga para las 4 aleaciones: (A)  $\text{LaNi}_5$ , (B)  $\text{LaNi}_{4.7}\text{Mo}_{0.3}$ , (C)  $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$  y(D)  $\text{LaNi}_{4.4}\text{Al}_{0.3}\text{Mo}_{0.3}$ , (E)  $\text{LaNi}_{4.7}\text{Co}_{0.3}$ , (F)  $\text{LaNi}_{4.1}\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{Mo}_{0.3}$

Ciclo	Capacidad (mA.h/g)						- ΔE (V)					
	A	B	C	D	E	F	A	B	C	D	E	F
1	221.4	<b>175.6</b>	188.9	<b>239.9</b>	84.9	<b>259.7</b>	0.297	<b>0.314</b>	0.319	<b>0.257</b>	0.254	<b>0.113</b>
4	175.6	<b>167.0</b>	183.5	<b>254.4</b>	63.1	<b>271.9</b>	0.158	<b>0.121</b>	0.135	<b>0.080</b>	0.117	<b>0.065</b>
7	152.8	<b>157.5</b>	177.6	<b>260.9</b>	59.9	<b>274.2</b>	0.128	<b>0.089</b>	0.117	<b>0.069</b>	0.090	<b>0.058</b>
10	135.9	<b>145.9</b>	167.3	<b>254.7</b>	53.5	<b>270.3</b>	0.106	<b>0.073</b>	0.104	<b>0.062</b>	0.072	<b>0.055</b>
13	123.3	<b>139.4</b>	169.2	<b>258.0</b>	51.1	<b>267.9</b>	0.096	<b>0.063</b>	0.095	<b>0.058</b>	0.063	<b>0.052</b>
16	124.2	<b>141.3</b>	170.1	<b>254.4</b>	51.1	<b>261.9</b>	0.090	<b>0.054</b>	0.083	<b>0.055</b>	0.056	<b>0.049</b>
19	121.6	<b>136.0</b>	163.2	<b>249.1</b>	51.3	<b>260.3</b>	0.089	<b>0.050</b>	0.077	<b>0.053</b>	0.052	<b>0.049</b>
23	112.9	<b>129.2</b>	161.7	<b>246.2</b>	50.2	<b>256.5</b>	0.091	<b>0.043</b>	0.071	<b>0.052</b>	0.047	<b>0.046</b>

Los valores de capacidad son bajos y disminuyen significativamente con el ciclado en la  $\text{LaNi}_5$  debido a que la misma no presenta resistencia al medio tan corrosivo, sin embargo se sintetizó para tener como valor de referencia. La adición de aluminio mejora la resistencia al medio alcalino y el molibdeno disminuye sustancialmente el  $\Delta E$ . La aleación  $\text{LaNi}_{4.4}\text{Al}_{0.3}\text{Mo}_{0.3}$  presenta el beneficio de ambos metales, la disminución del  $\Delta E$  y la mejor resistencia al ciclado. Por último se adicionó cobalto que es conocido por mejorar la estabilidad de las aleaciones en medios altamente corrosivos. Sin embargo el resultado en la aleación  $\text{LaNi}_{4.7}\text{Co}_{0.3}$  no fue la esperada. Esto se debió probablemente a que la sustitución fue escasa. Por otro lado la aleación  $\text{LaNi}_{4.1}\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{Mo}_{0.3}$  es la que muestra los mejores resultados, probablemente porque la relación en peso de Co con Ni es mayor, presentando el mejor compromiso entre la capacidad de descarga,  $\Delta E$  y estabilidad durante el ciclado.

Se prevé sintetizar nuevas aleaciones para mejorar la relación estequiométrica entre los diferentes metales para lograr una composición óptima, así como también sustituir con otros metales.

Por último se adquirió recientemente un equipo volumétrico para realizar estudios de almacenamiento en fase gaseosa. En el mismo se están realizando estudios de las aleaciones estudiadas en el presente capítulo, con el fin de realizar un estudio comparativo del comportamiento de dichas aleaciones en fase gaseosa y electroquímica.

## Referencias

- [1] Thompson P, Cox DE, Hastings JB. *Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. J Appl Cryst. 20 (1987) 79-83.
- [2] Chen J, Dou SX, Bradhurst DH, Liu HK. *Studies on the diffusion coefficient of hydrogen through metal hydride electrodes*. Int. J. Hydrogen Energy. 23(3)(1998)177-82.
- [3] Diaz V., Teliz E., Ruiz F., Martinez P., Faccio R., Zinola C.F.. *Molybdenum effect on the kinetic behaviour of a metal hydride electrode*. Int. J. Hydrogen Energy. 38(29)(2013) 12811 – 12816.
- [4] Tanaka S. *Hysteresis of hydrogen absorption (and desorption) isotherms in the  $\alpha$ - $\beta$  two-phase region of LaNi<sub>5</sub>*. J Less Common Metals. 89 (1983) 169-172.
- [5] Flanagan TB, Oates VA (1988) In: Schlapbach FL, (ed) *Hydrogen in Intermetallic Compound*, Springer-Verlag, Berlín.
- [6] Flanagan TB, Clewley JD, Kuji T, Park CN, Everett DH. *Isobaric and isothermal hysteresis in metal hydrides and oxides*. J Chem Soc Faraday Trans 1: Phys Chem in Cond Phases. 82 (1986) 2589-2604.
- [7] Wang CS, Wang XH, Lei YQ, Chen CP, Wang QD. *The hydriding kinetics of MNi 5—I. Development of the model*. Int J Hydrogen Energy. 21 (1996) 471-478.
- [8] Wu B, White RE. *A procedure for serial simulation of electrochemical processes: cycling of electrodes and batteries*. J Power Sources. 92 (2001) 177-186.
- [9] Khaldi C, Boussami S, Tliha M, Azizi S, Fenineche N, El-Kedim O, Mathlouthi H, Lamloumi J. *The effect of the temperature on the electrochemical properties of the hydrogen storage alloy for nickel–metal hydride accumulators*. J Alloys Comp. 574 (2013) 59–66.
- [10] Schneider PJ (1955) In: Lee J F, Cambel AB (eds) *Conduction Heat Transfer*, Addison-Wesley, Cambridge, Oxford.
- [11] Crank J (1975) *The Mathematics of Diffusion*, 2nd ed. Clarendon Press, Oxford.
- [12] S. Qian, D.O. Northwood, *Hysteresis in metal-hydrogen systems: a critical review of the experimental observations and theoretical models*. Int. J. Hydrogen Energy. 13 (1988) 25-35.

- [13] S. Fang, Z. Zhou, J. Zhang, M. Yao, F. Feng, D.O. Northwood, *The application of mathematical models to the calculation of selected hydrogen storage properties (formation enthalpy and hysteresis) of AB<sub>2</sub>-type alloys*. Int. J. Hydrogen Energy. 25 (2000) 143-149.
- [14] C.S. Wang, X.H. Wang, Y.Q. Lei, C.P. Chen, Q.D. Wang, *A new method of determining the thermodynamic parameters of metal hydride electrode materials*, Int. J. Hydrogen Energy. 22 (1997) 1117-1124.
- [15] H. Ye, B. Xia, W. Wu, K. Du, H. Zhang, *Effect of rare earth composition on the high-rate capability and low-temperature capacity of AB<sub>5</sub>-type hydrogen storage alloys*. J Power Sources. 111 (2002) 145-151.
- [16] C. Iwakura, T. Oura, H. Inoue, M. Matsuoka, Y. Yamamoto, *Effect of alloy composition on hydrogen diffusion in the AB<sub>5</sub>-type hydrogen storage alloys*. J Electroanal Chem. 398 (1995) 37-41.
- [17] H. Züchner and N. Boes, *Electrochemical methods for diffusion measurements*. Ber.Bunsenges. Phys. Chem., 76 (1972) 783-790.
- [18] S. Tanaka, J.D. Clewley and T.B. Flanagan, *Kinetics of hydrogen absorption by lanthanum-nickel (LaNi<sub>5</sub>)*. J. Phys. Chem., 81 (1977) 1684-1688.
- [19] D. W. De Wulf and A. J. Bard, *Electrochemical Determination of Hydrogen Transport Through Copper*. J of the Electrochemical Society.132 (1985) 2965-2967.
- [20] Surface electrochemistry: a molecular level approach. John O'M. Bockris and Shahed U. M. Khan. Springer, New York Originally published by Plenum Press, New York in 1993

**CAPÍTULO 4**

**SUSTITUCIÓN DE Cr POR Mo EN**  
**ALEACIONES AB<sub>2</sub>**

*El capítulo presenta los resultados obtenidos en aleaciones del tipo AB<sub>2</sub> donde se sustituyó cromo (Cr) por molibdeno (Mo) en la aleación ZrCr<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>Ni. Se realizó la caracterización física y electroquímica para determinar el efecto del molibdeno tanto a nivel estructural como en el desempeño electroquímico. Se estudió el efecto del tamaño inicial de partícula en la capacidad de almacenamiento electroquímico de hidrógeno, en el comportamiento a altos regímenes de descarga y en la respuesta de espectroscopia de impedancia electroquímica. Posteriormente se realizaron P-c-T electroquímicas o E-c-T a partir de las cuales se obtuvo la histéresis, la cual se relacionó con magnitudes mecánicas y fisicoquímicas tales como el límite elástico y el volumen molar de hidrógeno. Adicionalmente, se realizaron cálculos del trabajo máximo y trabajo perdido utilizando la diferencia entre el potencial libre a cada estado de descarga y el potencial de descarga a 26 mA/g. Con el fin de profundizar el estudio se sintetizaron aleaciones del tipo Zr<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>, ZrCr<sub>2</sub> y ZrMo<sub>2</sub>, sobre las cuales se realizaron estudios electroquímicos (autodescarga, voltamperometría cíclica y Tafel para la reacción de desprendimiento de hidrógeno). Para las aleaciones ZrCr<sub>2</sub> y ZrMo<sub>2</sub> se evaluó teóricamente la termodinámica de hidrogenación mediante estudios de DFT.*

#### **4.1 Síntesis y caracterización física de aleaciones AB<sub>2</sub>**

Con el objetivo de estudiar el efecto de la sustitución de Cr por Mo se sintetizaron 4 aleaciones con diferente porcentaje en peso de molibdeno con la fórmula general ZrCr<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>Ni:

- ZrCrNi (**rotulada AB2M0**)
- ZrCr<sub>0.7</sub>Mo<sub>0.3</sub>Ni (**rotulada AB2M1**)
- ZrCr<sub>0.4</sub>Mo<sub>0.6</sub>Ni (**rotulada AB2M2**)
- ZrCrMo (**rotulada AB2M4**)<sup>1</sup>

Todas las aleaciones 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 %) (ver detalles en el capítulo 2).

En una primera instancia se realizaron estudios de espectroscopía dispersiva de energía (EDS, *energy dispersive spectroscopy*) de las aleaciones obtenidas para determinar la relación estequiométrica de las mismas. Para esto se realizaron espectros de varias regiones de cada aleación. El promedio de los resultados obtenidos se reporta

---

<sup>1</sup> La sustitución total de cromo por molibdeno generó una pérdida casi total de la estructura de Laves con una actividad (capacidad de almacenamiento de hidrógeno) casi nula como se muestra más adelante en el capítulo (ver figura 4.5). Por lo tanto si bien se menciona que se realizó la sustitución total, no se detallarán ninguno de los resultados.

en la tabla 4.1, donde se observa que la relación es cercana a la esperada. La desviación en los resultados está dentro del error de la técnica..

Tabla 4.1.- Relación estequiométrica obtenida por EDS para cada aleación.

	Zr	Cr	Mo	Ni
AB2M0	1.0	0.95	0	0.89
AB2M1	1.0	0.58	0.27	0.83
AB2M2	1.0	0.36	0.55	0.85

Con el fin de realizar un estudio de mayor profundidad y evaluar la posible segregación de fases se realizaron metalografías de las aleaciones. Para esto se tomaron fragmentos de cada muestra y se realizaron inclusiones en resina epoxi, las cuales fueron posteriormente pulidas. En la figura 4.1 se muestran las micrografías SEM obtenidas utilizando electrones retrodispersados. En la misma se observa una matriz con una o dos fases segregadas (en gris claro (I), gris (II) y gris oscuro (III)).

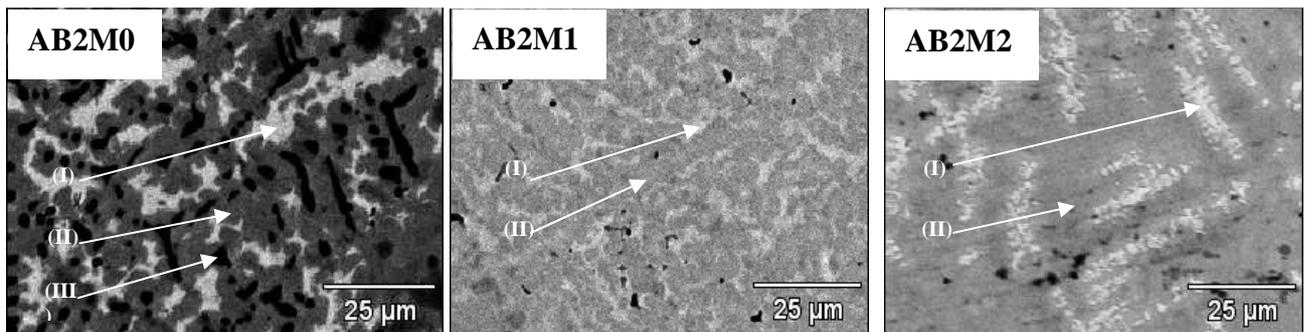


Fig. 4.1- Micrografías SEM con electrones retrodispersados de las aleaciones previamente pulidas donde se señalan diferentes zonas.

Para determinar la composición de cada zona se realizaron estudios puntuales de EDS (*point and shoot*). Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 4.2.

Tabla 4.2.- Relación estequiométrica obtenida por EDS para cada una de las zonas de la figura 4.1.

	Zr	Cr	Ni	Mo
AB2M0 (I)	1	0.04	0.94	0
AB2M0 (II)	1	0.63	0.82	0
AB2M0 (III)	1	7.55	0.59	0
AB2M1(I)	1	0.06	0.88	0.05
AB2M1 (II)	1	0.59	0.62	0.27
AB2M2 (I)	1	1.92	0.23	6.05
AB2M2 (II)	1	0.04	0.91	0.07

Preliminarmente se concluye que las tres aleaciones están compuestas por una fase del tipo AB<sub>2</sub> (la fase II para AB2M0 y AB2M1 y la I en AB2M2) y otra del tipo Zr<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub> (correspondiente a la zona I para AB2M0 y AB2M1 y la II en AB2M2). En la aleación AB2M0 se observa una zona rica en cromo (zona III).

En las aleaciones AB2M0 y AB2M1 la fase del tipo AB<sub>2</sub> parece ser la matriz, siendo fase mayoritaria, mientras que las zonas I (correspondiente a Zr<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>) se observa en menor cantidad. Sin embargo, en la AB2M2 ocurre lo contrario, la fase mayoritaria correspondería a Zr<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub> y la minoritaria a la AB<sub>2</sub>.

Para observar la distribución de los elementos en cada fase se realizaron estudios de mapeo mediante EDS. Las imágenes obtenidas se muestran en la figura 4.2.

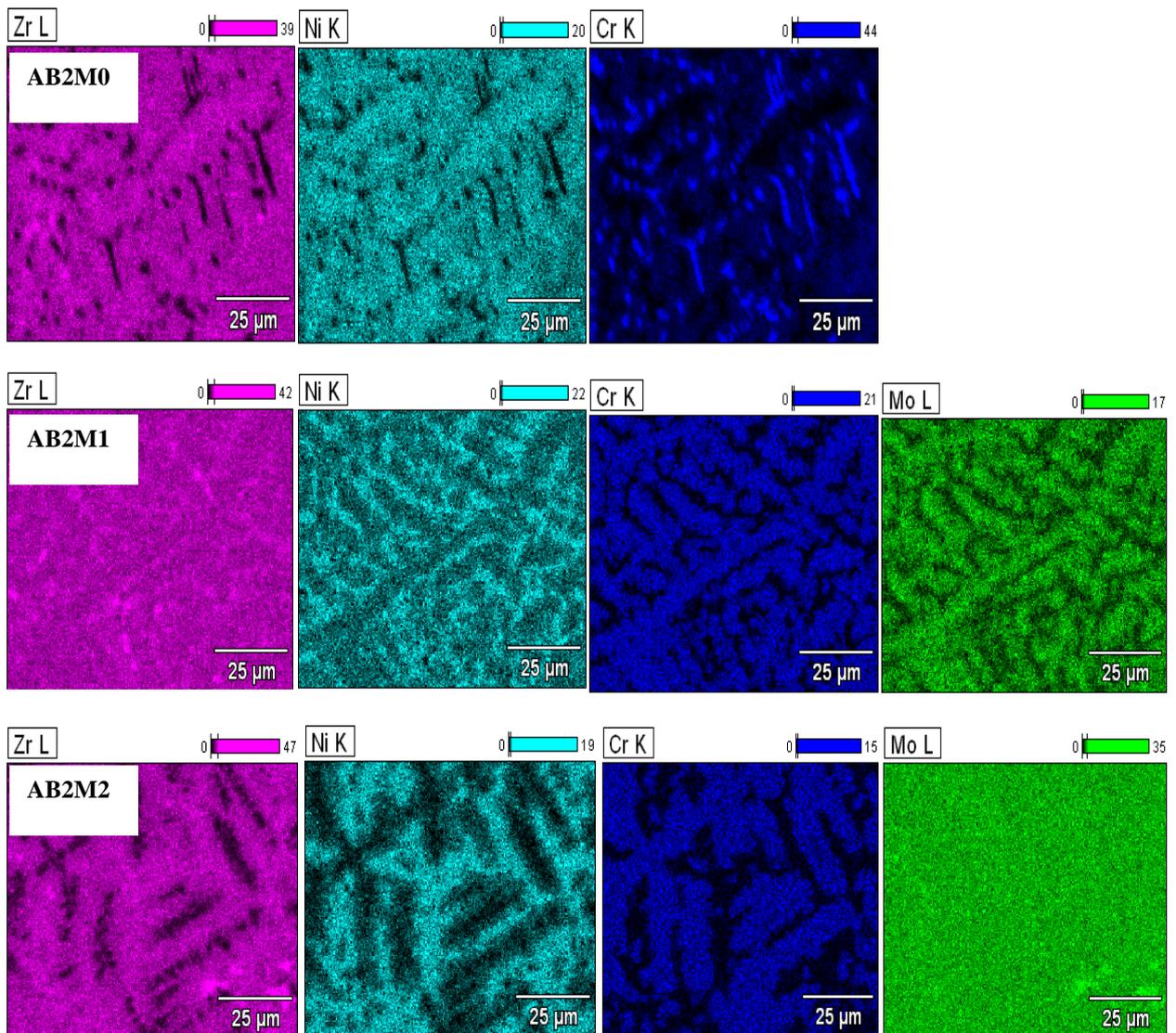


Fig. 4.2- Estudios de mapeo realizado por EDS para las aleaciones AB2M0, AB2M1 y AB2M2.

En la muestra AB2M0 se observa que la distribución de Zr y Ni es relativamente homogénea e idéntica, estando ausente en las zonas donde existe exceso de Cr (zona III). Por otro lado el Cr se encuentra ausente en las regiones que corresponden a la zona I, algo esperable si la misma correspondiera a fases del tipo  $Zr_xNi_y$ . En el caso de la muestra AB2M1 ni el Zr ni el Ni presentan ausencia totales en ninguna región, sin embargo es importante notar que en los lugares donde éstos se concentran, el Mo y el Cr no están presentes, coincidiendo al igual que para la AB2M0 con fases del tipo  $Zr_xNi_y$ . Por otro lado, los patrones de distribución del Zr y del Ni no son idénticos, llevando esto a pensar que el zirconio puede formar fases estructurales tanto con el níquel como con el cromo y el molibdeno. Una de las principales diferencias que se observan el mapeo de elementos en la aleación AB2M2 es la distribución de molibdeno, la cual es en su mayoría homogénea, con la excepción de una zona más rica en molibdeno que coincide con una zona muy rica en zirconio, lo que hace pensar en la formación de alguna fase estructural del tipo  $Zr_xMo_y$ . Con respecto a la distribución de Zr, Ni y Cr en la AB2M2 es muy similar a lo que se observa en la AB2M1.

Posteriormente se realizaron estudios de difracción de rayos X para determinar cualitativa y cuantitativamente las fases presentes en las aleaciones AB2M0, AB2M1 y AB2M2. Los difractogramas obtenidos se presentan en la figura 4.3 y los resultados del refinamiento de los datos en la tabla 4.3 .

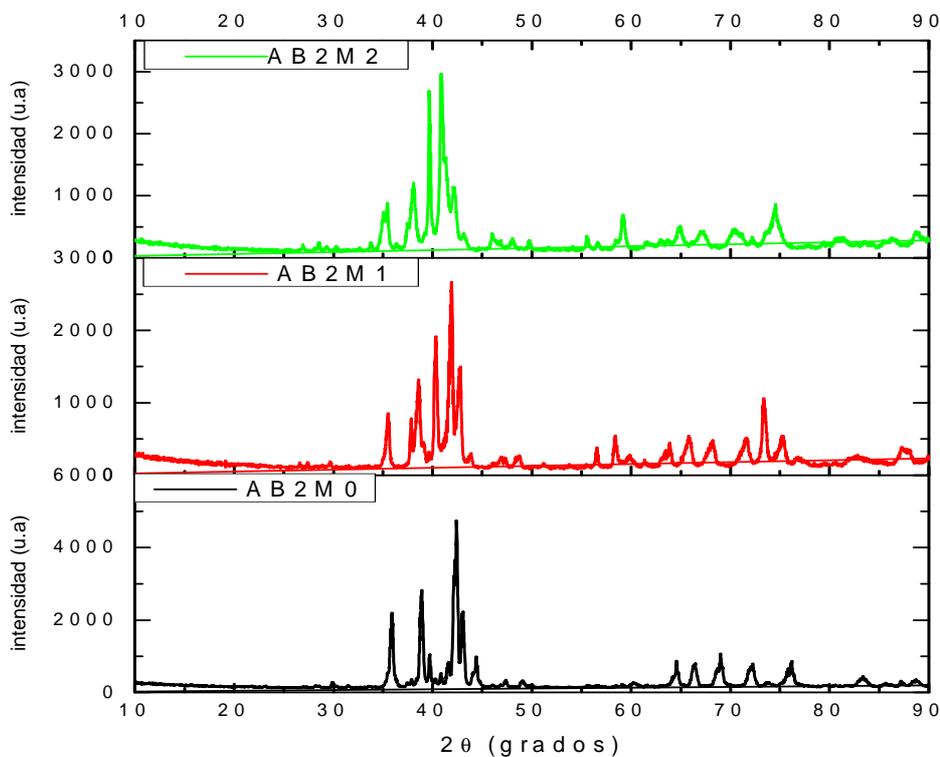


Fig. 4.3- DRX de las aleaciones AB2M0, AB2M1 y AB2M2.

En las tres aleaciones estudiadas se observa una estructura de sistema cristalino hexagonal C14 (del tipo MgZn<sub>2</sub>, grupo espacial P6<sub>3</sub>/mmc) y una fase del tipo Zr<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub> (pudiendo ser Zr<sub>7</sub>Ni<sub>10</sub> o Zr<sub>9</sub>Ni<sub>11</sub>). Como se observa en la tabla 4.3, a medida que aumenta la concentración de molibdeno los parámetros de celda *a* y *c* para las fases de Laves aumentan, esto se relaciona con el radio atómico del molibdeno que es mayor que el del cromo [1-4]. Esto evidencia que los átomos de molibdeno se sitúan mayoritariamente en el sitio B (de la estructura AB<sub>2</sub>), ya que este elemento es más pequeño que el zirconio pero mayor al del cromo. En el caso de que el molibdeno sustituyera al zirconio en el sitio A, los parámetros de celda deberían disminuir. El volumen de celda para esta estructura hexagonal también aumenta junto con el incremento de la concentración de molibdeno en la aleación.

Tabla 4.3.- Resultados obtenidos del refinamiento por el método de Rietveld. Parámetros de celda, grupo espacial, porcentaje en peso y resumen estadístico para las muestras AB2M0, AB2M1 y AB2M2

		AB2M0	AB2M1	AB2M2
Fases de Laves	Grupo espacial	<b>AB<sub>2</sub>:P6<sub>3</sub>/m m c</b>	<b>AB<sub>2</sub>:P6<sub>3</sub>/m m c</b>	<b>AB<sub>2</sub>:P6<sub>3</sub>/m m c</b>
	a(Å)	5.0167(2)	5.0579(2)	5.1067(2)
	b(Å)	5.0167(2)	5.0579(2)	5.1067(2)
	c(Å)	8.2170(3)	8.2708(2)	8.3795(2)
	V(Å <sup>3</sup> )	179.10(2)	183.24(2)	189.249(2)
	Weight (%)	94.5(5)	69.5(3)	35.5(3)
Fases Zr <sub>x</sub> Ni <sub>y</sub>	Grupo espacial	<b>Ni<sub>11</sub>Zr<sub>9</sub>: I4/m</b>	<b>Ni<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>: Pbca</b>	<b>Ni<sub>11</sub>Zr<sub>9</sub>: I4/m</b>
	a(Å)	9.8945(2)	12.3523(1)	9.8443(2)
	b(Å)	9.8945(2)	9.1985(2)	9.8443(2)
	c(Å)	6.6053(2)	9.1916(2)	6.6134(1)
	V(Å <sup>3</sup> )	646.67(1)	1044.37(1)	640.913(1)
	Weight (%)	5.5(5)	30.5(3)	64.5(3)
Parámetros estadísticos	wRp	0.2199	0.2801	0.2142
	Rp	0.1619	0.2052	0.1629
	R(F <sup>2</sup> )	0.3341	0.5869	0.3640
	Nobs	464	1051	462
	χ <sup>2</sup>	13.51	17.80	12.04

La aleación AB2M2 presenta pequeñas cantidades de una estructura Mo<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub> que corresponde a una estructura de sistema cristalino cúbico con un grupo espacial Im-3m, donde M sería alguno de los otros elementos. Esto concuerda con los resultados de EDS, donde el molibdeno se veía distribuido homogéneamente (figura 4.2). Debido a la baja proporción de dicha fase cristalina, no se lo incluye en los datos reportados en la tabla 4.3.

En las aleaciones AB<sub>2</sub> basadas en sistemas Zr/Ni, tal como observamos en las aleaciones sintetizadas en la presente tesis, se segregan fases secundarias con una estructura cristalina diferente a las fases de Laves del tipo Zr<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>, tales como Zr<sub>7</sub>Ni<sub>10</sub> y Zr<sub>9</sub>Ni<sub>11</sub>. Es importante destacar que cuando estas fases secundarias se eliminan, tanto la

cinética como la termodinámica de la reacción de hidruración/deshidruración desmejoran. Las propiedades electrocatalíticas se ven afectadas de manera negativa debido a una reducción del efecto sinérgico entre las fases de Laves y las fases secundarias [4-12]. El término "efecto sinérgico" utilizado por Nei *et al.* [13], es utilizado para describir el aumento en la capacidad de descarga o una mejora en el comportamiento a altos regímenes de descarga (HRD), contribuyendo al desempeño global de la aleación del tipo AB<sub>2</sub> en presencia de fases secundarias Zr<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>. La presencia de estas fases genera nuevos sitios catalíticos para el almacenamiento de hidrógeno en fase gaseosa y para las reacciones electroquímicas [8-12]. Por lo tanto, el estudio y la comprensión del comportamiento de estas fases secundarias es crucial para el desarrollo de nuevos materiales anódicos del tipo AB<sub>2</sub>.

Observando la tabla 4.3 se concluye, como se mencionó anteriormente, que la sustitución de cromo por molibdeno aumenta los parámetros de red de la fase C14, generando un aumento en el volumen de celda. Por otro lado, se observa un aumento porcentual en peso de las fases secundarias (Zr<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>) a medida que aumenta la concentración en peso de molibdeno pasando del 5.5 % en la aleación sin molibdeno (AB2M0) a 30.5% y 64.5% en las aleaciones con 13% y 25% w/w de molibdeno, respectivamente. Por lo tanto la incorporación de molibdeno induce la segregación de fases secundarias. Este resultado es consistente con los estudios de mapeos (figura 4.2), en donde la muestra AB2M2 (25% w/w) presenta una matriz correspondiente a una estequiometría del tipo Zr<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub> (zona II) y una fase minoritaria del tipo AB<sub>2</sub>, comportamiento inverso al observado en las aleaciones AB2M0 y AB2M1. Otro dato relevante es que las aleaciones AB2M0 y AB2M2 presentan la misma fase secundaria, Zr<sub>9</sub>Ni<sub>11</sub>, mientras que la aleación AB2M1 presenta una fase Zr<sub>7</sub>Ni<sub>10</sub>.

Debido a la importancia que tiene la estructuras multifásicas de las aleaciones AB<sub>2</sub> en el desempeño electrocatalítico, se realizaron estudios de DRX en la estación XPD (proyecto XPD-17711) del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (Campinas, Brasil) con el fin de dilucidar mejor las fases presentes en las tres aleaciones en estudio. Los resultados obtenidos indican una mayor presencia de fases en relación a lo observado anteriormente, sin embargo la mayoría de ellas se presentan en cantidades despreciables y no se presentan en todas las medidas (se realizaron varios difractogramas para cada muestra, ya que las mismas no son heterogéneas). Un resumen se las fases presentes en cada aleación se reporta la tabla 4.4.

En la aleación AB2M0 se observó la presencia mayoritaria de fases de Laves del tipo C14 (hexagonal) y una presencia minoritaria de fases C15 (cúbica) de composición ZrCrNi, algo esperable según la bibliografía [11]. Como fase secundaria se confirmó la presencia de Zr<sub>9</sub>Ni<sub>11</sub> en un porcentaje no mayor a 6% en peso. Por último, se determinó la presencia de una fase rica en cromo (Cr<sub>0.8</sub>Ni<sub>0.2</sub>), que coincide con los estudios de

EDS, sin embargo el porcentaje en peso de esta fase es muy pequeña. Por lo que la AB2M0 se compone de fases ZrCrNi (C14) y Zr<sub>9</sub>Ni<sub>11</sub>.

Tabla 4.4.- Detalle de las fases presentes en las muestras a partir de los estudios de DRX en la estación XPD (proyecto XPD-17711) del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (Campinas, Brasil).

	AB2M0	AB2M1	AB2M2
Zr(Cr <sub>0.6</sub> Ni <sub>0.4</sub> ) <sub>2</sub> (C14)	X		
ZrCr <sub>1-x</sub> Mo <sub>x</sub> Ni (C14)		X	X
Zr(Cr <sub>0.4</sub> Ni <sub>0.6</sub> ) <sub>2</sub> (C15)	X		
Zr <sub>9</sub> Ni <sub>11</sub>	X	X	X
Zr <sub>7</sub> Ni <sub>10</sub>		X	X
ZrCr <sub>2</sub> (cúbico)		X	X
ZrCr <sub>2</sub> (hexagonal)		X	X
Zr Mo <sub>2</sub>		X	X
Zr <sub>0.15</sub> Mo <sub>0.85</sub>		X	X
Cr <sub>0.8</sub> Ni <sub>0.2</sub>	X		

La muestra AB2M1 presentó varias fases de Laves, la mayor proporción en peso corresponde a una composición ZrCr<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>Ni con una estructura hexagonal (C14) con ausencia total de estructura cúbica (C15). También se observaron fases de Laves con otra composición: ZrCr<sub>2</sub> (cúbica y hexagonal) y ZrMo<sub>2</sub> (cúbica) en menor porcentaje en peso. Las fases secundarias observadas (un 30% aproximadamente en peso del total de la aleación) fueron las Zr<sub>9</sub>Ni<sub>11</sub> y la Zr<sub>7</sub>Ni<sub>10</sub>, siendo casi despreciable la primera.

En el caso de la aleación AB2M2 se observaron las mismas fases que en la AB2M1 pero con diferente relación en peso. La fase mayoritaria es la Zr<sub>9</sub>Ni<sub>11</sub> con una pequeña presencia de Zr<sub>7</sub>Ni<sub>10</sub>, representando estas fases más de un 60% del total de la aleación. Con respecto a las fases de Laves presentes se observaron ZrCr<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>Ni sólo con estructura hexagonal y un mayor porcentaje de ZrCr<sub>2</sub> (cúbica y hexagonal) y ZrMo<sub>2</sub> (cúbica).

Por lo tanto los resultados obtenidos con luz sincrotrón son similares a los obtenidos mediante difracción convencional con el equipo Rigaku Ultima IV, sobre todo en la relación porcentual en peso entre las fases de Laves y las fases secundarias. Sin embargo, para las aleaciones AB2M1 y AB2M2 confirman la presencia de las fases de Laves del tipo ZrCr<sub>2</sub> y ZrMo<sub>2</sub>, algo que no se había observado anteriormente.

Una vez estudiadas las características estructurales de las aleaciones se prosiguió a realizar estudios electroquímicos con el fin de determinar el efecto de la sustitución de cromo por molibdeno en el desempeño electrocatalítico (tanto a nivel termodinámico como cinético) de las aleaciones en estudio frente a la reacción de hidruración/deshidruración.

## 4.2 Caracterización electroquímica

Los estudios electroquímicos se realizaron en una celda de tres electrodos con una malla de níquel como electrodo de auxiliar y un electrodo de mercurio/óxido de mercurio como referencia. Los electrodos de trabajo se prepararon a partir de las aleaciones pulverizadas y tamizadas con un tamaño de partícula de entre 25-150  $\mu\text{m}$ . Para preparar los electrodos se compactó una mezcla de 100 mg de la muestra con una cantidad igual de carbón teflonado (Vulcan XC-72) en un pastillero a una presión de 250 MPa a temperatura ambiente. El electrodo resultante posee un área geométrica de 2  $\text{cm}^2$  y un espesor de 1mm. El colector de corriente utilizado fue un alambre de níquel.

Inicialmente se realizaron cronopotenciometrías de carga/descarga a -80 y 26 mA/g respectivamente, con el fin de determinar la capacidad de almacenamiento electroquímico de hidrógeno y el número de ciclos necesarios para lograr la capacidad máxima de descarga. En todos los casos entre la carga y la descarga y luego de terminada la descarga, las aleaciones se dejaron unos minutos a potencial libre, obteniendo una curva similar a la de la figura 3.2. Los resultados obtenidos se presentan en la figura 4.4, en la cual se incluye en la curva de activación a la aleación AB2M4, con el fin de demostrar que la misma no presenta actividad para el almacenamiento electroquímico de hidrógeno.

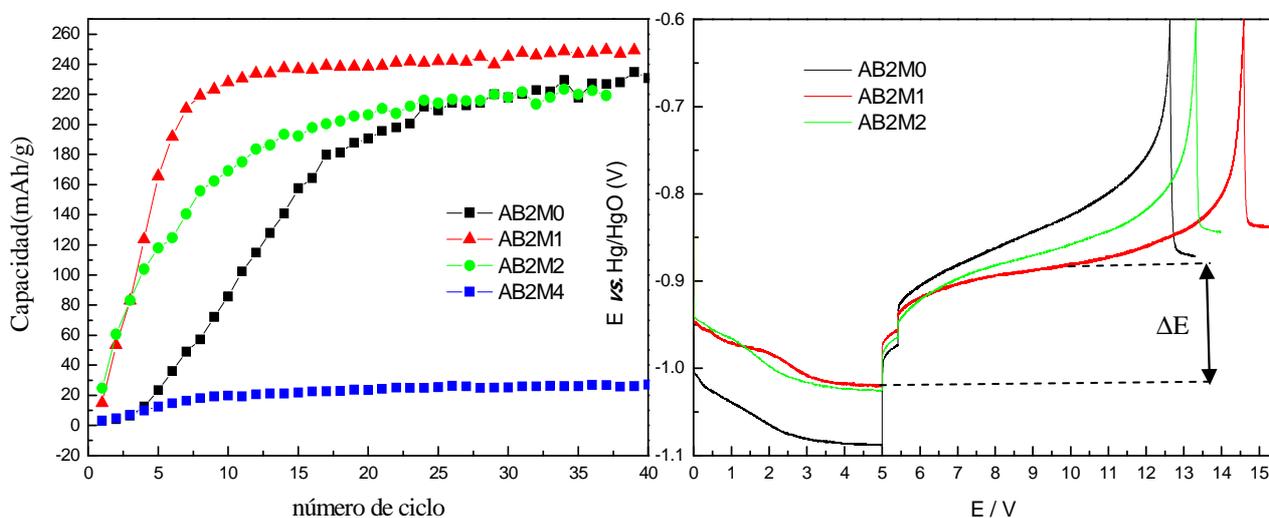


Fig. 4.4- Curva de activación: capacidad vs número de ciclo (a la izquierda) y cronopotenciometría de carga/descarga para las aleaciones AB2M0, AB2M1 y AB2M2 activadas (a la derecha).

Se observa que la capacidad de descarga para las tres aleaciones estudiadas es similar. La aleación AB2M1 es la que presenta la mayor actividad llegando a 250 mAh/g, mientras que las AB2M0 y AB2M2 no superan los 220 mAh/g, siendo un poco menor para esta última. Por otra parte, la muestra AB2M1 es la que requiere el menor número de ciclos de carga/descarga para lograr la capacidad máxima de

almacenamiento, logrando la más rápida activación. AB2M1 se activa en 10 ciclos mientras que la AB2M2 en 18 ciclos y AB2M0 en 23 ciclos. Varios estudios indican que el número de ciclos necesarios para la activación de las muestras aumentan con el incremento de la relación Zr/Ni en las fases  $Zr_xNi_y$  [10-14]. Esto concuerda con los resultados obtenidos, ya que la aleación AB2M0 tiene  $Zr_9Ni_{11}$  como fase secundaria y la AB2M1 posee  $Zr_7Ni_{10}$ , mientras que la AB2M2 que muestra un comportamiento intermedio, contiene  $Zr_9Ni_{11}$  y  $Zr_7Ni_{10}$ , siendo la primera la mayoritaria.

La evolución del potencial de final de carga y mitad de descarga en función del número de ciclos se presenta en la figura 4.5. Se observa que las aleaciones que contienen molibdeno en su composición tienen un potencial final de carga más cercano al potencial reversible en comparación con la muestra AB2M0. Se destaca adicionalmente, que la estabilización del potencial se logra en un menor número de ciclos para AB2M1 y AB2M2. Con respecto al potencial de mitad de descarga, la aleación AB2M1 es la que reporta los mejores valores, más cercanos al potencial reversible. Por lo tanto los valores de los sobrepotenciales (relacionados con la diferencia entre los dos potenciales antes mencionados,  $\Delta E$ ) disminuyen a medida que las muestras se activan, siendo la aleación AB2M1 la que presenta los valores más pequeños. Esto último se observa claramente en la figura 4.4 (a la derecha) donde se presentan una curva de carga descarga para las tres aleaciones, siendo evidente que la aleación AB2M1 es la que presenta la menor diferencia entre el potencial de final de carga y de mitad de descarga,  $\Delta E$ .

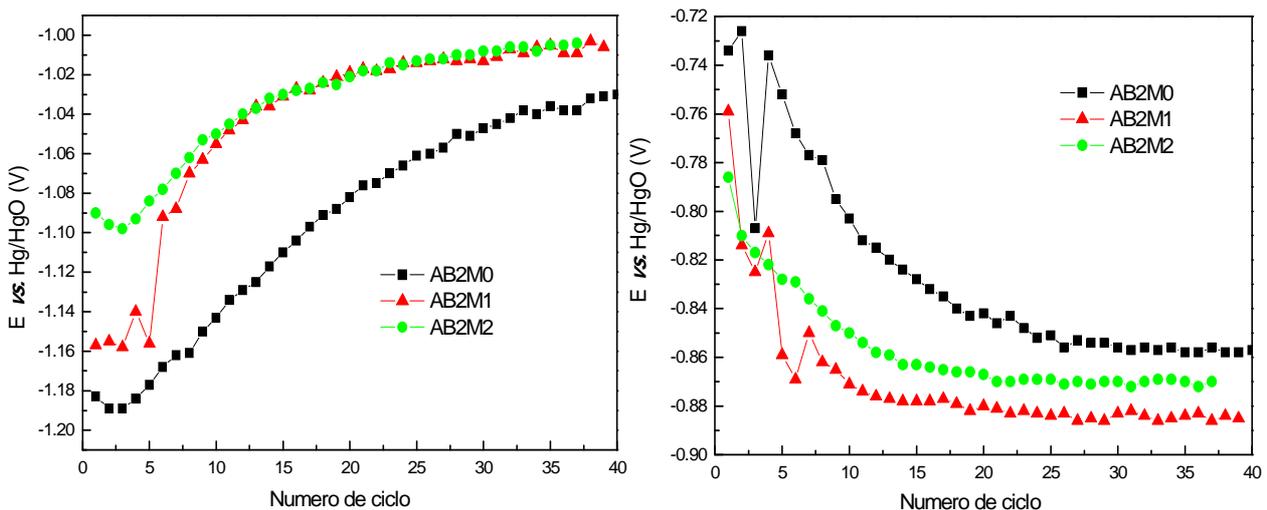


Fig. 4.5- Evolución del potencial de fin de carga (a la izquierda) y de mitad de descarga (a la derecha) en función del número de ciclos de carga/descarga para las tres aleaciones en estudio.

En la figura 4.6 se muestran micrografías SEM de los electrodos luego de ser activados. Las mismas fueron realizadas para observar el estado de los electrodos luego

de varios ciclos de carga/descarga. Como es de esperar, las partículas metálicas de las tres aleaciones presentan fracturas debido a la expansión/compresión del volumen de la aleación debido al proceso de hidruración/deshidruración. Esto tiene como consecuencia un aumento de área real. En la figura se midieron de manera circular y aproximada el tamaño de las partículas resultantes teniendo en cuenta las fracturas más profundas. En promedio, los tamaños son similares, siendo un poco menores para la aleación AB2M1. Sin embargo, lo más interesante es que la aleación AB2M2 y sobre todo la AB2M1 presentan numerosas microfracturas, lo que hace muy difícil la determinación de un tamaño de partícula promedio, pero genera una noción de que dichas aleaciones pueden presentar una mayor cantidad de sitios activos para la adsorción electroquímica de hidrógeno.

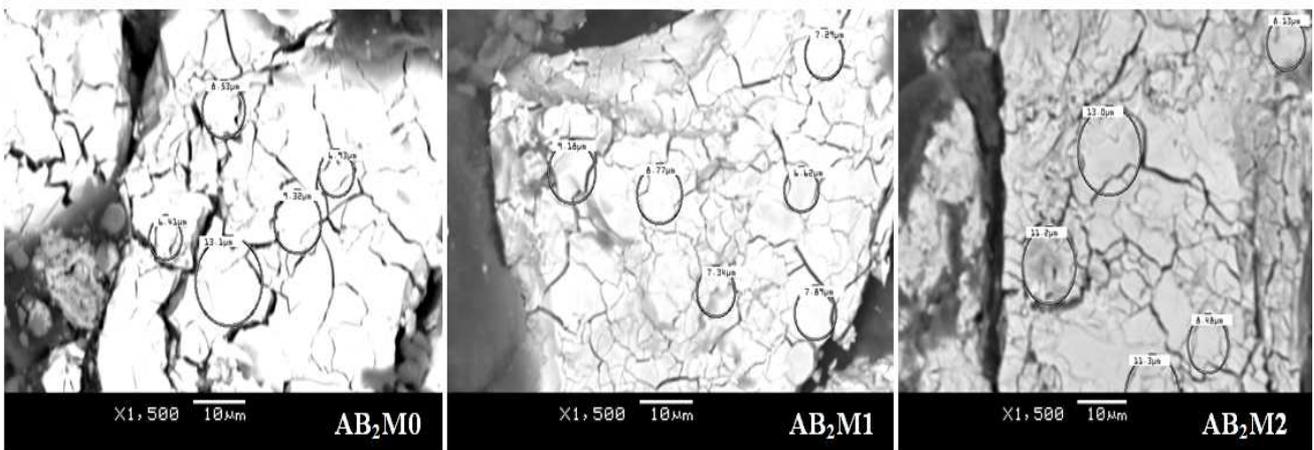


Fig. 4.6- Micrografías SEM de los electrodos luego de la activación.

A continuación se realizaron estudios de espectroscopía de impedancia electroquímica a potencial libre para un SOC de 70%, en un rango de frecuencia de entre 50 kHz – 1 mHz con una amplitud de 6 mV, tomando diez puntos por década. En la figura 4.7 se muestra el diagrama de Nyquist de las tres aleaciones en estudio y el circuito eléctrico equivalente utilizado para realizar el ajuste con el programa ZView. El estudio de las aleaciones muestra un semicírculo distorsionado a altas frecuencias el cual se asocia a diferentes factores tales como la resistencia generada entre el colector de corriente y la aleación, la resistencia debido al contacto partícula-partícula y/o la fina capa de óxido superficial [15-17]. Es importante destacar que si bien la presencia de este pequeño semicírculo inicial es aceptado por varios investigadores, no existe un consenso en relación a su origen.

La segunda respuesta capacitiva se asocia a la capacidad de la interfase en paralelo con la resistencia a la transferencia de carga ( $R_{ct}$ , *charge transfer resistance*). Como se puede observar, la muestra AB2M1 es la que presenta el semicírculo con

menor diámetro, indicando el menor valor de resistencia a la transferencia de carga. Tomando en cuenta que:

$$i_0 A_a = \frac{RT}{FR_{CT}} \quad \text{Ec. (4.1)}$$

donde  $i_0$  es la densidad de corriente de intercambio,  $A_a$  es el área activa interfacial,  $R$  la constante universal de los gases,  $T$  la temperatura y  $F$  la constante de Faraday, la aleación AB2M1 es la que tiene el mayor valor de intensidad de corriente de intercambio. Por lo tanto, esta aleación es la que presenta las mejores propiedades electrocatalíticas frente a la reacción de hidruración/deshidruración.

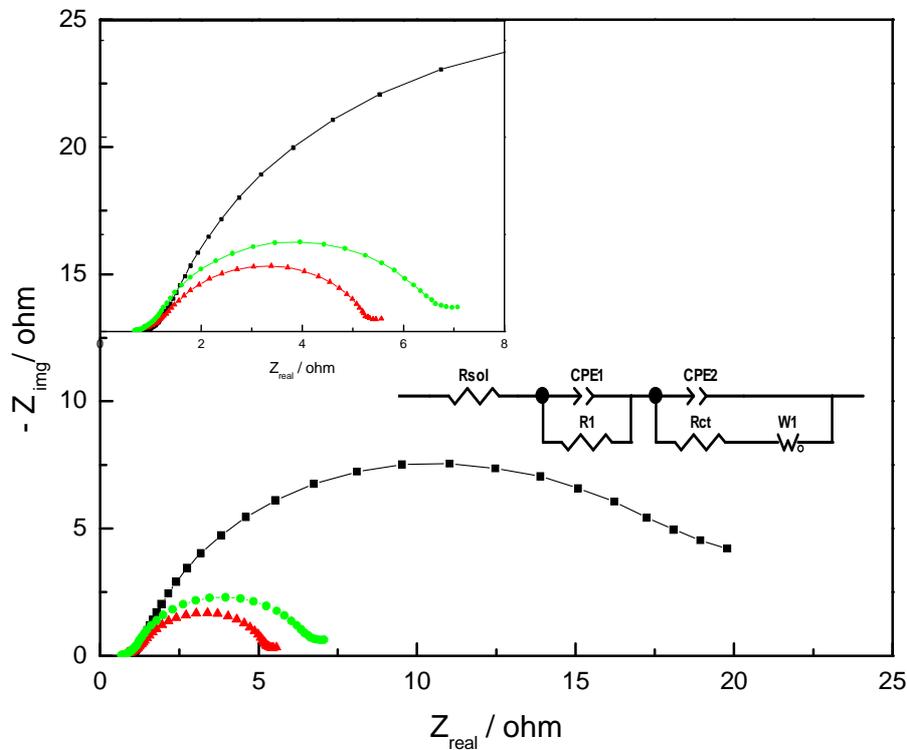


Fig. 4.7- Diagrama de Nyquist para la aleación AB2M0 en negro, AB2M1 en rojo y AB2M2 en verde. Circuito eléctrico equivalente utilizado para realizar el ajuste con el programa ZView.

Como se mencionó anteriormente en la figura 4.7 se muestra el circuito eléctrico equivalente utilizado para realizar el ajuste de los datos, el cual se compone básicamente de cuatro componentes: la resistencia a la solución ( $R_{sol}$ ), dos componentes resistivos ( $R_{CT}$  y  $R_1$ ) y el término de Warburg. Los diagramas de Nyquist y Bode con los datos experimentales y el ajuste correspondiente para cada aleación se presentan en la figura 4.8.

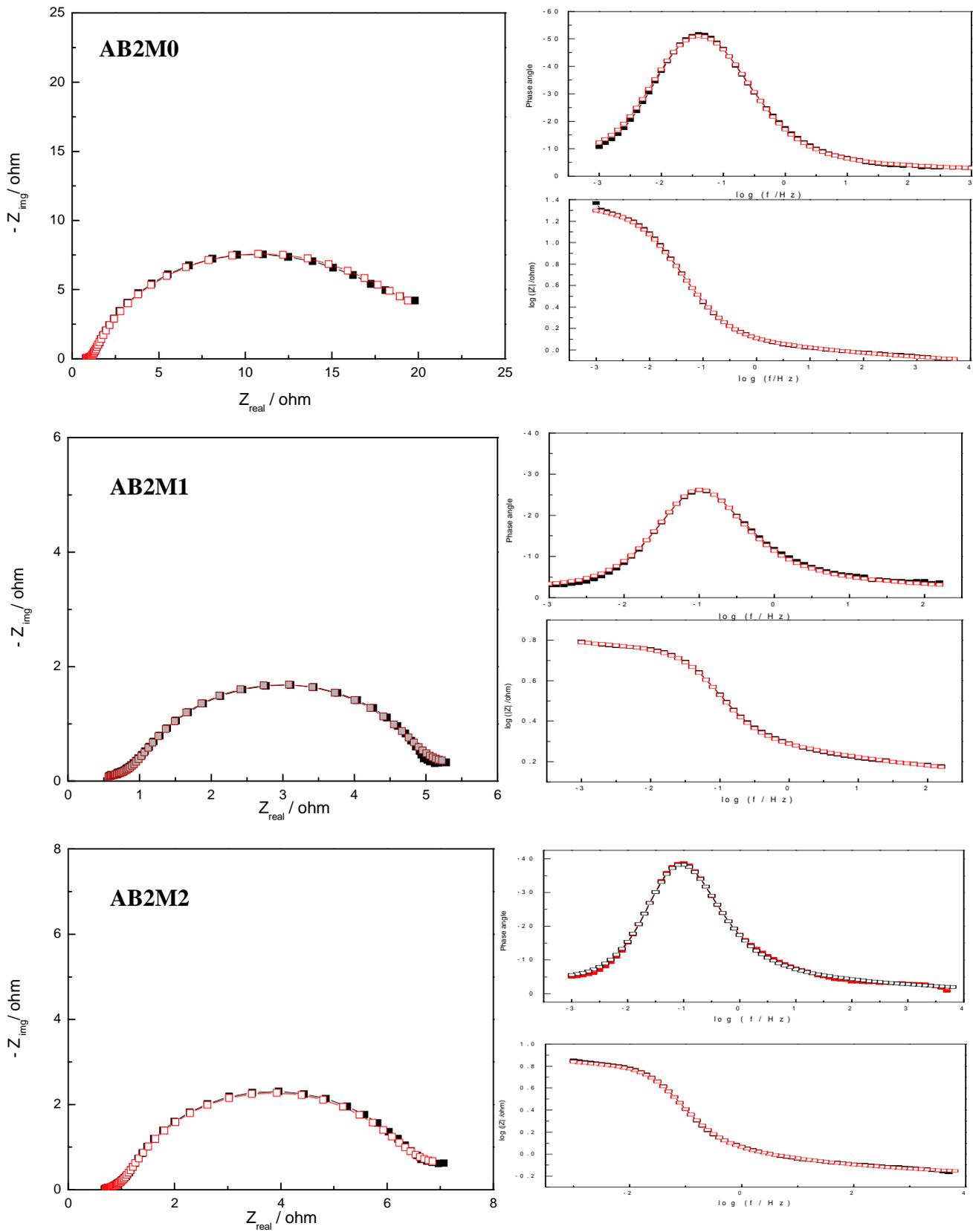


Fig. 4.8- Diagramas de Nyquist y Bode de los datos experimentales (en negro) con sus respectivos ajustes (en rojo).

A partir de los valores de los parámetros de Warburg se puede calcular la constante de tiempo difusional, el término  $W_T$  se define como  $a^2/D$ , donde  $a$  es el radio promedio de las partículas y  $D$  el coeficiente de difusión. El menor valor de constante de tiempo difusional lo presenta la aleación AB2M1, mientras que la mayor resistencia de Warburg se obtuvo para AB2M0 (ver tabla 4.5). Estos resultados indican que la difusión de hidrógeno ocurre con mayor facilidad en la AB2M1 que en la AB2M0.

Tabla 4.5.- Parámetros  $R_{ct}$ ,  $W_R$ ,  $W_T$  y  $(j_o \times a)$  para las muestras AB2M0, AB2M1 y AB2M2 obtenidos a partir del circuito equivalente que se muestra en la figura 4.7.

	$R_{ct}(\Omega)$	$W_R(\Omega)$	$W_T(s)$	$i_o \times a (A)$
AB <sub>2</sub> M0	17.5	23	2.5E+04	1.5E-03
AB <sub>2</sub> M1	3.4	1	8.0E+03	7.5E-03
AB <sub>2</sub> M2	4.6	1	1.0E+04	5.5E-03

En la figura 4.9 se presentan las curvas *HRD* con la capacidad expresada como porcentaje de la capacidad máxima para AB2M0, AB2M1 y AB2M2 en función de la intensidad de descarga para velocidades de 0.1C a 1C<sup>1</sup>. Para una velocidad de descarga de 1C la aleación AB2M1 presenta un 70% de su capacidad máxima y AB2M2 un 55%. sin embargo, la aleación sin molibdeno (AB2M0) retiene tan solo el 35% de su capacidad máxima de descarga.

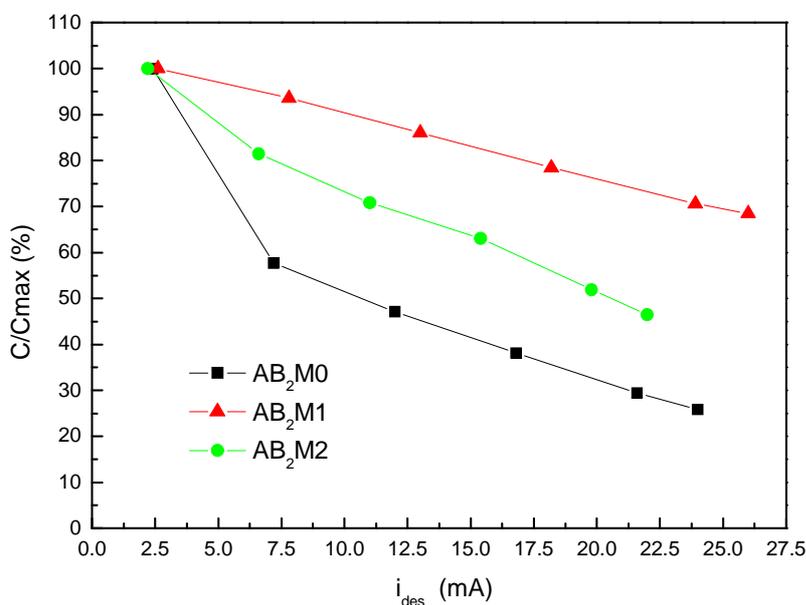


Fig. 4.9- Curvas *HRD* donde se representa la capacidad porcentual con respecto a la capacidad máxima de cada aleación vs. la intensidad de descarga.

<sup>1</sup>El cálculo de la  $C_{rate}$  se detalló en el capítulo 2 (pag.43):  $C_{rate} \left[ \frac{1}{h} \right] = \frac{I_{des} [mA/g]}{C_{des,max} [mAh/g]}$

La mejora en el comportamiento a altos regímenes de descarga se puede atribuir a la mayor presencia de las fases secundarias en las aleaciones que contienen molibdeno, ya que facilitarían la difusión del hidrógeno en el seno de la aleación. Asimismo es importante destacar que las aleaciones que contienen molibdeno presentan diferentes tipos de fases de Laves que pueden modificar la difusión del hidrógeno en la aleación. Por lo tanto se puede relacionar la relación  $AB_2/Zr_xNi_y$  con un mayor o menor coeficiente de difusión de hidrógeno en el seno del material.

Conjuntamente con el porcentaje de retención a altos regímenes de descarga es significativo considerar el valor de la capacidad de descarga y el potencial a las diferentes velocidades de descarga. En la figura 4.10 se muestra el comportamiento para cada una de las muestras.

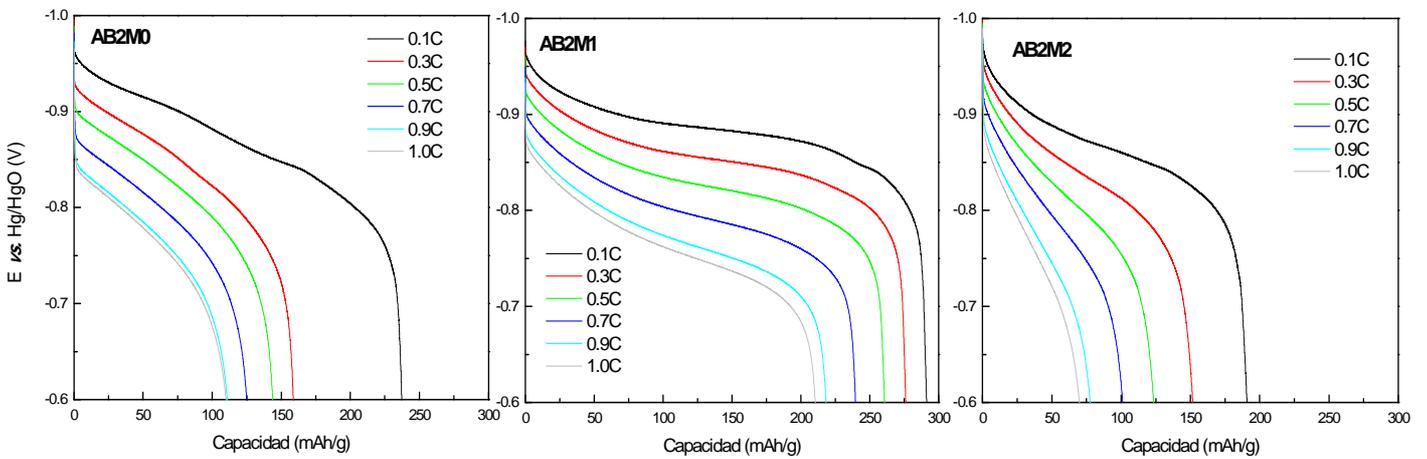


Fig. 4.10- Curvas de descarga a diferentes velocidades de descarga para las tres aleaciones en estudio.

Con el objetivo de estudiar la velocidad de transporte de hidrógeno en la aleación y compararlo con los resultados obtenidos con el modelo de EIS, se utilizó al igual que en el capítulo anterior la siguiente ecuación:

$$\frac{\partial(RC_H)}{\partial t} = D_H \frac{\partial^2(RC_H)}{\partial R^2} \quad \text{Ec. (4.2)}$$

donde  $C_H$  es la concentración de hidrógeno en la aleación,  $t$  es el tiempo,  $D_H$  es el coeficiente de difusión promedio,  $R$  es la distancia desde la superficie al centro de la esfera. Asumiendo una concentración inicial de hidrógeno uniforme en el *bulk* de la aleación y una concentración superficial constante, Chen *et al* [18] plantean que para largos tiempos de descarga, la ecuación 4.2 se puede escribir como una expresión dependiente del tiempo:

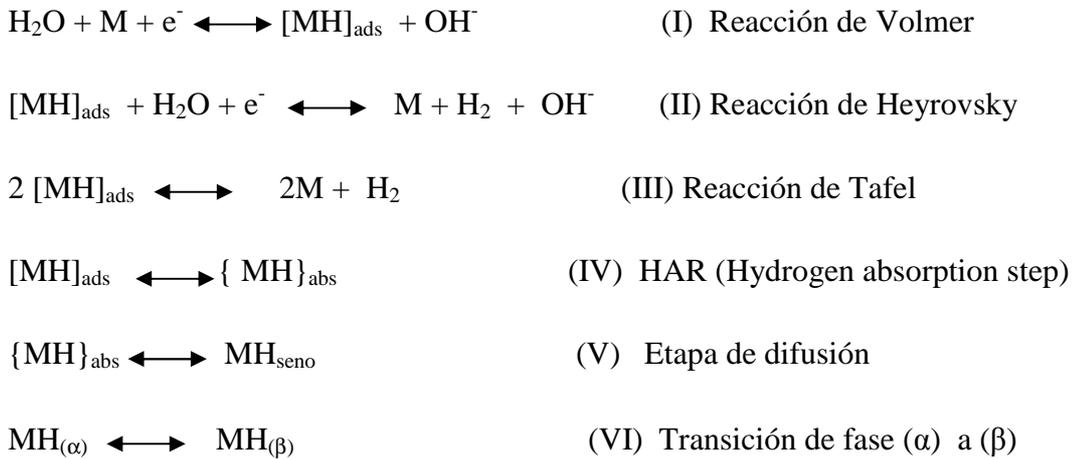
$$I_H(t) = F \frac{D_H \Delta C_H}{\delta R^2} - \frac{\pi^2 D_H}{R^2} C_H(t) \quad \text{Ec. (4.3)}$$

donde

$$C_H(t) = \int_0^t I_H(t) dt \quad \text{Ec. (4.4)}$$

siendo  $F$  la constante de Faraday y  $\delta$  es el espesor difusional puro. Utilizando la ecuación 4.3 y calculando las pendientes de las curvas de  $I$  (en A/g) vs *capacidad* (en C/g) para largos tiempos de descarga se determinó la constante de tiempo difusional,  $a^2/D$  (o  $R^2/D$ ). Los resultados obtenidos son comparables a los obtenidos por EIS (tabla 4.5):  $8.08E+04$ ,  $9.74E+03$  y  $3.35E+04$  para AB2M0, AB2M1 Y AB2M2 respectivamente. Por lo tanto, la aleación AB2M1 es la que presenta la menor constante de tiempo difusional.

Como se mencionó en el primer capítulo, la reacción de hidruración involucra los siguientes pasos:



donde la reacción de Volmer y Heyrovsky involucran una transferencia de carga en la superficie de la partícula. Por consiguiente, tanto la reacción de absorción como la de desprendimiento de hidrógeno dependen fuertemente de la superficie de la aleación, siendo esta muy diferente entre las distintas aleaciones estudiadas debido a la presencia de estructuras cristalinas con molibdeno y a las diferentes fases  $\text{Zr}_x\text{Ni}_y$ . Por otro lado, las características estructurales y morfológicas en el seno de la aleación en los hidruros metálicos determinan la velocidad de difusión de hidrógeno en la misma [19]. El paso HAR (IV) representa el transporte reversible de hidrógeno desde los sitios superficiales donde está adsorbido a los sitios en la red (subsuperficiales) donde se absorbe [20]. La etapa de difusión (V) implica el transporte del hidrógeno absorbido al seno de la aleación, el cual va ocupando los sitios intersticiales en la estructura del cristal (fase  $\alpha$ ) que luego mediante una transición de fase se transforma en la fase hidruro (fase  $\beta$ ). La aleación AB2M1 es la que presenta un mejor desempeño electrocatalítico y una constante de tiempo difusional menor, presentando el mejor comportamiento cinético frente a la reacción de hidruración/deshidruración.

4.2.1 Efecto del tamaño de partícula

Se señalan tres aspectos principales en el diseño de aleaciones formadoras de hidruro metálico para su uso como electrodos negativos en baterías NiMH: la composición de la aleación, la estructura cristalina y el estado de la superficie de la misma [21]. Existen numerosas investigaciones que desarrollan materiales del tipo AB<sub>2</sub> con diferentes composiciones, estudiando su efecto tanto a nivel electroquímico como estructural [22-27]. Con respecto al estado de la superficie es evidente que ésta juega un papel fundamental en las reacciones de transferencia de carga. Por ejemplo, Zhao *et al.* [28] proponen que la disolución de la capa de óxido superficial mejora el desempeño electrocatalítico. Además de los tratamientos superficiales, el tamaño inicial de la partícula metálica puede tener un efecto en el estado de la superficie, modificando la interfase del sistema y por lo tanto las propiedades electrocatalíticas de la misma [21, 29-31]. En función de lo antes mencionado se realizó la caracterización electroquímica para las aleaciones antes estudiadas (AB<sub>2</sub>M<sub>0</sub>, AB<sub>2</sub>M<sub>1</sub> y AB<sub>2</sub>M<sub>2</sub>) para dos tamaños de partícula: entre 38-63µm y entre 63-125µm. Los rótulos utilizados se muestran en la tabla 4.6.

Tabla 4.6.- Rótulos de los electrodos para los dos tamaños de partícula utilizados.

Tamaño	38-63µm	63-125µm	38-63µm	63-125µm	38-63µm	63-125µm
Rótulo	AB <sub>2</sub> M <sub>0</sub> -A	AB <sub>2</sub> M <sub>0</sub> -B	AB <sub>2</sub> M <sub>1</sub> -A	AB <sub>2</sub> M <sub>1</sub> -B	AB <sub>2</sub> M <sub>2</sub> -A	AB <sub>2</sub> M <sub>2</sub> -B

En la figura 4.11 se presenta a la izquierda la curva de activación para las seis aleaciones. La aleación AB<sub>2</sub>M<sub>1</sub>-A es la que presenta la mayor capacidad de descarga, llegando a 300 mAh/g. Es importante notar que para cada aleación, el electrodo con menor tamaño de partícula inicial es el que presenta la mayor capacidad de descarga, siendo de 230 mAh/g para AB<sub>2</sub>M<sub>0</sub>-A y 190 mAh/g para AB<sub>2</sub>M<sub>2</sub>.

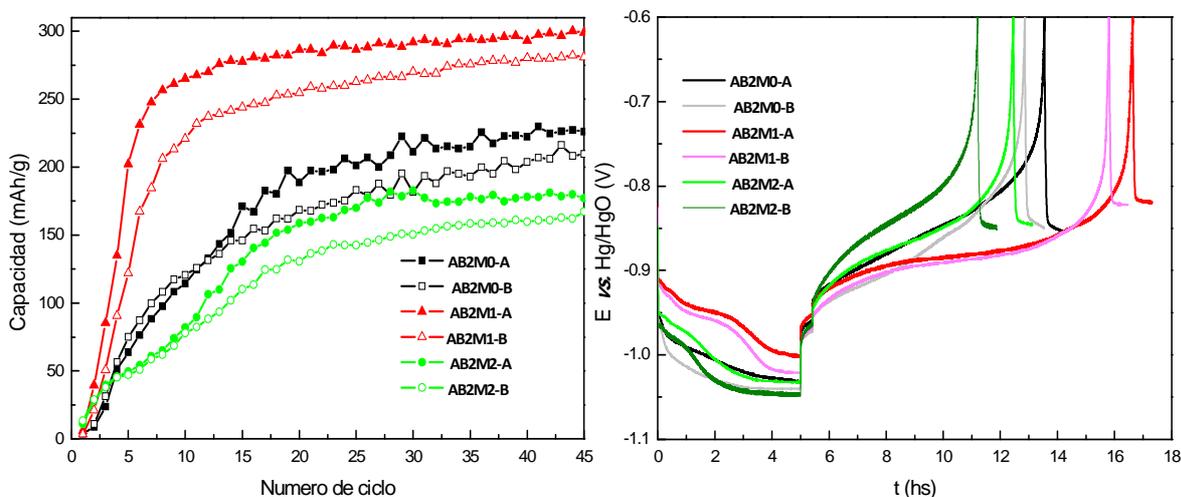


Fig. 4.11- Curva de activación (a la izquierda) y cronopotenciometría de carga/descarga para las aleaciones AB<sub>2</sub>M<sub>0</sub>, AB<sub>2</sub>M<sub>1</sub> y AB<sub>2</sub>M<sub>2</sub> activadas (a la derecha) para los dos tamaño de partícula.

Cuando el tamaño de partícula aumenta, la capacidad disminuye, más no de manera significativa, aproximadamente 20mAh/g para las tres aleaciones. El aumento en la capacidad de almacenamiento a menor tamaño de partícula concuerda con la bibliografía [29]. Por otro lado la tendencia en la capacidad de almacenamiento electroquímico de hidrógeno es la misma que la obtenida para un rango mayor de tamaño de partícula (25-150 $\mu$ m), AB2M1 > AB2M0 > AB2M2. Otro dato relevante que podemos observar en la gráfica es que el número de ciclos necesarios para lograr la capacidad máxima es independiente del tamaño de partícula, obteniendo nuevamente los mismos resultados que los reportados para tamaños de partícula entre 25-150 $\mu$ m: AB2M1 se activa en 10 ciclos mientras que la AB2M2 en 18 ciclos y AB2M0 en 23 ciclos.

Con respecto a la diferencia entre el potencial de final de carga y mitad de descarga ( $\Delta E$ ) nuevamente los menores valores se obtienen para la aleación AB2M1, tanto para AB2M1-A como para AB2M1-B tal como se observa en la figura 4.11 (panel derecho). En la tabla 4.7 se listan los valores de  $\Delta E$  según el número de ciclo para los seis electrodos.

Tabla 4.7.- Diferencia entre el potencial de final de carga y mitad de descarga ( $\Delta E$ ) para diferentes ciclos de carga/descarga.

	AB2M0-A	AB2M0-B	AB2M1-A	AB2M1-B	AB2M2-A	AB2M2-B
$\Delta E$ ciclo 1 (V)	0.464	0.438	0.425	0.448	0.373	0.364
$\Delta E$ ciclo 3 (V)	0.405	0.380	0.341	0.342	0.354	0.345
$\Delta E$ ciclo 5 (V)	0.381	0.317	0.291	0.298	0.347	0.329
$\Delta E$ ciclo 10 (V)	0.312	0.242	0.170	0.194	0.307	0.297
$\Delta E$ ciclo 15 (V)	0.265	0.205	0.143	0.150	0.258	0.256
$\Delta E$ ciclo 20 (V)	0.225	0.184	0.135	0.145	0.225	0.216
$\Delta E$ ciclo 25 (V)	0.208	0.183	0.128	0.138	0.222	0.191
$\Delta E$ ciclo 35 (V)	0.190	0.172	0.121	0.130	0.209	0.179

Si bien en la aleación AB2M1 los valores de  $\Delta E$  son menores para AB2M1-A, dicha diferencia es muy pequeña. Sin embargo para AB2M0 y AB2M2 los menores valores se obtienen para el tamaño de partícula más grande, asociando esto a una menor presencia de sobrepotenciales. Con el fin de estudiar el comportamiento cinético de los electrodos con diferente tamaño de partícula se realizaron estudios de espectroscopía de impedancia electroquímica. En la figura 4.12 se muestran los diagramas de Nyquist para las tres aleaciones en las mismas condiciones que para las aleaciones entre 25-150 $\mu$ m (página 126) y se comparan con los resultados obtenidos previamente (figura 4.7).

La aleación AB2M1 es la que se ve menos afectada por el tamaño inicial de las partículas, presentando el mismo comportamiento para los electrodos entre 38-63 $\mu$ m y entre 63-125 $\mu$ m. Un resultado levemente diferente se obtiene cuando se lo compara con

los electrodos de entre 25-150  $\mu\text{m}$ , pudiendo estar esto asociado a una mayor dispersión en el tamaño inicial de las partículas. En el caso de las aleaciones AB2M0 y AB2M2 los diagramas de Nyquist difieren para los diferentes tamaños de partícula y para todos los casos presentan una resistencia a la transferencia de carga ( $R_{CT}$ ) mayor que la obtenida para la AB2M1.

En la aleación sin molibdeno (AB2M0), el electrodo AB2M0-B es el que presenta la menor  $R_{CT}$ , mientras que el electrodo con un tamaño inicial de entre 25-150  $\mu\text{m}$  el mayor valor y el electrodo AB2M0-A un valor intermedio. Esta aleación es muy fácil de pulverizar y tomando en cuenta que el rango de tamaño de entre 25-150  $\mu\text{m}$  es muy grande, se tomaron micrografías SEM para observar la distribución de los tamaños iniciales de las partículas, concluyendo que se encuentran cercanos al rango inferior (entre 25 y 60  $\mu\text{m}$ ). Por lo tanto, cuanto menor es el tamaño inicial de partícula mayor es la resistencia a la transferencia de carga para la muestra AB2M0.

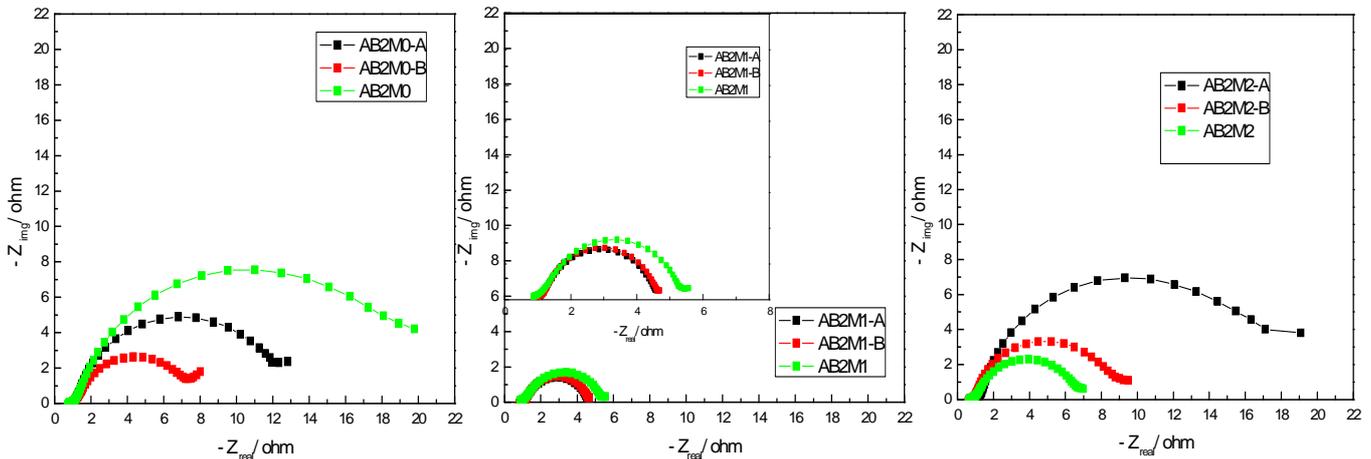


Fig. 4.12- Diagrama de Nyquist para las muestras AB2M0, AB2M1 y AB2M2. En cada caso se presentan los datos para los electrodos entre 38-63 $\mu\text{m}$  (en negro), 63-125  $\mu\text{m}$  (en rojo) y 25-150 $\mu\text{m}$  (en verde), siendo estos últimos los datos de la figura 4.7.

En la muestra AB2M2 sucede algo similar que con la AB2M0. El electrodo AB2M2-B presenta una menor  $R_{CT}$  en comparación a al electrodo AB2M2-B, llevando esto a pensar que a mayor tamaño inicial de partícula menor  $R_{CT}$ . El electrodo con un tamaño inicial de entre 25-150  $\mu\text{m}$  (curva verde) es en el que se obtiene el menor valor de resistencia a la transferencia de carga. La muestra AB2M2 por el contrario de lo que sucede con la AB2M0 es muy difícil de pulverizar, por lo que la dispersión de las partículas muestran un rango de entre 110-150  $\mu\text{m}$ , siendo esto coherente con que a mayor tamaño inicial de partícula menor  $R_{CT}$ .

De los resultados obtenidos hasta aquí, se observa que el tamaño inicial de partícula es relevante, generando un compromiso entre la capacidad de almacenamiento

electroquímico de hidrógeno y una mayor o menor  $R_{CT}$ . Para completar los estudios cinéticos se realizaron HRD a las mismas velocidades de descarga que para los electrodos entre 25-150  $\mu\text{m}$ , los resultados se reportan en la figura 4.13.

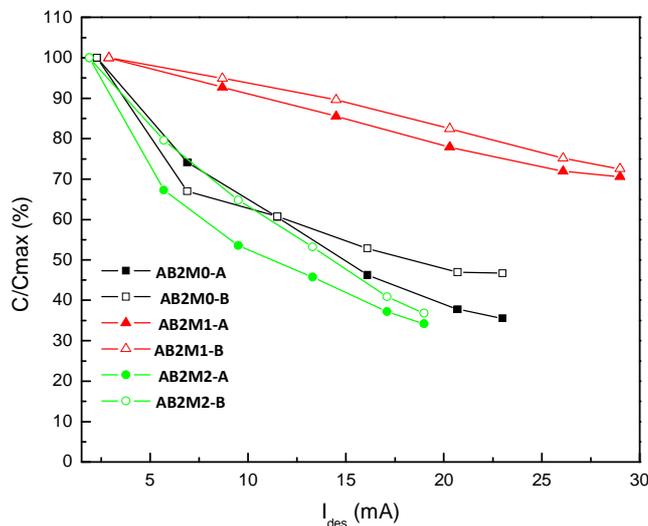


Fig. 4.13- Curvas HRD donde se representa la capacidad porcentual con respecto a la capacidad máxima de cada aleación vs. la intensidad de descarga.

Consecuentemente, la aleación AB2M1 es la que presenta el mayor porcentaje de retención a todas las velocidades, siendo de casi el 80% para 1C tanto para AB2M1-A como para AB2M1-B.

Por otra parte, esta aleación es la que se ve menos afectada por el tamaño de partícula. En el caso de las aleaciones AB2M0 y AB2M2 a 1C (intensidad de descarga máxima utilizada para cada aleación) el mejor comportamiento se observa para los electrodos con mayor tamaño de partícula, incluso en el caso de la AB2M2 el electrodo de entre 25-150  $\mu\text{m}$  presenta una mayor retención, probablemente asociado a que a un mayor tamaño de partícula promedio. Estos resultados son coherentes con los obtenidos en los estudios de EIS, donde el aumento del tamaño de partícula inicial mejora la cinética de la reacción.

Para completar el estudio se calcularon las constantes de tiempo difusional ( $a^2/D$ ) utilizando la ecuación 4.3. Los resultados obtenidos se detallan en la tabla 4.8, los cuales concuerdan con los resultados obtenidos anteriormente. AB2M1 es la que presenta la menor constante de tiempo difusional, con un valor ligeramente menor para el electrodo AB2M1-B. Comparando todos los electrodos estudiados, los de mayor tamaño de partícula son los que presentan el mejor comportamiento cinético para cada aleación.

Tabla 4.8.- Constante de tiempo difusional calculada a partir de la Ec. 4.3 y utilizando los datos de la figura 4.12.

Aleación	AB2M0-A	AB2M0-B	AB2M1-A	AB2M1-B	AB2M2-A	AB2M2-B
$a^2/D$	6.08E+04	4.87E+04	1.06E+04	8.74E+03	5.91E+04	3.64E+04

Como se mencionó al inicio de la sección, el tamaño inicial de las partículas metálicas modifican las características superficiales, un menor tamaño inicial incrementa el área específica inicial. Los resultados obtenidos indican que la disminución del tamaño de partícula es en desmedro de la cinética de la reacción de hidruración/deshidruración. Esto puede deberse a la formación de óxidos superficiales que se favorece por el aumento del área específica inicial de la partícula, los cuales forman una barrera que dificulta la entrada del hidrógeno y modifican la interfase afectando las reacciones de transferencia de carga. Esto último explicaría el aumento en la  $R_{CT}$  en los electrodos con menor tamaño de partícula.

Otro aspecto relevante, es que la disminución del tamaño de partícula aumenta tanto la presencia de sobrepotenciales como la constante de tiempo difusional. Sin embargo el coeficiente de difusión es el mismo para cada aleación independientemente del tamaño de partícula, por lo tanto lo que esta variando es  $a^2$  (el radio de partícula promedio luego de la activación). Con el fin de observar esto se realizaron micrografías electrónicas de barrido de los electrodos luego de activados. En la figura 4.14 se muestran las imágenes obtenidas para AB2M0-A, AB2M0-B, AB2M1-A y AB2M1-B a dos aumentos: X85 y X800. A menor aumento se observa la distribución de las partículas metálicas y a mayor aumento las fracturas como consecuencia de la expansión/contracción del volumen de la aleación debido al proceso de hidruración/deshidruración.

Las muestras AB2M0-A y AB2M0-B presentan fracturas similares, sin embargo esta última presenta un gran número de microfracturas, que generan un mayor número de sitios activos para las reacciones de transferencia de carga y sitios para la absorción de hidrógeno. A su vez esto implica una disminución del radio promedio de las partículas, lo que concuerda con los resultados obtenidos. Para la muestra AB2M2 ocurre lo mismo, presentando un mayor número de microfracturas cuando el tamaño inicial de partícula es mayor. En el caso de la aleación AB2M1, esta es la única que el tamaño inicial de partícula no afecta significativamente su desempeño frente a la reacción de hidruración/deshidruración y esto concuerda con las imágenes SEM, donde tanto para AB2M1-A como para AB2M1-B se observa la misma presencia de fracturas y microfracturas. Se concluye que la aleación AB2M1 presenta una mayor resistencia a la formación de los óxidos superficiales para el rango de tamaños estudiados.

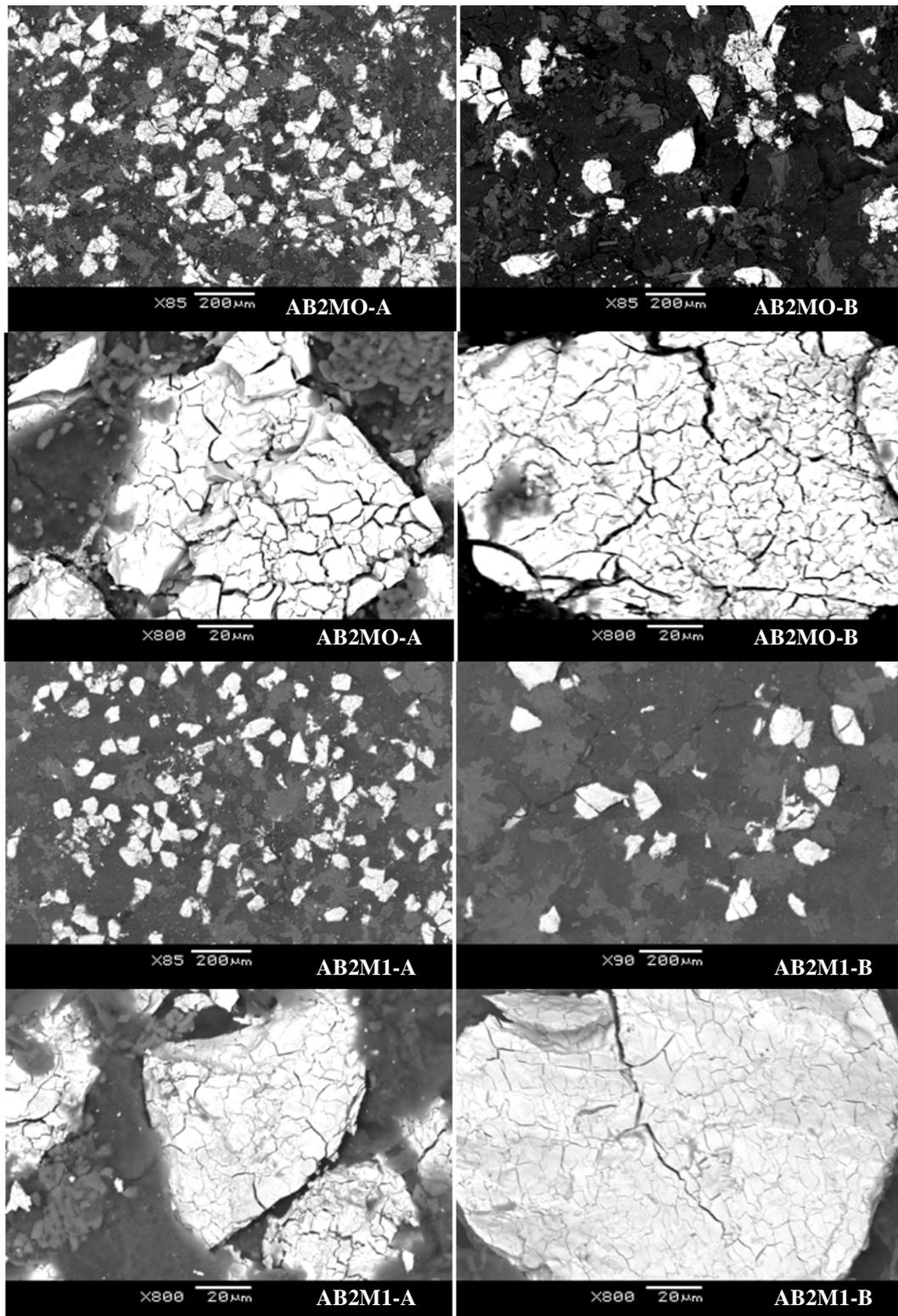


Fig. 4.14- Micrografías SEM de los electrodos AB2M0-A, AB2M0-B, AB2M1-A y AB2M1-B luego de activados.

Con el fin de obtener resultados comparables, a partir de aquí todos los electrodos fueron preparados con las aleaciones pulverizadas y tamizadas con un tamaño de partícula de entre 63-125  $\mu\text{m}$ , debido a que presentan el mejor compromiso entre las propiedades electrocatalíticas y de almacenamiento.

Posteriormente, para completar la caracterización electroquímica se realizaron 100 ciclos de voltamperometría cíclica entre -0.6 a 1.3 V a 1mV/s para electrodos sin activar. Los ciclos 2, 20, 40, 60, 80 y 100 para AB2M0 y AB2M1 se muestran en la figura 4.15. AB2M2 presentó un comportamiento intermedio entre ambas aleaciones.

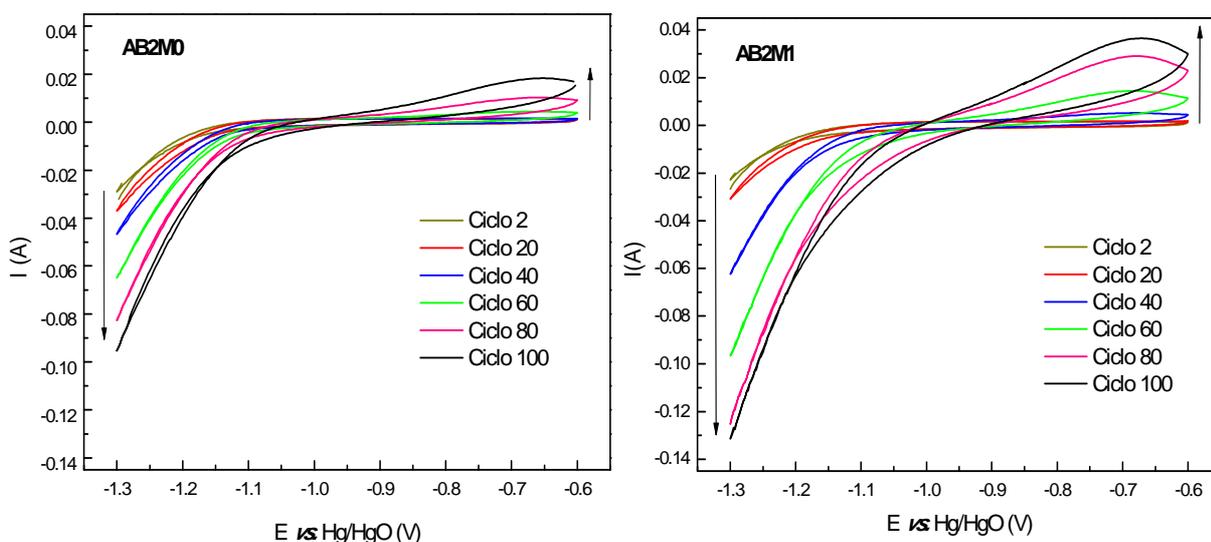


Fig. 4.15- Voltamperometría cíclica de -0.6 a 1.3 V a 1mV/s para AB2M0 y AB2M1.

La mayor carga anódica en la AB2M1 se debe a que la misma tiene una mayor capacidad de almacenamiento de hidrógeno. Por otro lado, se observa que la diferencia entre el ciclo 80 y 100 es mayor para la AB2M0, algo esperable debido a que esta aleación requería un mayor número de ciclos de carga/descarga para activarse. Luego de culminados los ciclos de voltamperometría se realizaron potenciometrías de carga/descarga. La muestra AB2M1 presentó su capacidad máxima en el primer ciclo mientras que la AB2M0 necesitó 10 ciclos.

Otro dato relevante que observamos en los perfiles voltamperométricos es la intensidad de corriente catódica, asociada a la reacción de desprendimiento de hidrógeno, siendo mayor para la muestra AB2M1. Esto implica una mayor velocidad de desprendimiento de hidrógeno y/o un mayor número de sitios activos para la reacción. Las diferencias estructurales en la interfase pueden estar asociadas a la presencia de estructuras cristalinas con molibdeno y a las fases secundarias. Debido a

que la reacción de desprendimiento de hidrógeno comparte los primeros pasos con la de hidruración/deshidruración esto será abordado más adelante en el capítulo.

#### 4.2.2 Curvas *E-c-T*: cálculo de histéresis

Como se mencionó en el capítulo anterior, la histéresis es un parámetro crítico en el proceso de hidruración/deshidruración del material [32]. La misma fue asignada a la relación entre los estados de la fase  $\alpha$  y  $\beta$  durante la absorción/desorción de hidrógeno[33]. Everett y Norton [34] demostraron que no hay un camino perfectamente reversible en la transición entre estas dos fases. Para los sistemas como los de paladio/hidrógeno se ha demostrado [35] que la formación de la fase  $\beta$  produce un incremento en el volumen, lo que genera una deformación plástica y una pequeña desorción de hidrógeno que permite la relajación de las fuerzas elásticas residuales. En el caso de los sistemas multifásicos (como las AB<sub>2</sub> del presente capítulo) es más complejo lograr asociar la histéresis a los procesos que ocurren en el seno de la aleación debido a la presencia de numerosas fases, lo que genera diferentes tipos de soluciones sólidas de hidrógeno. Es importante recordar que si bien estos sistemas son complejos, la presencia de fases secundarias microsegregadas en los sistemas AB<sub>2</sub> tienen un efecto positivo[7, 36-37]. Por lo tanto se estudiará el efecto de la sustitución de cromo por molibdeno en las curvas *E-c-T*, determinando el valor de la histéresis y relacionando esto con la estructura cristalina (presencia de diferentes fases secundarias y fases de Laves).

La histéresis fue calculada como un cambio en el  $E_{OCP}$  (*open circuit potential*) para los diferentes estados de carga durante el ciclo de carga y descarga [38].

$$\Delta E_{j=0} = - \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{p_{abs}}{p_{des}} \right) = E_{Ocp,carga} - E_{Ocp,descarga} \quad \text{Ec. (4.5)}$$

donde  $p_{abs}$  y  $p_{des}$  representan las presiones de absorción y desorción respectivamente. La histéresis (adimensional) queda definida entonces como:

$$\text{Histéresis} = \ln \left( \frac{p_{abs}}{p_{des}} \right) \quad \text{Ec. (4.6)}$$

Para construir los gráficos *E-c-T* (gráficos *potencial-composición- temperatura* o PCT electroquímicas) de la figura 4.16<sup>1</sup>, se realizaron cronopotenciometrías de carga sucesivas (a -8 mA) durante 10 minutos intercaladas con cronopotenciometrías a corriente nula durante 30 minutos, cuyo último valor de potencial corresponde al  $E_{Ocp,carga}$  para cada estado de carga. Con el fin de construir la curva de desorción, se

<sup>1</sup> Los electrodos utilizados fueron previamente activados, con una capacidad máxima de descarga de 225, 295 y 210 mAh/g para AB2M0, AB2M1 y AB2M2 respectivamente.

realizó un procedimiento similar, cronopotenciometrías de descarga sucesivas (a 2.6 mA) durante 5 minutos intercaladas con cronopotenciometrías a corriente nula durante 30 minutos, cuyo último valor de potencial corresponde al  $E_{ocp,descarga}$  para cada estado de carga.

Utilizando los valores de  $E_{ocp,carga}$  y  $E_{ocp,descarga}$  para un estado de carga o SOC (*state of charge*) de entre 30% y 70%, se calculó la histéresis y el potencial de equilibrio ( $\Delta E_{eq}$ ) para AB2M0, AB2M1 and AB2M2 (tabla 4.9). El potencial de equilibrio se determinó como la media aritmética entre los valores de  $E_{ocp,carga}$  y  $E_{ocp,descarga}$ .

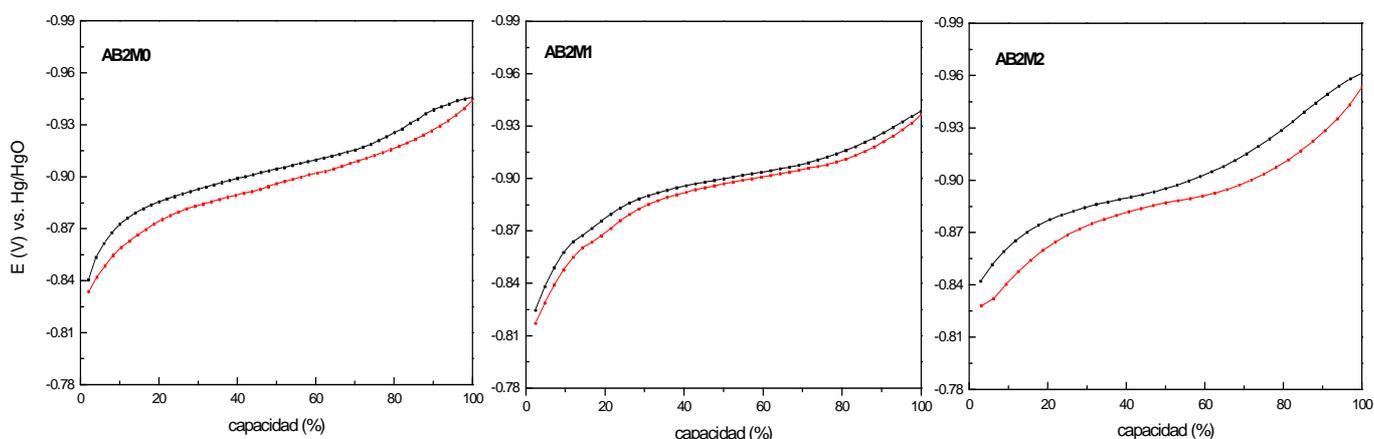


Fig. 4.16- Curvas E-c-T para AB2M0, AB2M1 y AB2M2.

A partir de las curvas de la figura 4.16 se observa que en ausencia de molibdeno la separación entre los perfiles de carga y descarga es bastante grande así como para altas concentraciones de molibdeno ( $x = 0.6$ ). Esto se observa en los datos de la tabla 4.9, donde AB2M0 y AB2M2 presentan una histéresis similar y significativamente mayor que la AB2M1. Sin embargo, el potencial de equilibrio no presenta grandes diferencias para las tres aleaciones estudiadas.

Tabla 4.9.- Histéresis y potencial de equilibrio para AB5M0, AB5M1 and AB5M2, obtenidas a partir de las curvas que se muestran en la figura 4.17.

Muestra	Histéresis	$\Delta E_{eq}/V$
AB2M0	$0.60 \pm 0.08$	$-0.899 \pm 0.007$
AB2M1	$0.24 \pm 0.02$	$-0.900 \pm 0.003$
AB2M2	$0.70 \pm 0.10$	$-0.890 \pm 0.005$

En conclusión, la aleación AB2M1 es la que presenta la mayor reversibilidad para el proceso de adsorción/desorción de hidrógeno, pudiendo asociarse esto a la

composición de la aleación. Las muestras AB2M0 y AB2M2 presentan valores similares de histéresis aunque la primera no contiene molibdeno, sin embargo ambas contienen  $Zr_9Ni_{11}$  como fase secundaria mientras que la AB2M1 contiene  $Zr_7Ni_{10}$ . Por lo tanto, es posible que la histéresis este más asociada al tipo de fase secundaria presente que a la presencia de molibdeno y a las fases de Laves que este forma.

Por último, si se observa los perfiles de las curvas  $E-c-T$  la aleación AB2M0 es la que presenta la menor pendiente. A medida que aumenta la concentración de molibdeno en las aleaciones el valor de la pendiente aumenta. La misma responde a la aparición de defectos y/o desordenes en la red cristalina, pudiendo generar diferentes niveles de energía para sitios cristalográficos idénticos [38]. Esto concuerda con los resultados obtenidos, ya que la adición de molibdeno genera la segregación de fases  $Zr_xNi_y$  y  $ZrMo_2$  generando una aleación con mayor presencia de fases y por lo tanto mayor heterogeneidad, favoreciendo la presencia de defectos cristalinos.

### 4.3 Cálculo de volumen molar de hidrógeno y límite elástico

El proceso de hidruración/deshidruración implica una modificación drástica en el volumen de la matriz durante la transformación de fase, y en este punto, en la interdifusión del hidrógeno atómico. El hidrógeno difunde por caminos tortuosos que se modifican debido a la fractura de la aleación, y la consecuente disminución del tamaño de partícula que trae aparejado un aumento del área efectiva. Estos hechos nos hacen considerar el cálculo de los volúmenes molares parciales de hidrógeno y algunos parámetros mecánicos relacionados con los límites elásticos y plásticos para la fragilización por hidrógeno.

Los cambios en la estructura cristalográfica durante la formación del hidruro metálico son el resultado de una primera distorsión elástica de la red cristalina y una segunda deformación plástica hacia un nuevo re-arreglo. Un material puramente elástico solo involucra energías de reestructuración descritas por la ley de deformación tridimensional de Hooke, mientras que el comportamiento plástico reversible establece de la transición entre la fase *beta* a *alfa* a con limite elástico constante,  $\bar{\sigma}_y$ . El mismo se puede evaluar en unidades de fuerza o presión, nosotros utilizaremos la última posibilidad.

Las aleaciones estudiadas en el presente capítulo presentan una diferencia sustancial en los valores de histéresis y en la pendiente de las curvas  $E-c-T$ , siendo esto producto de la variación de las tensiones volumétricas axiales lo que genera dislocaciones en la red cristalina. Estas pueden perderse, volviendo la red a su estructura original, siendo la mayor parte de la energía liberada como calor. Este fenómeno fue descrito previamente [39] para la transición de fase entre *alfa* y *beta* (y vice versa) para

sistemas de hidruros de paladio. Sin embargo, en el caso de aleaciones con estructuras más complejas (como los componentes AB<sub>2</sub>) la probabilidad de que las dislocaciones desaparezcan y se vuelva a la estructura original disminuye, persistiendo los defectos generados en la red. Hay que considerar que esto también genera un efecto positivo en las propiedades mecánicas de la aleación, ya que las partículas se fracturan más fácilmente aumentando el área activa. En el capítulo anterior se observó que para la aleación LaNi<sub>3.6</sub>Co<sub>0.7</sub>Mn<sub>0.4-x</sub>Mo<sub>x</sub>Al<sub>0.3</sub> (AB<sub>5</sub>), la sustitución de molibdeno generaba un aumento en la histéresis, relacionado a la mayor segregación de fases AB<sub>3</sub>. Sin embargo en las aleaciones AB<sub>2</sub> aquí estudiadas, la histéresis no parece estar relacionada a una mayor presencia de fases o directamente a la presencia de molibdeno, debido a que AB<sub>2</sub>M<sub>0</sub> y AB<sub>2</sub>M<sub>2</sub> presentan valores similares y mucho mayores a los de AB<sub>2</sub>M<sub>1</sub>. Young *et al.* [1-3] demuestran que tanto para aleaciones ternarias como para Ti<sub>12.5</sub>Zr<sub>21</sub>V<sub>10</sub>Cr<sub>8.5</sub>Mn<sub>x</sub>Co<sub>1.5</sub>Ni<sub>46.5-x</sub> del tipo AB<sub>2</sub>, con la presencia de una fase de Laves mayoritaria del tipo C14, la histéresis de las curvas *P-c-T* disminuyen cuanto la relación *a/c* de los parámetros de la celda unidad aumenta. A partir de los datos de la tabla 4.3 (parámetros de celda unidad) se calculó la relación *a/c* para las tres aleaciones en estudio, siendo estos 0.6105, 0.6115 y 0.6094 para AB<sub>2</sub>M<sub>0</sub>, AB<sub>2</sub>M<sub>1</sub> Y AB<sub>2</sub>M<sub>2</sub>. En concordancia con la bibliografía, AB<sub>2</sub>M<sub>2</sub> es la muestra que presenta el mayor valor de histéresis mientras que AB<sub>2</sub>M<sub>1</sub> el menor valor.

La histéresis está directamente relacionada con la pérdida de energía libre,  $\Delta G_{loss}$ , y por lo tanto en un sistema electroquímico por  $\Delta E_{hys}$

$$-\Delta G_{loss} = F\Delta E_{hys} \quad \text{Ec. (4.7)}$$

Se calculó el  $\Delta G_{loss}$  como la expansión volumétrica reversible (de naturaleza plástica) debido a la inclusión de hidrógeno para un límite elástico constante,  $\bar{\sigma}_y$  [40]

$$\Delta G_{loss} = -\bar{V}_H \bar{\sigma}_y \quad \text{Ec. (4.8)}$$

Esta inclusión de hidrógeno disuelto en un metal o aleación bajo una presión elástica aplicada (no de corte)  $\sigma_H$  (medida en unidades de fuerza por unidad de área) por vía mecánica, química o electroquímica puede ser reversible bajo ciertas condiciones experimentales [41].

Si el proceso se encuentra controlado por difusión, la tensión elástica no puede producir ningún cambio en el coeficiente de difusión de hidrógeno en la partícula [42]. El efecto de la tensión aplicada se encuentra directamente accionado sobre la solubilidad del hidrógeno y por ende en el potencial químico. Si el análisis se encuentra orientado a evaluar  $\bar{V}_H$  en la aleación por medio de la aplicación de una presión externa, estamos obligados a mantener la condición de que la masa de hidrógeno debe

mantenerse constante. Es así que podremos obtener la medida del cambio del potencial químico con la tensión elástica reversible y de ella la propiedad molar parcial deseada. Si la cantidad es importante, mayor a 1 ppm, también se puede obtener midiendo el cambio isotérmico de volumen con la cantidad molar de hidrógeno.

Algunas consideraciones fueron realizadas anteriormente para el cálculo de los volúmenes molares utilizando solamente la termodinámica de las especies intersticiales en sólidos tensionados obteniendo los potenciales químicos para esas especies sin considerar a las especies metálicas [43].

Por otro lado, se puede estudiar también la vinculación de  $\overline{V}_H$  en los metales y aleaciones mediante el cambio de solubilidad bajo tensión elástica,  $S_{\sigma H}$ , comparado con la correspondiente a tensión nula,  $S_0$ .

$$S_{\sigma H} = S_0 e^{\left(\frac{\sigma_H \overline{V}_H}{RT}\right)} \quad \text{Ec. (4.9)}$$

Esta evaluación es importante para estimar la permeación de la aleación frente al hidrógeno para la posterior hidruración. En la mayoría de los trabajos se supone una independencia de la constante de velocidad de la reacción de desprendimiento de hidrógeno con la tensión elástica.

La primera aproximación al cálculo de  $\overline{V}_H$ , fue realizada por Beck [41] sin definir claramente las condiciones de aplicabilidad del mismo:

$$-RT \left( \frac{\partial \ln \left[ \frac{C_{\sigma H}}{C_0} \right]}{\partial \sigma_H} \right)_T = \overline{V}_H \quad \text{Ec. (4.10)}$$

Bockris y Subramanyan [44] derivaron una expresión para la energía involucrada en el sistema multicomponente como función de la tensión elástica. Se aplica una condición en la que se puede eliminar el cambio del potencial químico del metal con dicha tensión en condiciones reversibles. Para evitar irreversibilidades, calcularon el trabajo para tomar la cantidad necesaria de hidrógeno a sobrepotencial constante desde o hacia la superficie de la aleación o del metal (pues lo hicieron pensando en la fragilización por hidrógeno en corrosión). De esta forma se compensaría el cambio de potencial químico del hidrógeno en el seno del metal debido a los efectos de tensión elástica manteniendo un equilibrio entre la superficie y el seno del metal. En esta deducción se considera que la concentración de hidrógeno en el metal  $C_{\sigma H}$  cambia por cambio de la tensión elástica  $\sigma_H$  pero manteniendo la presión externa aplicada constante.

$$-RT \left( \frac{\partial \ln \left[ \frac{c_{\sigma H}}{c_0} \right]}{\partial \sigma_H} \right)_{n_M, T, K} = \left( 1 - \frac{\sigma_H}{K} \right) \bar{V}_H \quad \text{Ec. (4.11)}$$

Donde K es el módulo o constante de elasticidad definido como la función recíproca de la compresibilidad isotérmica,

$$\beta \equiv \frac{1}{\bar{V}_H} \left( \frac{\partial \bar{V}_H}{\partial \sigma_H} \right)_T \quad \text{Ec. (4.12)}$$

De los valores experimentales se puede inducir fácilmente que  $\frac{\sigma_H}{K} \ll 1$ .

Esta deducción es válida siempre que el sobrepotencial sea constante o nulo, no existan cambios de la constante de velocidad del desprendimiento de hidrógeno por cambios en la tensión elástica y que la solubilidad del hidrógeno sea pequeña en el metal o mejor dicho mucho menor a la actividad del metal principal en la aleación.

Lo importante es un balance energético para la aleación que se va a hidrurar, por lo que la energía elástica,  $E_{elas}$ , almacenada en la pastilla será la que resulta de la aplicación de la tensión elástica,  $\sigma_H$  para una constante de elasticidad  $K = 1/\beta$

$$E_{elas} = \frac{\sigma_H^2 \bar{V}_H}{2K} \quad \text{Ec. (4.13)}$$

De esta manera el balance termodinámico de energías será según un desarrollo de funciones de Euler, para la aleación bajo tensión elástica. Se considera que el trabajo mecánico es directamente el reversible elástico:

$$U - TS - \sigma_H V + \sum n_i \mu_i - \frac{\sigma_H^2 \bar{V}_H}{2K} = 0 \quad \text{Ec. (4.14)}$$

Donde U y S son las energía interna y entropía de la aleación o metal,  $\mu_i$  el potencial químico del elemento  $i^{\text{th}}$ , y  $n_i$  el número de moles del componente  $i^{\text{th}}$ . V es el volumen total igual a la suma del de hidrógeno,  $V_H$  y los metales de la aleación,  $V_M$ , sin ser molares. Pero el volumen que va a ocupar el hidrógeno es mayor que el propio del metal puesto que se espera la hidruración, así que  $V \approx V_H$

Debido a que no existen, en condiciones reversibles, deformaciones plásticas que hacen que surjan fuerzas no conservativas, la ecuación Ec. (4.14) se reduce a:

$$TS - \sigma_H V + \sum n_i \mu_i = 0 \quad \text{Ec. (4.15)}$$

De esta forma podemos derivar según Gibbs-Duhem:

$$TdS - V_H d\sigma_H + \sum n_i d\mu_i = 0 \quad \text{Ec. (4.16)}$$

y obtener en condiciones isotérmicas de trabajo una expresión simple:

$$V_H d\sigma_H = \sum n_i d\mu_i \quad \text{Ec. (4.17)}$$

La variación en el límite elástico es equivalente a la variación de la presión aplicada por parte del hidrógeno, por lo que se puede escribir:

$$V_H dP = \sum n_i d\mu_i \quad \text{Ec. (4.18)}$$

Y como tenemos solamente cambios significativos en el potencial químico del hidrógeno,  $\mu_H$ , ya que la actividad metálica es constante:

$$\bar{V}_H dP = d\mu_H \quad \text{Ec. (4.19)}$$

donde

$$\bar{V}_H = \frac{V_H}{n_H} \quad \text{Ec. (4.20)}$$

Para evaluar,  $\bar{V}_H$ , se considera entonces la relación termodinámica que surge de la Ec. (4.20) con el potencial químico de hidrógeno,  $\mu_H$ :

$$\bar{V}_H = \left[ \frac{\partial \mu_H}{\partial P} \right]_{T, n_i \neq H} \quad \text{Ec. (4.21)}$$

Sustituyendo  $\mu_H$  por la concentración de hidrógeno en la aleación,  $C_H$ , ya que los coeficientes de actividad son constantes a bajos  $C_H$  se obtiene:

$$\bar{V}_H = RT \left[ \frac{d \ln C_H}{dP} \right] \quad \text{Ec. (4.22)}$$

Entonces,  $\bar{V}_H$  será:

$$\bar{V}_H = \frac{RT}{(P_f - P_i)} \ln \left[ \frac{C_{H,i}}{C_{H,f}} \right] \quad \text{Ec. (4.23)}$$

donde  $P_f$  y  $P_i$  son la presión final e inicial dentro del hidruro, respectivamente. Para poder obtener resultados comparativos entre las aleaciones y debido a que las mismas no presentan un claro *plateau*, se tomaron las presiones entre el 70% y el 30% de SOC (el mismo rango que para el cálculo de histéresis) donde las concentraciones de hidrógeno dentro de la aleación son  $C_{H,f}$  y  $C_{H,i}$ , respectivamente.

Por otra parte, bajo condiciones de reversibilidad electroquímica se tiene que [40]:

$$\bar{V}_H = F\Delta E_{hys}/\bar{\sigma}_y \quad \text{Ec. (4.24)}$$

Por lo tanto, a partir de las curvas  $E-c-T$  se pueden evaluar ambos parámetros.

Para el cálculo del  $\bar{V}_H$  se utilizaron los valores de capacidad máxima de descarga para cada aleación luego de activada<sup>1</sup>: 225, 295 y 210 mAh/g para AB2M0, AB2M1 y AB2M2 respectivamente. A partir de estos valores se calculó el porcentaje de moles de hidrógeno por mol de aleación, %  $H/M$ . Utilizando el peso molecular de cada aleación se puede calcular la concentración de hidrógeno,  $C_H$ . A continuación se realizaron las curvas de  $\ln C_H$  vs.  $P_{eq}$  (figura 4.17), con el fin de determinar la pendiente para cada aleación y utilizando la ecuación 4.22 calcular el  $\bar{V}_H$  (multiplicando la pendiente por RT).

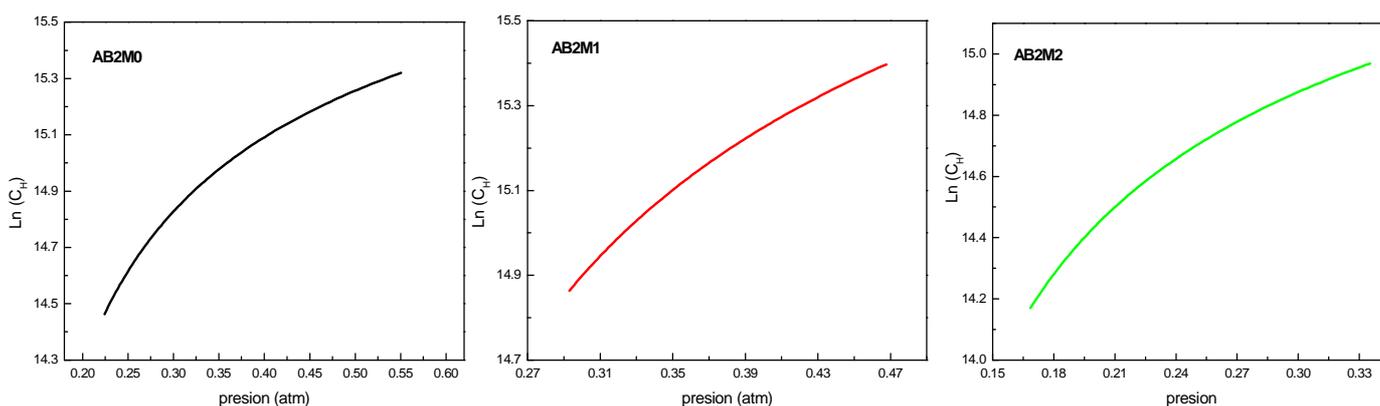


Fig. 4.17- Curvas de  $\ln C_H$  vs.  $P_{eq}$  a partir de las cuales se determinó el volumen molar de hidrógeno.

Los perfiles de las curvas de la figura 4.17 presentan al menos dos pendientes, más notorias para las muestras AB2M0 y AB2M2. El resultado implica que para una misma aleación el volumen molar de hidrógeno varía, tomando dos valores diferentes. Esto representa un resultado coherente, debido a que los datos de las curvas corresponden a un SOC de entre 30% a 70%, por lo que existe una coexistencia entre las fases *alfa* y *beta* del hidrógeno. Es de esperar que el volumen de hidrógeno sea mayor cuando se encuentra formando la fase *alfa*, disminuyendo posteriormente debido a un mayor empaquetamiento durante la fase *beta*. Se calcularon ambas pendientes para cada muestra, observándose que a mayor contenido de molibdeno en la aleación el  $\bar{V}_H$

<sup>1</sup> Los valores de capacidad máxima de descarga corresponden al electrodo activado previo a los estudios de  $E-c-T$ .

de la fase *beta* aumenta, 19.7, 25.4 y 31.9 cm<sup>3</sup> H por mol de aleación para las muestras AB2M0, AB2M1 y AB2M2, respectivamente. Sin embargo el  $\bar{V}_H$  asociado a la fase *alfa* no sigue esta tendencia obteniéndose los siguientes valores 49.1, 42.0, 64.9 cm<sup>3</sup> H por mol de aleación para las muestras AB2M0, AB2M1 y AB2M2, respectivamente. La diferencia de los valores de  $\bar{V}_H$  está asociado a la composición de las aleaciones en estudio, por lo tanto a la presencia de diferentes fases secundarias y el aumento de fases de Laves del tipo ZrCr<sub>2</sub> y ZrMo<sub>2</sub> en las aleaciones con molibdeno. El volumen molar de hidrógeno es distinto para cada una de las fases presentes, por lo que se observa un valor que incorpora la contribución de cada una de las fases. Por otra parte, al desconocer la relación *alfa/beta* para cada SOC no se puede asociar la primera pendiente exclusivamente a la fase *alfa* y la segunda a la *beta*, por lo que se tomó una única pendiente que representa un promedio de los valores para comparar las aleaciones multifásicas.

Los valores de  $\bar{V}_H$  se detallan en la tabla 4.10. El volumen molar promedio más grande se obtuvo para AB2M2 con un valor de 48.1 cm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup> de H. Es importante destacar de que el hecho que posea un mayor  $\bar{V}_H$  no implica necesariamente que presente el menor valor de  $\bar{\sigma}_y$ , debido a que como se observa en la ecuación 4.24 existe una compensación con el  $\Delta E_{hys}$ .

Tabla 4.10.- Peso molar para las aleaciones AB<sub>2</sub>,  $\Delta G_{loss}$  calculado a partir de la curvas E-c-T, volumen molar  $\bar{V}_H$  y límite elástico  $\bar{\sigma}_y$

Muestra	Peso molar /g mol <sup>-1</sup>	$\Delta G_{loss}/$ KJ mol <sup>-1</sup>	$\bar{V}_H/cm^3$ H por mol de aleación	$\bar{\sigma}_y/N$ cm <sup>-2</sup> 10 <sup>-7</sup>
AB2M0	201.9	1.16	34.4	3.37
AB2M1	215.1	0.29	33.7	0.88
AB2M2	229	1.45	48.1	3.02

La muestra AB2M1 es la que presenta el menor valor de  $\bar{V}_H = 33.7$  cm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup> of H, sin embargo el mismo es comparable al de la aleación sin molibdeno  $\bar{V}_H = 34.4$  cm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup> of H, lo que indica una densidad de empaquetamiento similar para el hidrógeno independiente del tipo de fase secundaria, ya que AB2M0 posee Zr<sub>9</sub>Ni<sub>11</sub> y la AB2M1 Zr<sub>7</sub>Ni<sub>10</sub>. Asimismo, dada la diferencia de los valores de  $\bar{V}_H$  entre las aleaciones que poseen molibdeno, se concluye que la presencia de molibdeno no afecta directamente al empaquetamiento de los átomos de hidrógeno en la aleación, sin embargo el mayor porcentaje en peso de las fases secundarias en la AB2M2 y la segregación de fases de Laves del tipo ZrCr<sub>2</sub> puede ser el motivo del incremento en el volumen molar promedio. Es importante destacar que cuando en una aleación hay más de una fase susceptible a la

formación de hidruro, cada una presenta un potencial de equilibrio diferente, por lo tanto lo que se observa es un comportamiento "promedio" resultante de las diferentes interacciones de cada fase con el hidrógeno. Este fenómeno incrementa el grado de desorden, aumentando el valor de  $\overline{V}_H$  y obteniéndose curvas  $E-c-T$  con mayor pendiente.

Un parámetro importante en los sólidos es la resistencia a la falla mecánica [45] y en el caso de las estructuras metálicas cristalinas, esto está íntimamente relacionado a la presencia de defectos tales como los huecos y dislocaciones [46-47]. El límite elástico,  $\overline{\sigma}_y$ , es la tensión máxima que un material elastoplástico puede soportar sin sufrir deformaciones permanentes. Si se aplican tensiones superiores a este límite, el material experimenta un comportamiento plástico con deformaciones permanentes por lo que no recupera espontáneamente su forma original. Para calcular este valor se utilizó la ecuación 4.8, con los valores de volumen molar calculados previamente y con los  $\Delta G_{loss}$  de la tabla 4.10. El  $\Delta G_{loss}$  se calculó a partir de la diferencia entre las integrales de las curvas  $E-c-T$  (entre el 70% y el 30% de SOC) en unidades coherentes. No existen datos publicados de  $\overline{\sigma}_y$  para aleaciones del tipo AB<sub>2</sub>, por lo tanto se comparó los resultados de manera intuitiva. Este valor puede ser útil para seleccionar la concentración adecuada de molibdeno en la aleación tomando en cuenta una buena estabilidad mecánica durante las experiencias de carga/descarga. Sin embargo, una gran estabilidad mecánica no permite la fractura de las partículas metálicas por la expansión/compresión del volumen consecuencia del proceso de hidruración/deshidruración, lo que es deseable ya que aumenta el área activa. El valor más pequeño de  $\overline{\sigma}_y$  se obtuvo para la aleación AB<sub>2</sub>M1 ( $0.88 \times 10^7 \text{ N cm}^{-2}$ ), indicando una mayor fragilización en comparación a las otras aleaciones, resultado concordante con lo observado en las micrografías SEM, lo que genera más sitios activos para la adsorción de hidrógeno. Por otra parte, las muestras AB<sub>2</sub>M0 y AB<sub>2</sub>M2, presentan valores similares:  $\overline{\sigma}_y=3.37 \times 10^7 \text{ N cm}^{-2}$  y  $3.02 \times 10^7 \text{ N cm}^{-2}$ , respectivamente. Los resultados indican que el tipo de fase secundaria presente en la matriz es sustancial para las propiedades mecánicas del material así también como la fase de Laves  $ZrCr_{1-x}Mo_xNi$  y  $ZrMo_2$ , sin embargo la fase  $ZrCr_2$  abundante en la AB<sub>2</sub>M2 puede afectar de manera negativa dichas propiedades.

#### 4.4 Calculo de trabajo y calor

Scholtus y Hall [40] proponen que durante la deshidruración se produce por una deformación plástica irreversible y una pérdida de energía libre ( $\Delta G_{loss}$ ) para la transformación de fase de *beta* a *alpha* lo que implicaría el costo energético total del proceso. Por lo tanto es interesante evaluar la disipación o trabajo perdido,  $W_{lost}$ , durante el proceso de carga/descarga en las aleaciones en estudio. Para este propósito, se utilizaron solo las curvas de descarga debido a que durante la carga, debido a las condiciones de sobrecarga que se utiliza, ocurre paralelamente la reacción de desprendimiento de hidrógeno.

El trabajo perdido se relaciona con el trabajo reversible que se obtiene durante la descarga, por lo tanto se graficó una doble cronopotenciometría, una a  $26 \text{ mA g}^{-1}$  y la otra a corriente cero la cual se obtuvo realizando cronopotenciometrías de descarga sucesivas (a 2.6 mA) durante 5 minutos intercaladas con cronopotenciometrías a corriente nula durante 30 minutos, cuyo último valor de potencial corresponde a cada punto de la curva (figura 4.18). Por consiguiente, la curva punteada de la figura 4.18 corresponde a la desorción de las curvas *E-c-T*. La diferencia entre la integración de las dos curvas es la potencia perdida bajo condiciones de irreversibilidad, a partir del cual se calculó el  $W_{lost}$ .

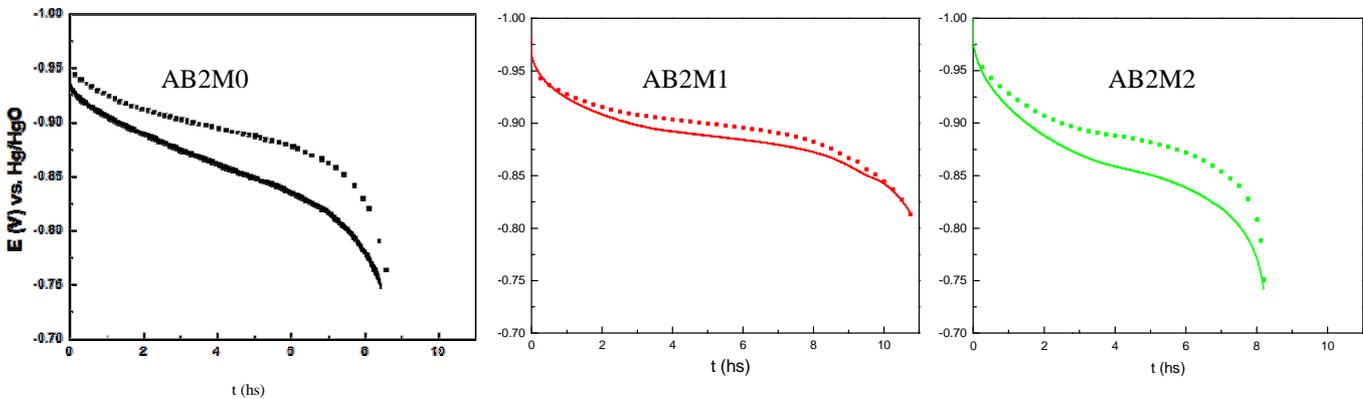


Fig. 4.18- Curvas cronopotenciometricas bajo condiciones galvanostáticas (líneas continuas) y valores de potencial de circuito abierto luego de descargas a  $26 \text{ mA/g}$  (línea punteada) para las tres aleaciones en estudio.

El calor no compensado, definido como  $Q'_{chem}$ , es el balance entre el calor reversible,  $\delta Q_{rev} = TdS$ , tomado como un cambio isotérmico de entropía y el calor total,  $Q$ [48]:

$$\delta Q' = \delta Q - TdS \quad \text{Ec. (4.25)}$$

$Q_{rev}$  es el involucrado en los enfoques termodinámicos clásicos y comprende tres trabajos reversibles durante la descarga del hidruro: energía mecánica como la deformación elasto-plástica,  $\bar{\sigma}_y \Delta \bar{V}_H$ , la energía del potencial químico y el término de energía eléctrica:

$$dU = T dS - \bar{\sigma}_y d\bar{V}_H - dn_e F \Delta E - \sum_i \mu_i dn_i \quad \text{Ec. (4.26)}$$

donde  $dU$ , es el cambio de energía interna,  $dn_e$ , el cambio en la carga eléctrica durante la progresión infinitesimal del proceso electroquímico a  $\Delta E$ , el potencial del electrodo y  $\mu_i$ , el potencial químico con una composición,  $n_i$ .

Por el primer principio, el calor total  $Q$ , tiene que ser complementado con energías no-conservativas, tales como la deformación plástica:

$$\delta Q = \bar{\sigma}_y d\bar{V}_H + dU \quad \text{Ec. (4.27)}$$

Si se sustituye en 4.26 se obtiene:

$$\delta Q = T dS - dn_e F \Delta E - \sum_i \mu_i dn_i = \delta Q_{rev} - dn_e F \Delta E - \Delta G d\xi \quad \text{Ec. (4.28)}$$

Como se mencionó  $\delta Q'_{chem} = -\Delta G \xi$  es el diferencial del calor químico puro no compensado [49], por lo tanto:

$$\delta Q = \delta Q_{rev} + \delta Q'_{chem} - dn_e F \Delta E \quad \text{Ec. (4.29)}$$

Introduciendo la intensidad de corriente de descarga,  $I$ , para un tiempo de descarga,  $dt$  como variable de reacción;  $d\xi = -I dt / Fn$ :

$$\delta Q = \delta Q_{rev} + \delta Q'_{chem} + I dt \Delta E \quad \text{Ec. (4.30)}$$

entonces,  $Q'_{chem}$  es:

$$\delta Q'_{chem} = \frac{-I dt}{F} (F \Delta E + \Delta G / n) \quad \text{Ec. (4.31)}$$

siendo  $n$  el número de especies de hidrógeno involucrados en la reacción de deshidruración. La integral queda de la siguiente manera:

$$Q'_{chem} = \Delta \bar{G} \left( \frac{I}{nF} \right) t \quad \text{Ec. (4.32)}$$

donde el  $\Delta \bar{G}$  es la energía libre electroquímica involucrada en el proceso de descarga ( $\Delta \bar{G} = -W_{lost}$ ).

Por lo tanto, es posible calcular el  $Q'_{chem}$  para las aleaciones AB<sub>2</sub> utilizando la ecuación 4.32. Los valores obtenidos se detallan en la tabla 4.11. El valor más pequeño se obtuvo para la aleación AB<sub>2</sub>M1,  $Q'_{chem} = 1.89$  J, significativamente menor al de las otras aleaciones. El  $Q'_{chem}$  es negativo cuando es generado dentro del hidruro metálicos, es decir transferido isotérmicamente al entorno [50-51].

Tabla 4.11.- Trabajo máximo  $W_{max}$ , trabajo perdido  $W_{lost}$ , y calor químico no compensado,  $Q'_{chem}$  para las aleaciones AB<sub>2</sub>.

Muestra	$W_{max} / \text{KJ mol}^{-1}$	$W_{lost} / \text{KJ mol}^{-1}$	$Q'_{chem} = \Delta \bar{G} \left( \frac{I}{nF} \right) t / \text{J}$
AB <sub>2</sub> M0	141.4	4.91	-4.09
AB <sub>2</sub> M1	188.9	1.81	-1.89
AB <sub>2</sub> M2	150.7	4.29	-3.41

Bajo estas consideraciones, se evaluó el trabajo que puede ser obtenido teórica y prácticamente para el proceso de deshidruración. El trabajo ideal o máximo,  $W_{max}$ , fue obtenido a partir de la integración de la curva puenteada de la figura 4.18, debido a que representa el comportamiento en ausencia de sobrepotenciales. A este valor se lo multiplicó por 26 mA g<sup>-1</sup> (la intensidad de descarga) y el peso molar de cada aleación (tabla 4.10) en unidades coherentes. La aleación AB<sub>2</sub>M1 es la que presenta el mayor  $W_{max}$ , con un valor de 188.9 KJ mol<sup>-1</sup>, sin embargo todos los valores de  $W_{max}$  disminuyen debido a la presencia irreversibilidades electroquímicas (sobrepotenciales) y mecánicas (deformación plástica).

El trabajo útil,  $W_{use}$ , se obtuvo de la integración de la curva galvanostática de descarga (líneas continuas de la figura 4.18) a 26 mA g<sup>-1</sup>. Este trabajo involucra principalmente el trabajo eléctrico de naturaleza irreversible y por lo tanto puede ser obtenido a partir de otros experimentos electroquímicos, tales como las medidas de sobrepotenciales de difusión en el seno de la aleación. Por otro lado el trabajo perdido,  $W_{lost}$  (como se mencionó anteriormente), se calculó de la diferencia entre las áreas de curvas de la figura 4.19, lo que significa que  $W_{lost} = W_{max} - W_{use}$ . En este sentido, el menor trabajo perdido se obtiene para AB<sub>2</sub>M1(1.81 KJ mol<sup>-1</sup>) en comparación a la otras aleaciones, lo que se refleja en el valor del calor no compensado ( $Q'_{chem} = -1.89$  J). A partir de los resultados obtenidos, se concluye que Zr<sub>7</sub>Ni<sub>10</sub> mejora las propiedades de la aleación AB<sub>2</sub>, obteniendo un mayor trabajo útil.

#### 4.5 Reacción de desprendimiento de hidrógeno: Estudios de pendientes de Tafel

En estudios previos (figura 4.16) se observó que los perfiles voltamperométricos para las muestras AB2M0 y AB2M1 presentaban diferencias importantes en relación a la reacción de desprendimiento de hidrógeno. Tomando en cuenta que la reacción de hidruración comparte los primeros pasos de reacción con la de desprendimiento de hidrógeno y que los sitios activos para el proceso de transferencia de carga son los mismos<sup>1</sup>, se realizó un estudio de la reacción de desprendimiento de hidrógeno.

Con el propósito de realizar el estudio, las aleaciones AB2M0, AB2M1 y AB2M2 se cargaron al 100% de estado de carga. Posteriormente se realizó una voltamperometría de barrido lineal a 1mV/s desde el potencial libre ( $E_{OPC}$ ) hasta -1.3 V. A continuación se construyó la curva de Tafel ( $E$  vs.  $\log(i)$ ).<sup>2</sup> Los resultados se muestran en la figura 4.19.

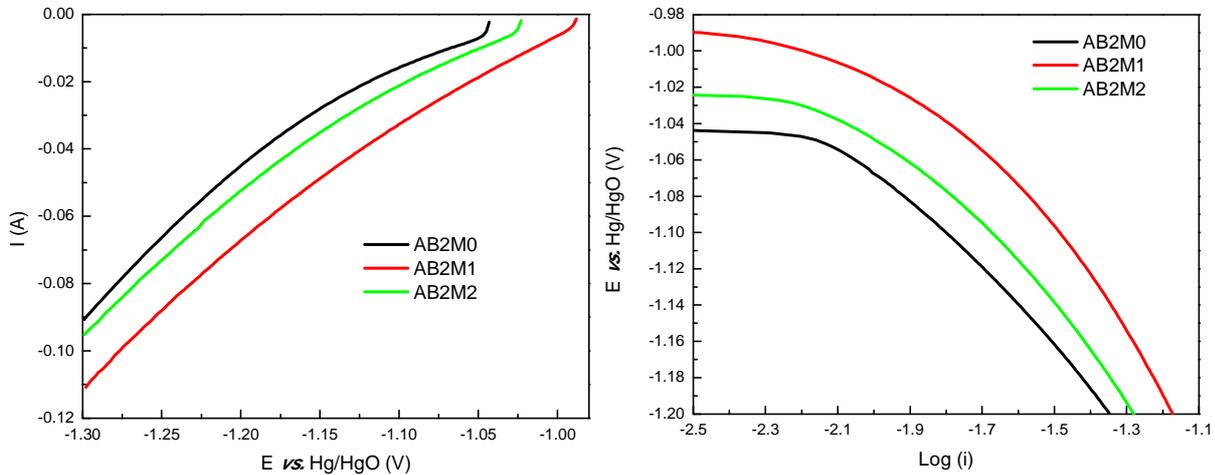


Fig. 4.19- Voltamperometría de barrido lineal a 1mV/s (a la izquierda) y Curva de Tafel (a la derecha) para AB2M0, AB2M1 y AB2M2.

A partir del perfil voltamperométrico de la figura 4.19, se observa que la intensidad de corriente para la reacción de desprendimiento de hidrógeno sobre la aleación AB2M1 es mayor en comparación con la obtenida para AB2M0 y AB2M2 en todo el rango de potencial estudiado. Esto indica que sobre la AB2M1 la velocidad de desprendimiento de hidrógeno es mayor y/o presenta una mayor cantidad de sitios activos para la reacción. Este comportamiento puede relacionarse tanto a la presencia de fases secundarias como a las fases de Laves con molibdeno ( $ZrCr_{1-x}Mo_xNi$  y  $ZrMo_2$ ), ya que la muestra AB2M2 presenta una intensidad de corriente mayor que la AB2M0.

<sup>1</sup> En el capítulo 3 (pág. 108) se detallan los pasos del mecanismos de reacción de desprendimiento de hidrógeno.

<sup>2</sup> Estudio análogo al realizado para las aleaciones AB5M0 y AB5M1 (capítulo 3).

A continuación se realizaron las curvas de Tafel para calcular el valor de las pendientes y así determinar el paso determinante de la velocidad (como se detalla en el capítulo 2) utilizando la ecuación:

$$\frac{\bar{\gamma}}{\nu} + r\beta = \bar{\alpha} \quad \text{Ec. (2.22)}$$

Dependiendo de cuál sea el paso lento (Volmer, Tafel o Heyrovsky) los valores que toman  $\bar{\gamma}$ ,  $\nu$ ,  $r$  y tomando  $\beta$  como 0.5 se calcula el coeficiente de transferencia de carga ( $\bar{\alpha}$ )<sup>1</sup>. Las aleaciones AB2M0 y AB2M2 presentan una única pendiente de 0.120 V dec<sup>-1</sup>, mientras que la AB2M1 presenta dos pendientes, la primera de 0.060 V dec<sup>-1</sup> y la segunda de 0.120 V dec<sup>-1</sup>.

La pendiente de 0.120 V dec<sup>-1</sup> indica que el paso determinante de la velocidad es la reacción de Volmer. Por lo tanto el paso lento para la reacción de desprendimiento de hidrógeno sobre todas las aleaciones en estudio es el de Volmer. En el caso de la aleación AB2M1, la misma presenta una pendiente anterior de 0.060 V dec<sup>-1</sup>, indicando un cambio en el *rds*, cuyo valor no se encuentra dentro de los esperables: 0.030 Vdec<sup>-1</sup> o 0.040 Vdec<sup>-1</sup>. Estos valores son calculados teniendo en cuenta que la adsorción sigue una isoterma del tipo de Langmuir para los pasos previos al *rds*. Sin embargo si el *rds* es el paso de Tafel y tomamos la isoterma de Temkin para el paso de Volmer, obtenemos una pendiente de Tafel de -0.060 Vdec<sup>-1</sup> en lugar de -0.030 Vdec<sup>-1</sup> [52].

En conclusión, la aleación AB2M1 presenta un cambio de *rds* con el potencial, siendo primero la reacción de Tafel y luego la de Volmer, mientras que las aleaciones AB2M0 y AB2M2 presentan un único *rds*, a saber, la reacción de Volmer.

Los resultados obtenidos en las secciones anteriores indican que existe una fuerte relación entre las fases presentes en las aleaciones (su estructura cristalina) y el desempeño frente a la reacción de hidruración/deshidruración. Es por esta razón y con el fin de estudiar si el cambio en el mecanismo de reacción para el desprendimiento de hidrógeno y el aumento en la intensidad de corriente se encuentra asociado a la presencia de nuevas fases de Laves (ZrCr<sub>2</sub> y ZrMo<sub>2</sub>) o la de las distintas fases Zr<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub> que se sintetizaron dichas fases.

<sup>1</sup> Para la reacción de desprendimiento de hidrógeno en medio alcalino las pendientes de Tafel pueden tomar los siguientes valores: 0.030, 0.040 y 0.120 Vdec<sup>-1</sup>, detallando en la tabla 3.10 (capítulo 3, página 109) los valores de todos los parámetros para cada *rds*

#### 4.5.1 Síntesis y caracterización de las fases $ZrCr_2$ , $ZrMo_2$ , $Zr_9Ni_{11}$ y $Zr_7Ni_{10}$

Se sintetizaron las fases secundarias y las fases de Laves presentes en las muestras AB2M1 y AB2M2, a saber:  $ZrCr_2$ ,  $ZrMo_2$ ,  $Zr_9Ni_{11}$  y  $Zr_7Ni_{10}$ . Las mismas fueron elaboradas en las mismas condiciones que las aleaciones anteriormente estudiadas en el capítulo<sup>1</sup>.

Con el fin de estudiar la estructura cristalina de las muestras se realizaron estudios de DRX. La muestra  $Zr_7Ni_{10}$  presenta una estructura de sistema cristalino ortorrómbico de grupo espacial Pbcn mientras que la  $Zr_9Ni_{11}$  una estructura de sistema cristalino tetragonal de grupo espacial I4/m. Estas estructuras son las mismas que las detalladas en la tabla 4.3, por lo tanto representan las fases secundarias presentes en las muestras AB2M0, AB2M1 y AB2M2.

Las muestras  $ZrCr_2$  y  $ZrMo_2$ , tal como se esperaba, ambas son fases de Laves. La muestra  $ZrCr_2$  presenta una estructura de sistema cristalino hexagonal (C14) de grupo espacial  $P6_3/mmc$  (el mismo grupo espacial que la fase  $ZrCr_{1-x}Mo_xNi$ ), mientras que la  $ZrMo_2$  presenta una estructura de sistema cristalino cúbico (C15) de grupo espacial  $Fd\bar{3}m$ . Algo relevante a destacar es que la relación  $a/c$  para la muestra  $ZrCr_2$  (fase del tipo C14) es mayor a las observadas previamente, 0.617. Esto podría explicar porque la aleación AB2M1 presenta una histéresis menor y porque la AB2M2 pese a tener mayor cantidad de fases presentes y una presencia menor de fases de Laves reporta una histéresis comparable a la AB2M0.

Posteriormente, se realizaron estudios de carga/descarga en las mismas condiciones que para las muestras AB2M0, AB2M1 y AB2M2<sup>2</sup>. Los resultados obtenidos se detallan en la Tabla 4.12, donde se tabulan las capacidades de descarga para los ciclos 1, 3, 19, 30 y 50.

La muestra  $ZrCr_2$  presenta una capacidad de descarga nula, se constata en las micrografías que las partículas metálicas luego de varios ciclos de carga/descarga no presentan fracturas (figura 4.20). No existe bibliografía en la que se hayan realizado estudios electroquímicos a esta muestra por lo que no se pueden comparar los resultados obtenidos con resultados previamente reportados, sin embargo si existen resultados de estudios y caracterización de la misma en fase gaseosa [53-54]. El hecho que la muestra tenga una capacidad de descarga nula se puede asociar a que la misma presenta una

<sup>1</sup> 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 %).

<sup>2</sup> Los electrodos fueron preparados con las aleaciones pulverizadas y tamizadas con un tamaño de partícula de entre 63-125  $\mu m$ . Las curvas de carga/descargas se realizaron a -80 mA/g y 26 mA/g.

presión de equilibrio muy baja [53-54], siendo posible que no se deshidrure en las condiciones de trabajo.

Tabla 4.12.- Capacidad de descarga ( $C_{des}$ ) en mAh/g para las aleaciones  $ZrCr_2$ ,  $ZrMo_2$ ,  $Zr_9Ni_{11}$  y  $Zr_7Ni_{10}$  a diferentes ciclos de carga/descarga: 1, 3, 10, 30 y 50.

	$C_{des}(1)$	$C_{des}(3)$	$C_{des}(10)$	$C_{des}(30)$	$C_{des}(50)$
$ZrCr_2$	3	7	8	7	7
$ZrMo_2$	245	50	6	X <sup>1</sup>	X
$Zr_9Ni_{11}$	4	7	32	80	119
$Zr_7Ni_{10}$	3	6	36	111	157

Por otro lado, la aleación  $ZrMo_2$  presenta una capacidad de descarga de 245 mAh/g en el primer ciclo, sin embargo la misma cae a 50 mAh/g en el segundo ciclo (20% de la inicial). Esto implica que la misma no tiene resistencia al ciclado, siendo inestable en un ambiente fuertemente alcalino. Para demostrar que la caída de la capacidad está relacionada al ambiente corrosivo, se preparó un electrodo con mayor tamaño de partícula inicial. Se obtuvo una menor capacidad de descarga (algo esperable al aumentar el tamaño de partícula), 150 mAh/g, sin embargo la disminución de la misma fue gradual, 60% y 30% para el segundo y tercer ciclo. Esto se debe a que al tener un mayor tamaño inicial de partícula el área en contacto con la solución es menor y por lo tanto el deterioro es más lento. En la figura 4.21 se muestra una partícula  $ZrMo_2$  luego de activada, donde se observa el escamado de la partícula, lo que aumenta significativamente el área activa.

Dado los resultados obtenidos, las muestras  $ZrCr_2$  y  $ZrMo_2$  serán estudiadas mediante cálculos de Primeros Principios utilizando la Teoría del Funcional de la Densidad (sección 4.7). A pesar de esto podemos concluir que la disminución de la capacidad de descarga en la aleación AB2M2 puede estar relacionada a un mayor porcentaje en peso de la fase  $ZrCr_2$ . Por otra parte, si bien la muestra  $ZrMo_2$  presenta una muy baja estabilidad, es posible que al estar formando parte de la matriz de la aleación, y por lo tanto no estar en contacto con la solución, mejore la capacidad de descarga de las aleaciones en las que está presente.

Las fases secundarias,  $Zr_9Ni_{11}$  y  $Zr_7Ni_{10}$ , presentan una capacidad máxima de descarga de 119 mAh/g y 157 mAh/g, respectivamente. En la figura 4.21 se muestran los capacidad de descarga vs. número de ciclos, donde se observa que ambas aleaciones son muy difíciles de activar, necesitando 50 ciclos de carga/descarga para lograr la

<sup>1</sup> Se marca con una cruz los ciclos 30 y 50 para la  $ZrMo_2$  ya que los mismos no se realizaron.

capacidad máxima. A partir de este resultado se pueden sacar al menos dos conclusiones: (a) que la fase  $Zr_7Ni_{10}$  presenta una mayor capacidad de almacenamiento lo que explica la mayor capacidad obtenida en la muestra AB2M1 y que (b) la mayor velocidad de activación en las aleaciones  $AB_2$  no está relacionada a la presencia de las fases secundarias sino con la presencia de las fases de Laves con molibdeno ( $ZrCr_{1-x}Mo_xNi$  y  $ZrMo_2$ ).

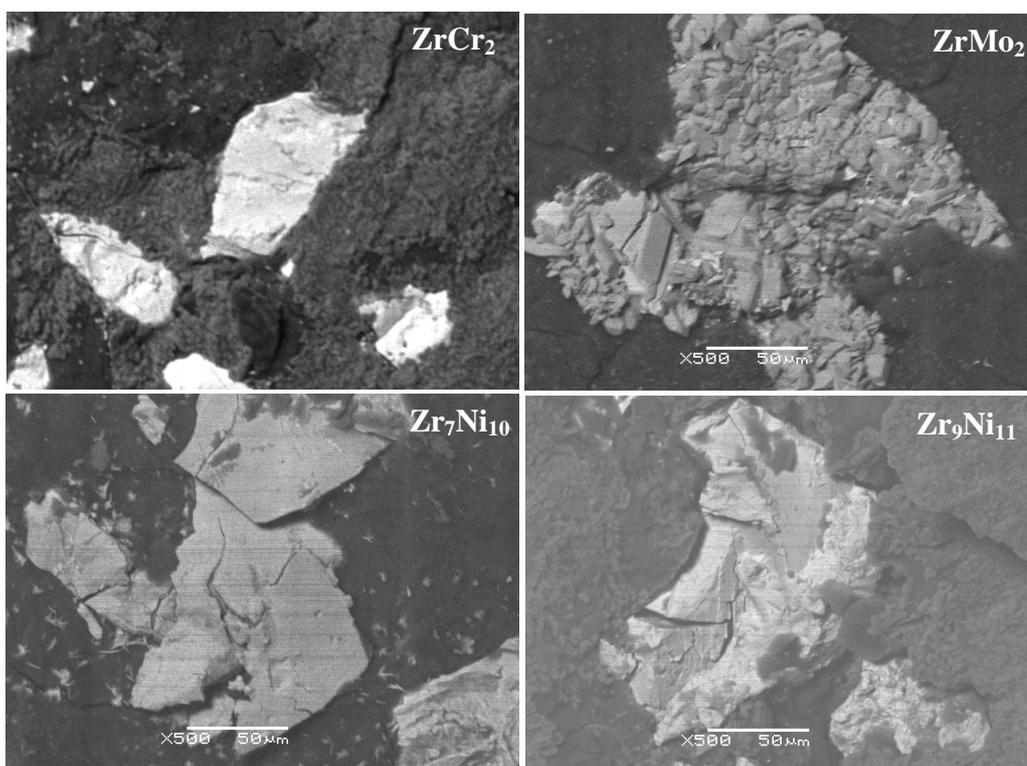


Fig. 4.20 - Micrografías SEM de los electrodos  $ZrCr_2$ ,  $ZrMo_2$ ,  $Zr_9Ni_{11}$  y  $Zr_7Ni_{10}$  luego de activados.

En el panel derecho de la figura 4.21 se muestra la diferencia entre el potencial de fin de carga y el de mitad de descarga,  $\Delta E$  vs número de ciclos para las fases secundarias. Ambas curvas presentan un perfil comparables donde el valor de  $\Delta E$  es el mismo luego de activadas. Esto indica nuevamente que el menor  $\Delta E$  obtenido para la muestra AB2M1 se encuentra relacionado con las fases de Laves  $ZrCr_{1-x}Mo_xNi$  y  $ZrMo_2$ .

Es importante observar que la aleación AB2M2 presenta una menor capacidad de descarga y un mayor  $\Delta E$  pese a la presencia de las fases de Laves  $ZrCr_{1-x}Mo_xNi$  y  $ZrMo_2$ . Esto se debe a que el porcentaje en peso de las fases de Laves en la aleación (dentro de las cuales también incluyen la  $ZrCr_2$ ) es de solamente el 35% y la fase secundaria mayoritaria es la  $Zr_9Ni_{11}$  (casi el 65%). Por lo tanto, dado que la incorporación de molibdeno induce la segregación de fases secundarias y la formación de fases de Laves con molibdeno al mismo tiempo que  $ZrCr_2$ , existe un compromiso

entre la concentración de molibdeno y el porcentaje de fases de Laves que se pierde por la segregación de fases secundarias.

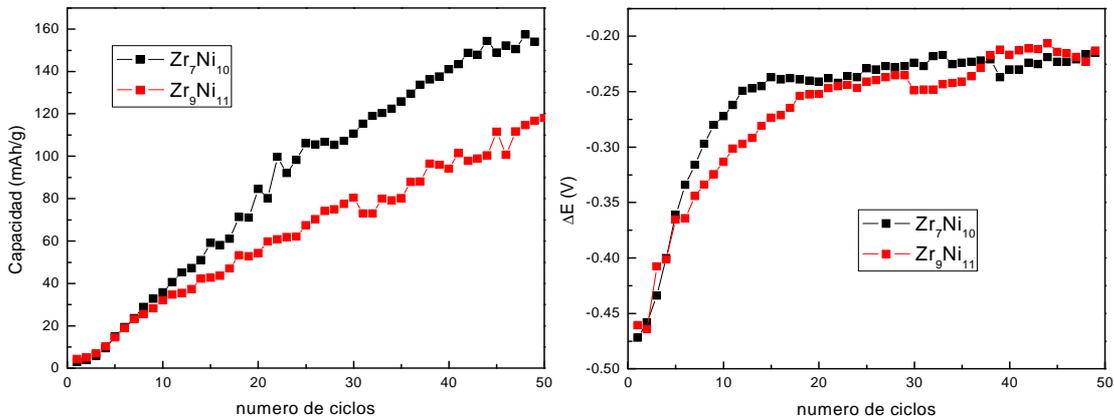


Fig. 4.21 - Curva de activación: capacidad de descarga ( $\text{mA h g}^{-1}$ ) vs. número de ciclos para (a la izquierda) y diferencia entre el potencial de fin de carga y el de mitad de descarga,  $\Delta E$  vs número de ciclos (a la derecha) para las muestras  $\text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$  y  $\text{Zr}_9\text{Ni}_{11}$ .

A continuación se realizaron voltamperometrías cíclicas para las muestras  $\text{Zr}_9\text{Ni}_{11}$  y  $\text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$  (ver figura 4.23). A partir de los perfiles voltamperométricos observamos que la aleación  $\text{Zr}_9\text{Ni}_{11}$  si bien presenta una carga anódica un poco menor que la  $\text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$  (relacionado a una menor capacidad de descarga) sobre la misma la intensidad de corriente para la reacción para el desprendimiento de hidrógeno es significativamente mayor a partir de  $-1.09\text{V}$ . En el rango entre  $-0.87\text{V}$  y  $-1.09\text{V}$  la intensidad de corriente es mayor sobre la aleación  $\text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$ .

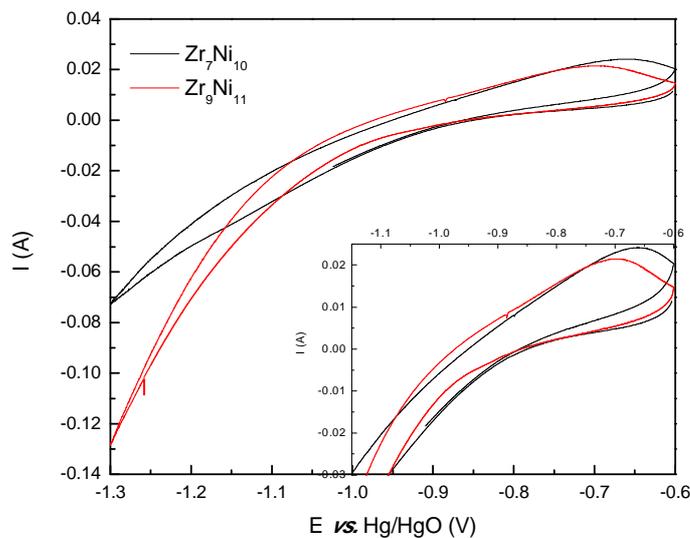


Fig. 4.22- Voltamperometría cíclica de  $-0.6$  a  $1.3\text{ V}$  a  $1\text{ mV/s}$  para  $\text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$  y  $\text{Zr}_9\text{Ni}_{11}$ .

Como se mencionó al inicio de la sección, se desea estudiar si el cambio en el mecanismo de reacción para el desprendimiento de hidrógeno y el aumento en la intensidad de corriente observado en la muestra AB2M1 se encuentra asociado a la presencia de las fases  $Zr_xNi_y$ . Para ello se realizó un estudio análogo al de la figura 4.19, las aleaciones se cargaron previamente al 100% de estado de carga, a la postre se realizó una voltamperometría de barrido lineal a 1mV/s desde el potencial libre ( $E_{OPC}$ ) hasta -1.3 V. Finalmente, se construyó la curva de Tafel ( $E$  vs.  $\log(i)$ ). Los resultados se muestran en la figura 4.23.

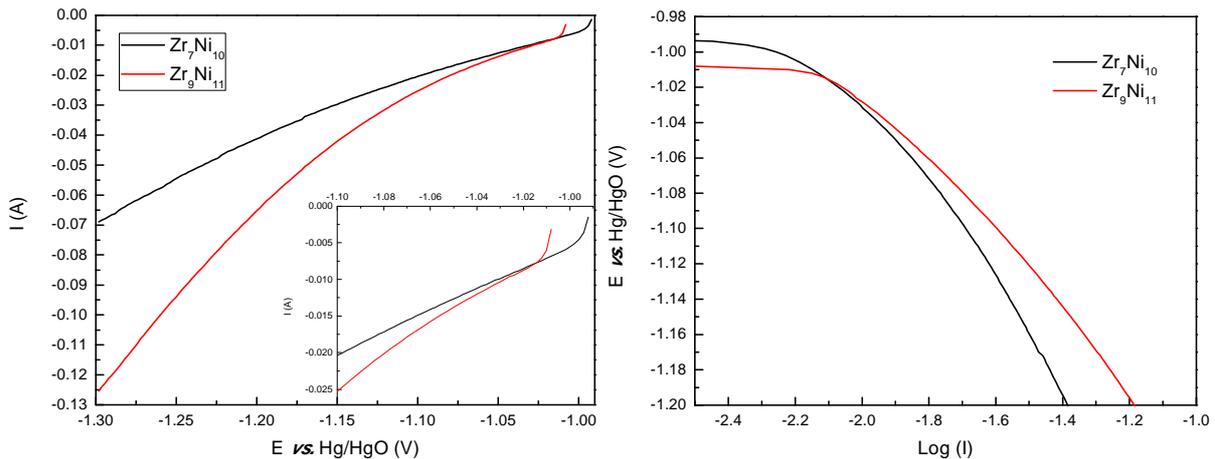


Fig. 4.23- Voltamperometría de barrido lineal (a la izquierda) y Curva de Tafel (a la derecha) para  $Zr_7Ni_{10}$  y  $Zr_9Ni_{11}$ .

En los perfiles voltamperométricos se observa que la reacción comienza antes sobre la muestra  $Zr_7Ni_{10}$ , la que presenta un menor valor de  $E_{OPC}$ . Sin embargo a partir de -1.05 V aproximadamente la intensidad de corriente sobre la aleación  $Zr_9Ni_{11}$  aumenta significativamente. Por lo tanto, durante la carga de las aleaciones AB2M0, AB2M1 y AB2M2 la fase  $Zr_7Ni_{10}$  presenta un mejor desempeño frente a la reacción de desprendimiento de hidrógeno debido a que los valores de potencial siempre son menores a -1.05V.

Se calcularon las pendientes de Tafel a partir de la figura 4.23 (panel derecho), obteniéndose una pendiente de  $-0.120 \text{ Vdec}^{-1}$  para ambas aleaciones y una anterior de  $-0.060 \text{ Vdec}^{-1}$  para la  $Zr_7Ni_{10}$ . Estos resultados indican que el paso determinante de la velocidad para la  $Zr_7Ni_{10}$  cambia, siendo primero el paso de Tafel (tomando la isoterma de Temkin para el paso de Volmer) y posteriormente el de Volmer. En el caso de la  $Zr_9Ni_{11}$  el paso determinante de la velocidad es el de Volmer. Tomando en cuenta los resultados obtenidos para las aleaciones AB2M0, AB2M1 y AB2M2, se concluye que el mecanismo de reacción depende fuertemente del tipo de fase secundaria presente en la aleación, siendo la  $Zr_7Ni_{10}$  la más favorable.

### 4.6 Cálculo de velocidad de autodescarga

La autodescarga es el proceso por el cual el electrodo se descarga (disminuye su SOC) a circuito abierto ( $E_{OCP}$ ). Se realizaron estudios de autodescarga de las aleaciones AB2M0, AB2M1 y AB2M2 con el fin de observar la capacidad de retención de las mismas. Las aleaciones previamente activadas (con una capacidad de descarga igual a  $C_{max}$ ) se cargaron a un SOC de 100% , se dejaron a potencial libre ( $E_{OCP}$ ) durante diferentes períodos de tiempo<sup>1</sup> y posteriormente se descargaron a 26 mA/g (con una capacidad de descarga igual a  $C_{ret}$ ).

En la figura 4.24 se muestra la capacidad de retención porcentual ( $C_{ret}/ C_{max} \times 100$ ) en función del tiempo de reposo y la variación del  $E_{OCP}$  para una semana de reposo (168 hs). La aleación AB2M1 y AB2M2 presentan el mismo perfil con una capacidad de retención porcentual similar para todos los tiempos y con una pendiente semejante para la evolución del potencial con el tiempo de reposo. Sin embargo, el comportamiento de la aleación AB2M0 es notoriamente distinto, con una caída mayor en la capacidad de retención durante las primeras 40hs, la que luego se mantiene. Esto concuerda con una mayor estabilización del potencial libre a partir de de las 40hs de reposo, ya que el mismo varía con el estado de carga de la aleación.

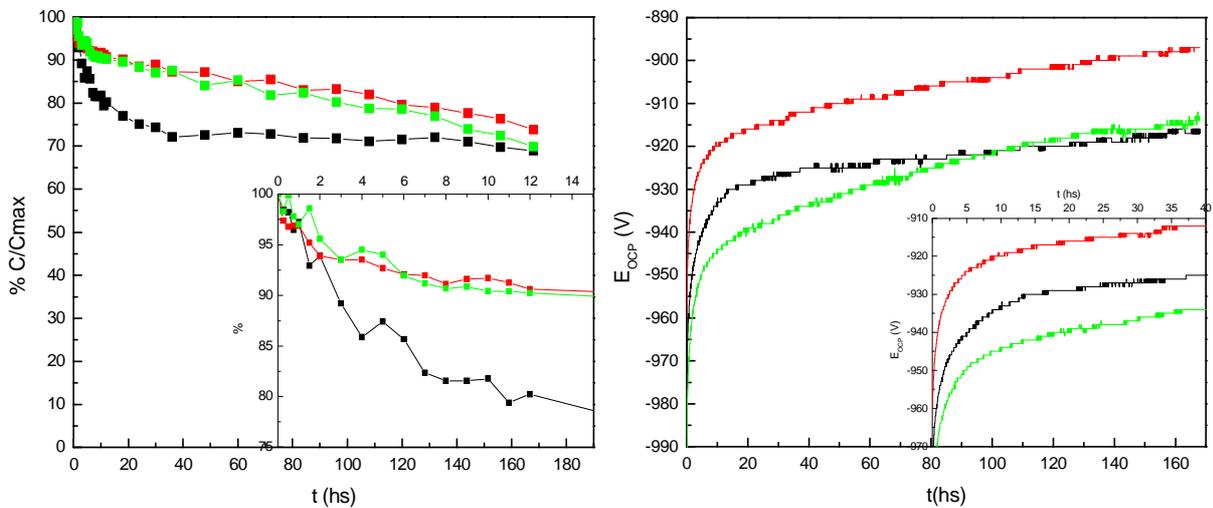


Fig. 4.24- A la izquierda se muestra la capacidad de retención porcentual en función del tiempo de reposo. En el panel derecho se muestra la evolución del potencial libre con el tiempo para las aleaciones AB2M0 (en negro), AB2M1 (en rojo) y AB2M2 (en verde).

La velocidad de autodescarga suele calcularse de la siguiente manera [55]:

$$\frac{C_{max}-C_{ret}}{C_{max}} \times 100 = \text{velocidad de autodescarga} \quad \text{Ec. (4.33)}$$

<sup>1</sup> Tiempos a potencial libre (en horas): 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.5, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 18, 24, 30,36, 48, 60, 72, 84, 96, 108, 120, 132,144 , 156, 168.

Los valores obtenidos se encuentran detallados en la tabla 4.13. Si bien para los primeros días la velocidad de autodescarga es mucho mayor para la aleación AB2M0, se toma como valor de referencia la velocidad luego de 7 días de reposo [55], obteniéndose en este caso resultados comparables para las tres aleaciones, siendo levemente menor en la AB2M1.

Tabla 4.13.- Velocidad de autodescarga a distintos días de reposo para las aleaciones AB2M0, AB2M1 y AB2M2

Días de reposo	AB2M0	AB2M1	AB2M2
1	24.9	11.5	11.7
2	27.5	12.8	15.9
3	27.3	14.5	18.1
5	28.5	20.4	21.4
7	31.1	26.2	30.1

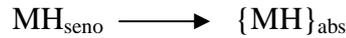
A partir de la figura 4.24 de  $E_{OCP}$  (V) vs. tiempo (hs) se observa que la mayor variación en el de potencial libre se da en las primeras 20 hs de reposo para las tres aleaciones en estudio. En las mismas, el potencial disminuye 48, 44 y 54 mV para AB2M0, AB2M1 y AB2M2, respectivamente; con una disminución de la capacidad de descarga de un 25, 11 y 12 % para AB2M0, AB2M1 y AB2M2. Sin embargo, en el rango de 20 a 168 hs el potencial disminuye 12, 19 y 27 mV con una disminución de la capacidad de descarga menor (de 6, 15 y 18 % para las mismas aleaciones). La mayor variación de potencial en los primeros puntos puede estar asociada a los primeros pasos de deshidruración, donde ocurre la transición de fase ( $\beta$ ) a ( $\alpha$ ). Posteriormente, si bien la pérdida de capacidad es mayor (para las muestras AB2M1 y AB2M2), la misma se encuentra en el rango del *plateau*, donde coexisten las fases ( $\beta$ )/( $\alpha$ ) y la variación del potencial es menor. Estos resultados concuerdan con los de las  $E-c-T$ , donde se observó como el potencial libre cambia con el estado de carga de los electrodos.

En la autodescarga, la desorción es impulsada por la diferencia de presión parcial de hidrógeno entre la celda y el electrodo MH (en el electrodo corresponde a la presión de equilibrio de hidrógeno). La desorción de hidrógeno en los electrodos durante el tiempo de reposo ocurre según el siguiente mecanismo de cuatro pasos consecutivos [56]:

- Paso 1: Transición de fase ( $\beta$ ) a ( $\alpha$ ), donde el hidruro se transforma en la solución sólida de hidrógeno



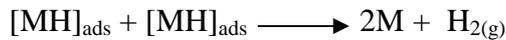
- Paso 2: Difusión del hidrógeno desde el seno de la aleación a la región subsuperficial de la misma



- Paso 3: Transferencia reversible de hidrógeno desde los sitios de absorción a los sitios de adsorción en la superficie del electrodo (interfase)



- Paso 4: Combinación del hidrógeno adsorbido para formar hidrógeno gaseoso



La velocidad de autodescarga estará controlada por el paso más lento. Se ha demostrado que el comportamiento de autodescarga es independiente de la difusividad de hidrógeno y por lo tanto el paso 2 no sería el *rds* [56-57]. Esto coincide con los resultados obtenidos, ya que la constante de tiempo difusional para AB2M0 y AB2M2 son comparables y mayores que para la AB2M1, sin embargo el comportamiento de autodescarga es el mismo para las aleaciones AB2M1 y AB2M2. Por lo tanto, el *rds* para la autodescarga no es el mismo que el de la *HRD*, ya que es conocido que para esta última el paso de difusión es el controlante de la velocidad. Las razones son las siguientes: (i) Durante la autodescarga la presencia de sobrepotenciales es muy pequeña, sin embargo aumenta considerablemente cuando el electrodo es cargado/descargado a altas densidades de corriente; (ii) La velocidad de transición de fase es mucho más alta que la de difusividad debido al incremento de los sobrepotenciales. Esto significa que a muy bajas densidades de corriente el *rds* es la transición de fases (paso 1), pero a medida que aumenta la densidad de corriente el *rds* cambia, siendo la difusión el paso determinante de la velocidad.

Por lo tanto en la autodescarga el *rds* es la transición de fase (paso 1) o la combinación del hidrógeno adsorbido para formar hidrógeno gaseoso (paso 4). Se ha demostrado que para períodos de reposo menores a 30 días y cuya curva de  $E_{\text{OCP}}(\text{V})$  vs. tiempo (hs) presenta el mismo perfil que el obtenido en la presente tesis (figura 4.24), el *rds* es el paso 1: la transición de fase ( $\beta$ ) a ( $\alpha$ ) [56].

Por último, cabe destacar de que el comportamiento de AB2M1 y AB2M2 sean comparables indica que la velocidad de transición de fase, sobre todo en las primeras horas de reposo, está más relacionada con la presencia de fases de Laves con molibdeno que con la presencia de fases secundarias  $\text{Zr}_9\text{Ni}_{11}$  y  $\text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$ . De todas maneras, del mismo modo que en la sección anterior, se realizaron estudios equivalente para las fases

secundarias  $Zr_9Ni_{11}$  y  $Zr_7Ni_{10}$ , con el fin de observar su comportamiento durante períodos variables de reposo. Los resultados se presentan en la figura 4.25.

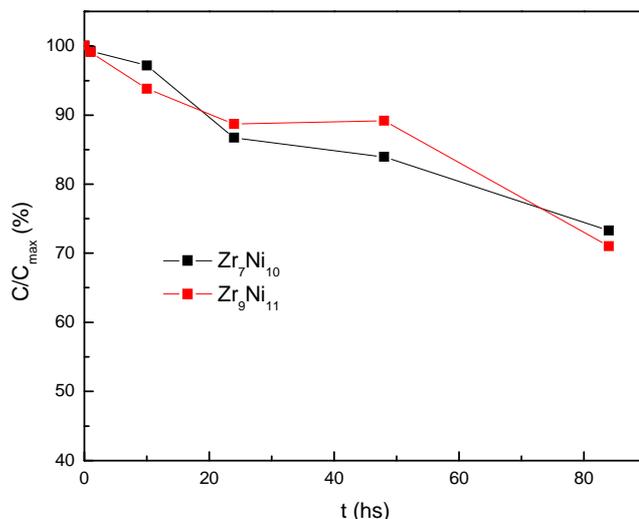


Fig. 4.25- Capacidad de retención porcentual en función del tiempo de reposo para  $Zr_7Ni_{10}$  y  $Zr_9Ni_{11}$

El comportamiento de las fases secundarias frente al proceso de autodescarga es el mismo para ambas y comparable al obtenido para la muestra AB2M0. Para un tiempo de reposo de 84 hs, las tres aleaciones presentan una capacidad de retención del 71%, mientras la AB2M1 y AB2M2 del 82%. Esto demuestra lo mencionado anteriormente, de que el comportamiento de autodescarga de las aleaciones AB<sub>2</sub> estudiadas está relacionada con la presencia de fases  $ZrCr_{1-x}Mo_xNi$  y  $ZrMo_2$ .

#### 4.7 Efecto de las fases $Zr_7Ni_{10}$ y $Zr_9Ni_{11}$ en las aleaciones AB<sub>2</sub>

A partir de los resultados obtenidos en las secciones anteriores (de la 4.2 a la 4.6) se estudiará y resumirá el efecto de las fases secundarias,  $Zr_7Ni_{10}$  y  $Zr_9Ni_{11}$ , en las aleaciones del tipo AB2M0<sup>1</sup>, AB2M1 y AB2M2<sup>2</sup>.

Existen numerosos estudios acerca de las fases del tipo  $Zr_8Ni_{21}$ ,  $Zr_7Ni_{10}$ ,  $Zr_9Ni_{11}$  y  $ZrNi$  en los que se correlaciona la composición, estructura, comportamiento en fase gaseosa y electroquímica de las mismas con sus propiedades cinéticas y termodinámicas para el almacenamiento de hidrógeno[5, 14, 57-70]. El efecto sinérgico entre las fases la fases de Laves (AB<sub>2</sub>) y las fases  $Zr_xNi_y$  también ha sido ampliamente estudiado disminuyendo la presencia de estas últimas mediante procesos de recocido [5,7,14.59]. La bibliografía demuestra que la fase  $Zr_7Ni_{10}$  presenta una mayor estabilidad en

<sup>1</sup> Como se detalla en la tabla 4.3, las aleaciones AB2M0 y AB2M2 presentan la fase  $Zr_9Ni_{11}$  mientras que la AB2M1 la  $Zr_7Ni_{10}$ .

<sup>2</sup> La aleación AB2M2 presenta un 35% de fases de Laves y un 65% de fases  $Zr_xNi_y$ , estando la matriz compuesta

comparación a la Zr<sub>9</sub>Ni<sub>11</sub>, sin embargo esta última presenta una mayor capacidad de almacenamiento en fase gaseosa. Es importante que el estudio termodinámico indica sin embargo que la Zr<sub>7</sub>Ni<sub>10</sub> presenta un mejor comportamiento en fase gaseosa.

En la presente tesis, se observó que las fases Zr<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub> presentan una lenta activación, no observándose diferencias sustanciales entre ambas. Por otra parte, la aleación Zr<sub>7</sub>Ni<sub>10</sub> presenta una mayor capacidad de descarga en comparación con la Zr<sub>9</sub>Ni<sub>11</sub>. Sin embargo, si bien ambas aleaciones presentan una muy baja capacidad de almacenamiento en comparación con las fases de Laves, la presencia de las mismas en las aleaciones de tipo AB<sub>2</sub> aumentan la capacidad de descarga [10-14]. A partir de los resultados obtenidos, donde la capacidad de AB2M0 y AB2M2 son comparables (a pesar de que el primero presenta un 5.5 % de fase Zr<sub>9</sub>Ni<sub>11</sub> y el segundo un 64.5%), se concluye que existe un compromiso entre el porcentaje en peso de las fases secundarias y las fases de Laves. Por último, la AB2M1, que presenta un porcentaje intermedio de fases secundarias y siendo esta la Zr<sub>7</sub>Ni<sub>10</sub>, es la que presenta la mayor capacidad de descarga.

Con respecto a los estudios cinéticos se observó una mejora en el comportamiento a altos regímenes de descarga atribuible a la mayor presencia de fases secundarias en las aleaciones, lo que facilitarían la difusión del hidrógeno en el seno de la aleación. Sin embargo, en el caso de la AB2M2 que presenta un alto porcentaje de fases secundarias, la pérdida de las Fases de Laves y la alta concentración de ZrC<sub>2</sub> dentro de las mismas genera una disminución en la velocidad de difusión. Hay que tener en cuenta que en el caso de aleaciones multifasicas los parámetros que se obtienen son el promedio de la contribución de todas las fases, incluyendo el efecto sinérgico que las mismas puedan generar. Nei *et al* [14] demuestra que cuanto mayor es la relación Zn/Ni peor es el comportamiento a altos regímenes de descarga, por lo que la Zr<sub>7</sub>Ni<sub>10</sub> presenta un mejor comportamiento en comparación a la Zr<sub>9</sub>Ni<sub>11</sub>. Esto ocurre debido al aumento de níquel en la composición, por lo que el contenido de níquel metálico en el óxido superficial incrementa mejorando la HRD [14]. Lo anterior explica el mejor comportamiento de la aleación AB2M1 en comparación con la AB2M0 y la AB2M2. El aumento de níquel en los óxidos superficiales también explica porque el desempeño frente a la reacción de hidruración/deshidruración en la aleación AB2M1 es menos susceptible a la disminución del tamaño inicial de las partículas metálicas.

Los estudios *E-c-T* muestran que la aleación AB2M1 es la que presenta la mayor reversibilidad para el proceso de adsorción/desorción de hidrógeno. Las muestras AB2M0 y AB2M2 presentan valores similares de histéresis entre ellas y ambas contienen Zr<sub>9</sub>Ni<sub>11</sub> como fase secundaria, mientras que la AB2M1 contienen Zr<sub>7</sub>Ni<sub>10</sub>. Por lo tanto, es posible que la histéresis este asociada al tipo de fase secundaria presente en la aleación. Sin embargo hay que destacar que la mayor concentración de fases de Laves

cúbicas (ZrMo<sub>2</sub>) y hexagonales (ZrCr<sub>2</sub>) con una mayor relación de  $a/c$  también modifica el valor de histéresis.

Posteriormente se realizó un estudio de las propiedades mecánicas del material, donde la aleación AB<sub>2</sub>M1 fue la que presentó el menor valor de  $\bar{\sigma}_y$ , indicando una mayor fragilización en comparación a las otras aleaciones, lo que genera más sitios activos para la adsorción de hidrógeno. Debido a que las muestras AB<sub>2</sub>M0 y AB<sub>2</sub>M2, presentan valores similares:  $\bar{\sigma}_y=3.37 \times 10^7 \text{ N cm}^{-2}$  y  $3.02 \times 10^7 \text{ N cm}^{-2}$ , respectivamente, esto indica nuevamente que el tipo de fase secundaria presente en la matriz es sustancial para las propiedades mecánicas del material.

En relación a los cálculo de calor y trabajo, el menor trabajo perdido se obtiene para la AB<sub>2</sub>M1 (1.81 KJ mol<sup>-1</sup>) en comparación a la otras aleaciones, lo que se refleja en el valor del calor no compensado ( $Q'_{chem}=-1.89 \text{ J}$ ). Nuevamente las aleaciones AB<sub>2</sub>M0 y AB<sub>2</sub>M2 presentan resultados similares, por lo tanto la presencia de la Zr<sub>7</sub>Ni<sub>10</sub> mejora las propiedades de la aleación AB<sub>2</sub>, obteniendo un mayor trabajo útil.

Por último, el mecanismo de reacción de desprendimiento de hidrógeno depende fuertemente del tipo de fase secundaria presente en la aleación, siendo la Zr<sub>7</sub>Ni<sub>10</sub> la más favorable.

#### 4.8 Cálculos teóricos de las fases ZrCr<sub>2</sub> y ZrMo<sub>2</sub>

Los hidruros metálicos del tipo AB<sub>5</sub> son hoy por hoy los ánodos de uso comercial de las baterías alcalinas NiMH. Sin embargo, se ha focalizado el estudio en hidruros del tipo AB<sub>2</sub> debido a que poseen una capacidad de almacenamiento teórica superior a la correspondiente a los sistemas del tipo AB<sub>5</sub>. A pesar de ello, las fases de Laves presentan dificultad en la activación y una baja durabilidad al ciclado. La incorporación de Mo a fases de Laves del tipo ZrCr<sub>1-x</sub>NiMo<sub>x</sub> ha demostrado tener efectos importantes. La incorporación de hidrógeno en estas estructuras aún no cuenta con suficiente información estructural que permita entender el rol de la sustitución de cromo por molibdeno, tanto en la estructura cristalina, como en la capacidad de almacenamiento y en su cinética. A partir de estudios de difracción de rayos X de las aleaciones estudiadas, se observó que la presencia de Mo induce a la segregación de fases del tipo Zr<sub>7</sub>Ni<sub>10</sub> y Zr<sub>9</sub>Ni<sub>11</sub> así como también un aumento de las fases de Laves ZrCr<sub>2</sub> y ZrMo<sub>2</sub>, no pudiendo caracterizar electroquímicamente estas últimas.

Se pretende evaluar de forma teórica la termodinámica de hidrogenación de las estructuras ZrCr<sub>2</sub> y ZrMo<sub>2</sub>, en sistema cristalino hexagonal, y conocer sus propiedades electrónicas más relevantes. Si bien el ZrMo<sub>2</sub> en su estado basal es cúbico, el objetivo del estudio pretende estudiar el efecto de la incorporación de molibdeno a las fases

hexagonales. Por tal motivo se adopta una estructura teórica para ZrMo<sub>2</sub> con sistema cristalino hexagonal. De esta forma se toman los compuestos ZrCr<sub>2</sub> y ZrMo<sub>2</sub>, en sistema cristalino hexagonal, con el fin de evaluar estrictamente el efecto del metal 3d. Una vez que se optimizan las posiciones atómicas y los parámetros de red se procede a realizar el estudio de la termodinámica de hidrogenación. Para ello se consideran varios niveles de hidruración y se determinan las entalpías de formación según;



Se evalúan diferentes valores n, considerando siempre una ocupación homogénea de los diferentes sitios cristalográficos, conocidos para las posiciones de los átomos de hidrógeno. Para esto se realizaron los cálculos de Primeros Principios utilizando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), implementado en el paquete VASP (Vienna ab initio simulation package) [71-72]<sup>1</sup>.

La interacción entre los electrones del core y los electrones de valencia se describe mediante la metodología PAW (projected augmented- waves) [73]. Como funcional de correlación e intercambio se utiliza el aproximación del gradiente generalizado (GGA) en su parametrización PBE [74]. Las funciones de onda electrónicas fueron expandidas en una base de ondas planas, con una energía de corte de 500 eV. En todos los casos los cálculos se llevaron a cabo con polarización de espín, aunque el momento magnético obtenido fue siempre nulo. La optimización geométrica se efectuó mediante el algoritmo del gradiente conjugado (CG). Se permitió que las posiciones atómicas se relajaran totalmente, sin ninguna restricción, adoptando tolerancia de 10<sup>-4</sup> eV para la energía total y de 10<sup>-3</sup> eV/Å para las fuerzas sobre cada átomo. La optimización de los parámetros de red se realizó hasta que los componentes del tensor de esfuerzo se ubicaran por debajo de 1 kBar.

En todos los casos se calcularon los espectros fonónicos con el fin de confirmar el mínimo local de las estructuras obtenidas, al tiempo que permiten determinar las energías de punto cero necesarias para corregir las entalpías de formación.

Se estudió la ocupación de hidrógeno de 0.25 a 7.50 en las estructuras AB<sub>2</sub>, es decir, adición de 1 a 30 átomos de H (figura 4.26)<sup>2</sup>.

Al agregar el primer H vemos que los sitios son energéticamente equivalentes, presentando una leve preferencia hacia los sitios que forman los hexágonos (0.544 eV y 0.500 eV para ZrCr<sub>2</sub>; 0.533 eV y 0.460 eV para ZrMo<sub>2</sub>).

<sup>1</sup> Los cálculos estuvieron a cargo del Dr. Ricardo Faccio

<sup>2</sup> A nivel informativo, la secuencia de llenado seguida fue = 18 24 12 4 17 29 26 9 25 30 27 28 3 8 10 23 6 11 14 16 2 22 15 1 7 21 13 5 19 20

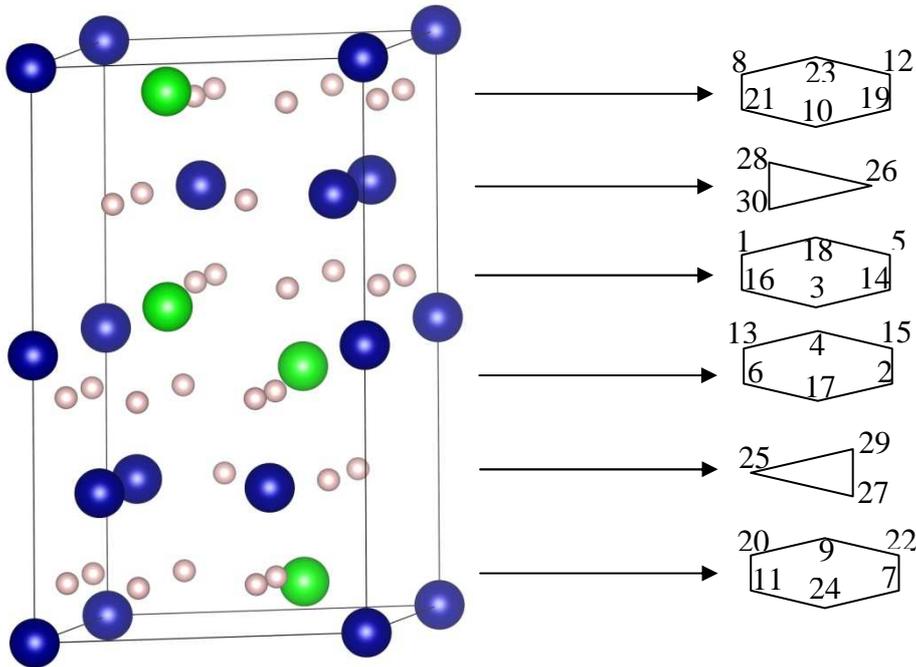


Fig. 4.26- Celda hexagonal, donde el blanco representa el hidrógeno, el verde el zirconio y el azul el cromo o molibdeno

La energía se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$E = -\left(E_{AB_{2+nH}} - \left(\frac{n}{2} * E_{H_2}\right) - E_{AB_2}\right) \quad \text{Ec. (4.34)}$$

Siguiendo la secuencia AB<sub>2+nH</sub> tomando la estructura previa relajada como punto de partida (AB<sub>2+(n-1)H</sub>) para cada átomo de H agregado, observamos que los mismos difunden en la estructura fácilmente. Las estructuras finales cambian significativamente y la tendencia de energía vs. ocupación varía considerablemente tal como se observa en la figura 4.27.

Luego, se calcularon las energías *single point* de las estructuras AB<sub>2</sub> con agregados de átomos de H. Para ZrCr<sub>2</sub> la ocupación de hidrógeno 3.75 es preferencial y para ZrMo<sub>2</sub> la ocupación de 1.25, es decir 15 y 5 átomos de H, respectivamente.

En términos electrónicos, la densidad de estados electrónicos se evidencia un leve incremento de estados en la región próxima al nivel de Fermi. Lo cual implica un potencial aumento marginal en la conductividad electrónica de estos sistemas, ante un aumento en el porcentaje de hidrogenación. Al menos para las ocupaciones estudiadas.

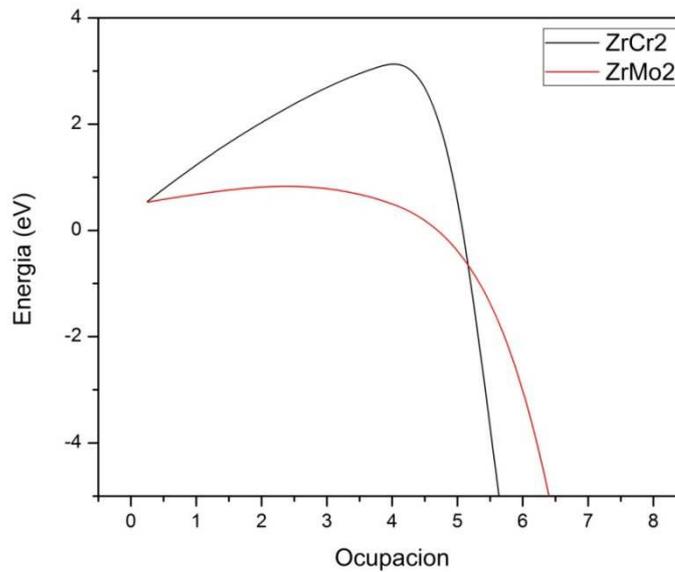


Fig. 4.27- Curva de energía vs. ocupación para  $ZrCr_2$  y  $ZrMo_2$

En la tabla 4.14 se detallan los valores de energía, corregidas por error de punto cero, obtenidas para las diferentes ocupaciones. Aquí, las ocupaciones más estables son 5.00 y 2.50, es decir,  $ZrCr_2+20H$   $ZrMo_2+10H$ .

Tabla 4.14.- Energía en eV para las diferentes ocupaciones

	$ZrCr_2$	$ZrMo_2$
H0.25	0.544	0.533
H1.25	1.479	0.735
H2.50	2.415	<b>0.890</b>
H3.75	3.132	0.670
H5.00	<b>3.421</b>	0.017
H6.25	-13.475	-3.064
H7.50	-7.029	-6.486

Los resultados obtenidos demuestran que la estabilidad del hidruro para la  $ZrCr_2$  es significativamente mayor que el de la  $ZrMo_2$ . Esto implica que si bien el primero posee una mayor capacidad de almacenamiento de hidrógeno, la energía necesaria para que se deshidrure es muy alta, enlenteciendo la cinética de desorción. El efecto contrario se observa para la estructura propuesta de  $ZrMo_2$  hexagonal.

Esto demuestra que la presencia de fases  $ZrCr_2$  en las muestras disminuye su capacidad de almacenamiento y aumentan los sobrepotenciales, tal como se observa en la aleación AB2M2.

#### . 4.9 Conclusiones del capítulo

A partir de los estudios realizados se pueden efectuar las siguientes conclusiones:

- Se lograron sintetizar aleaciones AB<sub>2</sub> con diferente porcentaje en peso de molibdeno con una composición y estequiometría esperada.
- Las aleaciones AB<sub>2</sub>M<sub>0</sub>, AB<sub>2</sub>M<sub>1</sub> y AB<sub>2</sub>M<sub>2</sub> son multifásicas. Están compuestas por una fase del tipo AB<sub>2</sub> (fase de Laves) con una estructura de sistema cristalino hexagonal C14 (del tipo MgZn<sub>2</sub>, grupo espacial P6<sub>3</sub>/mmc) y otra del tipo Zr<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub> (a saber: Zr<sub>9</sub>Ni<sub>11</sub> en la AB<sub>2</sub>M<sub>0</sub> y AB<sub>2</sub>M<sub>2</sub> y Zr<sub>7</sub>Ni<sub>10</sub> en la AB<sub>2</sub>M<sub>1</sub>).
- La sustitución de cromo por molibdeno aumenta los parámetros de red de la fase C14, generando un aumento en el volumen de celda, lo que evidencia que los átomos de molibdeno se sitúan mayoritariamente en el sitio B (de la estructura AB<sub>2</sub>). Por otro lado, se observa un aumento porcentual en peso de las fases secundarias (Zr<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>) a medida que aumenta la concentración en peso de molibdeno pasando del 5.5 % en la aleación sin molibdeno (AB<sub>2</sub>M<sub>0</sub>) a 30.5% y 64.5% en las aleaciones con 13% y 25% w/w de molibdeno, respectivamente. Por lo tanto la incorporación de molibdeno induce la segregación de fases secundarias.
- Estudios de DRX en la estación XPD del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón confirman la presencia de las fases de Laves del tipo ZrCr<sub>2</sub> y ZrMo<sub>2</sub> en las aleaciones AB<sub>2</sub>M<sub>1</sub> y AB<sub>2</sub>M<sub>2</sub>
- La muestra AB<sub>2</sub>M<sub>1</sub> es la que presenta la mayor capacidad de descarga y requiere el menor número de ciclos de carga/descarga para lograr la capacidad máxima de almacenamiento. AB<sub>2</sub>M<sub>1</sub> se activa en 10 ciclos mientras que la AB<sub>2</sub>M<sub>2</sub> en 18 ciclos y AB<sub>2</sub>M<sub>0</sub> en 23 ciclos. Los sobrepotenciales (relacionados con la diferencia de potenciales de final de carga y mitad de descarga, ΔE) disminuyen a medida que las muestras se activan, siendo la aleación AB<sub>2</sub>M<sub>1</sub> la que presenta los valores más pequeños.
- Las partículas metálicas de los electrodos AB<sub>2</sub>M<sub>2</sub> y AB<sub>2</sub>M<sub>1</sub> luego de activadas presentan numerosas microfracturas, lo que hace muy difícil la determinación de un tamaño de partícula promedio a partir de micrografías SEM. Sin embargo, esto genera una noción de que dichas aleaciones pueden presentar una mayor cantidad de sitios activos para la adsorción electroquímica de hidrógeno en comparación a la AB<sub>2</sub>M<sub>0</sub>.
- A partir de los estudios de EIS se concluye que la aleación AB<sub>2</sub>M<sub>1</sub> es la que tiene el mayor valor de intensidad de corriente de intercambio. Por lo que esta

aleación es la que presenta las mejores propiedades electrocatalíticas frente a la reacción de hidruración/deshidruración. De los parámetros de Warburg (del circuito eléctrico equivalente) se calculó la constante de tiempo difusional. El menor valor de constante de tiempo difusional lo presenta la aleación AB2M1, Estos resultados indican que la difusión de hidrógeno ocurre con mayor facilidad en la AB2M1 que en la AB2M0 y AB2M2.

- Los estudios de *HRD* demuestran que para una velocidad de descarga de 1C la aleación AB2M1 es la que presenta la mayor capacidad de retención (  $\approx$  70% de su capacidad máxima) mientras AB2M2 un 55% y AB2M0 tan solo un 35% de su capacidad máxima de descarga. Se calcularon las constantes de tiempo difusional a partir de las curvas *HRD*. La aleación AB2M1 es la que presenta un mejor desempeño electrocatalítico y una constante de tiempo difusional menor, presentando el mejor comportamiento cinético frente a la reacción de hidruración/deshidruración.
- En los estudios de tamaño de partícula se obtuvo que la aleación AB2M1-A es la que presenta la mayor capacidad de descarga, llegando a 300 mAh/g. Cuando el tamaño de partícula inicial aumenta, la capacidad disminuye, más no de manera significativa, aproximadamente 20mAh/g para las tres aleaciones.
- El tamaño inicial de las partículas metálicas modifican las características superficiales, un menor tamaño inicial incrementa el área específica inicial. Los resultados obtenidos indican que la disminución del tamaño de partícula es en desmedro de la cinética de la reacción de hidruración/deshidruración. Esto puede deberse a la formación de óxidos superficiales que se favorece por el aumento del área específica inicial de la partícula, los cuales forman una barrera que dificulta la entrada del hidrógeno y modifican la interfase afectando las reacciones de transferencia de carga. Esto último explicaría el aumento en la  $R_{CT}$  en los electrodos con menor tamaño de partícula.
- La aleación AB2M1 es la que se ve menos afectada por el tamaño inicial de partícula. Esto se puede relacionar con el aumento de níquel en la composición de la fase secundaria  $Zr_7Ni_{10}$  en comparación a la  $Zr_9Ni_{11}$  que presentan las aleaciones AB2M0 y AB2M2, por lo que el contenido de níquel metálico en el óxido superficial aumenta. Esto mejora el comportamiento de *HRD* también.
- Las aleaciones AB2M0 y AB2M2 presentan una histéresis similar y significativamente mayor que la AB2M1 en las curvas *E-c-T*. De estos resultados se desprende que la histéresis está fuertemente vinculada al tipo de fase secundaria presente, siendo la  $Zr_7Ni_{10}$  la más favorable. Por lo tanto, la aleación AB2M1 es la que presenta la mayor reversibilidad para el proceso de

adsorción/desorción de hidrógeno. Por otra parte la histéresis de las curvas  $E-c-T$  disminuyen cuando la relación de los parámetros de la celda unidad  $a/c$  aumenta. Para AB2M0, AB2M1 Y AB2M2 se obtuvieron los siguientes valores: 0.6105, 0.6115 y 0.6094, lo que concuerda con la relación de histéresis obtenida.

- El volumen molar promedio más grande se obtuvo para AB2M2, mientras que para la muestra AB2M1 se obtuvo un valor menor y comparable al de la aleación sin molibdeno. Esto indica una densidad de empaquetamiento similar para el hidrógeno independiente del tipo de fase secundaria, ya que AB2M0 posee  $Zr_9Ni_{11}$  y la AB2M1  $Zr_7Ni_{10}$ . Asimismo, dada la diferencia de los valores de  $\overline{V}_H$  entre las aleaciones que poseen molibdeno, se concluye que la presencia de molibdeno no afecta directamente al empaquetamiento de los átomos de hidrógeno en la aleación, sin embargo el mayor porcentaje en peso de las fases secundarias en la AB2M2 y la segregación de fases de Laves del tipo  $ZrCr_2$  puede ser el motivo del incremento en el volumen molar promedio.
- El valor más pequeño de  $\overline{\sigma}_y$  se obtuvo para la aleación AB2M1, indicando una mayor fragilización en comparación a las otras aleaciones, resultado concordante con lo observado en las micrografías SEM, lo que genera más sitios activos para la adsorción de hidrógeno. Por otra parte, las muestras AB<sub>2</sub>M0 y AB<sub>2</sub>M2, presentan valores similares indicando que el tipo de fase secundaria presente en la matriz es sustancial para las propiedades mecánicas del material.
- La aleación AB2M1 es la que presenta el mayor  $W_{max}$  y  $W_{use}$  así como el menor trabajo perdido,  $W_{lost}$  en comparación a las otras aleaciones estudiadas. A partir de los resultados obtenidos, se concluye que  $Zr_7Ni_{10}$  mejora las propiedades de la aleación AB<sub>2</sub>, obteniendo un mayor trabajo útil.
- En los estudios de desprendimiento de hidrógeno se observa que sobre la aleación AB2M1 la intensidad de corriente es notoriamente mayor en comparación con la obtenida para AB2M0 y AB2M2 en todo el rango de potencial estudiado. Esto indica que sobre la AB2M1 la velocidad de desprendimiento de hidrógeno es mayor y/o presenta una mayor cantidad de sitios activos para la reacción. Las aleaciones AB2M0 y AB2M2 presentan una única pendiente de  $0.120 \text{ V dec}^{-1}$ , mientras que la AB2M1 presenta dos pendientes, la primera de  $0.060 \text{ V dec}^{-1}$  y la segunda de  $0.120 \text{ V dec}^{-1}$ . En conclusión, la aleación AB2M1 presenta un cambio de  $rds$  con el potencial, siendo primero la reacción de Tafel y luego la de Volmer, mientras que las aleaciones AB2M0 y AB2M2 presentan un único  $rds$ , a saber, la reacción de Volmer.

- Se sintetizaron las fases secundarias y las fases de Laves presentes en las muestras AB<sub>2</sub>M<sub>0</sub>, AB<sub>2</sub>M<sub>1</sub> y AB<sub>2</sub>M<sub>2</sub>, a saber: ZrCr<sub>2</sub>, ZrMo<sub>2</sub>, Zr<sub>9</sub>Ni<sub>11</sub> y Zr<sub>7</sub>Ni<sub>10</sub>. La muestra Zr<sub>7</sub>Ni<sub>10</sub> presenta una estructura de sistema cristalino ortorrómbico de grupo espacial P<sub>bca</sub> mientras que la Zr<sub>9</sub>Ni<sub>11</sub> una estructura de sistema cristalino tetragonal de grupo espacial I4/m. La muestra ZrCr<sub>2</sub> presenta una estructura de sistema cristalino hexagonal (C14) de grupo espacial P6<sub>3</sub>/mmc (el mismo grupo espacial que la fase *ZrCr<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>Ni*), mientras que la ZrMo<sub>2</sub> presenta una estructura de sistema cristalino cúbico (C15) de grupo espacial Fd $\bar{3}$ m.
- La muestra ZrCr<sub>2</sub> presenta una capacidad de descarga nula. Por otro lado, la aleación ZrMo<sub>2</sub> presenta una capacidad de descarga de 245 mAh/g en el primer ciclo, sin embargo la misma cae a 50 mAh/g en el segundo ciclo (20% de la inicial). Las fases secundarias, Zr<sub>9</sub>Ni<sub>11</sub> y Zr<sub>7</sub>Ni<sub>10</sub>, presentan una capacidad máxima de descarga de 119 mAh/g y 157 mAh/g, respectivamente y demoran el mismo número de ciclos en activarse con igual  $\Delta E$ . A partir de este resultado se pueden sacar al menos tres conclusiones: (a) que la fase Zr<sub>7</sub>Ni<sub>10</sub> presenta una mayor capacidad de almacenamiento lo que explica la mayor capacidad obtenida en la muestra AB<sub>2</sub>M<sub>1</sub>; (b) que la mayor velocidad de activación en las aleaciones AB<sub>2</sub> no está relacionada a la presencia de las fases secundarias sino con la presencia de las fases de Laves con molibdeno (*ZrCr<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>Ni* y ZrMo<sub>2</sub>) y que (c) el menor  $\Delta E$  obtenido para la muestra AB<sub>2</sub>M<sub>1</sub> se encuentra relacionado con las fases de Laves ZrCr<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>Ni y ZrMo<sub>2</sub>.
- Durante la carga de las aleaciones AB<sub>2</sub>M<sub>0</sub>, AB<sub>2</sub>M<sub>1</sub> y AB<sub>2</sub>M<sub>2</sub> la fase Zr<sub>7</sub>Ni<sub>10</sub> presenta un mejor desempeño frente a la reacción de desprendimiento de hidrógeno debido a que los valores de potencial siempre son menores a -1.05V. A partir de las curvas de Tafel para la Zr<sub>7</sub>Ni<sub>10</sub> y Zr<sub>9</sub>Ni<sub>11</sub> se concluye que el paso determinante de la velocidad para la Zr<sub>7</sub>Ni<sub>10</sub> cambia, siendo primero el paso de Tafel (tomando la isoterma de Temkin para el paso de Volmer) y posteriormente el de Volmer. En el caso de la Zr<sub>9</sub>Ni<sub>11</sub> el paso determinante de la velocidad es el de Volmer. Tomando en cuenta los resultados obtenidos para las aleaciones AB<sub>2</sub>M<sub>0</sub>, AB<sub>2</sub>M<sub>1</sub> y AB<sub>2</sub>M<sub>2</sub>, se concluye que el mecanismo de reacción depende fuertemente del tipo de fase secundaria presente en la aleación, siendo la Zr<sub>7</sub>Ni<sub>10</sub> la más favorable.
- El comportamiento de las fases secundarias frente al proceso de autodescarga es el mismo para ambas y comparable al obtenido para la muestra AB<sub>2</sub>M<sub>0</sub>. Para un tiempo de reposo de 84 hs, las tres aleaciones presentan una capacidad de retención del 71%, mientras la AB<sub>2</sub>M<sub>1</sub> y AB<sub>2</sub>M<sub>2</sub> del 82%. Esto demuestra que el comportamiento de autodescarga de las aleaciones AB<sub>2</sub> estudiadas está relacionada con la presencia de fases ZrCr<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>Ni y ZrMo<sub>2</sub>.

- Los resultados de los estudios teóricos muestran que la estabilidad del hidruro para la  $ZrCr_2$  es significativamente mayor que el de la  $ZrMo_2$ . Esto implica que si bien el primero posee una mayor capacidad de almacenamiento de hidrógeno, la energía necesaria para que se deshidrure es muy alta, enlenteciendo la cinética de desorción. El efecto contrario se observa para la estructura propuesta de  $ZrMo_2$  hexagonal. Esto implica que la presencia de fases  $ZrCr_2$  en las muestras disminuye su capacidad de almacenamiento y aumentan los sobrepotenciales, tal como se observa en la aleación AB2M2.

En función de los resultados obtenidos, se concluye que existe un valor óptimo para la sustitución de cromo por molibdeno, ya que dicha sustitución induce la segregación de fases del tipo  $Zr_xNi_y$  así como las fases de Laves  $ZrCr_2$  y  $ZrMo_2$ . El aumento en la presencia de  $ZrCr_2$  es claramente negativo, y una gran disminución de las fases de Laves afecta la capacidad de almacenamiento de hidrógeno.

La aleación AB2M1( $ZrCr_{0.7}Mo_{0.3}Ni$ ) que posee 13% en peso de molibdeno es la que presenta los mejores resultados para todos los estudios realizados, ya que presenta un compromiso entre la fase  $Zr_7Ni_{10}$  y las fases de Laves con molibdeno ( $ZrCr_{1-x}Mo_xNi$  y  $ZrMo_2$ ) con una baja presencia de  $ZrCr_2$ .

Por lo tanto la aleación con 13% en peso de molibdeno es la que presenta el mejor comportamiento tanto desde el punto de vista cinético como termodinámico.

#### 4.10 Líneas abiertas de investigación

Existen cuatro líneas principales que se están desarrollando a partir de los resultados de la presente tesis:

1) Estudio del efecto del titanio en la aleación  $Zr_{1-x}Ti_xCr_{0.7}Mo_{0.3}Ni$ . Se sintetizaron tres aleaciones con  $x=0.3, 0.5$  y  $0.7$  rotuladas como Ti3, Ti5 y Ti7, respectivamente. Se caracterizarán física y electroquímicamente. Los resultados preliminares (figura 4.28) indican una mejora en la cinética de la reacción de hidruración/deshidruración con el aumento de la concentración de titanio en la aleación.

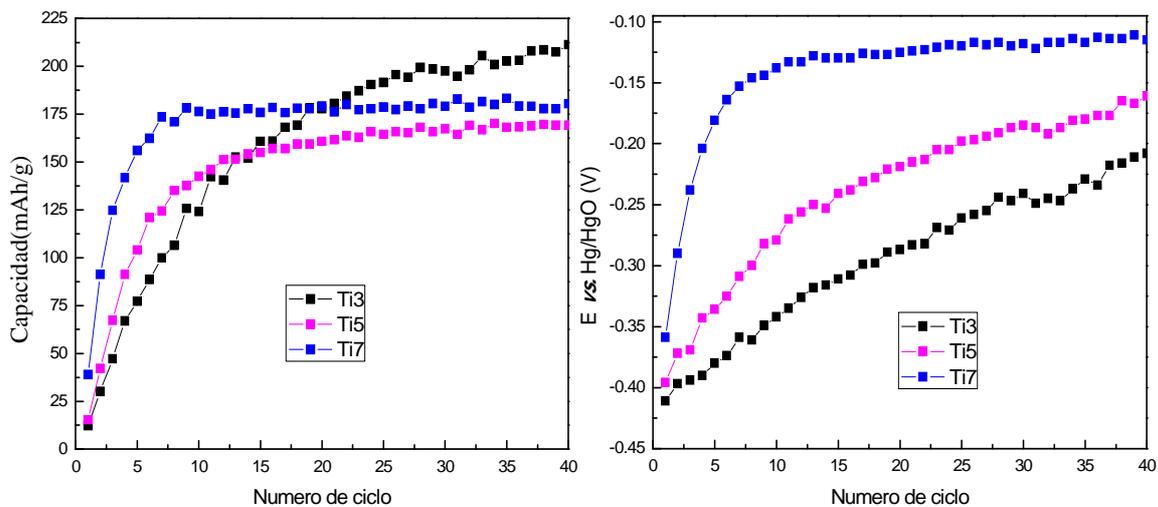


Fig. 4.28 - Curva de activación: capacidad de descarga ( $mA h g^{-1}$ ) vs. número de ciclos para (a la izquierda) y diferencia entre el potencial de fin de carga y el de mitad de descarga,  $\Delta E$  vs número de ciclos (a la derecha) para las muestras Ti3, Ti5 y Ti7.

Sin embargo, existe una disminución de la capacidad de descarga, asociado posiblemente a una mayor presencia de fases secundarias. Se realizaran diversos tratamientos con el propósito de mejorar la relación Fases de Laves/Fases secundarias, para lograr un mejor compromiso entre la capacidad de almacenamiento y el comportamiento cinético.

2) Estudios en fase gaseosa. Recientemente se adquirió un equipo volumétrico para realizar estudios de almacenamiento en fase gaseosa. En el mismo se realizarán estudios de las aleaciones estudiadas en el presente capítulo, con el fin de realizar un estudio comparativo del comportamiento de dichas aleaciones en fase gaseosa y electroquímica. En la figura 4.29 se muestran curvas  $P-c-T$  obtenidas con el equipo nuevo para una aleación del tipo  $AB_5$  ( $LaNi_{4.7}Mo_{0.3}$ ) a dos temperaturas.

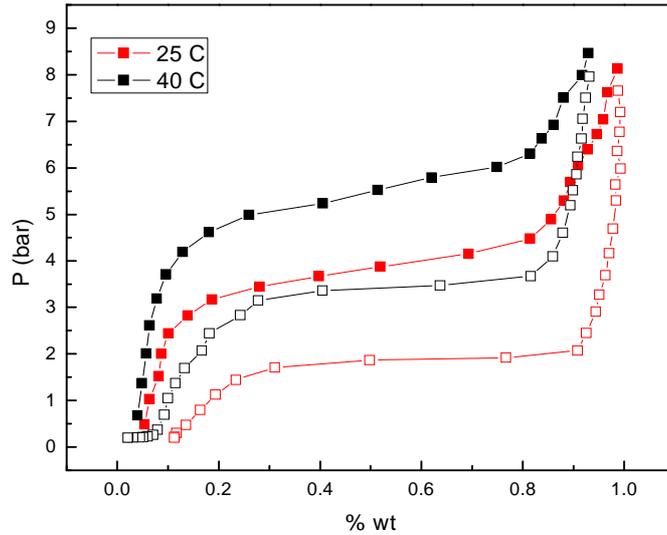


Fig. 4.29 - Curvas P-c-T para una aleación del tipo AB<sub>5</sub> a 25 y 40 °C. Los símbolos llenos representan la isoterma de adsorción y los vacíos la de desorción.

3) Estudios electroquímicos de fases secundarias incluyendo la TiNi. La fase TiNi se encuentra presente en las aleaciones  $Zr_{1-x}Ti_xCr_{0.7}Mo_{0.3}Ni$ . Resultados preliminares se detallan en la tabla 4.15.

Tabla 4.15.- Capacidad en mAh/g y  $\Delta E$  en V para la aleación TiNi

Ciclo	Capacidad (mAh/g)	$\Delta E$ (V)
1	3.77	-0.501
2	56.34	-0.421
3	92.47	-0.228
4	107.06	-0.182
5	115.36	-0.182
6	125.88	-0.182
7	125.90	-0.183
8	130.25	-0.185

Uno de los estudios más relevantes a realizar son las curvas  $E-c-T$ . A partir de las mismas se calculará la histéresis para comparar con los valores obtenidos en la presente tesis. También se realizarán los estudios de las propiedades mecánicas y de trabajo y calor, con el fin de conocer el aporte de las mismas en las aleaciones del tipo AB<sub>2</sub>.

Se realizarán estudios DFT de las fases secundarias análogos a los realizados a las fases  $ZrCr_2$  y  $ZrMo_2$ .

4) Diseño de un prototipo de batería y estudio del desempeño de ánodos del tipo AB<sub>2</sub>. Se está estudiando el desempeño de las aleaciones AB<sub>2</sub>M<sub>0</sub> y AB<sub>2</sub>M<sub>1</sub> como electrodo negativo en un prototipo de batería<sup>1</sup> utilizando cátodos comerciales.

Actualmente se están estudiando los parámetros de carga y descarga, mejoras en la activación, estudios HRD y EIS en el prototipo. En la figura 4.30 se muestra una curva de carga (rojo) y descarga (negro) utilizando las aleaciones AB<sub>2</sub>M<sub>0</sub> y AB<sub>2</sub>M<sub>1</sub> como ánodos

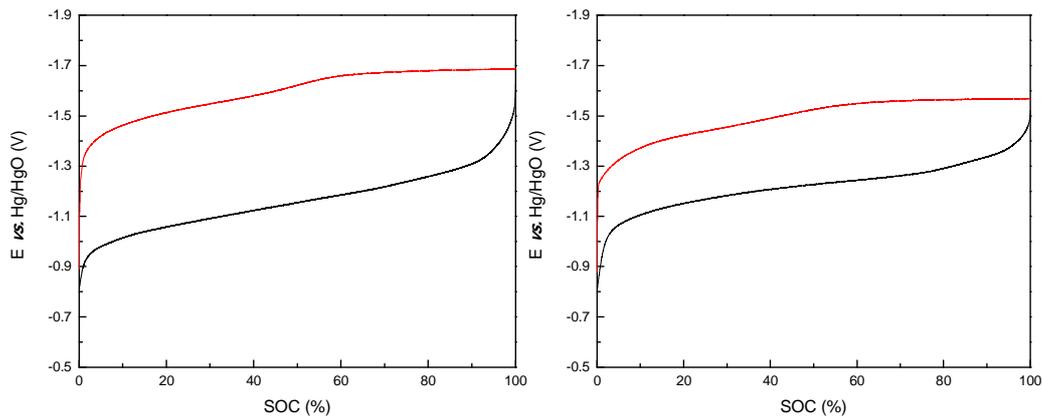


Fig. 4.30- Curvas de carga/descarga en un prototipo de batería NiMH, utilizando como ánodo las aleaciones AB<sub>2</sub>M<sub>0</sub> (a la izquierda) y AB<sub>2</sub>M<sub>1</sub> (a la derecha). La curva roja representa la carga y la negra la descarga.

Se intentará disminuir la presencia de sobrepotenciales de caída óhmica, mejorando la performance del prototipo.

<sup>1</sup> El prototipo inicial fue facilitado por el Dr. Diego Cuscuela del Centro Atómico de Bariloche, diseñado durante su tesis doctoral.

## Referencias

- [1] K. Young, T. Ouchi, M.A. Fetcenko. *Pressure–composition–temperature hysteresis in C14 Laves phase alloys: Part 1. Simple ternary alloys*. J. Alloys Compd. 480 (2009) 428-433.
- [2] K. Young, T. Ouchi, W. Mays, B. Reichman, M.A. Fetcenko. *Pressure–composition–temperature hysteresis in C14 Laves phase alloys: Part 2. Applications in NiMH batteries*. J. Alloys Compd. 480 (2009) 434-439.
- [3] K. Young, T. Ouchi, M.A. Fetcenko. *Pressure–composition–temperature hysteresis in C14 Laves phase alloys: Part 3. Empirical formula*. J. Alloys Compd. 480 (2009) 440-448.
- [4] W.K. Zhang, C.A. Ma, X.G. Yang, Y.Q. Lei, Q.D. Wang, G.L. Lu. *Influences of annealing heat treatment on phase structure and electrochemical properties of Zr(MnVNi)<sub>2</sub> hydrogen storage alloys*. J Alloys Compd. 293-295 (1999) 691-697.
- [5] F.C. Ruiz, H.A. Peretti, A. Visintin, S.G. Real, E.B. Castro, H.L. Corsoy W.E. Triaca. *Effect of thermal treatment on the electrochemical hydrogen absorption of ZrCrNi alloy*. Journal of New Materials for Electrochemical Systems. 10 (2007) 249-254.
- [6] K. Young, J. Nei, T. Ouchi, M.A. Fetcenko. *Phase abundances in AB<sub>2</sub> metal hydride alloys and their correlations to various properties*. J Alloys Compd. 509 (2011) 2277-2284.
- [7] A. Visintin, H.A. Peretti, F.C. Ruiz, H.L. Corso, W.E. Triaca. *Effect of additional catalytic phases imposed by sintering on the hydrogen absorption behavior of AB<sub>2</sub> type Zr-based alloys*. J Alloys Comp. 428 (2007) 244-251.
- [8] Q.A. Zhang, Y.Q. Lei, X.G. Yang, K. Ren, Q.D. Wang. *Annealing treatment of AB<sub>2</sub>-type hydrogen storage alloys: I. crystal structures*. J Alloys Compd. 292 (1999) 236-240.
- [9] Q.A. Zhang, Y.Q. Lei, X.G. Yang, K. Ren, Q.D. Wang. *Annealing treatment of AB<sub>2</sub>-type hydrogen storage alloys: II. Electrochemical properties* J Alloys Compd. 292 (1999) 241-246.
- [10] F.C. Ruiz, E.B. Castro, S.G. Real, H.A. Peretti, A. Visintin, W.E. Triaca. *Electrochemical characterization of AB<sub>2</sub> alloys used for negative electrodes in Ni/MH batteries*. Int J Hydrogen Energy. 33 (2008) 3576-3580.

- [11] K. Young, T. Ouchi, B. Huang, B. Chao, M.A. Fetcenko, L.A. Bendersky, K. Wang, C. Chiu. *The correlation of C14/C15 phase abundance and electrochemical properties in the AB<sub>2</sub> alloys*. J Alloys Compd. 506 (2010) 841-848.
- [12] K. Young, J. Nei, B. Huang, M.A. Fetcenko. *Studies of off-stoichiometric AB<sub>2</sub> metal hydride alloy: Part 2. Hydrogen storage and electrochemical properties*. Int J Hydrogen Energy. 36 (2011) 11146-11154.
- [13] F.C. Ruiz, E.B. Castro, H.A. Peretti, A. Visintin. *Study of the different Zr<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub> phases of Zr-based AB<sub>2</sub> materials*. Int J Hydrogen Energy. 35 (2010) 9879-9887.
- [14] J. Nei, K. Young, R. Regmi, G. Lawes, S.O. Salley, K.Y.S. Ng. *Gaseous phase hydrogen storage and electrochemical properties of Zr<sub>8</sub>Ni<sub>21</sub>, Zr<sub>7</sub>Ni<sub>10</sub>, Zr<sub>9</sub>Ni<sub>11</sub>, and ZrNi metal hydride alloys*. Int J Hydrogen Energy. 37 (2012) 16042-16055.
- [15] E.A. Ticianelli, S. Mukerjee, J. McBreen, G.D. Adzic, J.R. Johnson, J.J. Reilly. *Reaction kinetics and X-ray Absorption Spectroscopy Studies of Yttrium-Containing Metal Hydride Electrodes*. J Electrochem Soc. 146 (1999) 3582-3590.
- [16] A. Züttel, V. Güther, A. Otto, M. Bärtsh, R. Kötz, D. Chartouni, C.H. Nützenadel, L. Schlapbach. *About the mechanism and the rate limiting step of the metalhydride electrode reaction*. J Alloys Compd. 293 (1999) 663-669.
- [17] W. Zhang, M.P. Kumar, S. Srinivasan, H.J. Ploehn. *AC Impedance Studies on Metal Hydride Electrodes*. J Electrochem Soc. 142 (1995) 2935-2943.
- [18] Chen J, Dou SX, Bradhurst DH, Liu HK. *Studies on the diffusion coefficient of hydrogen through metal hydride electrodes*. Int J Hydrogen Energy. 23 (1998) 177-182.
- [19] J.E. Thomas, E.B. Castro, A. Visintin. *Influence of the compaction pressure on the electrochemical impedance spectroscopy response of the AB<sub>5</sub>-type electrodes*. Int J Hydrogen Energy. 35 (2010) 5981-5984.
- [20] C. Wang, M. Marrero-Rivera, D.A. Serafini, J.H. Baricuatro, M.P. Soriaga, S. Srinivasan. *The self-discharge mechanism of AB<sub>5</sub>-type hydride electrodes in Ni/MH batteries*. Int. J. Hydrogen Energy 31 (2006) 603-611.
- [21] X. Zhao, L. Ma, Y. Ding, X. Shen. *Effect of particle size on the electrochemical properties of MmNi<sub>3.8</sub>Co<sub>0.75</sub>Mn<sub>0.4</sub>Al<sub>0.2</sub> hydrogen storage alloy*. Int J Hydrogen Energy. 34 (2009) 3389-3394.

- [22] K. Young, M.A. Fetcenko, J. Koch, K. Morii, T. Shimizu. *Studies of Sn, Co, Al, and Fe additives in C14/C15 Laves alloys for NiMH battery application by orthogonal arrays*. J Alloys Compd. 486 (2009) 559-569.
- [23] J.C. Sun, S. Li, S.J. Ji. *Phase composition and electrochemical performances of the  $Zr_{1-x}Ti_xCr_{0.4}Mn_{0.2}V_{0.1}Ni_{1.3}$  alloys with  $0.1 \leq x \leq 0.3$* . J Alloys Compd. 404-406 (2005) 687-690.
- [24] K. Young, M.A. Fetcenko, F. Li, T. Ouchi, J. Koch. *Effect of vanadium substitution in C14 Laves phase alloys for NiMH battery application*. J Alloys Compd. 468 (2009) 482-492.
- [25] K. Young, D F. Wong and J Nei. *Effects of Vanadium/Nickel Contents in Laves Phase-Related Body-Centered-Cubic Solid Solution Metal Hydride Alloys*. Batteries 1 (2015) 34-53.
- [26] K. Young, T. Ouchi, B. Huang and J. Nei. *Structure, Hydrogen Storage, and Electrochemical Properties of Body-Centered-Cubic  $Ti_{40}V_{30}Cr_{15}Mn_{13}X_2$  Alloys ( $X = B, Si, Mn, Ni, Zr, Nb, Mo, and La$ )*. Batteries 1 (2015) 74-90.
- [27] K. Young, T. Ouchi, M.A. Fetcenko. *Roles of Ni, Cr, Mn, Sn, Co, and Al in C14 Laves phase alloys for NiMH battery application*. J Alloys Compd. 476 (2009) 774-781.
- [28] X.Y. Zhao, Y. Ding, M. Yang, L.Q. Ma. *Effect of surface treatment on electrochemical properties of  $MmNi_{3.8}Co_{0.75}Mn_{0.4}Al_{0.2}$  hydrogen storage alloy*. Int J Hydrogen Energy. 33 (2008) 81–86.
- [29] V. Berube, G. Radtke, M. Dresselhaus and G. Chen. *Size effects on the hydrogen storage properties of nanostructured metal hydrides: A review*. Int. J. Energy Res. 31 (2007) 637–663.
- [30] L. Luo, C. Wu, S. Yang, J. Zhou, Y. Chen, F. Yang, Y. Xu, P. Liu. *Decaying behaviors of  $V_{40}(TiCr)_{51}Fe_8Mn$  hydrogen storage alloys with different particle sizes*. J Alloys Compd 645 (2015) S178-S183.
- [31] J. Wang, H. Pan, R. Li, K. Zhong, M. Gao. *The effect of particle size on the electrode performance of Ti–V-based hydrogen storage alloys*. Int J Hydrogen Energy. 32 (2007) 3381-3386.
- [32] S. Tanaka. *Hysteresis of hydrogen absorption (and desorption) isotherms in the  $\alpha$ - $\beta$  two-phase region of  $LaNi_5$* . J Less Common Metals. 89 (1983) 169-172.

- [33] J. R. Lacher. *A Theoretical Formula for the Solubility of Hydrogen in Palladium*. Proc. Roy.Soc (London) A 161 (1937) 525-545.
- [34] D. H. Everett, P. Norton. *Hysteresis in the "Palladium-Hydrogen System"*. Proc. Roy.Soc (London) A 259 (1960) 341-360.
- [35] D. P. Smith, *Hydrogen in Metals*, University of Chicago Press, 1948, p.94
- [36] K. Young, M. Young, S. Chang, B. Huang. *Synergetic effects in electrochemical properties of  $ZrV_xNi_{4.5-x}$  ( $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, \text{ and } 0.5$ ) metal hydride alloys*. J Alloy Compd. 560 (2013) 33–41.
- [37] X. Hou, R. Hu, T. Zhang, H. Kou, J. Li, X. Xue. *Synergetic catalytic effect of MWCNTs and  $TiF_3$  on hydrogenation properties of nanocrystalline Mg-10wt%Ni alloys*. Int. J. Hydrogen Energy 38 (2013) 12904 -12911
- [38] Flanagan TB, Oates VA (1988) In: Schlapbach FL, (ed) *Hydrogen in Intermetallic Compound*, Springer-Verlag, Berlín.
- [39] T. Schober. *The niobium–hydrogen system – an electron microscope study. II. Low-temperature structures*. Phys. Status Solidi A 30 (1975) 107-116.
- [40] N. A. Scholtus, W. K. Hall. *Hysteresis in the Palladium-Hydrogen System*. J Chem Phys. 39 (1963) 868-870.
- [41] W. Beck, J. O'M. Bockris, J. MCBreen, L. Nanis. *Hydrogen Permeation in Metals as a Function of Stress, Temperature and Dissolved Hydrogen Concentration*. Proc. R. Soc. A290 (1966) 220
- [42] J. O'M. Bockris, W. Beck, M. A. Genshaw, P. K. Subramanyan, F. S. Williams. *The effect of stress on the chemical potential of hydrogen in iron and steel*. Acta Met. 19 (1971) 1209-1218.
- [43] J. M. C. Li, R. A. Oriani, L. S. Darken. *The Thermodynamics of Stressed Solids*. Z. phys. Chem. 49 (1966) 271-290.
- [44] J.O'M. Bockris, P.K. Subramanyan. *A thermodynamic analysis of hydrogen in metals in the presence of an applied stress field*. Acta Met. 19 (1971) 1205-1208
- [45] M. A. Meyers, K. K. Chawla, *Mechanical Behavior of Materials*, Prentice Hall, New Jersey, 1999.

- [46] K.Lu, L.Lu, S. Suresh. *Strengthening Materials by Engineering Coherent Internal Boundaries at the Nanoscale*. Science 324 (2009) 349–352.
- [47] M. Miller, P. Liaw, Bulk Metallic Glasses, Springer, 2008.
- [48] K. R. Bickel, K. D. Etzel, V. Halka, R. Schuster. *Microcalorimetric determination of heat changes caused by overpotential upon electrochemical Ag bulk deposition*. Electrochim. Acta 112 (2013) 801–812.
- [49] A. Eddahech, O. Briat, J-M.Vinassa. *Thermal characterization of a high-power lithium-ion battery: Potentiometric and calorimetric measurement of entropy changes*. Energy. 61 (2013) 432-439.
- [50] Z. Fang, S. Wang, Z. Zhang, G. Qiu. *The electrochemical Peltier heat of the standard hydrogen electrode reaction*. Thermochim Acta. 473 (2008) 40–44.
- [51] A. L. Rockwood. *Comment on “The electrochemical Peltier heat of the standard hydrogen electrode reaction” by Zheng Fang et al*. Thermochim. Acta 490 (2009) 82–84.
- [52] Surface electrochemistry: a molecular level approach. John O'M. Bockris and Shahed U. M. Khan. Springer, New York Originally published by Plenum Press, New York in 1993
- [53] J.M. Joubert, D. Sun, M. Latroche, A. Percheron-Guégan. *Electrochemical performances of ZrM<sub>2</sub> (M=V, Cr, Mn, Ni) Laves phases and the relation to microstructures and thermodynamical properties*. J Alloys Compd. 253-254 (1997) 564-569.
- [54] M. Bououdina, J.L. Soubeyroux, D. Fruchart. *Stability of laves phases type of alloys ZrCr<sub>2(1-x)</sub>M<sub>2x</sub> and their hydrides*. Int J Hydrogen Energy. 22 (1997) 329-332.
- [55]S.Srivastava,R.K.Upadhyay. *Investigations of AB<sub>5</sub> type negative electrode for nickel metal hydride cell with regard to electrochemical and microstructural characteristics*. J Power Sources 195 (2010) 2996-3001.
- [56] C. Wang, M. Marrero-Rivera, D.A. Serafini, J.H. Baricuatro, M.P. Soriaga,S. Srinivasan. *The self-discharge mechanism of AB<sub>5</sub>-type hydride electrodes in Ni/MH batteries*. Int J Hydrogen Energy. 31 (2006) 603–611
- [57] J-H Lee, K-Y Lee, J-Y Lee. *Self-discharge behaviour of sealed Ni-MH batteries using MmNi<sub>3.3+x</sub>Co<sub>0.7</sub>Al<sub>1.0-x</sub> anodes*. J Alloys Compd. 232 (1996) 197-203

- [58] J.Y. Yu, Y.Q. Lei, C.P. Chen, J. Wu, Q.D. Wang. *The electrochemical properties of hydrogen storage Zr-based Laves phase alloys*. J Alloys Compd. 231 (1995) 578-581.
- [59] J.M. Joubert, M. Latroche, A. Percheron-Guégan, J. Bouet. *Improvement of the electrochemical activity of Zr-Ni-Cr Laves phase hydride electrodes by secondary phase precipitation*. J Alloys Compd. 240 (1996) 219-228.
- [60] M. Bououdina, J.L. Soubeyroux, D. Fruchart. *Study of the hydrogenation/dehydrogenation processes of ZrCr<sub>0.7</sub>Ni<sub>1.3</sub>, a Laves phase-rich multi-component system, by in-situ neutron diffraction under hydrogen gas pressure*. J Alloys Compd. 327 (2001)185-194.
- [61] K. Young, T. Ouchi, J. Koch, M.A. Fetcenko. *Compositional optimization of vanadium-free hypo-stoichiometric AB<sub>2</sub> metal hydride alloy for Ni/MH battery application*. J Alloys Compd. 510 (2012) 97-106.
- [62] K. Young, T. Ouchi, B. Huang, M.A. Fetcenko. *Effects of B, Fe, Gd, Mg, and C on the structure, hydrogen storage, and electrochemical properties of vanadium-free AB<sub>2</sub> metal hydride alloy*. J Alloys Compd. 511 (2012) 242-250.
- [63] K. Young, T. Ouchi, B. Huang, B. Reichman, M.A. Fetcenko. *Studies of copper as a modifier in C14-predominant AB<sub>2</sub> metal hydride alloys*. J Power Sources. 204 (2012) 205-212.
- [64] J. Nei and K-H. Young. *Gaseous Phase and Electrochemical Hydrogen Storage Properties of Ti<sub>50</sub>Zr<sub>1</sub>Ni<sub>44</sub>X<sub>5</sub> (X = Ni, Cr, Mn, Fe, Co, or Cu) for Nickel Metal Hydride Battery Applications*. Batteries. 2 (2016) 24.
- [65] D. F. Wong, K-H. Young, T. Ouchi and K. Y. Simon Ng. *First-Principles Point Defect Models for Zr<sub>7</sub>Ni<sub>10</sub> and Zr<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub> Phases*. Batteries 2 (2016) 23.
- [66] H-T Shen, K-H Young, T Meng and L. A. Bendersky. *Clean Grain Boundary Found in C14/Body-Center-Cubic Multi-Phase Metal Hydride Alloys*. Batteries. 2 (2016) 23.
- [67] K-H Young, T. Ouchi, T. Meng and D. F. Wong. *Studies on the Synergetic Effects in Multi-Phase Metal Hydride Alloys*. Batteries. 2 (2016) 15.
- [68] X.Y. Song, X.B. Zhang, Y.Q. Lei, Z. Zhang, Q.D. Wang. *Effect of microstructure on the properties of Zr-Mn-V-Ni AB<sub>2</sub> type hydride electrode alloys*. Int J Hydrogen Energy. 24 (1999) 455-459.

- [69] X.G. Yang, W.K. Zhang, Y.Q. Lei, Q.D. Wang. *Electrochemical properties of Zr-V-Ni system hydrogen storage alloys*. J Electrochem Soc. 146 (1999)1245-1250.
- [70] J.H. Zhu, P.K. Liaw, C.T. Liu. *Effect of electron concentration on the phase stability of NbCr<sub>2</sub>-based Laves phase alloys*. Mater Sci Eng A. 239-240(1997) 260-264.
- [71] G. Kresse, and J. Furthmuller,. *Efficiency of ab- initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set*. Comput. Mater. Sci. 6 (1996)15-50.
- [72] G. Kresse, and J.Hafner. *Ab initio molecular dynamics for liquid metals*. Phys Rev B. 47 (1993)558- 561.
- [73] P.E. Blöchl,. *Projector augmented-wave method*. Phys Rev B. 50 (1994)17953-17979.
- [74] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. *Generalized gradient approximation made simple*. Phys Rev Lett. 77 (1996) 3865-3868.

## **CAPÍTULO 5**

### **CONCLUSIONES GENERALES**

## Conclusiones generales

La presente Tesis abordó el estudio del efecto de la sustitución de manganeso y cromo por molibdeno en aleaciones del tipo  $AB_5$  y  $AB_2$ , respectivamente. Se analizó tanto el comportamiento electroquímico como estructural, determinando la capacidad de almacenamiento electroquímico de hidrógeno y estudiando los efectos a nivel cinético y termodinámico. Se relacionaron las propiedades electroquímicas con las características estructurales de las muestras.

En los capítulos 3 y 4 se discutió con detalle el efecto del molibdeno para las aleaciones del tipo  $AB_5$  y  $AB_2$ , respectivamente. En los mismos se detallaron las conclusiones a las que se arribó así como las líneas abiertas de investigación. A continuación se resume las conclusiones generales de la Tesis.

Se observó que para los dos tipos de hidruros estudiados, el agregado de molibdeno indujo la segregación de fases. En el caso de las aleaciones  $AB_5$  se notó un aumento de la fase del tipo  $AB_3$  con el aumento de la concentración de molibdeno, lo que genera una disminución de la capacidad de almacenamiento. Por otra parte, en las aleaciones  $AB_2$  se incrementó la presencia de fases del tipo  $Zr_xNi_y$  así como la aparición de nuevas fases de Laves ( $ZrCr_2$  y  $ZrMo_2$ ).

Con respecto a los estudios electroquímicos, la presencia de molibdeno mejora las características interfaciales de las aleaciones, aumentando la intensidad de corriente para la reacción de desprendimiento de hidrógeno y disminuyendo la resistencia a la transferencia de carga para la reacción de hidruración/deshidruración.

Los resultados obtenidos para las aleaciones  $AB_5$  demuestran que existe un compromiso entre la mejora en la cinética que produce la sustitución de manganeso por molibdeno y la pérdida de la estructura (disminución de fases  $AB_5$  y aumento de fases  $AB_3$ ). Esto afecta la termodinámica de la reacción de hidruración/deshidruración disminuyendo la capacidad de almacenamiento de hidrógeno a medida que aumenta la concentración de molibdeno. La aleación  $AB_5M_1(LaNi_{3.6}Co_{0.7}Mn_{0.3}Mo_{0.1}Al_{0.3})$  es la que presenta los mejores resultados, mejorando el desempeño electrocatalítico pero manteniendo la capacidad de almacenamiento electroquímico de hidrógeno.

La sustitución de cromo por molibdeno en las aleaciones  $AB_2$  tiene un efecto más notorio en comparación a las  $AB_5$ , esto puede deberse a que la concentración en peso de molibdeno es mayor en las primeras, ya que poseen menos elementos.

A partir de los estudios realizados, se concluye que en las aleaciones  $ZrCr_{1-x}Mo_xNi$  existe un valor óptimo para la sustitución de cromo por molibdeno, ya

que dicha sustitución, como se mencionó anteriormente, induce la segregación de fases del tipo  $Zr_xNi_y$ ,  $ZrCr_2$  y  $ZrMo_2$ . El aumento en la presencia de  $ZrCr_2$  es claramente negativo. Por otra parte la disminución drástica de las fases de Laves afecta la capacidad de almacenamiento de hidrógeno, tal como se observa en la muestra AB2M2.

La aleación AB2M1 ( $ZrCr_{0.7}Mo_{0.3}Ni$ ) que posee 13% en peso de molibdeno es la que presenta los mejores resultados para todos los estudios realizados. Esto se debe principalmente a dos motivos: (1) presenta un compromiso entre la concentración de fases  $Zr_xNi_y$  y las fases de Laves con molibdeno ( $ZrCr_{1-x}Mo_xNi$  y  $ZrMo_2$ ) con una baja presencia de  $ZrCr_2$ ; (2) por otra parte contiene  $Zr_7Ni_{10}$  como fase secundaria, que presenta los mejores resultados para la reacción de hidruración/deshidruración.

Por lo tanto la aleación con 13% en peso de molibdeno es la que presenta el mejor comportamiento tanto desde el punto de vista cinético como termodinámico.

## PUBLICACIONES Y PRESENTACIONES

### Publicaciones en revistas arbitradas

- i. **E. Teliz**, V. Diaz, C.F.Zinola. "*Electrochemical Determination of Physicochemical and Mechanical Properties in ZrCr<sub>1-x</sub>NiMo<sub>x</sub> Hydrides*" Journal of The Electrochemical Society, Vol. 163, Issue 13, 2016, A2579-A2585.
- ii. S. Cammardella, **E. Teliz**, C.F.Zinola, V. Diaz. "*Estudio de aleaciones formadoras de hidruros metálicos*" Revista de Ingeniería Química, 2016. ISSN: 07974930
- iii. **E. Teliz**, S. Cammardella, C.F.Zinola, V. Diaz "*Temperature performance of AB<sub>5</sub> hydrogen storage alloy for Ni-MH batteries*". International Journal of Hydrogen Energy, 2016.
- iv. **E. Teliz**, V. Diaz, C.F.Zinola. "*Theoretical model for AB<sub>5</sub> alloy hydride formation: the electrochemical activation of the hydrogen diffusion process*" Journal of Solid State Electrochemistry, Vol. 20, Issue 1, 2016, 115-122.
- v. V. Diaz, R. Humana, **E. Teliz**, F. Ruiz, E. Castro, R. Faccio, C.F.Zinola. "*New response in electrochemical impedance spectroscopy due to the presence of molybdenum on AB<sub>5</sub>-type alloys*" International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 40, Issue 20, 2015, 6639 – 6646.
- vi. **E. Teliz**, R. Faccio, F. Ruiz, C.F.Zinola, V. Diaz. "*Electrochemical and metallurgical characterization of ZrCr<sub>1-x</sub>NiMo<sub>x</sub> AB<sub>2</sub> metal hydride alloys*". Journal of Alloys and Compounds, Vol. 649, 2015, 267-274.
- vii. V. Diaz, **E. Teliz**, F. Ruiz, P. Martinez, C.F.Zinola. "*Almacenamiento electroquímico de hidrógeno: efecto del molibdeno en las aleaciones metálicas formadoras de hidruros tipo AB<sub>5</sub>*" Revista de Ingeniería Química, 2013. ISSN: 07974930
- viii. V. Diaz, **E. Teliz**, F. Ruiz, P. Martinez, R. Faccio, C.F.Zinola. "*Molybdenum effect on the kinetic behaviour of a metal hydride electrode*" International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 38, Issue 29, 2013, 12811 – 12816.

### Presentaciones en congresos

- i. R. Humana, V. Diaz, **E. Teliz**, C.F.Zinola, F. Ruiz, P. Martinez, R. Faccio, G. Andreasen, E.B. Castro, A. Visintin. "Influencia del contenido de Mo en la microestructura y en las propiedades de almacenamiento electroquímico de hidrógeno de aleaciones  $\text{LaNi}_{3,6}\text{Co}_{0,7}\text{Mn}_{0,3-x}\text{Mo}_x\text{Al}_{0,3}$  ( $x=0-0,1-0,25$ )" Hidrógeno y fuentes sustentables de energía, 5to. Congreso Nacional - 4to. Congreso Iberoamericano, Córdoba, Argentina, 10 - 14 de junio de 2013. Presentación tipo póster
- ii. V. Diaz, **E. Teliz**, F. Ruiz, P. Martinez, C.F.Zinola. "Almacenamiento electroquímico de hidrógeno: efecto del molibdeno en las aleaciones metálicas formadoras de hidruros tipo AB<sub>5</sub>" XXVI Congreso Interamericano de Ingeniería Química. Montevideo- Uruguay. 2013. Presentación tipo póster
- iii. R. Humana, V. Diaz, **E. Teliz**, C.F.Zinola, F. Ruiz, P. Martinez, G. Andreasen, E.B. Castro, A. Visintin. "Efecto de la sustitución de Mn por Mo en aleaciones formadoras de hidruros tipo AB<sub>5</sub>" XVIII Congreso Argentino de Físicoquímica y Química Inorgánica Asociación Argentina de Investigación Físicoquímica. 2013. Presentación tipo póster
- iv. Fabricio Ruiz, Rita Humana, Gustavo Andreasen, Arnaldo Visintin, **Erika Teliz**, Fernando Zinola, Verónica Díaz. "Estudio de la aleación tipo ab<sub>5</sub>  $\text{LaNi}_{3,6}\text{Co}_{0,7}\text{Mn}_{0,3-x}\text{Mo}_x\text{Al}_{0,3}$ : almacenamiento de H<sub>2</sub> en fase gaseosa y almacenamiento electroquímico" XXI Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica, SIBAE. La Serena, Chile, 6-11 de Abril de 2014. Presentación tipo póster.
- v. **Erika Teliz**, Fabricio Ruiz, Ricardo Faccio, Pablo S. Martínez, Fernando Zinola, Verónica Díaz. "Influencia del mo en la capacidad de almacenamiento electroquímico de hidrógeno de aleaciones  $\text{ZrCr}_{1-x}\text{Mo}_x\text{Ni}$ .". XXI Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica, SIBAE, La Serena, Chile, 6-11 de Abril de 2014. Presentación tipo póster.
- vi. Macarena Berretta, **Erika Teliz**, Fernando Zinola, Veronica Diaz. " Molybdenum effect on the behaviour of AB<sub>2</sub> metal hydride electrode" HYCELTEC 2015 - V Iberian Symposium on Hydrogen, Fuel Cells and Advanced Batteries, Tenerife, España, Julio 2015. Presentación tipo póster.
- vii. Sebastian Cammardella, **Erika Teliz**, Fernando Zinola, Veronica Diaz. "Temperature performance of AB<sub>5</sub> hydrogen storage alloy for Ni-MH batteries" HYCELTEC 2015 - V Iberian Symposium on Hydrogen, Fuel Cells and Advanced Batteries, Tenerife, España, Julio 2015. Presentación tipo póster.
- viii. **Erika Teliz**, Ricardo Faccio, Santiago Vazquez, Camila Yattah, Fernando Zinola, Verónica Díaz. " Estudio del efecto del Al en aleaciones tipo AB<sub>2</sub> de base Zr" XXII Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica, SIBAE, San Jose de Costa

Rica, Costa Rica, 13-18 de Marzo de 2016. Presentación tipo póster.

ix. **Erika Teliz**, Fabricio Ruiz, Camila Yattah, Fernando Zinola, Verónica Díaz. "Efecto del tamaño de partícula en las aleaciones  $ZrCr_{1-x}NiMo_x$ " XXII Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica, SIBAE, San Jose de Costa Rica, Costa Rica, 13-18 de Marzo de 2016. Presentación tipo póster.

x. **Erika Teliz**, Ricardo Faccio, Fabricio Ruiz, Fernando Zinola, Verónica Díaz. "Estudio electroquímico y estructural de  $ZrCr_{1-x}NiMo_x$ " XXII Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica, SIBAE, San Jose de Costa Rica, Costa Rica, 13-18 de Marzo de 2016. Presentación tipo Oral.

xi. **Erika Teliz**, Santiago Vazquez, Ricardo Faccio, Fernando Zinola, Verónica Díaz. "Estudio Estructural y Electrónico en Fases de Laves Hidrogenadas " XXII Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica, SIBAE, San Jose de Costa Rica, Costa Rica, 13-18 de Marzo de 2016. Presentación tipo póster.

xii. **Erika Teliz**, Joaquin Diez, Ricardo Faccio, Santiago Vazquez, Verónica Díaz, Fernando Zinola,. " Efecto del aluminio y molibdeno en el almacenamiento electroquímico de hidrógeno en aleaciones  $LaNi_5$ " XXII Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica, SIBAE, San Jose de Costa Rica, Costa Rica, 13-18 de Marzo de 2016. Presentación tipo póster.