2015





Licenciatura en Bioquímica

Facultad de Ciencias

Universidad de la República

Estudio y caracterización de aleaciones tipo AB₂ en base Zirconio, como ánodos para baterías Ni-MH

Bach. Camila Yattah

Tutora: MSc. Erika Teliz Co-tutor: Dr. Fernando Zinola Laboratorio de Electroquímica Experimental Núcleo Interdisciplinario de Ingeniería Electroquímica

Agradecimientos

A Erika y Fernando por brindarme todos los medios posibles y la atención necesaria para realizar este trabajo.

A Pablo, Cristina y Diego por estar siempre.

A mis amigos y compañeros del Núcleo Interdisciplinario de Ingeniería Electroquímica.

A la Agencia Nacional de Investigación e Innovación.

Índice

Capítulo 1.

1. Introducción general	4
1.1 La economía del Hidrógeno	4
1.2 Almacenamiento de hidrógeno	5
1.2.1 Métodos de almacenamiento	6
1.3 Clasificación de Hidruros	8
1.4 Desarrollo de Hidruros	9
1.5 Compuestos intermetálicos	9
1.5.1 Rol de los metales en las aleaciones	11
1.6 Aplicación de hidruros metálicos	11
1.7 Producción de hidrógeno	11
1.7.1 Hidruración de un metal o aleación	11
1.8 Baterías y celdas	15
1.8.1 Clasificación de baterías	16
1.8.2 Baterías de Níquel e Hidruro Metálico (Ni-MH)	17
1.9 Reacciones en el cátodo y ánodo	18
1.9.1 Reacciones de sobrecarga	19
1.9.2 Reacciones de sobredescarga	20
Referencias	21
Capítulo 2.	
2. Fundamentación teórica	24
2.1 Generadores de energía o pares galvánicos	24
2.2 Doble capa electroquímica	25
2.3 Fenómenos de adsorción	26
2.4 Energía libre, ley de Faraday y ecuación de Nernst	28
2.5 Electrodos polarizables y no polarizables	30
2.5.1 Polarización electródica	31

2.5.2 Potencial real de celda	33
2.5.3 Ecuación fundamental de la electródica	34
Referencias	37
Capítulo 3.	
Objetivos	38
3.1 Objetivo general	38
3.2 Objetivos específicos	38
Capítulo 4.	
Materiales y métodos	39
4.1 Caracterización física	39
4.1.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB)	39
4.1.2 Espectroscopia dispersiva en energía (EDE)	41
4.2 Métodos de caracterización electroquímica	41
4.2.1 Estudio de la actividad electrocatalítica de las aleaciones.	44
4.2.2 Voltamperometría cíclica [2]	51
4.2.3 Métodos potenciostáticos vs galvanostáticos	59
4.2.4 Activación, capacidad teórica, máxima, estado de carga y rate capability	60
Referencias	63
Capítulo 5.	
Resultados y discusión	64
5.1. Preparación de las aleaciones	64
5.2. Caracterización física	64
5.3 Caracterización electroquímica	68
5.3.1 Cronopotenciometrías: Activación y Capacidad máxima	68
5.3.2 Cinética	75
5.4 Desprendimiento de Hidrógeno: Mecanismo limitante de la reacción	80
Referencias	84
Capítulo 6.	
Conclusiones	85

Capítulo 1.

1. Introducción general

1.1 La economía del Hidrógeno

La economía del hidrógeno es un tema de interés mundial que resulta en nuevas investigaciones y desarrollos tecnológicos, ya que se lo considera el combustible del futuro. Esto surge por propiedades físicas y químicas que lo hacen exclusivo para su uso y conversión energética: es renovable, abundante y no contamina. Al ser vapor de agua el producto de su combustión con el oxígeno, el hidrógeno es limpio y no presenta posibles contaminantes para el ambiente. Además, es posible extraerlo mediante electrólisis por la descomposición del agua, utilizando una fuente primaria de energía (eólica, fotovoltaica, hidráulica, entre otras) (Figura 1.1). Su universalización podría permitir un sistema de producción, almacenamiento y consumo de la energía descentralizado. [1]

Su almacenamiento y transporte puede realizarse de varias maneras, a saber, por compresión, licuefacción o almacenamiento en sólidos como en forma de hidruros o en nanotubos de carbono. El ciclo completo de la tecnología de hidrógeno consta de la producción, almacenamiento, conversión energética y reciclado del mismo.

El Hidrógeno como vector energético

Si bien se lo relaciona con la energía, éste no es una fuente energética primaria pues no se encuentra libre en la naturaleza, sino que es un portador de energía, al igual que los combustibles clásicos como la nafta y derivados. A pesar que es el elemento más abundante en la naturaleza, requiere energía para su producción, ya que no se lo encuentra aislado en la naturaleza. [2]

La utilización de energía proveniente de una fuente primaria se justifica por el valor del hidrógeno como vector energético, donde la alta energía específica (33.3 KWh/Kg) respecto a otras sustancias como combustible y la generación de agua como único producto son los eventos fundamentales que justifican su uso. [3]

Es necesario obtenerlo por distintos procedimientos (fotoquímicos, reformado, craqueo, biosíntesis, electrólisis, etc.), siendo entonces, su producción el punto de partida para su uso masivo en el futuro. Una vez elaborado, sus propiedades físicas y químicas obstaculizan las tareas de manipulación, especialmente las relacionadas con su almacenamiento, transporte y distribución. [4]Las propiedades de su distribución energética, velocidad de respuesta de carga y descarga, tiempo de recarga, reversibilidad descarga/descarga; son los temas significativos de estudio para las baterías, sobre los que debemos investigar para optimizar los resultados, intentando alcanzar: alta densidad de energía y potencia sin pérdida de la capacidad de

descarga ("rate capability"), larga vida en ciclos de carga/descarga y mejor compatibilidad con el medio ambiente [5].



Figura 1.1. Esquema de la obtención de hidrógeno de una fuente primaria y su conversión en energía química. [6]

1.2 Almacenamiento de hidrógeno

Desde el punto de vista energético, el hidrógeno es, de todos los combustibles, el que tiene la máxima relación energía/peso. Contrariamente, siendo un gas, y el más liviano de los elementos, su relación energía/volumen es la mínima, por lo que surge el problema de su almacenamiento. Para lograr que se extienda el uso del hidrógeno como vector energético, debe existir una forma segura y económica para su transporte y almacenamiento. Esto supone un cambio con respecto a los combustibles fósiles convencionales, debido a la baja densidad energética de este gas. En la actualidad existen distintas formas de almacenar hidrógeno, para aplicaciones estacionarias y mayoritariamente para el sector del transporte (en forma gaseosa, líquida, combinado químicamente en forma de hidruros metálicos o adsorbido en sólidos porosos) y su elección depende de diferentes factores tales como el proceso final en el que se vaya a emplear, la densidad energética requerida, la cantidad a almacenar y la duración del almacenamiento, la existencia de otras posibles formas de energía disponibles, las necesidades de mantenimiento de la instalación y los costos de operación. [7]

La etapa fundamental en el ciclo del hidrógeno probablemente sea el almacenamiento para lo cual es necesario manejar un método que densifique al hidrógeno para transportarlo en forma segura y poco costosa. El volumen que ocupa un combustible es un factor clave para su almacenamiento y transporte, por lo que la energía consumida para realizar estos dos pasos debe ser mínima para poder maximizar la energía para realizar trabajo. Teniendo en cuenta todos los combustibles, 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 (1 Kg de hidrógeno en condiciones normales ocupa 11,135 m³), por lo que se requerirían enormes volúmenes para producir la energía necesaria para aplicaciones normales. Por ello, en lugar de aumentar la presión para distribuirlo comprimido (perdiendo un 15 % de la energía) o licuarlo para distribuirlo por cisterna (perdiendo un 40 % de la energía), existe otra manera eficiente de hacerlo que es en forma "sólida" como hidruros metálicos. [3]

1.2.1 Métodos de almacenamiento

El objetivo del almacenamiento es llegar a la más alta densidad volumétrica mediante el uso de poco material. Para aumentar la densidad del hidrógeno, se debe aplicar trabajo para comprimir el gas, la temperatura debe ser reducida por debajo de la temperatura crítica o la repulsión entre las moléculas debe ser reducida por la interacción de hidrógeno con otro material.

El hidrógeno puede ser almacenado como gas comprimido a alta presión en cilindros de acero hasta 120 atm (o de titanio hasta 170 atm), como líquido criogénico en contenedores térmicos (usando nitrógeno líquido como pre-enfriador) o combinado mediante procesos de absorción o adsorción con otro material (Tabla 1.1). También puede ser producido al momento de ser usado por reformado de metanol u otro compuesto similar. [8]

El almacenamiento de hidrógeno "sólido" se puede clasificar en dos categorías: almacenamiento superficial por fisisorción o almacenamiento volumétrico por quimisorción. En el primer caso, los átomos de hidrógeno quedan adsorbidos a la superficie de un material sólido mediante fuerzas débiles de Van der Waals y esto ocurre mayoritariamente en materiales porosos y carbono nanoestructurado. En el segundo caso, el hidrógeno ingresa al material y queda incorporado mediante algún tipo de enlace químico, tratándose en este caso del proceso absorción. La mayoría de los elementos de la Tabla periódica reaccionan con el hidrógeno, incorporándolo a la red cristalina y formando diferentes tipos de hidruros.

Método de almacenamiento	ρm [H% masa]	ρν [kg _{H2} .m ³]	T [ºC]	P [bar]	Observaciones
Cilindros de gas a alta presión	<2 a 13	10 a <40	25	130 a 880	Gas comprimido (H ₂ molecular), en cilindros de acero o material compuesto
Hidrógeno líquido en tanques criogénicos	Depende del tamaño	70,8	-252	1	H_2 líquido (molecular) y poco $\%H_2$ a $T_{\text{amb.}}$
Hidrógeno adsorbido	~ 2	20	-208	70 a 100	Fisisorción (H ₂ molecular) sobre materiales de gran área específica totalmente reversible
Hidrógeno absorbido en sitios intersticiales de un metal (Hidruro metálico)	~ 2	150	25	1	Hidrógeno (H atómico) intercalado en un metal

 Tabla 1.1. Métodos de almacenamiento de hidrógeno: gaseoso, líquido y sólido. [3]

pm: densidad gravimétrica y pv: densidad volumétrica

Almacenamiento gaseoso

El sistema más común de almacenamiento son los cilindros de gas de alta presión que operan a una presión máxima de 200 bar al reforzarlos con mallas de acero. Para el caso del hidrógeno se han desarrollado nuevos sistemas capaces de trabajar a 800 bar, para que el gas pueda alcanzar una densidad volumétrica de 36 kg.m⁻³. Los contenedores presentan una capa interna de acero inoxidable, cobre o aluminio que son inertes a los efectos del hidrógeno a temperatura ambiente y fibras de carbón externas que proporcionan resistencia mecánica. La baja densidad del hidrógeno junto con las elevadas presiones del sistema, son inconvenientes importantes en esta técnica. [8]

Almacenamiento líquido

El hidrógeno en estado líquido se almacena en tanques criogénicos a -252 °C a presión ambiental. Por razones de seguridad se debe almacenar en recipientes abiertos que permitan la evacuación del hidrógeno que se evapora ya que este se expande durante el cambio de fase $(H_{2 (g)} \rightarrow H_{2 (I)})$. El proceso más simple para la licuefacción de gases es el que está basado en el coeficiente de estrangulación de gases de Joule-Thompson que deriva en el ciclo termodinámico de Linde-Hampsen. Es este ciclo el gas se comprime y se enfría para luego someterlo a una expansión isentálpica, se produce un cambio de fase (gas \rightarrow líquido) utilizando como pre-enfriamiento nitrógeno o aire líquidos. El gas enfriado se separa del líquido y se devuelve al compresor. Los materiales utilizados para estos contendores son de acero inoxidable, aluminio y aleaciones de aluminio.

A menos que se utilicen compresores especiales, la gran cantidad de energía involucrada en el proceso de licuefacción (~40% de la energía almacenada) y la necesidad de usar recipientes con aislamiento criogénico, representan importantes desventajas técnicas y económicas para esta forma de almacenamiento. [8]

Almacenamiento en estado sólido

Existen dos métodos de almacenamiento en estado sólido, la fisisorción y la quimisorción.

La **fisisorción** comprende el fenómeno de adsorción mediante interacciones débiles de van der Waals en la superficie de un sólido. La adsorción ocurre cuando uno o más componentes se depositan sobre una capa interfasial y no se observa un cambio en la estructura química de los elementos en cuestión, por lo que el mecanismo es puramente físico. La fisisorción ocurre a temperaturas bajas (T< a 273K), debido a las interacciones débiles entre las moléculas.

Una vez formada una monocapa de moléculas de adsorbato, las moléculas gaseosas comienzan a interactuar con la superficie del mismo y al no haber barreras energéticas, la cinética de reacción es rápida.

Las ventajas de la fisisorción como método de almacenamiento de hidrógeno son la baja presión de operación, el costo relativamente bajo de los materiales involucrados, y el simple diseño del sistema de almacenamiento. La pequeña densidad gravimétrica y volumétrica del hidrógeno en el carbono (utilizado como adsorbente) son importantes inconvenientes junto con las bajas temperaturas necesarias para el almacenamiento.[8]

En la **quimisorción** las fuerzas involucradas en este método de almacenamiento son químicas. La quimisorción incluye el proceso de absorción que ocurre cuando el hidrógeno se incorpora en la fase del absorbente de manera que se modifica la estructura química de los elementos.

Este tipo de reacción puede incluir varios pasos como por ejemplo adsorción, disociación, difusión superficial, difusión en el interior del material, formación del hidruro, entre otros. Será necesario superar un valor de energía de activación para romper la unión química en la molécula de gas, por lo que este proceso requerirá mayores temperaturas que la fisisorción y

tendrá una cinética más lenta. La quimisorción corresponde al caso de los hidruros, presentados a continuación. [8]

1.3Clasificación de Hidruros

Son compuestos homogéneos donde interaccionan el hidrógeno y un elemento (metálico o no) y se los clasifica dependiendo del tipo de enlace en hidruros iónicos, covalentes o metálicos:

Los **iónicos**, son hidruros binarios de todos los metales alcalinos y alcalinotérreos (grupos IA y IIA de la Tabla periódica). Ejemplos típicos son el hidruro de sodio y de calcio. Presentan alta conductividad, obteniéndose una gran corriente eléctrica. La gran desventaja que presentan es que son demasiado estables para su aplicación como almacenadores, ya que se precisará mayor cantidad de energía para obtener el hidrógeno, con la excepción del hidruro de magnesio. Sin embargo, la interacción entre el hidrógeno y el magnesio es parcialmente covalente por lo que se trata de un hidruro de transición entre los hidruros iónicos y covalentes.

Los **covalentes**, son compuestos de hidrógeno y elementos no-metales donde los átomos de electronegatividades similares comparten pares de electrones.

Presentan puntos de ebullición y fusión bajos y se encuentran en estado líquido o gaseoso a temperatura ambiente. Como desventaja, la síntesis de estos compuestos se obtiene mediante reacciones químicas complejas entre el hidrógeno y el elemento en cuestión y no puede realizarse a través de una reacción directa. Debido a esta característica, no son buenos almacenadores de hidrógeno. Además los hidruros covalentes en estado sólido son inestables.

Los **metálicos** están formados por los metales de transición (bloque d de la Tabla Periódica), incluyendo la serie de actínidos y lantánidos. El hidrógeno adquiere las propiedades de un metal (número de oxidación -1) y forma un enlace de estas características con el nuevo elemento. Presentan altas conductividades térmicas y eléctricas, sin embargo, a diferencia de los metales, son bastante frágiles. Están formados por la reacción directa del hidrógeno con el metal o por una reacción electroquímica. Esto proporciona la ventaja que pueden utilizarse para el almacenamiento de hidrógeno y por ello, la mayoría de los hidruros son de carácter metálico. La mayoría de los metales están aptos para formar hidruros, sin embargo, sus presiones y temperaturas de disociación están en rangos muy lejanos a las ajustables técnicamente. Para ello, se utiliza en lugar de un metal, una aleación de varios de ellos y de esta manera se aumenta su aplicabilidad.



Figura 1.2. Tabla periódica con las propiedades de formación de los diferentes tipos de hidruros: iónicos, covalentes y metálicos. [9]

Uno de los usos más comunes de este tipo de hidruros es como ánodo en baterías recargables del tipo níquel-hidruro metálico (Ni-MH). El otro uso, es como almacenadores de energía.

1.4 Desarrollo de Hidruros

El avance en la tecnología de los dispositivos portátiles ha hecho necesario el desarrollo de fuentes de energía de almacenamiento de alta densidad, como son las baterías recargables Ni-MH (níquel-hidruro metálico), las cuales reemplazaron a las baterías alcalinas Ni-Cd (níquelcadmio) por la alta toxicidad del Cd. De esta forma, el electrodo negativo de estas últimas fue sustituido por materiales capaces de almacenar hidrógeno en forma de hidruro, ocupando los sitios intersticiales de la red metálica. El avance en el estudio de estos materiales se ha centrado en la búsqueda de mejores propiedades que le ofrezcan al electrodo negativo de las baterías Ni-HM un desempeño óptimo.

Las principales alternativas de sustitución para el electrodo de Cd, son compuestos intermetálicos del tipo AB₂y AB₅ (es decir, MH=AB₂ o AB₅ modificados). [10]

1.5 Compuestos intermetálicos

Los hidruros metálicos presentan la fórmula general $A_n B_m H_p$, en donde variando la composición de los elementos es posible lograr un cambio en las propiedades de absorción del hidrógeno por parte del material en cuestión. Se ha encontrado que en varios compuestos intermetálicos la relación de la cantidad molar del componente B y el componente A tiene los valores de m/n = 0,5, 1, 2, 5. [8]

El elemento A es típicamente una tierra rara o metal alcalinotérreo, tendiendo a formar un hidruro estable y es el elemento responsable de la absorción del hidrógeno, siendo capaz de almacenar grandes cantidades de este gas.

El elemento B es un metal de transición que sólo forma hidruros inestables y realiza varias funciones: presenta un rol catalítico mejorando las características de hidruración y deshidruración; puede alterar las presiones de equilibrio para la absorción/desorción de hidrógeno y elevarla o bajarla a los niveles deseados y también es capaz de mejorar la

estabilidad de las aleaciones debido a que algunos de los componentes de A se pueden oxidar fácilmente. En suma, el elemento B es el responsable de las propiedades de absorción/desorción del hidrógeno. [11]

En nuestro caso, estudiaremos las aleaciones del tipo AB₂ que son un grupo amplio y versátil, muy interesante para el almacenamiento de hidrógeno por sus propiedades termodinámicas que las hacen utilizables a temperatura ambiente.

En la AB₂, la aleación base se compone de ZrV₂. Sin embargo, ya sea por sustitución parcial o por una pequeña adición de otros elementos se pueden modificar las características hidruración/deshidruración de estas aleaciones, según sea necesario para el almacenamiento de hidrógeno o para ánodos de hidruro en baterías. Las funciones de estos agregados consisten en aumentar o disminuir las constantes de red cristalina con el objetivo de cambiar la presión de equilibrio para la absorción/desorción de hidrógeno, disminuir la histéresis durante la absorción/desorción del gas, catalizar de manera efectiva las reacciones hidruración y deshidruración y mejorar la estabilidad de estas aleaciones mediante la prevención de formación de los componentes. [11]

La estructura cristalina de AB₂ (aleaciones base: ZrV₂, ZrMn₂, ZrCr₂ y TiMn₂) corresponde a Fases de Laves, que son del tipo hexagonal o cúbica



Figura 1.3. Estructura cristalina cúbica. A. Simple, B. Centrada en el cuerpo y C. Centrada en la cara. [12]



Figura 1.4. Estructura cristalina hexagonal. [13]

Dentro de las opciones para el elemento A, tanto el Ti como el Mg y Zr son reconocidos como óptimos almacenadores de hidrógeno debido a una mayor capacidad de almacenamiento, y por lo tanto, mayor capacidad de carga eléctrica de la batería. En A también puede haber metales lantánidos o una mezcla de ellos, llamada *mischmetal* (MI) que es una combinación de La, Ce, Pd y Ni. Mientras que los elementos de B pertenecen al grupo 3d de la Tabla periódica como Ni, Al, Mn, Co, Cr, V Fe, etc.

Usualmente se trata de una combinación de ellos con la siguiente fórmula: $Zr_{1-x} T_x$ (Mn, $Cr)_{2-y}M_y$ (donde T = Ti, Y, Hf, Sc, Nb y M = V, Mo, Mn, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Al, Si, Ge) con el fin de conseguir una buena capacidad de almacenamiento de hidrógeno y elevada cinética. [14]

1.5.1 Rol de los metales en las aleaciones

La electrooxidación de hidrógeno se lleva a cabo a mayor velocidad en medio alcalino que en medio ácido (mayor densidad de corriente de intercambio), generándose mayor densidad de corriente, lo cual permite utilizar menor cantidad de catalizador. Según la experiencia, los mejores electrocatalizadores para las reacciones de conversión de energía a temperaturas intermedias, son los metales nobles como platino, rodio, iridio, etc. Sin embargo, debido a su menor costo, bajo ciertas condiciones, es posible emplear catalizadores de níquel en lugar de los metales nobles (sustitutos adecuados de estos materiales que sean menos costosos y accesibles). [3]

Paladio, magnesio y sus aleaciones con los elementos conocidos como tierras raras forman parte de los materiales más prometedores como almacenadores de hidrógeno debido a su gran capacidad de absorción, baja densidad y elevado volumen de hidruración. La ventaja principal de los hidruros metálicos es la mayor densidad de hidrógeno que se puede obtener y la posibilidad de trabajar de manera más segura por las condiciones de temperatura y presión no tan extremas, como para otros sistemas de almacenamiento. Estos metales en estado puro, presentan cinéticas de absorción/desorción muy lentas, con activación dificultosa (comparada con la mayoría de los materiales) a elevadas temperaturas y presiones, lo que limita su aplicación tecnológica. La formación de aleaciones de estos últimos con metales tales como cobre, aluminio, indio, molibdeno y lantano hacen posible introducir cambios para activar los procesos de absorción de hidrógeno. Esto permite su empleo en sistemas de almacenamiento de energía y en las baterías de Ni-MH. De esta manera se trabaja en el diseño y producción de aleaciones utilizadas como electrodo en medio alcalino en donde se estudian sus propiedades fisicoquímicas para su futura aplicación en la industria. [11]

1.6 Aplicación de hidruros metálicos

Los hidruros metálicos se usan en la industria como:

• Electrodos de hidrógeno: utilizados como ánodos en baterías de NiMH (Níquel-MH).

• Almacenadores de hidrógeno gaseoso: el gas es absorbido a baja temperatura y desorbido a mayor temperatura. Los hidruros metálicos se pueden utilizar como almacenadores estacionarios en *containers*, portadores de hidrógeno y tanques para vehículos a hidrógeno.

1.7 Producción de hidrógeno

1.7.1 Hidruración de un metal o aleación

La hidruración de una aleación metálica o de un metal puro, se logra por dos métodos diferentes:

A.A partir de la electrólisis del agua (mecanismo electroquímico).

B.A partir del hidrógeno en fase gaseosa mediante el método de quimisorción disociativa directa (mecanismo en fase gaseosa).

Mecanismo electroquímico

Durante el almacenamiento de hidrógeno por la vía electroquímica los fenómenos que ocurren en el interior de la aleación son los mismos procesos que se llevan a cabo por la vía gaseosa (explicados a continuación). La diferencia radica en que el hidrógeno atómico primero debe ser generado sobre la superficie de la aleación por medio de la descarga electroquímica del agua (*reacción de Volmer*).

Luego de generado el hidrógeno atómico, éste puede seguir más de una vía de reacción: por un lado puede ocurrir la absorción y posterior hidruración de la aleación, proceso conocido como reacción de absorción de hidrógeno (Hydrogen Absorption Reaction; HAR). Paralelamente puede ocurrir la evolución de hidrógeno molecular (Hydrogen Evolution Reaction; HER), a través de dos vías diferentes, por vía electroquímica (*reacción de Heyrovsky*) o por desorción química (*reacción de Tafel*):



Figura 1.5. Esquema de reacciones que pueden ocurrir en el sistema luego de la adsorción del átomo de hidrógeno.

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

$$H_2O_{Sup} + *s + e^- \leftrightarrow H_{ad} + OH^-$$
(1.1)

La velocidad de la reacción se encuentra relacionada con las constantes cinéticas y el recubrimiento de los sitios activos.

Luego el hidrógeno adsorbido se absorbe en la etapa HAR:

$$H_{ad} \leftrightarrow H_{ab}$$
 (1.2)

Cuando el hidrógeno es absorbido para formar la fase α , libera un sitio activo en la superficie, sobre el cual un nuevo átomo de hidrógeno absorbido puede nuevamente hidrurar a la fase α y convertirla en fase β .

$$yH_{ad} + *i \leftrightarrow MH_y + *s \ (fase \alpha)$$
 (1.3)
 $(x - y)H_{ad} + MH_y \leftrightarrow MH_x(fase \beta)$ (1.4)

. .

. . . .

. . . .

El proceso de absorción de hidrógeno (representado en las ecuaciones anteriores) compite con la reacción de evolución de hidrógeno que ocurre en paralelo. Uno de los caminos posibles es la *reacción de Heyrovsky*, donde el hidrógeno adsorbido en la *etapa de Volmer* en lugar de difundir al interior de la aleación toma otro electrón y con otra molécula de agua puede formar hidrógeno molecular y un nuevo oxhidrilo:

$$H_{ad} + H_2O + e^- \to H_{2(q)} + s + OH^-$$
 (1.5)

La constante cinética en este caso, sí depende del potencial.

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

 $2H_{ad} \rightarrow 2 * s + H_{2(g)}$ (1.6)

La constante cinética no depende del potencial.



Figura 1.6. Ilustración del transporte de H_2O a la superficie del electrodo. Se muestra la reacción de Volmer y el transporte del oxhidrilo al seno de la solución. [15]

Mecanismo en fase gaseosa



Figura 1.7. Hidruración de un metal por quimisorción disociativa directa [16].

El hidrógeno molecular (H₂) en estado gaseoso a una presión (P) se adsorbe sobre un sitio activo (*s) de la superficie metálica del electrodo.

$$H_{2(q,P)} + * s \leftrightarrow y H_{2,ad} \tag{1.7}$$

A continuación, la molécula de hidrógeno se disocia sobre la superficie de la aleación a hidrógeno atómico y luego se absorbe durante la reacción de absorción de hidrógeno (HAR):

$$\frac{y}{2}H_{2,ad} \leftrightarrow yH_{ad}$$
(1.8)
$$yH_{ad} \leftrightarrow yH_{ab} \rightarrow \text{Etapa HAR}$$
(1.9)

En la etapa HAR el hidrógeno adsorbido, H_{ad} , atraviesa la interfase ocupando un lugar intersticial en el interior del metal, H_{ab} , formando así la **fase** α del hidruro y liberando un nuevo sitio activo (*s) en la superficie. Los átomos de hidrógeno intersticiales, H_{ab} , son transportados por difusión hacia el interior del metal. Cuando la concentración de H_{ab} , en la interfase de reacción, supera la máxima concentración que admite la fase α para una dada T y P, ocurre una transición de fase, por la cual comienza a formarse la **fase** β del hidruro. El transporte por difusión de hidrógeno en fase β produce un frente de hidruración hacia el interior del metal. El metal inicialmente disuelve una pequeña cantidad de hidrógeno (<0,3 wt%, porcentaje en peso), el cual crea una solución sólida de hidrógeno en la fase α de la matriz del metal. A medida que aumenta la presión de hidrógeno y su concentración dentro del metal, aumentan las interacciones entre el hidrógeno y los átomos del metal y se observa el fenómeno de nucleación y la consecuente aparición de una nueva fase, la fase β . [17]

Teniendo en cuenta la ocupación y liberación de los sitios activos durante la formación de la fase α , esta etapa quedaría expresada de la siguiente manera:

$$yH_{ad} + *i \leftrightarrow MH_{\gamma} + *s \ (fase \ \alpha) \ (1.10)$$

$$(x - y)H_{ad} + MH_{y} \leftrightarrow MH_{x}(fase \beta)$$
 (1.11)



Figura 8. Fases α y β de hidruración del metal. [18]

1.8 Baterías y celdas

Una batería es un dispositivo que convierte la energía química contenida en sus materiales activos directamente en energía eléctrica por medio de dos reacciones electroquímicas de oxidación y reducción.

En un sistema recargable, la batería es posteriormente recargada por el proceso inverso (al de la descarga) durante un determinado número de veces. Estas reacciones involucran la transferencia de electrones desde un material a otro a través de un circuito eléctrico.

La diferencia entre una celda y una batería radica en que la primera es una unidad básica electroquímica de las combinaciones en serie y/o paralelo de la segunda para proporcionar el potencial y corriente requeridos, incluyendo monitores, controles y otros componentes auxiliares (por ejemplo fusibles, diodos). La celda o pila provee de una fuente de energía eléctrica mediante conversión directa de energía química y consiste en el ensamblado de electrodos, separadores, el electrolito, un contenedor y terminales eléctricas.

El desempeño de una batería multi-celdas va a ser diferente que el de celdas individuales o una batería uni-celda.

Los principales componentes de una celda son:

<u>Ánodo o electrodo negativo</u>: durante la descarga, el material activo del electrodo (A) entrega electrones al circuito externo y se oxida durante la reacción electroquímica formando una especie de mayor número de oxidación (Bⁿ⁺):

$$A \rightarrow B^{n+} + ne^- \qquad (1.12)$$

<u>Cátodo o electrodo positivo</u>: en la descarga, el material activo del electrodo (C^{n+}), acepta electrones del circuito externo y se reduce durante la reacción electroquímica formando una especie de menor número de oxidación (D):

$$C^{n+} + ne^- \to D \tag{1.13}$$

<u>Electrolito</u>: conductor iónico que proporciona el medio conteniendo los portadores de carga (como iones) para la transferencia de carga dentro de la celda entre el ánodo y el cátodo. Consiste en una solución (agua u otros solventes) con sales disueltas, ácidos o bases que brindan conductividad iónica, una membrana conductora, sal fundida, etc. Algunas baterías usan electrolitos sólidos que son conductores iónicos los cuales funcionan a la temperatura de la celda.

En sistemas prácticos, para lograr un buen funcionamiento de la celda, los electrodos se seleccionan teniendo en cuenta las siguientes propiedades: que sean eficientes como agentes reductores (ánodo) y oxidantes (cátodo), que presenten elevada capacidad coulómbica (A.h/g), buena conductividad, estabilidad, de fácil fabricación y bajo costo. [19]

1.8.1 Clasificación de baterías

Se pueden clasificar según la capacidad de recarga eléctrica que posean, donde aquellas que no admiten recarga se conocen como baterías primarias, las cuales son desechadas una vez agotado su material activo. [20]

Las baterías secundarias son aquellos dispositivos de almacenamiento de energía eléctrica que sí admiten recarga eléctrica gracias a la reversibilidad de las reacciones electroquímicas que las fundamentan. Una vez transcurrida la descarga, estas baterías se pueden recargar eléctricamente volviendo a su condición original haciendo pasar corriente en la dirección opuesta a la de descarga mediante una fuente externa. [21]

Baterías secundarias:

A continuación se clasificarán las baterías secundarias comúnmente empleadas en la industria:

Tabla 1.2. Clasificación de baterías secundarias. [22]						
Clasificación de Baterías	Plomo en medio ácido	Batería alcalina (ferroníquel)	Níquel-Cadmio (Ni-Cd)	Níquel-Hidruro metálico (Ni-MH)	lón-Litio	
Ánodo	Pb	FeO	Cd	MH	C (grafito)	
Cátodo	PbO ₂	NiOOH	NiOOH	NiOOH	Óxido de Litio	
Electrolito	H ₂ SO _{4 (ac)}	KOH _(ac)	KOH _(ac)	KOH _(ac)	Solvente orgánico	
Densidad de energía (Wh/kg)	30-50	40	45-80	60-120	90-190	
	2	1,2-1,4	1.25	1.25	3.3-3.8	
Potencial de celda (V)						
Ciclos de vida/Duración	200-1000	+ de 10000	300-1500	300-1000	300-4000	
Autodescarga (% mensual) a T ambiente	5-30	10	15-30	20-30	5-10	
Temperatura de operación (ºC)	-40 a 60	-40 a 46	-40 a 60	-20 a 60	-20 a 60	
Ventajas	Sonlasmáseconómicasyadecuadasparaaplicacionesdondese consumemuchaenergíayyondepesonotimportancia.Esimportancia.Essistemasdealimentaciónininterrumpida.Presentanelevadacinética.Nonecesitanmantenimiento.	Presentan bajo costo y son de fácil fabricación. Admite sobrecargas sin pérdida significativa de capacidad.	Alta tasa de descarga, gran rango de temperatura y elevado ciclo de vida. Requieren bajo mantenimiento.	Mayor densidad energética que baterías de Ni- Cd.	Alta densidad de energía y ciclo de vida relativamente aceptable. Pueden cargarse sin necesidad de estar descargadas completamente, sin reducción de su vida útil. Peso muy reducido.	

Desventajas	Baja vida útil y baja densidad energética. Elevada autodescarga.	Baja eficiencia energética.	Moderada densidad energética (mayor que baterías de plomo – ácido). Elevada toxicidad del Cd.	Elevada autodescarga.	No admiten sobredescargas y ni los cambios de temperatura. Presenta alto costo y problemas de seguridad.
Toxicidad	El plomo es tóxico y dañino para el medio ambiente.	No es contaminante y no contiene metales pesados	Altamente tóxico y muy dañino para el ambiente.	No presenta problemas de toxicidad, es reciclable.	Baja toxicidad, se puede disponer en pequeñas cantidades.

1.8.2 Baterías de Níquel e Hidruro Metálico (Ni-MH)

Las baterías recargables de Ni-MH son una tecnología emergente que presenta características similares a las de Ni-Cd, con la diferencia que las primeras presentan la capacidad de absorber, liberar y realizar el transporte de hidrógeno entre los electrodos que forman parte de la celda. Además, la batería Ni-MH utiliza al hidrógeno almacenado en una aleación, como material activo del ánodo en lugar del cadmio que se utiliza en la batería de Ni-Cd. La estructura básica de una batería de Ni-MH consiste en una placa positiva que contiene oxihidróxido de Níquel (NiOOH), esto es, Ni con número de oxidación 3, como su material activo principal, una placa negativa compuesta principalmente por aleaciones capaces de absorber hidrógeno (MH), un separador hecho de fibras finas, un electrolito alcalino [solución acuosa 6M de hidróxido de potasio (KOH)], una carcasa de metal y una placa de cierre hermético.

El éxito de la tecnología de estas baterías proviene de las aleaciones capaces de absorber hidrógeno. Estas aleaciones metálicas (ánodo de las baterías) que están formadas por las tierras raras contribuyen a la alta densidad de energía del electrodo negativo de Ni-MH. Ésta es la principal razón de la mayor capacidad y vida útil de estas baterías, con respecto a otras baterías secundarias. Además, como la batería de Ni-MH está libre de cadmio, no se considera dañina para el medio ambiente, reduciendo los problemas relacionados con el desecho de las baterías recargables alcalinas. [23]

Principales características de las baterías Ni-MH [24,25]:

- Mayor capacidad que las baterías de Ni-Cd.
- Al ser selladas no requieren de mantenimiento.
- Están libres de metales tóxicos como cadmio y no generan problemas de contaminación ambiental.
- Aceptan recargas rápidas.
- Tienen una larga vida útil bajo ciclado galvanodinámico (+1000 ciclos con un 80% de la capacidad inicial).

- Tienen una larga vida útil en condiciones de almacenamiento en cualquier estado de carga.
- Poco efecto de memoria (fácilmente recuperable).
- Moderada autodescarga.
- Moderadas capacidades de descargas a altas corrientes (depende de los materiales de fabricación, AB₂).
- No presentan graves problemas de seguridad ni riesgos de explosión.

1.9 Reacciones en el cátodo y ánodo

El material activo del electrodo positivo de la batería Ni-MH, en el estado cargado, es oxihidróxido de níquel (NiOOH) y el material activo negativo, en el estado cargado, es hidrógeno en forma de hidruro metálico (MH). Durante la descarga el oxihidróxido de níquel es reducido a hidróxido de níquel y el hidruro es oxidado a metal. [23]

En el proceso de carga/descarga, las reacciones electroquímicas reversibles que se producen en el cátodo y ánodo son, respectivamente:

Electrodo positivo
$$Ni(OH)_2 + OH^- \xrightarrow{carga} NiOOH + H_2O + e^- E^\circ = -0.490V(1.14)$$

Electrodo negativo $M + H_2O + e^- \xrightarrow{carga} MH + OH^- E^\circ = 0.828V$ (1.15)

Reacción total
$$M + Ni(OH)_2 \xrightarrow{carga} MH + NiOOH E^\circ = 1.318V$$
 (1.16)

Las ecuaciones inversas (\leftarrow), corresponden a las respectivas descargas.

El potencial de operación de Ni-MH es similar al de Ni-Cd (1,2-1,4 V), pudiendo ser reemplazadas fácilmente una por otra. [26]

La aleación metálica es capaz de experimentar una reacción reversible de absorción/desorción de hidrógeno, según la batería se esté cargando o descargando respectivamente.

En el proceso de carga de una celda de Ni-MH se produce, en el electrodo positivo, la combinación de Ni(OH)₂ con un oxhidrilo (OH⁻) del electrolito, generándose oxihidróxido de níquel (NiOOH), agua y un electrón.

En la aleación metálica (M) del electrodo negativo, el agua del electrolito y un electrón, reaccionan para producir el hidruro metálico (MH) en el electrodo negativo y el OH⁻ en el electrolito. [27]

Cuando se descarga una celda de Ni-MH, las reacciones químicas son a la inversa de lo que ocurre en la carga. El hidrógeno almacenado en la aleación metálica del electrodo negativo se libera en el electrolito bajo forma de H_2O . Asimismo, el agua libera un hidrógeno que es tomado por el electrón formando Ni(OH)₂. [28]



Figura 1.8. Esquema de carga y descarga en batería de Ni-MH. [29]

Si la batería experimenta una sobrecarga o sobre-descarga, ocurren otras reacciones que generan gases, esto es, oxígeno e hidrógeno, respectivamente, altamente desestabilizadoras del sistema.

1.9.1 Reacciones de sobrecarga

La sobrecarga se produce después que el electrodo positivo ya no dispone de $Ni(OH)_2$ para reaccionar con los OH^- del electrolito y éstos se recombinan en agua y oxígeno gaseoso.

Este mecanismo requiere que el electrodo negativo (MH) tenga mayor capacidad que el electrodo positivo (NiOOH). Cuando el electrodo positivo completa su carga comienza a desprender oxígeno gaseoso de acuerdo a la siguiente reacción:

$$20H^- \to H_2O + \frac{1}{2}O_2 + 2e^-$$
 (1.17)

El oxígeno difunde a hacia el ánodo donde se recombina con el hidrógeno almacenado para formar exceso de agua en el electrolito, disminuyendo la presión interna. La reacción de recombinación es la siguiente:

$$4MH + O_2 \to 4M + 2H_2O \tag{1.18}$$

La corriente de carga debe ser cuidadosamente controlada durante el final de la carga y mantenida por debajo de la velocidad de recombinación para prevenir el aumento de la presión por la acumulación de oxígeno dentro de la batería, en otras palabras, esto sucede si la recombinación de oxígeno se produce a un ritmo más lento que la velocidad con que se libera desde el electrodo positivo.

Si el ánodo es sobrecargado puede llegar a desprender hidrógeno y esta es otra razón por la cual se sobredimensiona, es decir, se construye al ánodo con una capacidad mayor que el cátodo, para evitar la generación de hidrógeno y la elevación de la presión en el interior de la batería. [30]

$$2H_2O + 2e^- \to H_2 + 2OH^- \quad (1.19)$$



Figura 1.9. Esquema de cantidad de material activo en electrodos de baterías de Ni-MH. [29]

Una sobrecarga excesiva de las baterías de Ni-MH puede resultar en una pérdida irreversible de la capacidad y ciclo de vida. Si una celda es sobrecargada hasta que la presión comienza a elevarse, ocurre un aumento de temperatura y puede causar la pérdida de electrolito, lo cual no permite el correcto transporte de hidrógeno desde y hacia los electrodos. [30]

1.9.2Reacciones de sobredescarga

Durante la sobredescarga de una celda Ni-MH ocurren dos procesos. El primero, implica que el material activo del cátodo se agote totalmente durante la descarga y se genere hidrógeno gaseoso y si ésta continúa puede generarse hidrógeno sobre el Ni(OH)₂. Dado que el ánodo, tiene más material activo (MH), posee la capacidad de absorber parte del hidrógeno desarrollado por el cátodo, hidrurándose la superficie del electrodo y formando agua. Si se sigue drenando corriente se puede llegar a oxidar la aleación perdiendo así capacidad de carga o hasta incluso puede desprender oxígeno en el ánodo. [31]

$$MH_x + xOH^- \rightarrow M + xH_2O + xe^- \quad (1.20)$$

$$M \to M^{+n} + ne^- \tag{1.21}$$

Todo el hidrógeno no absorbido por el ánodo comienza a acumularse en las celdas, generando un aumento de presión. La segunda fase inicia cuando se agota totalmente el material activo del ánodo. Una vez que ambos electrodos están completamente agotados, el electrodo negativo absorbe oxígeno resultando en una pérdida de capacidad utilizable. La Figura 1.9 muestra el excedente de material activo del electrodo negativo para recombinación de gases en sobredescargas.

Sobredescargas de una celda Ni-MH resultan en un daño irreversible en los electrodos, por el cual, se reduce la capacidad de almacenamiento del ánodo, debido a que el oxígeno puede ocupar en forma permanente un sitio que ocuparía el hidrógeno. [23]

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

Referencias

[1] Rifkin J (2002) La economía del hidrógeno. La creación de la red energética mundial y la redistribución del poder en la tierra. Editorial Piados, Barcelona, España. ISBN 84-493-1280-93.

[2] Visintin A, Peretti H. Hidrógeno, combustible del futuro: ¿Por qué, cómo y dónde?

[3] Martins M, Peretti H, Spinadel E, Zinola F, Visintin A (2008) Conversión y almacenamiento de energía basados en hidrógeno. Estado del arte y propuesta de estrategias en el Mercosur. Revista Técnica Ing. Univ. Zulia. Vol. 31, № 2, 99 – 114.

[4] Linares J, Moratilla B. El hidrógeno y la energía. Colección: Avances de Ingeniería. Análisis de situación y prospectiva de nuevas tecnologías energéticas. Edición: Asociación Nacional de Ingenieros del ICAI y Universidad Pontificia Comillas, página 25.

[5] Peretti H, Visintin A, Corso H, Bonesi A, Triaca W (2000) Microestructura y comportamiento en la absorción de hidrogeno por vía gaseosa y electroquímica de Zr_{0.9}Ti_{0.1}Mn_{0.66}V_{0.46}Ni_{1.1}, Jornadas SAM 2000 - IV Coloquio Latinoamericano de Fractura y Fatiga. 1113-1120.

[6] http://www.frbb.utn.edu.ar/utec/utec/48/energia-futuro-cercano.html

[7] Botas J, Calles J, Dufour J, San Miguel G. La economía del hidrógeno. Una visión global sobre la revolución energética del siglo XXI.

[8] Züttel A (2009) Materials for hydrogen storage. Materials Today, Vol. 6 No.9, 24.

[9] Maeland A (1999) The storage of hydrogen for vehicular use. Technical Institute for Energy Technology.

[10] Duarte G, Uribe I, San Martín A, Serafini D (2002) Caracterización de aleaciones formadoras de hidruros ZrTiNiCrAl. Conamet/simposio.

[11] Anani A, Visintin A, Petrov K, Srinivasan S, Reilly J, Jonson J, Schwarz R (1994) Desch P. J. Power Sources, 47, 261-275.

[12] Brown F (1970) The physics of solids. Editorial Reverté ISBN 84-291-4030-1. Páginas 51-54.

[13] Kittel C (1995) Introducción a la física del estado sólido. . Editorial Reverté ISBN 84-291-4317-3.Páginas 21-22.

[14] Capurso G. Innovative Materials and Systems for Solid State Hydrogen Storage. Scuola di Dottorato di Ricerca in Scienza e Ingegneria dei Materiali Ciclo XXV.

[15] Valoen L (2000) Metal Hydrides for Rechargeable Batteries. PhD thesis. Norwegian University of Science and Technology Department of Materials Technology and Electrochemistry.

[16] Ruiz F (1999) Almacenamiento electroquímico de energía en aleaciones formadoras de hidruro. Tesis de carrera de doctorado en ciencias de la Ingeniería.

[17] Varin R, Czujko T, Wronski Z (2009) Nanomaterials for Solid State Hydrogen Storage. Springer. 56-59.

[18] Sastri M (1998) Metal Hydrides: Fundamentals and Applications. Springer. Verlag.

[19] Linden D (1994) Handbook of Batteries. Butterwork& Co. Ltd.

[20] Mantell C (2003) Ingeniería Electroquímica. Reverté S.A. 4º Ed.

[21] Martínez-García S, Gualda J (2006) Electrónica de Potencia. Componentes, topologías y equipos, International Thomson Paraninfo S.A.

[22] Tecnologías de Almacenamiento de Energía y Factibilidad en Chile. Escuela de Ingeniería.
 Departamento de Ingeniería Eléctrica. Universidad Católica de Chile(http://web.ing.puc.cl/~power/alumno12/almacena/index.html)

[23] Linden D, Reddy T (2002) Handbook of batteries. McGraw-Hill 3rd edition.

[24] Wang F, Lo S, Cheng C, Chen J, Hwang B, Wu H (2011) Self-Polymerized membrane derivative of branched additive for internal short protection of high safety lithium ion battery. Journal of Membrane Science. 368. 165-170.

[25] Wang C, Wang X, Lei Y, Chen C, Wang D (1997)A new method of determining the thermodynamic parameters of metal hydride electrode materials. International Association for Hydrogen Energy.Vol.22 No. 12.1117-1124.

[26] Milocco R, Castro B (2009) State of charge estimation in Ni/MH rechargeable batteries. Journal of Power sources. 194. 558-567.

[27] Hu W, Geng M, Gao X, Burchardt T, Gong Z, Noréus D, Naksta (2006) Effect of long term over charge and operated temperature on performance of rechargeable Ni-MH cell. Journal of Power Sources. 159. 1478-1483.

[28] Feng F, Northwood D (2001) Electrochemicalbehaviourofintermetallic-based metal hydridesused in Ni/metal hydride (MH) batteries: a review. InternationalJournalofHydrogen Energy. 26. 725-734

[29] http://www.hardingenergy.com/pdfs/

[30] Kiehne H (2003) Battery technology handbook. 2nd Edition, Expert Verlag. Germany.

[31] Moorthi M (2006) Field experience with largeNickel Metal Hydride (NiMH) batteries in stationary applications. 112-118.

Capítulo 2.

2. Fundamentación teórica

2.1 Generadores de energía o pares galvánicos

Son un sistema electroquímico en el cual ocurren reacciones electroquímicas espontáneas en una interfase (o electrodo).En este caso, son dos o más las interfases que se necesitan para generar las reacciones tanto de electrorreducción como de electrooxidación. La naturaleza de las sustancias va cambiando con el avance de la reacción hasta que se llega a una situación en la que no se producen cambios significativos en el sistema.

La fuente de electrones del sistema está dada por un conductor electrónico en el cual ocurrirá la reacción de reducción a partir de la cual se liberan constantemente los electrones al medio y el electrodo adquiere polaridad positiva. El otro conductor electrónico actuará como sumidero recibiendo simultáneamente la misma corriente de electrones, quedando con polaridad negativa y se producirá la reacción de oxidación. El cátodo es el electrodo sobre el cual ocurre la reducción y el ánodo es el electrodo sobre el cual la reacción de oxidación tiene lugar (Figura 2.1).

El proceso de electrooxidación ocurre espontáneamente y el catión cede los electrones al conductor electrónico, cargándolo negativamente y formando una especie de mayor número de oxidación. Ocurre en el ánodo y por lo tanto es una reacción anódica.

La electrorreducción es la otra reacción espontánea que ocurre en el sistema, donde una especie acepta electrones a partir de una fuente o cátodo y la especie que se forma contiene menor número de oxidación. Esta reacción electroquímica se denomina catódica.

El transporte de cargas eléctricas en los conductores externos, a través de cables, tiene lugar por medio de electrones y en los conductores internos, a través del electrolito (conductor iónico), se da por medio de iones.



Figura 2.1. Esquema de un sistema generador de energía. [1]

En este sistema tipo par galvánico o productor de energía, las transformaciones químicas producen un flujo de electrones utilizables para su uso externo, por medio de las reacciones de electrorreducción y electrooxidación. La energía química interna almacenada en las especies de reacción se transforma directamente en energía eléctrica. [2]

2.2 Doble capa electroquímica

Las reacciones que ocurren en los electrodos son semi-reacciones de celda y se producen en la interfase entre el electrodo y la solución electrolítica, denominada doble capa eléctrica. Ésta se forma al ponerse en contacto un sólido con una solución originando una separación de cargas que lleva asociada una diferencia de potencial eléctrico. Puede contener unos pocos voltios, pero al estar repartida en una distancia muy pequeña (el espesor de la doble capa es de unos pocos diámetros atómicos) el gradiente de intensidad de campo eléctrico puede ser muy elevado.

La doble capa describe el arreglo que presentan los iones y las moléculas de solvente (dipolos) en la solución al aproximarse a la superficie de un electrodo que se encuentra eléctricamente cargado, de tal forma que se presentan dos capas, el electrodo y la solución, con polaridad distinta separadas por una distancia de orden molecular, el conductor electrónico y el conductor iónico.

Existen varios modelos teóricos que intentan describir la distribución y el comportamiento de las cargas en la interfase, siendo el más aceptado el propuesto por Bockris-Devanathan-Müller. Éste considera a la mitad de la doble capa que corresponde a la solución, compuesta por distintas subcapas (Figura 2.2). En la primera de ellas, se encuentran moléculas de solvente y de iones adsorbidos por contacto; la posición de los centros eléctricos de esta capa corresponde al límite del plano interno de Helmholz (IHP) y se encuentra a una distancia de χ_1 desde la superficie del electrodo. Generalmente estos iones son negativos ya que su tamaño es bastante grande y no presenta solvatación. La segunda capa se compone de iones solvatados (mayormente cationes) y dado que estos iones están rodeados por moléculas de disolvente, podrán aproximarse a no menos de χ_2 y la posición de los centros de las cargas eléctricas de estos iones corresponde al plano externo de Helmholz (OHP). Al solvatarse los iones, adquieren propiedades diferentes y debido a su tamaño, no puede adsorberse directamente sobre el electrodo pudiendo acercarse solamente hasta el OHP. Las especies iónicas se distribuyen en una región tridimensional que se denomina capa difusa, la cual se extiende hacia el seno de la solución.[3]

La existencia de la doble capa en la interfaz electrodo-solución permite la acumulación de carga (o capacitancia), superpuesta a una actividad farádica (o de transferencia de carga). [2]. En los electrodos ocurren dos tipos de procesos, uno de ellos comprende reacciones en las cuales los electrones son transferidos a través de la interfase metal-solución. Esta transferencia provoca los fenómenos de oxidación y reducción gobernados por la Ley de Faraday por lo que son conocidos como procesos faradaicos. Bajo ciertas condiciones una interfase de electrodo-solución va a presentar un determinado rango de potenciales donde no ocurrirán esas reacciones de transferencia de carga debido a que son termodinámica o cinéticamente desfavorables. Sin embargo, podrán ocurrir procesos como adsorción o desorción y la estructura de dicha interfase podrá variar con las diferencias en el potencial o en la composición de la solución. Estos procesos se denominan no faradaicos.

Cuando se dan reacciones sobre un electrodo, ocurren tanto los procesos faradaicos como los no faradaicos, pero si bien los primeros son de mayor interés para estudios sobre dichas reacciones, los efectos de los procesos no faradaicos deben ser tenidos en cuenta para obtener información sobre la transferencia de carga y las reacciones asociadas. [4]



Figura 2.2. Modelo de la doble capa eléctrica para una interfase electrodo/solución, representación del modelo de Bockris- Devanathan-Müller. [4]

2.3 Fenómenos de adsorción [2]

La adsorción surge debido a la acción de las fuerzas químicas que actúan en la doble capa. Es un proceso por el cual el adsorbato o especie adsorbida interacciona con el adsorbente o superficie y no se produce un cambio físico o químico completo. El fenómeno de adsorción en una interfase electroquímica implica el la suma de otros dos factores que son: el campo eléctrico aplicado al sistema y la presencia de la solución electrolítica. Estas variables estarán afectando el proceso de adsorción.

Al ser un fenómeno de superficie, para conocer la concentración superficial de la especie adsorbible es necesario definir al *exceso superficial* (Γ_i) como el exceso de especies i por unidad de superficie efectiva respecto al seno de la solución. Por lo tanto si la superficie se mantiene constante, el exceso superficial dependerá únicamente del número de especies en la superficie (n_i) en relación al número de especies en el seno de la solución (n_i°):

$$\Gamma_i = \frac{(n_i - n_i)}{A} \tag{2.1}$$

Siendo A el área real efectiva de la superficie. En caso de que el área no sea constante, es necesario conocer su variación con el tiempo y su distribución sobre la superficie.

Es habitual que el fenómeno de adsorción ocurra a nivel bidimensional lográndose un recubrimiento total sobre la superficie, es decir, de una sola monocapa sin la existencia de

agregados de una especie sobre otra. Por ello, se define al *recubrimiento superficial* de la especie i en un electrodo (θ i) como la relación entre el exceso superficial de especies adsorbidas sobre el electrodo y el valor de saturación en la monocapa (Γ_i^s), para condiciones definidas:

$$\theta_i = \frac{\Gamma_i}{\Gamma_i^s} \tag{2.2}$$

El recubrimiento superficial es una propiedad que depende de la naturaleza de las especies que se adsorben, de la superficie sobre la cual se adsorben, de la temperatura, la presión, la composición del electrolito y del potencial del electrodo. El tratamiento de la fenomenología de la adsorción para obtener una función de θi y vincularla con las variables experimentales deriva de la Termodinámica clásica, relacionada al equilibrio a nivel de la doble capa. Para ello, se formulan funciones para procesos a temperatura constante, conocidas como isotermas que permiten estudiar fenómenos de adsorción ajustados a resultados experimentales.

La isoterma de adsorción más simple es la de *Henry*, en la cual se relacionan el exceso superficial y la concentración de la especie adsorbible de la siguiente manera:

$$\Gamma_{i} = a_{i}^{o} e$$
(2.3)

Donde a_i° es la actividad del adsorbible en el seno de la solución, $\Delta \overline{G_{ads}^{\circ}}$ es la variación de energía libre de adsorción electroquímica en condiciones normales, R es la constante universal de los gases (8.314 J/mol K) y T es la temperatura de trabajo en Kelvin. Esta isoterma representa una dependencia lineal entre la actividad y el exceso superficial de la especie adsorbible, independientemente del estado de la superficie y asumiendo que $\Delta \overline{G_{ads}^{\circ}}$ se mantiene constante. Esta relación se ajusta para pocas especies, siendo necesario recurrir a otra isoterma.

La *isoterma de Langmuir* tiene en cuenta la concentración superficial inicial de la especie adsorbible, además de considerar la misma en el seno de la solución. Por lo tanto, el exceso superficial inicial de la especie adsorbible condiciona a la posterior adsorción. En esta isoterma $\Delta \overline{G_{ads}^o}$ se mantiene constante a lo largo de la adsorción, desde un valor inicial hasta la saturación de la superficie con la especie adsorbida:

$$\frac{\theta_i}{1-\theta_i} = a_i^o e$$
 (2.4)

Al considerar a $\Delta \overline{G_{ads}^o}$ constante, no tiene en cuenta interacciones entre las especies adsorbidas o con la superficie ni defectos en la superficie, que podrían generar diferencias en el $\Delta \overline{G_{ads}^o}$ para diferentes sitios activos. Éstos se incluyen en los tratamientos realizados por Frumkin y Temkin. En la *isoterma de Frumkin,* se estudia la interacción entre especies adsorbidas a partir del parámetro g, conocido como coeficiente de interacción lateral, que toma valores negativos para una interacción lateral atractiva siendo desfavorable para la adsorción y valores positivos para una interacción lateral repulsiva siendo favorable para la misma:

$$\frac{\left(\frac{-\Delta G_{ads}^{o}}{ads}\right)}{1-\theta_{i}}e^{(-g\theta_{i})} = a_{i}^{o}e$$
(2.5)

Para el caso límite de g=0 o recubrimientos despreciables, la *isoterma de Frumkin* sigue una *isoterma de Langmuir* (2.4).

Temkin presentó un estudio equivalente al de *Frumkin* para superficies cristalinas y rugosas de metales nobles, ya que se analizó que la interfase no era completamente homogénea sino que presentaba bordes, escalones, terrazas entre otros, que generarían diferencias en los sitios activos. La energía superficial a recubrimiento nulo ($\Delta \overline{G_{ads}^o}$) debía depender del tipo de sitio cristalino sobre el que se daba la adsorción. Esto implica que $\Delta \overline{G_{ads}^o}$ no sea constante:

$$\overline{\Delta G_{ads}} = \Delta \overline{G_{ads}^o} + r\theta_i \tag{2.6}$$

Siendo r un parámetro que depende de la heterogeneidad de la superficie. Se considera que la superficie es continua pero heterogénea y el tipo de heterogeneidad es equivalente en cada elemento de área diferencial de la superficie (dS), que la energía libre de adsorción electroquímica es proporcional al área de trabajo (s) y que cada elemento es homogéneo. A su vez, se considera que en cada uno de los elementos se cumple una *isoterma de Langmuir* () y que la integración de todos ellos resultan en la *isoterma de Temkin*. La integración de cada elemento diferencial de recubrimiento superficial (d θ_i) en cada elemento diferencial de superficie (dS) resulta en:

$$\theta_{i} = \int_{0}^{1} \theta_{i}(S) \, dS = \frac{RT}{r} \ln \frac{1 + \alpha a_{i}^{0}}{1 + \alpha a_{i}^{0} e^{-r/RT}} (2.7)$$

Siendo:

$$\alpha \equiv e \tag{2.8}$$

Esta expresión se simplifica para recubrimientos parciales: 0,20< θ_i <0,80, donde α a_i°>> 1>> α a_i°exp(-r/RT):

$$\theta_i = \frac{RT}{r} \ln(\alpha a_i^o) \qquad (2.9)$$

2.4 Energía libre, ley de Faraday y ecuación de Nernst

En una reacción electroquímica o también en una redox, la energía liberada debido al movimiento de las partículas cargadas y a su separación, origina una diferencia de potencial. La

diferencia de potencial correspondiente al estado reversible de la reacción electroquímica es el potencial de circuito abierto ($\Delta E'$) y está asociado al máximo trabajo eléctrico (W) a través de:

$$W = q\Delta E'$$
 (2.10)

Donde la carga (q) corresponde a la cantidad de carga transferida cuando se consumen los n electrones necesarios para la reacción completa de M moles. Sabiendo que cada mol de electrones transfiere 96487 C mol⁻¹ (constante de Faraday), la carga se puede calcular como:

$$q = nFM \tag{2.11}$$

Por otro lado el valor negativo del máximo trabajo eléctrico obtenido de la reacción equivale al cambio de energía libre de Gibbs, según el teorema de trabajo y energía:

$$\Delta G = -W \qquad (2.12)$$

La diferencia de potencial de una celda (ΔE) es la diferencia de potencial entre sus dos electrodos (dos interfases), la cual es una medida de la tendencia a que ocurran espontáneamente las reacciones en un sentido dado. Como la espontaneidad de cualquier reacción a temperatura y presión constantes, se determina por el valor del cambio de energía libre de Gibbs (ΔG), se deduce que las variables termodinámicas ΔG y ΔE expresan la misma tendencia y se relacionan sustituyendo en las ecuaciones anteriores mediante:

$$\Delta G = -q\Delta E \tag{2.13}$$

$$\Delta G = -nF\Delta E \tag{2.14}$$

Y también para condiciones de estado estándar:

$$\Delta G^{\circ} = -nF\Delta E^{\circ} \tag{2.15}$$

El valor de ΔG representa el máximo trabajo eléctrico que puede ofrecer la celda en condiciones de reversibilidad, es decir a corriente nula. A medida que empieza a circular corriente por la celda, ΔE disminuye debido a resistencias intrínsecas al proceso, el sistema se aparta del equilibrio y comienzan a ocurrir fenómenos irreversibles y la diferencia de potencial se aparta de su valor reversible.

Para conocer el potencial reversible de la celda, debemos tener en cuenta las reacciones que ocurren en cada electrodo (reducción/oxidación) por medio de la ecuación de Nernst:

$$aA + bB \rightarrow cC + dD$$
 (2.16)

$$E_{celda} = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} ln \frac{a_C a_D}{a_A a_B}$$
(2.17)

Esta ecuación relaciona el potencial reversible de una celda electroquímica con las actividades (*a*) de reactivos y productos elevadas a sus coeficientes estequiométricos, siendo R la constante universal de los gases ideales y T la temperatura absoluta. Es aplicable a sistemas reversibles y es válida únicamente para los procesos que se llevan a cabo en la superficie de los electrodos o en solución (redox) usando metales nobles como contacto.

Este análisis termodinámico describe las condiciones reversibles de un sistema electroquímico pero no brinda información cuando circula corriente por la celda, es decir que con las ecuaciones anteriores es posible conocer la espontaneidad del proceso, pero no la velocidad a la que ocurrirá el mismo.

2.5 Electrodos polarizables y no polarizables

Cuando se conecta una fuente externa al electrodo o se libera el mismo a su irreversibilidad, pueden producirse dos situaciones:

• La carga se acumula en la interfase electrodo/solución sin que ocurran reacciones en la superficie. Por lo que la diferencia de potencial en la interfase depende de la carga agregada. En este caso el electrodo es polarizable, asemejándose a un capacitor.

• La carga fluye a través de la interfase siendo transferida a alguna de las especies en la solución, comportándose como una resistencia. Suponiendo que esa transferencia es infinitamente rápida, la diferencia de potencial a través de la interfase permanecerá inalterada. En este caso el electrodo es no polarizable.

La mayoría de los sistemas electroquímicos pueden comportarse de ambas maneras, dependiendo de la carga aplicada externamente al electrodo. Existe una ventana de potencial en la cual sobre el electrodo no ocurren reacciones electroquímicas y la diferencia de potencial estará principalmente ligada al reordenamiento de los iones y/o dipolos (doble capa eléctrica) y el electrodo se comporta como polarizable.

Por fuera de esta ventana, pueden ocurrir reacciones electroquímicas sobre la superficie, donde a potenciales más negativos ocurren reacciones de reducción mientras que a potenciales más positivos comienzan a ocurrir reacciones de oxidación. Es decir que en este rango de potenciales el electrodo podría comportarse como no polarizable, en el caso de ser las reacciones altamente reversibles.

En las situaciones donde en un sistema electroquímico ocurre un pasaje de corriente eléctrica, el sistema deja de estar en su condición de reversibilidad, y la ecuación de Nernst ya no puede utilizarse para el cálculo de los potenciales de los electrodos.

En los sistemas electroquímicos que se encuentran fuera del estado de equilibrio (I \neq 0), los potenciales de los electrodos son diferentes a los potenciales de circuito abierto (E^o) y se define como sobrepotencial (η) a la diferencia de potencial existente entre el potencial del electrodo a la corriente desarrollada y su valor de corriente nula.

$$E_{(I \neq O)} \neq E^{\circ}$$
 (2.18)
 $\eta = E - E^{\circ}$ (2.19)

Cuando la batería entrega energía en forma de electricidad, su potencial real es menor al potencial de equilibrio, debido a que esta energía se utiliza para que la reacción electroquímica ocurra a la velocidad deseada y para vencer las resistencias óhmicas del sistema.

Como todas estas reacciones se producen sobre una superficie, la corriente total que transfiere el electrodo depende de su área. Cuando se desea comparar, se independiza del valor de la superficie de los electrodos y para ello se define a la densidad de corriente (j) como la relación entre la corriente transferida en la reacción (I) por unidad de área superficial (A) y tiene unidades de [A/cm²]:

$$j = \frac{I}{A}$$
(2.20)

En los sistemas electroquímicos que se encuentran fuera del equilibrio, a medida que se incrementa la corriente que se transfiere se modifica el potencial del electrodo aumentando el sobrepotencial (en valor absoluto). El potencial del electrodo es una función de la corriente que circula por el sistema y esta desviación en relación al valor de equilibrio de denomina polarización electródica.

2.5.1 Polarización electródica

El pasaje de una corriente eléctrica a través de una interfase electrodo/solución produce una reacción electroquímica y para que esta reacción se produzca deben ocurrir varias etapas:

- a. Los reactivos deben aproximarse a la interfase donde ocurrirá la reacción.
- b. Una vez que los reactivos se encuentran en la superficie se produce la reacción de transferencia de carga, generando el producto.
- c. Simultáneamente, la carga eléctrica involucrada en el proceso debe transportarse en dirección al otro electrodo generándose una corriente eléctrica por el circuito externo y una corriente iónica a través de la solución.

Desde el punto de vista cinético la velocidad total del proceso será gobernada por la velocidad de la etapa más lenta, convirtiéndose en la etapa determinante de la velocidad del proceso electroquímico (RDS: **R**ate **D**etermining **S**tep).



Figura 2.3. Etapas de la reacción general sobre la superficie del electrodo.[4]

Polarización por transporte de carga: Sobrepotencial de activación (na)

Esta caída de potencial es debida a la energía necesaria para activar la reacción de transferencia de carga y lograr que ocurra a determinada velocidad.

Si la concentración de reactivos es elevada y/o la corriente es baja, la reacción de transferencia del electrón entre el electrodo y las especies reaccionantes puede tornarse la etapa determinante de la velocidad del proceso. Para que esta situación se produzca en la práctica, el sistema electroquímico debe contener concentraciones elevadas de las especies reactantes y de un electrolito soporte, garantizando que las polarizaciones por transporte de masa y por caída óhmica sean muy pequeñas.

Polarización por transporte de masa: Sobrepotencial de concentración (η_c)

Esta caída de potencial se debe a la energía requerida para que el transporte de las especies reactivas desde el seno de la solución a la interfase sea lo suficientemente rápido como para mantener una corriente dada.

Si la concentración de reactivos es pequeña y/o la corriente es muy alta, el flujo de corriente puede llevar al agotamiento de los reactivos en la superficie y de esta manera la velocidad del proceso estará limitada por la velocidad de llegada de reactivos a la superficie. En este caso el proceso estará regido por la transferencia de materia, ya sea por la convección (forzada, térmica o por gradientes de densidad), por migración (en el caso de especies cargadas, debida a gradientes de potencial) o por difusión (debida a gradientes de potencial químico o concentración). Una forma de disminuir este tipo de polarización es utilizando concentraciones altas de las especies electroactivas. Agitando la solución de manera de disminuir el espesor de la capa de difusión.

Polarización por separación física: Sobrepotencial óhmico (nohm)

Ocurre debido a la resistencia al flujo iónico en el electrolito y a la resistencia al flujo electrónico en los electrodos.

Se produce si la concentración de los iones responsables del transporte de carga es pequeña, es decir que el electrolito presenta una baja conductividad. También se produce si la corriente es muy elevada. Este fenómeno está gobernado por la ley de Ohm (para potenciales bajos y

bajas frecuencias en el caso de medidas *ac*) y genera un alejamiento del potencial respecto del potencial reversible.

Este tipo de polarización puede disminuirse pero no eliminarse completamente ya que aunque sea pequeña, siempre existe una resistencia al pasaje de la corriente eléctrica para cualquier electrolito.

Para sistemas en que ocurren procesos espontáneos (pilas, baterías, celdas de combustible) el efecto óhmico conduce a una disminución del potencial y en consecuencia una pérdida de potencia.

Para disminuir este tipo de polarización normalmente se utilizan los siguientes métodos:

- i. Disminuir las distancias entre los electrodos para que las especies activas no tengan que recorrer grandes distancias entre electrodos, para poder reaccionar.
- ii. Aumentar la temperatura para aumentar la conductividad de los electrolitos.
- iii. Trabajar con electrolitos soporte de alta concentración.
- iv. Utilizar electrolitos de reacción altamente conductores (ácidos y bases).

2.5.2 Potencial real de celda

El potencial real de la celda (E_{celda}), cuando está entregando corriente eléctrica, se puede definir como:

$$E_{celda} = E_{reversible} - \eta_{anódico} - \eta_{catódico} - \eta_{ohm}$$
(2.21)

Los sobrepotenciales de activación y concentración están compuestos por los sobrepotenciales correspondientes a cada uno de los electrodos de la celda (ánodo y cátodo). La Figura 2.4 representa la disminución del potencial de celda a medida que aumenta la corriente debido a los diferentes sobrepotenciales. Todos los sobrepotenciales aumentan a medida que aumenta la corriente.



Figura 2.4. Esquema de la caída de potencial debida a los sobrepotenciales de una celda electroquímica. [3]

Los procesos asociados a estos sobrepotenciales son los que definen la velocidad de una reacción electroquímica que para que ocurra, el reactivo en solución debe moverse hacia la superficie (etapa de difusión) para luego transferir su carga (etapa de transferencia de carga) como se esquematiza en la Figura 2.5.



Figura 2.5. Esquema de los procesos que ocurren en el electrodo. [3]

En el proceso global pueden aparecer otros fenómenos tales como reacciones químicas anteriores o posteriores a la transferencia de carga, fenómenos de formación o ruptura de una red cristalina, formación de óxidos, formación de burbujas por desprendimiento de gases, etc. Cada uno de ellos tiene su sobrepotencial asociado y la dependencia correspondiente con la corriente eléctrica.

2.5.3 Ecuación fundamental de la electródica

Si la velocidad de la reacción electroquímica está controlada por la etapa de transferencia de carga la densidad de corriente global estará dada por la ecuación de Butler-Volmer, también llamada ecuación fundamental de la electródica:

$$j = j_0 \left[e^{\left(\frac{(1-\beta)nF\eta}{RT}\right)} - e^{-\left(\frac{\beta nF\eta}{RT}\right)} \right]$$
(2.22)

Esta ecuación se aplica para calcular la corriente en un proceso electroquímico para un sobrepotencial aplicado cuando se trabaja en sistemas donde el proceso no está limitado por la transferencia de masa y se utiliza electrolito soporte, es decir que es aplicable únicamente para una condición de transferencia de carga pura.

Aquí, n es el número de electrones involucrados en la reacción, F es la constante de Faraday, R es la constante universal de los gases y T es la temperatura.

Al parámetro β se lo denomina factor de simetría y está relacionado con la forma de las curvas de energía potencial correspondientes a las reacciones en el electrodo. El factor de simetría representa la fracción de la energía eléctrica en la interfase que afecta la energía de activación de la reacción, y por lo tanto, la velocidad de reacción.

El parámetro j_0 es la densidad de corriente de intercambio y corresponde al valor de las densidades de corriente anódica (ja) y catódica (jc) cuando η = 0:

$$j_0 = j_{a_{(\eta=0)}} = j_{c_{(\eta=0)}}$$
 (2.23)

En condiciones de equilibrio electroquímico, cuando no existe un campo eléctrico aplicado a la interfase, los potenciales observados son los obtenidos por la ecuación de Nernst y están determinados por las propiedades termodinámicas del sistema.

La interfase se encuentra en un equilibrio dinámico que implica el pasaje de cargas en uno y otro sentido a igual velocidad y por lo tanto a igual densidad de corriente, de forma tal que la densidad de corriente total es cero.

La obtención del parámetro j_0 es importante porque indica cuán fácil se llevará a cabo la transferencia de carga en un electrodo: la altura de la barrera de energía que debe atravesar el proceso de transferencia de carga será menor cuanto mayor sea el valor de j_0 . Este valor depende de los materiales del electrodo, de la rugosidad de la superficie del mismo y del electrolito en contacto con dicha superficie.



Figura 2.6. Relación entre densidad de corriente y sobrepotencial. Se muestra la densidad de corriente de intercambio a $\eta = 0$. [3]

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

La Figura 2.7 representa un esquema de la interfase electrodo/solución con las concentraciones de reactivos en la superficie del electrodo (Cse) y en el seno de la solución (Css) siendo δ el espesor de la doble capa eléctrica.



Figura 2.7. Esquema de la interfase electrodo/solución [4]

Los iones se pueden transportar hacia o desde los electrodos por migración, convección y difusión y las moléculas neutras solamente por difusión y convección. La difusión es el transporte de materia debido a un gradiente de concentración, mientras que la migración es el transporte de materia (iones o coloides) debido a la existencia de un campo eléctrico y la convección se origina por cambios en la densidad naturales o provocados. El proceso de
difusión es el más importante de los tres y generalmente es el responsable del transporte de materia en baterías [5].

El análisis del proceso de difusión se realiza utilizando las ecuaciones correspondientes a las leyes de Fick, las cuales representan el flujo de materia (primera ley) y el cambio de concentración en el tiempo (segunda ley):

$$J = -D\frac{\partial c}{\partial z} \quad primera \ ley \ de \ Fick \qquad (2.24)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \quad segunda \ ley \ de \ Fick \qquad (2.25)$$

Donde c es la concentración, J es el flujo, t el tiempo, D es el coeficiente de difusión y z es la longitud normal a la superficie del electrodo.

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

$$j = n F J \qquad (2.26)$$

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

$$\frac{\partial c}{\partial z} \approx \frac{C_{ss} - C_{se}}{\delta} \qquad (2.27)$$

Se obtiene la ley de Fick electroquímica:

$$j \approx n F D \frac{C_{ss} - C_{se}}{\delta}$$
 (2.28)

Cuando Cse es igual a cero, la densidad de corriente alcanza un valor máximo que se conoce como densidad de corriente límite j_L :

$$j_l \approx n F D \frac{C_{ss}}{\delta}$$
 (2.29)

El estudio de los procesos de transferencia de carga y transporte de materia es fundamental para poder conocer lo que ocurre en un sistema electroquímico dado. [5]

Referencias

[1] http://www.cpwi-buzon404.ipn.mx/

[2] Zinola F (2009) Electroquímica fundamental y aplicaciones. Edición DIRAC, 2da edición. Capítulo 2.

[3] Bockris J, Reddy A, Gamboa M (2000) Modern Electrochemistry. Springer 2nd edition. Capítulo 7.

[4] Bard A, Faulkner L (2001) Electrochemical methods: fundamentals and applications, 2nd ed.

[5] Linden D (1994) Handbook of Batteries. Butterwork & Co. Ltd.

Capítulo 3.

Objetivos

3.1 Objetivo general

El objetivo de esta tesis es caracterizar y estudiar el efecto de la sustitución del Cromo (Cr) por Molibdeno (Mo) y Aluminio (Al) en aleaciones del tipo AB₂ (ZrNiCr). Se investigará el efecto del tamaño de partícula inicial en el desempeño de las mismas. Las aleaciones a estudiar serán: ZrNiCr (AB₂MO), ZrNiCr_{0,7}Mo_{0,3}(AB₂M1), ZrNiCr_{0,4}Mo_{0,6} (AB₂M2), ZrNiCr_{0,7}Al_{0,3}(AB₂M3) y ZrNiCr_{0,7}Al_{0,15}Mo_{0,15} (AB₂M4) como ánodos en baterías de Níquel-MH. Con este fin se realizaron estudios físicos y electroquímicos sobre las aleaciones en cuanto al almacenamiento y producción electroquímica de hidrógeno. Para ello, se plantean los siguientes objetivos específicos.

3.2 Objetivos específicos

Caracterización física de las aleaciones

Con el fin de conocer la distribución de fases y la relación atómica de los metales presentes en las aleaciones a estudiar, se aplicarán las técnicas de microscopía electrónica de barrido y espectroscopia dispersiva de energía.

Caracterización electroquímica de las aleaciones

Se realizarán cronopotenciometrías de carga y descarga para estudiar la capacidad máxima de cada aleación y la cantidad de ciclos necesarios para alcanzar dicha capacidad (activación). Se variará la intensidad de descarga con el fin de estudiar el comportamiento de las aleaciones a altos regímenes de descarga y determinar la difusividad del hidrógeno dentro de la red metálica.

Producción de hidrógeno

Se estudiará la etapa limitante de la reacción de desprendimiento de hidrógeno a partir de las curvas de polarización seudo-estacionarias. Se determinarán los coeficientes de transferencia de carga y la densidad de corriente para las aleaciones estudiadas bajo un estado de carga del 100%. De esta manera se evaluará el desempeño de las aleaciones estudiadas para su posterior aplicación como catalizadores en electrolizadores para la producción de hidrógeno.

Capítulo 4.

Materiales y métodos

4.1 Caracterización física

4.1.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La microscopía electrónica de barrido, emplea electrones (dirigidos y desplazados a lo largo y ancho de la superficie de una muestra realizando un barrido) en lugar de radiación electromagnética en el rango de luz visible, para formar una imagen.

Cuando los electrones acelerados chocan con la muestra se producen una variedad de fenómenos que mediante el uso de detectores se generan señales que permiten obtener una imagen tridimensional de la superficie o bien la composición elemental de la muestra.

Las tres señales que proporcionan la mayor cantidad de información son las provenientes de los electrones secundarios, los retrodispersados y los rayos X.

Esta técnica presenta una gran profundidad de campo, lo que permite enfocar grandes áreas de muestra al mismo tiempo que obtener una apariencia tridimensional de la imagen. También producen imágenes de alta resolución, lo que significa que puedan examinarse características espacialmente cercanas en la muestra con una alta magnificación. Para ser observadas, las muestras deberán ser conductoras; algunas lo son, mientras que otras precisan ser recubiertas con una capa de carbón o de un metal como el oro para brindarle propiedades conductoras. Dependiendo del microscopio, su resolución está entre 4 y 20nm.

Es necesario acelerar los electrones, con energías desde unos cientos de eV hasta unas decenas de keV (50 keV),mediante un campo eléctrico, para que manifiesten su comportamiento ondulatorio. Esto 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, para que incida en la muestra un haz de electrones lo más pequeño posible, logrando mejor resolución).



Figura 4.1. Imagen del microscopio electrónico de barrido. [1]

Electrones secundarios

El electrón primario (proveniente de la fuente de electrones del microscopio) interactúa con un electrón cercano a la superficie de la muestra (débilmente ligado, es decir con pocos eV (<50)) y lo expulsa con cierta cantidad de energía cinética generándose los electrones secundarios. Debido a que los electrones tienen poca energía, solo pueden escapar de la muestra, si se generan cerca de la superficie. <u>Con estos electrones se obtiene una imagen de apariencia tridimensional de la muestra.</u>



Figura 4.2. Generación de electrones secundarios [1]

Electrones retrodispersados

Si el electrón primario interacciona con el núcleo de un átomo de la muestra, éste puede ser dispersado en cualquier dirección con poca pérdida de energía. Algunos son devueltos hacia atrás, permitiendo ser detectados.

Presentan más energía que los electrones secundarios pudiendo provenir de una mayor profundidad en la muestra. No llevan la información topográfica de los electrones secundarios, pero la señal de retrodispersión está relacionada al número atómico medio, en la interacción. Cuanto mayor es el número atómico de un átomo, más protones presentes y mayor será la retrodispersión de la señal. La imagen mostrará la distribución de las diferentes fases en la muestra, cuando éstas contengan elementos de muy distinto número atómico. Debido a que estos electrones son emitidos desde una profundidad en la muestra, la resolución de la imagen no es tan buena como la de los electrones secundarios. <u>Generan una imagen que revela diferencias en la composición química por diferencias de contraste.</u>



Figura 4.3. Generación de electrones retrodispersados. [1]

4.1.2 Espectroscopia dispersiva en energía (EDE)

El analizador dispersivo es una sonda incorporada al microscopio electrónico de barrido. Se utiliza como técnica para examinar la emisión de rayos X resultante de la interacción entre el haz de electrones y la muestra. Esto permite determinar la composición elemental de la muestra en regiones del tamaño de 1 µm.

Rayos X

Cuando un electrón es expulsado de una capa atómica interior por la interacción con un haz de alta energía de electrones, se obtiene un ión en un estado excitado. Mediante un proceso de relajación, este ión cede energía para volver a su estado fundamental. El proceso más probable, es una serie de transformaciones donde un electrón de una capa exterior "cae" en una vacante de una capa interior. Cada caída resulta en una disminución de la cantidad de energía, dada por la diferencia de energía entre la capa vacante y la capa desde la que contribuye el electrón. Para las capas interiores de alta energía, ésta se emite en forma de rayos X.

La energía de la radiación indica el elemento de la que procede mientras que su detección y medición, permite el análisis elemental de la muestra. La EDE ofrece un análisis cualitativo rápido o, con patrones adecuados, el análisis cuantitativo de la composición elemental, con una profundidad de muestreo de 1-2 µm.



Figura 4.4. Esquema del proceso de generación de los Rayos X. [1]

4.2 Métodos de caracterización electroquímica

Para la caracterización electroquímica se utiliza un potenciostato/galvanostato de marca Voltalab, modelo PGZ301.

El objetivo principal de la caracterización electroquímica de los hidruros metálicos es:

- Caracterización del comportamiento del ciclo de vida.
- Estudio de la cinética de los electrodos, es decir, conocer los procesos involucrados en la absorción y desorción del hidrógeno.
- Caracterización de la difusión del hidrógeno en la aleación del electrodo.
- Estudio de la influencia de la composición de la aleación almacenadora de hidrógeno.

Celda de laboratorio

Para la caracterización electroquímica de los materiales de los electrodos negativos se utilizaron celdas de laboratorio preparadas para trabajar con 3 electrodos (Figura 4.5):

- Electrodo de trabajo (ET) que es el electrodo en estudio formado por el hidruro metálico, obteniéndose un electrodo con forma de disco de aproximadamente 1 cm de diámetro y 1 mm de espesor.
- Contra-electrodo (o electrodo auxiliar) (CE) formado por una malla de níquel de gran área conectada a un alambre de níquel, que funciona como colector de corriente. Las dimensiones del área sirven para caracterizar de forma independiente al ET y para que cuando se realicen estudios a corrientes altas, esto no afecte al sistema. Este electrodo se encarga de cerrar el circuito de corriente.
- Electrodo de referencia (ER) de Hg/HgO asociado a un capilar de Luggin-Haber que permite disminuir errores por caída óhmica evitando el apantallamiento del campo eléctrico. Este electrodo se utiliza para independizar el ET del CE, para ello es necesario que sea estable y capaz de mantener su potencial constante.



Figura 4.5. Celda de trabajo de 3 electrodos.

Todos los electrodos se encuentran sumergidos en el electrolito soporte (KOH 6M).

Preparación del carbón teflonado

Para proveerle un soporte mecánico y conductor de corriente al electrodo, el carbón fue preparado con teflón líquido (PTFE). Se utilizó Carbono Vulcan XC72. Previo al teflonado, se preparó una solución de 7g de carbón en 250 mL. de agua destilada dejándolo en agitación

constante a 298 K (concentración de la solución 28g/L). Una vez formada la solución, se agregó por goteo lento 7 mL. de una solución de PTFE (Teflón 5050, Dyneon). Se dejó 1h en agitación a temperatura constante y luego se dejó decantar por 30min. Una vez decantado el carbón se filtró en vacío y se secó en estufa a 373K por 12h. Por último se molió el carbón teflonado hasta obtener una dispersión de diámetros de partículas relativamente uniforme.

Preparación de electrodos en pastillas

Para el armado de los electrodos las aleaciones fueron previamente molidas en mortero de cerámica y luego tamizadas utilizando las partículas de 2 diámetros diferentes: entre 38 y 63µm y entre 63 y 125µm.



Figura 4.6. Partes del electrodo de trabajo: Carbón teflonado, malla de níquel y alambre de níquel.

Los electrodos se armaron mezclando 100 mg de la aleación metálica molida y 100 mg del carbón teflonado hasta obtener una pasta homogénea. Luego haciendo uso de un pastillero esta mezcla se compactó en una prensa (Figura 4.7) sobre una malla de níquel la cual actúa como colector de corriente y está conectada a un alambre de níquel que cumple la función de contacto eléctrico. En la Figura 4.6 se presenta un esquema de la preparación de los electrodos y la Figura 4.8 es una fotografía del pastillero utilizado y de un electrodo finalizado.



Figura 4.7. Prensa Carver[®] modelo 3889 empleada para prensar los electrodos de hidruros metálicos soportados en carbón teflonado.



Figura 4.8. Partes del pastillero electrodo de trabajo y botón metálico con las aleaciones a estudiar.

4.2.1Estudio de la actividad electrocatalítica de las aleaciones.

El desempeño electrocatalítico de las aleaciones, se estudió mediante diversas técnicas electroquímicas en medio 6 M de KOH. Se realizaron las siguientes técnicas electroquímicas: voltamperometría cíclica, cronopotenciometría y curvas de polarización. Las curvas de polarización se realizaron a 1 mV/s y 10 mV/s desde el potencial libre ($\mathbf{E}_{j=0}$) hasta -1,3 V y partir de las mismas se graficaron las curvas de Tafel para estudiar los parámetros cinéticos.

Cronopotenciometría

En este caso, la corriente en un electrodo es controlada y frecuentemente constante y la variable dependiente pasa a ser el potencial el cual es determinado como una función del tiempo. En esta técnica se asumen las mismas condiciones que para la voltamperometría que son: relación pequeña entre el área del electrodo y el volumen de la solución y condición de difusión linear semiinfinita. Esta técnica se lleva a cabo aplicando una corriente continua entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo o electrodo auxiliar a través de un galvanostato y obteniendo el potencial entre el electrodo de trabajo y el de referencia (Figura 4.9).



Figura 4.9. Diagrama del sistema a partir del cual se obtienen medidas cronopotenciométricas.[2]

Clasificación y descripción cualitativa

En la siguiente Figura se ilustran los diferentes tipos de cronopotenciometrías.



Figura 4.10. Diferentes tipos de técnicas de cronopotenciometría: a. única corriente constante, b. aumento lineal de corriente, c. inversión de corriente y d. cíclica [2]

Para la **cronopotenciometría a corriente constante única l**a corriente estacionaria, i, aplicada al electrodo, provoca la hidruración de la aleación metálica ($M \rightarrow MH$), a una velocidad constante. A causa de esto, el potencial del electrodo se mueve hacia valores característicos del par M/MH a medida que la relación en su concentración cambia en la superficie del electrodo.

Luego que la aleación metálica se deshidrura completamente, el potencial del electrodo cambiará rápidamente hacia valores más negativos hasta que un nuevo proceso de reducción vuelva a comenzar. El tiempo luego de aplicada la corriente que permanecerá constante, se denomina tiempo de transición, τ , el cual está relacionado con la concentración y el coeficiente de difusión 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 4.10.a)

En la **cronopotenciometría aumento lineal de corriente** en vez 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 β la pendiente de avance o retroceso de la corriente. Sin embargo esta técnica no es utilizada frecuentemente. (Figura 4.10.b)

En el caso de la **cronopotenciometría con inversión de corriente**, luego de determinado tiempo, la corriente se invierte. En nuestro caso, la corriente cambia a una corriente anódica en o antes del tiempo de transición, la especie hidrurada (MH) formada durante el paso anterior, comenzará a oxidarse y el potencial comenzará a adquirir valores más positivos a medida que la cantidad M/MH aumente. Cuando la aleación metálica hidrurada se deshidrura completamente, ocurre una transición de potencial hacia potenciales positivos. (Figura 4.10.c)

La **cronopotenciometría cíclica** corresponde al caso anterior, pero de forma repetida, es decir que la corriente puede ser continuamente invertida como ocurre en el caso de este trabajo. (Figura 4.10.d)

Difusión lineal semi-infinita, ecuación de Cottrell y ecuación de Sand [2]

Para el estudio de una reacción monoelectrónica $O + ne^- \rightarrow R$, se asumen las siguientes condiciones:

- Electrodo de trabajo plano
- Solución sin agitación
- Únicamente especies O presentes inicialmente, a una concentración C₀^{*}

Para calcular la corriente de difusión límite, i_d , y el perfil de concentración $C_o(x, t)$ es necesario conocer la solución de la ecuación de difusión lineal:

$$\frac{\partial C_o(x,t)}{\partial t} = D_o \frac{\partial^2 C_o(x,t)}{\partial x^2} \quad (4.1)$$

La ecuación (4.1) corresponde a la segunda Ley de Fick la cual indica que el cambio de concentración en un punto x es proporcional a la curvatura del perfil de concentraciones

 $C_o(x,t)$ respecto a la posición. Como toda ecuación diferencial, para obtener la solución de la segunda Ley de Fick, es preciso establecer condiciones de contorno adecuadas al sistema estudiado

Condiciones de contorno:

$$C_{o}(x,0) = C_{o}^{*}$$
(4.2)

$$\lim_{x \to \infty} C_{o}(x,t) = C_{o}^{*}$$
(4.3)

$$C_{o}(0,t) = 0$$
(para $t > 0$) (4.4)

Donde $C_o(x, 0)$ corresponde a la concentración de la especie en estudio a una distancia x del electrodo, C_o^* la concentración de la misma en el seno de la solución, $C_o(x, t)$ la concentración a una distancia x de la superficie del electrodo a un tiempo determinado t y $C_o(0, t)$ la concentración en la superficie del electrodo a un determinado tiempo t.

La condición inicial (4.2), expresa la homogeneidad de la solución antes de comenzar el experimento, a t=0, ya que la concentración de la especie a analizar a una distancia x de la superficie del electrodo es igual a la concentración de la misma, en el seno de la solución. La condición de contorno (4.3) muestra que las regiones lo suficientemente alejadas del electrodo no se encuentran perturbadas por el experimento ya que la concentración de la especie en las mismas sigue siendo igual a la concentración en el seno de la solución. La condición de superficie (4.4) expresa el estado de la superficie del electrodo luego de aplicado el potencial de transición.

Aplicando la transformación de Laplace y considerando las condiciones iniciales (4.2) y de contorno (4.3) se obtiene la siguiente función:

$$\bar{C}_o(x,s) = \frac{C_o^*}{s} + A(s)e^{-\sqrt{\frac{s}{D_o x}}}$$
 (4.5)

Donde, $\bar{C}_o(x, s)$ corresponde al promedio de la concentración de la especie en estudio a una distancia x de la superficie del electrodo en función de la variable de Laplace, s, la cual es complementaria al tiempo t, A(s) es el área de la superficie del electrodo en función de la variable de Laplace, x es la distancia a la superficie y D_o es el coeficiente de difusión.

Al aplicar la condición de superficie (4.3) es posible evaluar la función de A(s) y luego para obtener el perfil de concentración para la especie O, se invierte $\bar{C}_o(x, s)$:

$$\bar{C}_o(0,s) = 0$$
 (4.6)

La función $\overline{C}_o(0,s)$ corresponde al promedio de la concentración de la especie en estudio sobre la superficie del electrodo en función de la variable de Laplace, s. Que a su vez implica que:

$$\bar{C}_{o}(x,s) = \frac{C_{o}^{*}}{s} - \frac{C_{o}^{*}}{s} e^{-\sqrt{\frac{s}{D_{o}x}}}$$
(4.7)

Al ser el flujo sobre la superficie del electrodo proporcional a la corriente se obtiene la siguiente función:

$$-J_o(0,t) = \frac{i(t)}{nFA} = D_O \left[\frac{\partial C_O(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0}$$
(4.8)

En este caso el parámetro $J_o(0,t)$ corresponde al flujo de la especie en cuestión que existe sobre la superficie del electrodo a un tiempo t de experimentación, i(t) la intensidad de corriente en función del tiempo y n es el número de electrones por molécula oxidada o reducida.

La ecuación anterior se transforma a:

$$\frac{\bar{\iota}(s)}{nFA} = D_O \left[\frac{\partial \bar{C}_O(x,s)}{\partial x} \right]_{x=0}$$
(4.9)

Derivando la función anterior y evaluándola a parir de la ecuación (4.7) se obtiene:

$$\bar{\iota}(s) = \frac{nFAD_o^{1/2}C_o^*}{s^{1/2}}$$
(4.10)

La ecuación anterior en función del tiempo, produce una respuesta corriente-tiempo a partir de la cual se obtiene la ecuación de Cottrell:

$$i(t) = i_d(t) = \frac{nFAD_o^{1/2}C_o^*}{\pi^{1/2}t^{1/2}}$$
(4.11)

Para obtener la *ecuación de Sand,* es necesario realizar el siguiente procedimiento donde a partir de la ecuación (4.7) y tomando las mismas condiciones de contorno (4.2, 4.3 y 4.4) se observa que:

$$\frac{\partial C_R(x,t)}{\partial t} = D_R \left[\frac{\partial^2 C_R(x,t)}{\partial x^2} \right]$$
(4.12)

$$At = 0 (para todo x) C_o(x,t) = C_o^*$$

$$yx \to \infty (para todo t)$$

$$C_R(x,t) = 0 \quad (4.13)$$

$$D_o \left[\frac{\partial C_o(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0} - D_R \left[\frac{\partial C_R(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0} = 0$$
(4.14)

Como la corriente aplicada i(t) es conocida, también es posible conocer el flujo en la superficie del electrodo mediante:

$$D_o \left[\frac{\partial C_o(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0} = \frac{i(t)}{nFA}$$
(4.15)

Hay que notar que esta condición de contorno que considera el gradiente de concentración $\left(\frac{\partial C_o(x,t)}{\partial x}\right)$ permite que el coeficiente de difusión se resuelva con las condiciones de contorno requeridas para métodos a potencial controlado. A pesar que en la mayoría de los experimentos a corriente controlada, la corriente aplicada es constante, el caso más general para una corriente aplicada arbitrariamente i(t) puede ser resuelto rápidamente e incluye el

caso de la corriente constante así como experimentos reversibles. Aplicando la transformada de Laplace a la ecuación (4.1) y para las condiciones (4.13) se llega a la función:

$$\bar{C}_{o}(x,s) = \frac{C_{o}^{*}}{s} + A(s)e^{\left[-\frac{s}{D_{o}}^{1/2}X\right]}$$
(4.16)

A su vez, la transformación de la ecuación (4.15) da como resultado:

$$D_o \left[\frac{\partial \bar{C}_o(x,S)}{\partial x} \right]_{x=0} = \frac{\bar{\iota}(t)}{nFA}$$
(4.17)

La combinación de las ecuaciones (4.16) y (4.17) y eliminando la constante de integración B(s) finalmente produce:

$$\bar{C}_{o}(x,s) = \frac{C_{o}^{*}}{s} - \left[\frac{\bar{\iota}(s)}{nFAD_{o}^{1/2}s^{1/2}}\right]e^{\left[-\frac{s}{D_{o}}^{1/2}X\right]}$$
(4.18)

Mediante la sustitución de la función conocida $\bar{\iota}(s)$ y empleandon la transformación inversa, es posible obtener $C_o(x, t)$. De manera similar, es posible derivar la expresión para $\bar{C}_R(x, s)$:

$$\bar{C}_{R}(x,s) = \frac{C_{o}^{*}}{s} - \left[\frac{\bar{\iota}(s)}{nFAD_{R}^{1/2}s^{1/2}}\right]e^{\left[-\frac{s}{D_{R}}^{1/2}X\right]}$$
(4.19)

Si i(t) = i (constante), entonces $\overline{\iota}(s) = i/2$ y la ecuación (4.18) se transforma en:

$$\bar{C}_{o}(x,s) = \frac{C_{o}^{*}}{s} - \left[\frac{i}{nFAD_{o}^{1/2}s^{3/2}}\right]e^{\left[-\frac{s}{D_{o}}^{1/2}X\right]}$$
(4.20)

Los perfiles de concentración típicos a diferentes tiempos durante una electrólisis a corriente constante se muestran en la Figura 4.12. Se debe notar que $\left[\frac{\partial C_o(x,t)}{\partial x}\right]_{x=0}$ es constante en cualquier tiempo luego de la electrólisis y $C_o(0,t)$ disminuye continuamente. Es posible obtener una expresión para $C_o(0,t)$ a partir de la transformada inversa de la

Es posible obtener una expresión para $C_o(0, t)$ a partir de la transformada inversa de la ecuación (4.18) con x = 0:

$$\bar{C}_o(0,s) = \frac{C_o^*}{s} - \left[\frac{i}{nFAD_o^{1/2}s^{3/2}}\right]$$
(4.21)

Para obtener:

$$C_o(0,t) = C_o^* - \left[\frac{2it^{1/2}}{nFAD_o^{1/2}\pi^{1/2}}\right]$$
(4.22)

A un tiempo característico conocido como tiempo de transición τ , $C_o(0, t)$ cae a cero y a ese punto la ecuación anterior se convierte en:

$$\frac{i\tau^{1/2}}{C_o^*} = \frac{nFAD_o^{1/2}\pi^{1/2}}{2} = 85,5nD_o^{1/2}A \ \frac{mAs^{\frac{1}{2}}}{mM}(con\ A\ en\ cm^2)$$
(4.23)

Esta ecuación es conocida como la *ecuación de Sand*. El flujo de la especie O hacia la superficie del electrodo más allá del tiempo de transición no es lo suficientemente grande para satisfacer la corriente aplicada y es por ello que el potencial salta a un valor en el cual otro proceso puede ocurrir en el electrodo (Figura 4.12). Para determinar el valor de C_o^* o de D_o se puede utilizar el valor medido de τ a una intensidad de corriente, i, conocida o sino a partir de los valores de $i\tau^{1/2}$ obtenidos a diferentes intensidades de corriente.



Figura 4.11. Perfiles de concentración de las especies O y R a diferentes valores de t/ τ indicados en cada una de las curvas.



Figura 4.12. Cronopotenciograma teórico para un proceso nernstiano sobre un electrodo.

Ciclado electroquímico

La caracterización mediante ciclos de carga y descarga del ánodo de hidruro metálico (Figura 4.13) brinda información de los siguientes parámetros:

- La capacidad máxima de almacenamiento de hidrógeno en las condiciones de carga/descarga adecuadas, que se logra midiendo la capacidad de descarga electroquímica (cantidad de hidrógeno absorbido por la aleación) expresada en mA.h/g (miliampére hora por gramo de aleación).
- A partir de la capacidad de almacenamiento de hidrógeno como una función del número de ciclos de carga y descarga se puede extraer información sobre el proceso de activación de la batería.

La carga electroquímica es absorción de hidrógeno por la aleación, dando lugar a la formación del hidruro metálico y se realiza mediante la aplicación de una corriente catódica a la celda electroquímica durante un tiempo tal que exceda al tiempo correspondiente para alcanzar la capacidad teórica máxima debido a la presencia de fenómenos como la oxidación, resistencias, irreversibilidades del sistema, que impiden linealidad.

La descarga electroquímica corresponde a la descomposición del hidruro aplicando una vez finalizado el proceso de carga, una corriente anódica. En este caso la finalización de la descarga es por voltaje (-0.6V) para evitar su oxidación y no por tiempo como en el caso de la carga (Figura 4.14).

En este trabajo, la corriente de carga aplicada fue de -8 mA durante 5 horas. La corriente de descarga fue de 2,6 mA y el tiempo de descarga quedó determinado por el potencial de corte a -0.6V.



Figura 4.13. Esquema de los procesos de carga y descarga que ocurren en una batería de Níquel-MH.



Figura 4.14. Representación de los cambios de potencial y corriente durante un ciclo de carga y descarga, donde: I_c es la corriente de carga, t_A el tiempo de carga, I_{dc} la corriente de descarga y ($t_c - t_B$) el tiempo que dura la descarga. E_B es el potencial a circuito abierto para el electrodo cargado, E_c el potencial de corte de la descarga y E_D el potencial a circuito abierto del electrodo luego de la descarga.

4.2.2 Voltamperometría cíclica [2]

A partir de la obtención de una serie de medidas a diferentes potenciales (barrido de potencial con el tiempo) es posible registrar una curva que relaciona la intensidad de corriente (i) con el tiempo (t) que permite el estudio del comportamiento electroquímico de un sistema. A partir de ello es posible realizar un estudio tridimensional a partir de una superficie 3D en la cual se relaciona la corriente con el potencial y el tiempo (i-t-E). Al no ser sencillo reconocer la presencia de diferentes especies de las curvas i-t y al ser necesario que los escalones de potencial sean poco espaciados entre sí para lograr la obtención de curvas i-E representativas, se puede obtener mayor información mediante el barrido de potencial con el tiempo y registrando la curva i-E directamente.

Normalmente el potencial varía de manera lineal con el tiempo a una velocidad de barrido en el rango de 0.01 mV/s a 1000 V/s. En estos experimentos se registra la corriente en función del potencial, lo cual es equivalente a registrar la variación de la intensidad de corriente con el tiempo. Formalmente esta técnica recibe el nombre de *cronoamperometría de barrido lineal de potencial,* pero se la conoce como *voltamperometría de barrido lineal* (LSV, Linear Sweep Voltammetry)

En la Figura 4.15 se muestra una típica curva LSV para un sistema A/A^{-*}.



Figura 4.15. a Barrido lineal de potencial (E vs. t). b. Curva resultante de i vs. E (o t). c) Perfil de concentración de A y A^{-*} para el pico en b.

A partir de la Figura 4.15.b, se observa que al obtener medidas a diferentes potenciales, se estará en presencia de procesos diferentes. Cuando el potencial es menor en valor absoluto al potencial formal (E°'), las intensidades de corriente registradas corresponden a procesos no faradaicos. A medida que el potencial del electrodo se aproxima a E°', comienza a ocurrir la reducción y la intensidad de corriente aumenta comenzando el proceso faradaico. A medida que el potencial en valor absoluto se hace mayor que E°', la concentración superficial de la especie A disminuye y la corriente aumenta. A medida que el potencial sigue aumentando la concentración superficial de A disminuye a valores cercanos a cero y el proceso de transferencia de masa hacia la superficie del electrodo alcanza su valor máximo resultando en un pico en la intensidad de corriente de la curva corriente versus potencial. Luego de la presencia del pico, la intensidad desciende por agotamiento de la especie A, en donde un aumento de potencial no provoca un aumento de corriente. El perfil de concentración cerca

Cuando se invierte el sentido del barrido y se barre hacia potenciales más positivos, y comienza a aumentar la concentración superficial del electrodo. A medida que el potencial se acerca a E°, 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 4.16.b). La técnica se conoce como voltamperometría cíclica y es una técnica que permite evaluar tanto cualitativa como cuantitativamente los productos formados, las especies adsorbidas y el estado de la superficie del electrodo en una reacción electroquímica.

A partir de esta técnica es posible obtener diferente tipo de información potenciodinámica: para especies adsorbidas a partir de los perfiles voltamperométricos de la interfase en un electrolito soporte se obtiene el espectro electroquímico del metal y para metales nobles permite caracterizar además del estado superficial, el estado de la solución. Esto permite realizar la caracterización interfasial de una superficie monocristalina.



Figura 4.16. a. Curva de E vs t para una voltamperometría cíclica. b. Voltamperograma cíclico (i vs E (o t)) resultante.

Con respecto a la caracterización de la solución, esta técnica permite detectar la adsorción específica de aniones a la superficie, a través de curvas pseudocapacitivas, en las cuales la representación de la relación intensidad de corriente con la velocidad de barrido (i/v) en función del potencial, es equivalente a la capacidad interfasial. De esta manera, es posible obtener información sobre las propiedades interfasiales del electrodo.

Sin embargo en el caso de los metales nobles, no es posible caracterizar la topología de la superficie del electrodo debido a la presencia de óxidos e hidróxidos, que se forman a velocidades de barrido bajas, los cuales forman una nueva fase en contacto con la disolución que presenta diferentes propiedades respecto a la interfase metal-solución. Cabe destacar que es posible obtener información sobre la composición general del electrodo.

El estudio de la relación entre la intensidad de corriente del pico (i_p) con la velocidad de barrido ($\nu = \frac{\partial E}{\partial t}$), permite determinar el control sobre el proceso electroquímico en cuestión, ya que es el resultado de leyes analíticas que relacionan el perfil de concentración con la corriente eléctrica:

- Si la relación entre i_p y v es lineal, el control está gobernado por la adsorción de las especies electroadsorbidas.
- Si la relación entre i_p y \sqrt{v} es lineal, el control del proceso es difusional.
- Si la relación entre i_p y log v es lineal, el control de la reacción se debe a la transferencia electrónica.

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

$$E = E_i + vt$$
 (4.24)

Mientras que para el barrido hacia potenciales negativos (t > τ), como:

$$E = E_i + 2v\tau - vt$$
 (4.25)

Siendo E_i el potencial inicial, v la velocidad de barrido de potencial, t el tiempo transcurrido, y τ el tiempo al cual el sentido del barrido de potencial se invierte. La curva de E vs t para una voltamperometría cíclica se incluye en la Figura 4.17:



Figura 4.17. Variación del potencial en función del tiempo correspondiente a una voltamperometríacíclica.

El barrido de potencial se puede realizar a diferentes velocidades e intervalos de potencial, lo cual determinará la respuesta del sistema electroquímico. La elección de estas variables dependerá de la respuesta cinética de dicho sistema.

En ciertas condiciones de perturbación para determinados procesos electroquímicos, es posible alcanzar un verdadero estado estacionario. A medida que aumenta la velocidad de barrido, disminuye la influencia de los procesos de transferencia de materia que condicionan la respuesta estacionaria del sistema y se manifiestan los procesos de transferencia de carga. Por esto, este método es útil para estudiar los fenómenos de oxidación/reducción o electroadsorción/electrodesorción que ocurren en la interfase. Los voltamperogramas resultantes de estos experimentos presentan máximos de corriente visualizados forma en de picos, а potenciales característicos para la electroadsorción/electrodesorción de diferentes intermediarios y productos de reacción.

A partir de la forma, la altura, posición y carga asociada a los picos de corriente, es posible deducir el mecanismo probable para cada reacción. La forma del perfil voltamperométrico, dependerá de la naturaleza de la interfase electroquímica siendo posible obtener información

acerca de los procesos que suceden sobre la superficie del electrodo en diferentes regiones de potencial.

Para realizar un tratamiento teórico de los principales mecanismos de transferencia electrónica, es posible plantear un sistema reversible en donde la especie oxidada (O) y la reducida (R), sean solubles e intercambien electrones:

$$O_{(ac)} + n e^{-} \xrightarrow{k} R_{(ac)}$$
(4.26)

Ecuaciones relacionadas a procesos de transferencia de carga

Procesos reversibles controlados por difusión: Ecuación de Randles-Sevcik

Esta ecuación se aplica para las siguientes condiciones:

- Difusión lineal semi-infinita: para un electrodo plano, sin agitación y en presencia de difusión lineal.
- Solución inicial únicamente con especies O
- Transferencia de carga rápida en la superficie del electrodo

De esta manera es posible determinar la relación entre la concentración de las especies O y R a partir de la ecuación de Nernst. Los parámetros a estudiar son la intensidad de corriente del pico (i_p) y el potencial del pico (E_p) , que se calculan según las ecuaciones:

$$i_p = 2.69 x 10^5 n^{3/2} A C_o^* D_o^{1/2} v^{1/2}$$
 (4.27)

$$E_p = E_{1/2} - 1.109 \frac{RT}{nF}$$
mV a 25°C (4.28)

El potencial de media-onda se define como:

$$E_{1/2} = E^{o'} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{D_R}{D_o}\right)^{1/2}$$
 (4.29)

Siendo n el número de electrones intercambiados, R la constante universal de los gases, T la temperatura de trabajo, v la velocidad de barrido, F la constante de Faraday, C_0^* es la concentración de la especie O en el seno de la solución, D_i el coeficiente de difusión de la especie i y A el área real del electrodo.

Procesos irreversibles controlados por difusión:

Para una reacción completamente irreversible que ocurre en un paso y con transferencia monoelectrónica (n=1), la condición de contorno de Nernst es reemplazada por:

$$\frac{i}{FA} = D_o \left[\frac{\partial C_o(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0} = k^o exp \left\{ -\frac{\alpha F}{RT} \left[E(t) - E^{o'} \right] \right\} C_o (0,t)$$
(4.30)

La solución es análoga a la anterior y requiere nuevamente una solución numérica de la ecuación integral, obteniéndose:

$$i_p = 2.99 \, x 10^5 \alpha^{1/2} A C_o^* D_o^{1/2} \nu^{1/2}$$
 (4.31)

$$E_{p} = E^{o'} - \frac{RT}{\alpha F} \left[0.780 + \ln\left(\frac{D_{o}^{1/2}}{k^{o}}\right) + \ln\left(\frac{\alpha Fv}{RT}\right)^{1/2} \right]$$
(4.32)

Siendo $E^{o'}$ el potencial estándar formal, k^o la constante de velocidad específica estándar y α el coeficiente de transferencia de carga.

Este tratamiento no es válido para procesos donde existen especies adsorbidas como sucede en los procesos electrocatalíticos en los cuales se trabaja con electrodos sólidos como catalizadores.

Procesos electrocatalíticos con especies adsorbidas

Para estos sistemas existen tratamientos teóricos de procesos reversibles e irreversibles con especies adsorbidas, a partir de los cuales es posible obtener conclusiones estudiando la dependencia de la corriente y el potencial de pico con la velocidad de barrido. La velocidad de reacción está relacionada con la transferencia de carga únicamente debido a que no existen procesos difusionales.

La curva experimental V/t puede transformarse en una curva V/q cambiando las unidades de las abscisas. A corriente constante:

$$\int_{t_1}^{t_2} i \, dt = i(t_2 - t_1) = q \tag{4.33}$$

Siendo q la carga asociada al proceso de adsorción que tiene lugar en el intervalo de tiempo t1-t2.

La curva i/t puede transformarse en una curva de capacitancia/potencial cambiando las unidades de ambas coordenadas; dado que $\frac{\partial V}{\partial t} = cte = v$, se puede escribir:

$$E = E_i + vt \tag{4.34}$$

Por otro lado se tiene que $i = C_v$ donde la capacidad efectiva de la interfase es la suma de la capacidad de la doble capa y la pseudocapacidad de adsorción.

Una desventaja del método de barrido de potencial es que las tres variables involucradas cambian durante el barrido, mientras que en las experiencias de transitorios galvanostáticos y potenciostáticos, la corriente o el potencial se mantienen constantes. Sin embargo, durante el barrido de potencial, la relación potencial/tiempo se regula externamente y el sistema tiene por tanto una sola variable independiente como en los otros dos casos.

En este sentido, es conveniente desarrollar la teoría propuesta por Srinivasan y Gileadi para un proceso simple de transferencia de carga que involucra especies adsorbidas del tipo:

$$A^{-} \stackrel{k_{1}/k_{-1}}{\longleftarrow} A + e^{-} \qquad (4.35)$$

Dando una especie A adsorbida. Ambas reacciones están controladas por la transferencia de carga y no existe control por transferencia de masa. Además, A sólo puede desorberse de la

superficie por ionización a un potencial determinado y la concentración de A⁻ en el plano exterior de Helmholtz se considera igual a la unidad, independientemente del potencial de la interfase solución-metal. Dependiendo de la reversibilidad de la reacción, el tratamiento será diferente en cada caso.

Reacción reversible

Considerando un barrido de potencial en sentido positivo y un paso de adsorción reversible, la corriente faradaica puede expresarse como:

$$i_F = k_1 (1 - \theta) e^{\left(\frac{\beta EF}{RT}\right)} - k_{-1} \theta e^{\left(\frac{-(1 - \beta) EF}{RT}\right)}$$
(4.36)

Para este caso se supone que:

$$i_F \leq k_1 (1-\theta) e^{\frac{\beta EF}{RT}}$$

$$(4.37)$$

$$|i_F| \leq k_{-1} \theta e^{\frac{-(1-\beta)EF}{RT}}$$

$$(4.38)$$

Bajo estas condiciones cuando la corriente faradaica es cero, el recubrimiento se relaciona con el potencial mediante la expresión:

$$k_{1}(1-\theta)e^{\frac{\beta EF}{RT}} - k_{-1}\theta e^{\frac{-(1-\beta)EF}{RT}} = 0 \quad (4.39)$$

$$\frac{\theta}{1-\theta} = K_1 e^{\left(\frac{EF}{RT}\right)} \text{, siendo } K_1 = k_1/k_{-1}$$
(4.40)

Por lo tanto:

$$\theta = \frac{K_1}{e^{\left(\frac{-EF}{RT}\right)} + K_1} \quad (4.41)$$

Además, la corriente faradaica neta puede expresarse como:

$$i_F = k \frac{d\theta}{dt} \qquad (4.42)$$

Siendo k la cantidad de carga necesaria para formar una monocapa de intermediarios adsorbidos (210 μ C cm⁻²para n=1 como en el caso del hidrógeno).

Derivando (x) respecto al tiempo se obtiene la expresión para $\frac{d\theta}{dt}$:

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{K_1}{\left(e^{\left(\frac{-EF}{RT}\right)} + K_1\right)^2} \frac{F}{RT} e^{\left(\frac{-EF}{RT}\right)} \nu \quad (4.43)$$

La corriente neta estará dada por:

$$i = i_F + i_{DL} \quad (4.44)$$

Siendo i_{DL} la contribución de la corriente capacitiva. En general este término es despreciable $(i_{DL} \le i_F)$, por lo que la corriente total se aproxima a $i_F(i_F \cong i)$. A potencial constante, la

corriente será proporcional a la velocidad de barrido; a velocidad constante la corriente será proporcional a la pseudocapacitancia de adsorción.

Para la determinación de la corriente y el potencial de pico es necesario que se cumpla que la intensidad de corriente sea constante ($\frac{di_F}{dt} = 0$) y que la variación del recubrimiento sea constante ($\frac{d^2\theta}{dt^2} = 0$):

$$E_p = -\frac{RT}{F} \ln K_1 (4.45)$$
$$i_{F,p} = \left(\frac{kF}{4RT}\right) \nu (4.46)$$

Reacción irreversible

En este caso la velocidad total es igual a la velocidad de la reacción directa. Bajo estas condiciones:

$$i_F = k_1 (1 - \theta) e^{\left(\frac{\beta EF}{RT}\right)} \quad (4.47)$$

Si se deriva respecto al tiempo se obtiene:

$$\frac{di_F}{dt} = k_1 e^{\left(\frac{\beta EF}{RT}\right)} \left[(1-\theta) \frac{\beta \nu F}{RT} - \frac{d\theta}{dt} \right]$$
(4.48)

La corriente alcanza un máximo cuando su derivada respecto al tiempo se anula:

$$\frac{d\theta}{dt} = (1-\theta)\frac{\beta\nu F}{RT} \qquad (4.49)$$

Sustituyendo () en () se obtiene la expresión para la intensidad de corriente del pico:

$$i_{F,p} = (1-\theta)\frac{\beta k \nu F}{RT} \qquad (4.50)$$

Mientras que el potencial de pico queda determinado por:

$$E_p = \frac{RT}{\beta F} \ln \frac{k\beta F}{k_1 RT} + \frac{RT}{\beta F} \ln \nu$$
 (4.51)

Donde k representa la carga correspondiente a una monocapa de adsorbatoy k_1 es una constante cinética de reacción.

Finalmente, se puede relacionar corriente y potencial mediante una ecuación independiente del tiempo y del recubrimiento, bajo condiciones donde sólo se considera la velocidad de la reacción directa (k_1):

$$\ln i_F = \ln k_1 - \frac{k_1}{k} \frac{RT}{\beta F \nu} e^{\left(\frac{\beta E_i F}{RT}\right)} \left\{ e^{\left[\frac{\beta (E-E_i)F}{RT}\right]} - 1 \right\} + \frac{\beta EF}{RT} \quad (4.52)$$

Determinación de parámetros cinéticos

El estudio cinético se realiza a partir de medidas de sobrepotencial (η) y densidad de corriente (j) que en condiciones de control por transferencia de carga se relacionan:

$$j = j_o \left\{ e^{\left(\frac{\overline{\alpha}\eta F}{RT}\right)} - e^{\left(\frac{-\overline{\alpha}\eta F}{RT}\right)} \right\}$$
(4.53)

Donde j_o es la densidad de corriente de intercambio de la reacción en equilibrio, α es el coeficiente de transferencia de carga y η el sobrepotencial, definido como la diferencia entre el potencial de electrodo para una densidad de corriente de trabajo j y el potencial del electrodo cuando a corriente nula, j= 0.

Ésta es la ecuación fundamental de la electródica conocida como *ecuación de Butler-Volmer* y vincula la densidad de corriente de una reacción electroquímica con el sobrepotencial generado para una transferencia de carga pura. Los dos términos de la ecuación corresponden al proceso de oxidación (anódico) y al de reducción (catódico) respectivamente. Para los procesos anódicos se utiliza el coeficiente $\left(\frac{\bar{\alpha}\eta F}{RT}\right)$ y tanto los sobrepotenciales como las densidades de corriente se consideran positivos; en cambio, para los procesos catódicos se utiliza el coeficiente $\left(\frac{-\bar{\alpha}\eta F}{RT}\right)$ y los sobrepotenciales y densidades de corriente se consideran negativos.

Cuando los sobre potenciales son altos (en valor absoluto) y está ocurriendo una reacción neta, uno de los términos de la ecuación se hace despreciable frente al otro y la ecuación general considera uno sólo de los términos y se reduce a:

$$j = j_o e^{\left(\frac{\alpha \eta F}{RT}\right)} \quad (4.54)$$

Esta ecuación se relaciona con la obtenida experimentalmente por Tafel para la electrorreducción del hidrógeno, según la cual la dependencia del sobrepotencial con la densidad de corriente es:

$$\eta = a + b \log(j) \tag{4.55}$$

Siendo $a = -blog(j_0)$ y b la pendiente de Tafel. El valor de b será negativo para reacciones de reducción y positivo para reacciones de oxidación, con el signo contrario para a.

El parámetro α de la ecuación generalizada de Butler-Volmer corresponde al coeficiente de transferencia de carga definido para una reacción electródica en varios pasos y que involucra la transferencia de varios electrones. Mientras que el factor de simetría β está definido para una reacción en un único paso.

En una secuencia de múltiples reacciones existe siempre un paso, el paso determinante de la velocidad (*rds*, **R**ate **D**etermining **S**tep) el cual determina la velocidad de la reacción global. Esta etapa se da v veces y está precedido por pasos de transferencia monoelectrónica. El *rds* involucra el intercambio de r electrones, mientras que en la reacción total se intercambian n electrones.

Para un caso de una reacción en múltiples pasos, $A + ne \rightarrow Z$:

$A + e^- \leftrightarrow B$	[Paso 1]
$B + e^- \leftrightarrow C$	[Paso 2]
$P + e^- \leftrightarrow R$	[Paso $ec{\gamma}$]
$\boldsymbol{v}(R+re \rightarrow S)[Pa]$	so rds repertido v veces]
$vS + e^- \leftrightarrow T$	$[Paso\ \vec{\gamma} \equiv n - \vec{\gamma} - rv]$
$Y + e^- \leftrightarrow Z$	[Paso n]

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

El coeficiente de transferencia de carga para la oxidación se define como:

$$\ddot{lpha}=rac{n-ec{\gamma}}{
u}-reta$$
 (4.56)

Mientras que el coeficiente de transferencia de carga para la reducción:

$$\vec{\alpha} = \frac{\vec{\gamma}}{\nu} + r\beta \qquad (4.57)$$

Sumando las ecuaciones (4.56) y (4.57) se obtiene una expresión que relaciona el coeficiente de las reacciones tanto para la oxidación como para la reducción:

$$\vec{\alpha} + \dot{\alpha} = \frac{n}{\nu}$$
 (4.58)

Estos coeficientes determinan la pendiente de Tafel (pendiente de la curva log(i) vs η) para reacciones en múltiples pasos. Experimentalmente los parámetros cinéticos de interés que se pueden obtener a partir del gráfico de Tafel son j_o y α .

4.2.3Métodos potenciostáticos vs galvanostáticos

Como los aspectos generales de los experimentos en donde se controla el potencial y los que se controla la corriente son muy similares, es necesario considerar las diferencias básicas entre ellos.

La instrumentación para los experimentos a corriente controlada es más simple que los potenciostatos requeridos para aquellos a potencial controlado, debido a que no se requiere un *feedback* del electrodo de referencia para el control del mismo.

Una desventaja importante en el método galvanostático es que los efectos de la carga sobre la doble capa son mayores y es difícil corregirlos durante el experimento y las ondas observadas

en los transitorios de potencial (E-t) están no están correctamente definidos como los observados en un barrido de potencial en las curvas i vs E. Sin embargo, cabe destacar que los métodos galvanostáticos son de particular interés para estudiar los procesos secundarios.

4.2.4Activación, capacidad teórica, máxima, estado de carga y rate capability

La **activación** se define como la cantidad de ciclos necesarios para alcanzar la capacidad máxima.

La activación de la aleación metálica juega un papel fundamental en los procesos electródicos de absorción de hidrógeno. A partir de la misma se define la velocidad de reacción del hidrógeno con el metal y su incorporación en la estructura metálica.

Durante la activación ocurren distintos procesos:

- Reducción de óxidos superficiales que interfieren en la absorción de hidrógeno
- Reducción del tamaño de partícula debido a las fracturas producidas por el incremento de volumen por el ingreso del hidrógeno a la red metálica
- Cambio en la composición química y/o estructura de la superficie del metal.

En este trabajo se compara la activación de las diferentes aleaciones y dentro de ellas, de cada uno de los tamaños de partícula. De esta manera, la aleación que se active más rápidamente, es decir, la que alcance su capacidad máxima en el menor ciclo de carga y descarga posible, será más eficiente que las demás. Esto se cumple siempre y cuando la capacidad que alcance dicha aleación no presente valores de capacidad pequeños en relación a la capacidad teórica esperada para dicha aleación. Para detectar la activación de cada aleación se calculan las capacidades en cada ciclado electroquímico para cada una de las diferentes aleaciones. Seguidamente se grafica la capacidad obtenida (mA.h/g) en función del número de ciclos de carga y descarga. La curva obtenida es típicamente lineal en los primeros ciclos y una vez que se activa y por ende se estabiliza su capacidad, se observa una meseta característica en donde dicha capacidad se mantiene constante por un número determinado de ciclos. Cuanto antes ocurra ese punto de inflexión en donde la función lineal y creciente se transforme en una meseta, se dice que más rápido se activa la aleación y por ende es más eficiente desde el punto de vista de su activación. [4]

La **capacidad teórica o coulómbica** de una batería se determina y está asociada con la cantidad y el tipo de material activo presente en los electrodos. Se expresa como la cantidad total de corriente en una unidad de tiempo que participa en la reacción electroquímica y se cuantifica en Coulombs o Ampére.hora (Ah).

En teoría, 1 gramo de peso equivalente de material (peso atómico o molecular del material activo en gramos), dividido entre el número de electrones involucrados en la reacción, entregará 96487 C o 26,8 Ah. A partir de esta definición, la capacidad teórica específica de un electrodo MH (Q_t) puede calcularse como:

$$Q = \frac{xF}{M_a} \tag{4.59}$$

Donde M_a es el peso molecular de la aleación en kg/mol y x el número de átomos de hidrógeno por mol de aleación que se obtiene mediante la técnica de difracción de neutrones [3]. Las unidades son mAh/g. La capacidad es una medida utilizada en la caracterización electroquímica de electrodos y baterías.

Es posible, a partir del valor de la capacidad teórica, si es posible calculara, tener una idea previa del rango de valores entre los cuales se puede situar la capacidad obtenida experimentalmente, de la aleación en estudio. A su vez, sirve para comparar la capacidad frente al agregado o disminución en la cantidad de alguno de los metales de la aleación de interés en relación a la teórica y de esta manera mejorar las propiedades electroquímicas de dicha aleación metálica.

La **capacidad máxima (Q_{max})** se define como la capacidad específica de un electrodo o batería. Para un electrodo que se descarga a corriente constante (I) durante un tiempo (t) con una masa de material activo (M) se calcula como:

$$Q_{m\acute{a}x} = \frac{It}{M} \qquad (4.60)$$

En este trabajo la capacidad de descarga de cada ciclo de la aleación se obtiene a partir del tiempo total de la descarga, es decir restando el último punto del proceso de descarga en el eje de las x, que corresponde al tiempo final en el que ocurre dicho proceso, menos el punto inicial, es decir donde comienza el mismo. Mientras que este último valor se mantiene siempre constante (19500 segundos) debido a que se le impone un tiempo fijo de 5hs al proceso de carga y a su vez luego de la carga comienza el siguiente paso que es el mantener el ánodo a potencial libre durante 1500 segundos más, previo al proceso de descarga; éste varía en cada ciclo, aleación y tamaño de partícula debido a que la descarga electroquímica no está controlada por un tiempo de descarga en particular sino que por un potencial característico de corte de -0,6V ya que a un mayor potencial la aleación comienza a oxidarse perdiendo las propiedades electroquímicas buscadas.

Una vez calculado el tiempo (en horas) que dura la descarga, se lo multiplica por 2,6mA que es la intensidad de corriente que se le aplica al electrodo para que ocurra dicho proceso y para normalizar y poder comparar entre diferentes aleaciones y tamaños de partícula se lo divide entre la masa de la aleación metálica que es constante y vale 0,1g.

Así es posible obtener el valor de la capacidad para cada ciclo de carga y descarga en cada una de las aleaciones de interés. Una vez obtenida esta serie de datos, se busca el máximo valor obtenido para las distintas muestras, conocido como capacidad máxima. Aquella que presente el mayor valor de Cmáx en menor ciclo de descarga posible, será la que presente el mejor comportamiento en cuanto a la activación de la misma.

La descarga a altos regímenes de corriente o Rate Capability de descarga (HRD) es una técnica que estudia la descarga electroquímica a distintos valores de intensidad de corriente. Esta técnica se utiliza para estudiar el comportamiento de la aleación en descargas rápidas utilizando distintos valores de corriente de descarga.

De manera de poder comparar el comportamiento de diferentes electrodos que presentan diferentes capacidades se utiliza, para poder normalizar, la magnitud "C" la cual hace referencia a la corriente aplicada a un electrodo dividido por su capacidad máxima. Es decir que si se descarga un electrodo a C/2 la descarga debería durar 2 horas sin importar la capacidad del electrodo. [5]

$$C = \frac{l}{Q_{máx}} \tag{4.61}$$

A medida que aumenta la corriente aumentan las resistencias o sobrepotenciales del sistema electroquímico lo que ocasiona una menor cantidad de energía entregada por la batería. Los ciclos de carga y descarga se realizan de forma similar a lo realizado en los experimento de ciclado electroquímico para lograr la activación de la aleación, variando únicamente los valores de la intensidad de descarga. De acuerdo a los valores de capacidad obtenidos en las aleaciones, el rango de corrientes de descarga utilizadas varía de 0,05C hasta 1,00C, siendo 0,05C el valor de corriente de descarga y el tiempo de descarga es largo y el de 1,00C el mayor valor de la misma mientras que el tiempo de descarga es mucho corto que para menores valores del parámetro C.

Una vez obtenida la capacidad máxima de cada aleación, se fijan valores de 0,05C; 0,10C; 0,15C; 0,20C; 0,25C; 0,30C; 0,50C; 0,70C; 0,90C y 1,00C y se calcula la intensidad de corriente de descarga para cada uno de los C seleccionados. Luego se realizan los ciclos de carga y descarga correspondientes, manteniendo las mismas condiciones de experimentación que para activar dichas aleaciones pero variando únicamente los valores de intensidad de descarga que dependerán de la capacidad máxima de las mismas. A continuación se grafica la capacidad de descarga (mA.h/g) en función de la intensidad de descarga (mA) o en función del valor C. Para poder comparar y visualizar fácilmente el comportamiento cinético de las aleaciones se calcula una capacidad porcentual, donde el 100% es la capacidad obtenida al menor valor de intensidad de corriente es decir a 0,05C y se compara el resto de los valores de capacidad a las corrientes crecientes con dicha capacidad. Aquella aleación que a 1,00C presente el porcentaje de capacidad más elevado comparado con el mismo obtenido a la menor intensidad de corriente de descarga, tendrá el mejor comportamiento cinético.

Referencias

- [1] http://www.vcbio.science.ru.nl/en/fesem/eds/%c2%a0/
- [2] Bard A, Faulkner L (1980)Electrochemical Methods. 2nd edition.
- [3] Wormlad J (1979) Difraction methods. Editorial Reverté. Capítulo 6, Página 75.
- [4] Reinmuth W (1960) Analitical Chemistry.32, 1509.
- [5] Linden D, Reddy T (2002) Handbook of batteries. McGraw-Hill 3rd edition.

Capítulo 5.

Resultados y discusión

5.1. Preparación de las aleaciones

Las aleaciones en base Zirconio tipo AB₂ estudiadas en este trabajo fueron preparadas por fusión de los elementos componentes (pureza mayor a 99,9 %) en horno de arco eléctrico dentro de un crisol de Cobre refrigerado, con electrodo de Tungsteno y bajo atmósfera de argón de alta pureza (99,998 %). Para mejorar la pureza de la atmósfera dentro del horno de arco, se fundieron botones de sacrificio de Zirconio antes de proceder a la fusión de la aleación de interés. Los pequeños lingotes obtenidos con forma de botón, fueron refundidos para lograr buena homogeneidad en la incorporación de los elementos aleantes. En la Tabla 5.1 se indica composición química de las muestras y sus rótulos, que serán utilizados de aquí en adelante para referirnos a ellas.

La síntesis de las aleaciones fue realizada en el Instituto Balseiro de Bariloche por el Dr. Fabricio Ruiz.

Rótulo	AB ₂ M0	AB ₂ M1	AB ₂ M2	AB ₂ M3	AB ₂ M4					
Composición química	ZrNiCr	ZrNiCr _{0,7} Mo _{0,3}	ZrNiCr _{0,4} Mo _{0,6}	ZrNiCr _{0,7} Al _{0,3}	ZrNiCr _{0,7} Al _{0,15} Mo _{0,15}					

Tabla 5.1. Rótulo y composición de las aleaciones con base ZrNiCr.

5.2. Caracterización física

Metalografías: Microscopía Electrónica de barrido y Espectroscopia Dispersiva de Energía

A partir de la espectroscopia dispersiva de energía que consiste en examinar la emisión de Rayos X por las muestras que provienen del microscopio electrónico de barrido [1,2], se obtuvo la composición elemental de cada una de ellas. Esta caracterización para las aleaciones AB₂M0, AB₂M1 y AB₂M2 fue realizada previa a la tesis y se obtuvo como resultado que las relaciones estequiométricas concuerdan en gran medida con las aleaciones propuestas teóricamente (AB₂M0: ZrCrNi; AB₂M1: ZrCr_{0,7}Mo_{0,3}Ni y AB₂M2: ZrCr_{0,4}Mo_{0,6}Ni). Sin embargo, en todos los casos se observó un exceso de Zr respecto a los otros metales. Se pudo concluir que la muestra es heterogénea.

A su vez se realizó un estudio en cual se investigó la microestructura de las aleaciones para conocer la distribución de fases y se obtuvo que las aleaciones presentaban una matriz principal y una o dos fases segregadas. Estos resultados fueron publicados (Teliz et al.) por el grupo de investigación. [3]

Para AB_2M3 y AB_2M4 , se realizaron metalografías a partir de las aleaciones pulidas, con el fin de detectar la presencia de fases (Figura 5.1).



Figura 5.1. Imágenes de MEB a partir de electrones retrodispersados para observar la presencia de distintas fases metálicas de las aleaciones AB₂M3 (paneles A y B) y AB₂M4 (panel C).

En dicha Figura se observa la presencia de una matriz principal (1) y una fase segregada en una tonalidad diferente de gris (2) que confirma la heterogeneidad de la muestra debido a la presencia de fases secundarias.

Los elementos analizados por mapeo de cada aleación se presentan en la Figura 5.2.

AB2M3





Figura 5.2. Mapeo de cada uno de los metales que componen las aleaciones AB₂M3 y AB₂M4 realizado por EDE.

En esta Figura se presenta la distribución de cada uno de los metales en las aleaciones. Se observa que en el caso de AB_2M3 , tanto el Ni como en menor medida el Zr se encuentran formando la fase segregada de Zr_xNi_y ((2) de la Figura 5.1). El Zr también se encuentra en la matriz principal. Por otro lado, el Cr se encuentra ausente en dicha fase y forma parte únicamente de la matriz principal. El Al se encuentra distribuido de manera homogénea.

Los metales Zr, Ni, Cr y Al de la aleación AB₂M4 presentan la misma distribución que AB₂M3. El Mo está presente tanto en la matriz principal como en la fase secundaria.

La cantidad estequiométrica de las aleaciones AB_2M3 ($ZrNiCr_{0,7}AI_{0,3}$) y AB_2M4 ($ZrNiCr_{0,7}AI_{0,15}Mo_{0,15}$) es la esperada.

En la bibliografía (Ruiz et al., Visintin et al. y Mogni et al.) se reporta el efecto del recocido en las propiedades electroquímicas de las aleaciones AB_2 en base Zirconio, como la capacidad de descarga, la activación y la capacidad a altas intensidades de descarga. Se ha visto que el efecto del refundido de las aleaciones hace que disminuyan las fases secundarias de Zr_xNi_y que se forman durante la solidificación de las aleaciones y que le aportan heterogeneidad composicional a las mismas. Se concluye que dicho tratamiento resulta en la homogeneización de las aleaciones generando un efecto que contribuye negativamente tanto en el proceso de activación como en la capacidad de descarga electroquímica. Este comportamiento se atribuye a la disolución o a la modificación de estas fases secundarias segregadas. Por lo tanto, la presencia de estas fases secundarias en la aleación mejora las características electroquímicas, probablemente debido al aumento de la producción de hidrógeno que ocurre en la interfase catalítica de la aleación. [4-7]

Determinación del tamaño de partícula mediante Microscopía electrónica de barrido

La determinación del tamaño de partícula fue realizada luego de la activación de las aleaciones, debido a que la misma se manifiesta físicamente mediante el quiebre de partículas metálicas.

A partir de la microscopía electrónica de barrido (MEB), se obtuvieron imágenes de de las aleaciones AB₂MO, AB₂M1 y AB₂M2 en sus dos rangos de tamaño de partículas (Figura 5.3). Se midió el radio de dichas partículas y se realizó un promedio con el fin de calcular el coeficiente de difusión. Se observó que luego de la activación todas las aleaciones presentaban un tamaño mucho menor (entre 2 y 5µm) que el tamaño inicial de las mismas (entre 38-63µm y entre 63-125µm).

En la Tabla 5.2 se muestra que luego de la activación, la aleación AB₂M1 presenta un menor tamaño de partícula que la aleación sin Mo y que la aleación AB₂M2. Este comportamiento puede ser explicado debido a que la inclusión del Mo en una cantidad óptima genera una composición cristalina que hace que luego de la activación las partículas que se formen sean de tamaño más pequeño que las demás. Esto genera una mayor área activa y por lo tanto mejores propiedades catalíticas para la aleación AB₂M1 que para AB₂M0 y AB₂M2. Dicho comportamiento coincide con los resultados obtenidos en un trabajo publicado por el grupo (Díaz et al.), donde se estudia el desempeño de aleaciones tipo AB5 frente al agregado de Mo. [8]



Figura 5.3. Imagen MEB del tamaño de partícula de las aleaciones AB₂M0, AB₂M1 y AB₂M2 activadas.

Tabla 5.2. Valores del radio de las partículas una vez activadas las aleaciones.

Aleación	AE	B₂M0	AB	AB ₂ M2		
Tamaño de partícula (μm)	<u>38-63</u>	<u>63-125</u>	<u>38-63</u>	<u>63-125</u>	<u>63-125</u>	
Radio de partícula (µm)	4,91	4,54	3,82	2,23	5,21	

5.3 Caracterización electroquímica

5.3.1 Cronopotenciometrías: Activación y Capacidad máxima

La Figura 5.4 muestra la variación de la capacidad de descarga electroquímica con los ciclos de carga y descarga de las aleaciones AB_2M0 , AB_2M1 , AB_2M2 , AB_2M3 y AB_2M4 de dos tamaños diferentes de partícula: entre 38-63 μ m y 63-125 μ m.

La capacidad máxima y el número de ciclos en el cual las aleaciones alcanzan dicha capacidad se presentan en la Tabla 5.3. Como se puede observar, la AB₂M1 es la que se activa más rápidamente en comparación con el resto de las aleaciones, independientemente del tamaño de partícula estudiado. La velocidad de activación es menor en las aleaciones que contienen Al en comparación con aquellas que no lo contienen. Aún así, la sustitución de Cr por Al y Mo en la aleación AB₂M4 aumenta la velocidad de activación con respecto a la AB₂M3. Este comportamiento tampoco varía con el tamaño de partícula.





Figura 5.4. Capacidad de descarga de las aleaciones AB_2M0 , AB_2M1 y AB_2M2 (panel A) y de las aleaciones AB_2M3 (panel B) y de 38-63µm y AB_2M4 63-125µm (panel C).

Tabla 5.3. Valores de la activación y capacidad máxima de las aleaciones.

Aleación	AB ₂ M0		AB ₂ M1		AB ₂ M2		AB ₂ M3		AB ₂ M4	
Tamaño de partícula (μm)	<u>38-63</u>	<u>63-125</u>								
Activación (número de ciclos)	25	25	12	12	26	27	100	98	45	43
Capacidad máxima (mA.h/g)	230	216	302	285	183	177	151	138	245	274

Respecto a la capacidad máxima ($C_{máx}$) de las aleaciones, como se puede observar en la Tabla 5.3, la aleación AB₂M1 es la que alcanza una mayor $C_{máx}$. La misma presenta 302 y 285 mA.h/g para las muestras entre 38-63µmy 63-125µm respectivamente. La AB₂M3 que solo presenta Al posee una $C_{máx}$ muy baja en comparación a las otras aleaciones estudiadas. Sin embargo la aleación AB₂M4 que posee Mo y Al tiene una $C_{máx}$ comparable a la AB₂M1, siendo mayor para los dos tamaños de partícula estudiados, que las muestras AB₂M0 y AB₂M2.

La inclusión del Mo en presencia de Al reduce el número de ciclos necesarios para alcanzar la capacidad máxima en relación a la AB₂M3, ya que según la bibliografía el agregado de aluminio a aleaciones del tipo AB₂, disminuye la capacidad de absorción del hidrógeno. [9,10] La sustitución de Cr por Al afecta el proceso de activación y el valor de C_{máx} obtenido, generando un efecto desfavorable desde el punto de vista cinético y termodinámico.

La C_{max} no se ve afectada con el tamaño de partícula inicial, debido a que los valores obtenidos para cada aleación son similares entre sí.

Por lo tanto, de las aleaciones estudiadas, AB₂M1 es la que se activa más rápidamente y alcanza una mayor capacidad de descarga electroquímica pudiendo absorber más cantidad de hidrógeno que las demás aleaciones, independientemente del tamaño de partícula.

El perfil cronopotenciométrico de cada una de las aleaciones se muestra a continuación.



Figura 5.5. Curvas de carga y descarga para las aleaciones AB_2M0 , AB_2M1 y AB_2M2 (panel A) y aleaciones AB_2M3 y AB_2M4 (panel B) correspondientes a ciclos en que los electrodos presentaban su máxima capacidad.

Tabla 5.4.	Ciclos utilizados para	construir las curvas	de carga y descarga	mostradas en la Figura 5.5
------------	------------------------	----------------------	---------------------	----------------------------

Aleación	AB ₂ M0		AB ₂ M1		AB ₂ M2		AB ₂ M3		AB ₂ M4	
Tamaño de partícula (µm)	<u>38-63</u>	<u>63-125</u>								
Ciclo de máxima capacidad	41	42	47	47	30	69	146	121	48	74

La Figura 5.5 exhibe la variación del potencial correspondiente a un ciclo de carga y descarga de cada una de las aleaciones AB₂ en sus dos tamaños de partícula. Para construir estas curvas se seleccionaron ciclos en los cuales las aleaciones ya estuvieran activadas y donde los valores de sobrepotencial no oscilaran (Tabla 5.4).

Como el electrodo se aparta de su potencial de equilibrio para permitir la circulación de corriente; cuanto más elevadas sean las resistencias a dicha circulación, este apartamiento será mayor, dando lugar a mayores sobrepotenciales. Este rango se considera entre el valor de potencial correspondiente a la carga y el valor de potencial correspondiente a la mitad del proceso de descarga.

En la Figura 5.5 se puede observar las diferencias en los perfiles de descarga, las cuales se deben a las diferentes capacidades máximas que alcanzan cada una de las aleaciones.

Se estudió la diferencia entre el potencial al final de la carga y en la mitad de la descarga (Δ V). Se emplea el potencial en la mitad de la descarga a efecto de poder realizar la comparación entre las diferentes aleaciones, ya que el final de la descarga está impuesto por un potencial fijo de -0,6 V. Cuanto menor sea esta diferencia, la aleación presentará un menor sobrepotencial para el proceso de hidruración y deshidruración, por lo que habrá que aportar una menor energía al sistema para su activación. En la Figura 5.5 panel A se puede observar que, para el ciclo en el que las aleaciones presentan su máxima capacidad, la AB₂M1 presenta un menor ΔV que las aleaciones AB₂MO y AB₂M2, independientemente del tamaño de partícula. Por su parte, en la Figura 5.5 panel B, se observa que la aleación AB₂M4 presenta un menor ΔV que la aleación AB₂M3. Este comportamiento se estudiará en el siguiente punto para todos los ciclos de carga y descarga.

A continuación se determina la variación del potencial en el proceso de carga y de descarga electroquímica.




Figura 5.6. Potencial al final de la carga (paneles A, C y E) y a la mitad de la descarga (paneles B, D y F) vs número de ciclos.

En la Figura 5.6 se presenta el resultado de la evolución de los potenciales al final de la carga y en la mitad de la descarga evaluando todos los ciclos de carga y descarga electroquímica. En dicha Figura se observa un comportamiento general, en donde el potencial al final de la carga disminuye y a la mitad de la descarga aumenta al aumentar el número de ciclos.

Una vez activada, la aleación AB₂M1 es la que presenta el menor ΔV en comparación con las restantes aleaciones. Como se mencionó previamente, esto es ventajoso ya que implica un menor gasto energético en la reacción de hidruración/deshidruración. Este comportamiento es independiente del tamaño de partícula (Tabla 5.5). La aleación AB₂M3 es la que posee la mayor diferencia entre sus potenciales de descarga y de carga y por lo tanto el mayor sobrepotencial en la reacción, también de manera independiente al tamaño de partícula. Las aleaciones AB₂M0, AB₂M2 y AB₂M4 presentan valores similares en sus diferencias de potencial, dando como resultado un sobrepotencial menor en comparación con el obtenido por la aleación AB₂M3.

La sustitución de Cr por Al afecta de negativamente el proceso de hidruración y deshidruración, aumentando el valor del sobrepotencial de la reacción. Sin embargo, La inclusión del Mo en presencia de Al reduce el sobrepotencial, obteniéndose mejores resultados en comparación con la aleación AB₂M3.

Evaluando todas las aleaciones, se concluye que independientemente del radio de partícula, AB₂M1 es la que presenta el mejor comportamiento con el menor sobrepotencial en su proceso de hidruración/deshidruración.

En la Tabla 5.5 se muestran los valores de ΔV durante el proceso de activación. Como se puede observar, esta diferencia disminuye considerablemente a medida que aumenta el número de ciclos hasta alcanzar un valor estable (señalado en rojo). A partir de ese momento las aleaciones se encuentran activadas, alcanzando un potencial y un valor de C_{máx} estables.

El apartamiento del potencial reversible se debe al sobrepotencial de difusión, el cual disminuye con el ciclado. Como consecuencia del proceso de hidruración y deshidruración el área activa aumenta debido a que las partículas se quiebran. [11]

Tabla 5.5. Valores de diferencia de potencial (ΔV) a la mitad de la descarga menos potenciales al final de la carga para todas las aleaciones.

		AB ₂ M0		AB ₂ M1		AB ₂ M2
Tamaño de partícula (µm)	<u>38-63</u>	<u>63-125</u>	<u>38-63</u>	<u>63-125</u>	<u>38-63</u>	<u>63-125</u>
ΔE ciclo 1 (V)	0,464	0,438	0,425	0,448	0,373	0,364
ΔE ciclo 3 (V)	0,405	0,380	0,341	0,342	0,354	0,345
ΔE ciclo 5 (V)	0,381	0,317	0,291	0,298	0,347	0,329
ΔE ciclo 7 (V)	0,335	0,275	0,191	0,238	0,319	0,302
ΔE ciclo 10 (V)	0,312	0,242	0,170	0,194	0,307	0,297
ΔE ciclo 12 (V)	0,290	0,220	0,158	0,159	0,281	0,271
ΔE ciclo 15 (V)	0,265	0,205	0,143	0,150	0,258	0,256
ΔE ciclo 20 (V)	0,225	0,184	0,135	0,145	0,216	0,225
ΔE ciclo 25 (V)	0,208	0,183	0,128	0,138	0,191	0,222
ΔE ciclo 30 (V)	0,209	0,175	0,128	0,133	0,180	0,219
ΔE ciclo 35 (V)	0,190	0,172	0,121	0,130	0,179	0,209

		AB ₂ M3			AB ₂ M4
Tamaño de partícula (µm)	<u>38-63</u>	<u>63-125</u>	Tamaño de partícula (µm)	<u>38-63</u>	<u>63-125</u>
ΔE ciclo 20 (V)	0,469	0,458	ΔE ciclo 10 (V)	0,446	0,468
ΔE ciclo 25 (V)	0,399	0,442	ΔE ciclo 15 (V)	0,386	0,395
ΔE ciclo 30 (V)	0,364	0,410	ΔE ciclo 20 (V)	0,348	0,348
ΔE ciclo 40 (V)	0,327	0,366	ΔE ciclo 25 (V)	0,319	0,315
ΔE ciclo 50 (V)	0,296	0,320	ΔE ciclo 30 (V)	0,292	0,278
ΔE ciclo 70 (V)	0,270	0,281	ΔE ciclo 35 (V)	0,272	0,260
ΔE ciclo 90 (V)	0,261	0,266	ΔE ciclo 40 (V)	0,252	0,230
ΔE ciclo 100 (V)	0,257	0,258	ΔE ciclo 45 (V)	0,219	0,197
ΔE ciclo 105 (V)	0,258	0,259	ΔE ciclo 50 (V)	0,209	0,185
ΔE ciclo 110 (V)	0,260	0,261	ΔE ciclo 55 (V)	0,208	0,183
ΔE ciclo 115 (V)	0,267	0,264			

A partir de las curvas de potencial en la mitad de la descarga vs. número de ciclos, en las aleaciones que contienen Al (Figura 5.6 paneles B y D) se observa que durante los primeros ciclos, el potencial que debería disminuir se hace cada vez más positivo. Este comportamiento anómalo en los primeros ciclos de carga y descarga, está relacionado a que las aleaciones tienen una capacidad de descarga menor a 15 mA.h/g, que representa un valor despreciable. Como consecuencia la curva de descarga no presenta un plateau de potencial. Es por esta razón que el potencial en la mitad de la descarga no es representativo debido a que las aleaciones no se estarían hidrurando. Sin embargo, luego de alcanzar un valor de capacidad apreciable, el potencial de la mitad de la descarga vuelve a tener el comportamiento esperado, haciéndose cada vez más negativo.

Se estudió el potencial libre ($E_{j=0}$) para todas las aleaciones con un 100% de estado de carga, en sus dos tamaños. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 5.7.



Figura 5.7. Potencial libre al final de la carga vs número de ciclos.

Se visualiza que independientemente de la activación, el $E_{j=0}$ se mantiene constante con el número de ciclos. Este comportamiento es el mismo para cualquiera de las aleaciones y es independiente del tamaño de partícula. Por lo tanto, el potencial reversible al final de la carga electroquímica no dependerá de si la pastilla se encuentra activada.

5.3.2 Cinética



Capacidad a altos regímenes de descarga: HRD (High rate dischargeability)

Figura 5.9. HRD de las muestras con valores de capacidad absoluta (paneles A y C) y porcentual (paneles B y D).

En la Figura 5.8 se presentan los resultados obtenidos de la capacidad de las aleaciones (absoluta y porcentual) sometidas a una elevada intensidad de corriente de descarga. Estas curvas tienen como característica que a medida que aumenta la corriente, disminuye la capacidad de las aleaciones.

Tabla 5.6. Valores	porcentuales de la	capacidad m	náxima de las	aleaciones a	a un régimen (de descarga de 1Cv.
--------------------	--------------------	-------------	---------------	--------------	----------------	---------------------

Aleación	AB ₂ M0		AB ₂ M1		AB ₂ M2		AB ₂ M3		AB ₂ M4	
Tamaño de partícula (μm)	<u>38-63</u>	<u>63-125</u>								
HRD a 1C (%)	36	47	72	72	34	37	10	10	12	17

En la Tabla 5.6 se muestran los resultados de la capacidad porcentual de las aleaciones a un régimen de descarga de 1C. El mejor comportamiento cinético se obtiene para la aleación AB₂M1 obteniéndose un 72% de la capacidad máxima a un valor de corriente de descarga de 1C, para ambos tamaños. Sin embargo para AB₂M0 y AB₂M2, esta capacidad se encuentra por debajo del 50% de la capacidad máxima obtenida.

Las aleaciones que presentan Al en su red metálica (AB₂M3 y AB₂M4) presentan menos del 20% de la capacidad máxima, a una intensidad de descarga de 1C. La sustitución de Cr por Al genera un efecto negativo desde el punto de vista cinético tal como se observó en el proceso de activación.

El comportamiento cinético en las aleaciones es mejor para las aleaciones con tamaño de partícula grande (63-125 μ m). Este fenómeno se puede atribuir a que las partículas más pequeñas, al tener una mayor superficie expuesta al medio, tienden a oxidarse más fácilmente, generándose una capa de óxido pasivante que recubre la superficie metálica.

La aleación AB₂M1 es la que presenta el mejor desempeño desde el punto de vista cinético en relación a las demás aleaciones, independientemente del tamaño de partícula estudiado.

Las aleaciones sin Mo (AB₂MO) y las aleaciones con Aluminio (AB₂M3 y AB₂M4) exhiben dos pendientes diferentes claramente definidas Una de las pendientes se observó entre 0,1 y 0,3C y la otra entre los valores de 0,3 y 1C. Este fenómeno se encuentra asociado con la cinética del proceso, que a baja intensidad de corriente de descarga tiene un comportamiento diferente al que presenta a mayor intensidad. Esto no se observa para las aleaciones AB₂M1 y AB₂M2. Este efecto se puede atribuir a la rápida disminución de la capacidad a medida que aumenta la intensidad de descarga. Esto ocurre a partir de aproximadamente el 70% de la capacidad de las aleaciones. Este comportamiento no se ve afectado en gran medida por el aumento de la intensidad de descarga.

Para estudiar el coeficiente de difusión, es necesario conocer el comportamiento cinético a tiempos largos de descarga (valores iniciales de intensidad de descarga). Para ello el experimento de HRD para las aleaciones AB₂MO, AB₂M1 y AB₂M2 fue repetido tomando más cantidad de valores de intensidad de descarga entre los primeros puntos. Se tomaron velocidades de descarga de entre 0,05 y 0,30C. Los resultados de la HRD se muestran en la Figura 5.10.



Figura 5.10. HRD de las muestras AB₂M0, AB₂M1 y AB₂M2 con valores de capacidad absoluta (panel A), porcentual (panel B).

Como se observa en la Figura 5.11 la HRD se puede evaluar en función del coeficiente de velocidad de descarga electroquímica, C.

El parámetro C, se calcula como $C(1/h) = \frac{I(mA)}{C_{máx}(mA.h)}$. Este coeficiente se relaciona de manera directa con la intensidad de descarga aplicada y cuanto mayor sea ésta, mayor será la velocidad de descarga.

Si la batería presenta una capacidad de 300 mA.h y se descarga a 1C, entregará energía durante 1 hora a 300 mA. A medida que aumente C, el tiempo entregado de energía será cada vez menor pero la corriente de descarga aumentará.



Figura 5.11. HRD (Capacidad de descarga vs c) de las muestras con valores de capacidad absoluta.

77

Difusividad

Para determinar el valor del coeficiente de difusión (D) de las aleaciones, se tomaron los puntos iniciales (entre 0,1 y 0,3C) de las pendientes de la HRD (Figuras 5.9 y 5.10), donde el tiempo de descarga electroquímica es largo.

Se obtuvo como resultado que AB₂M1 presenta un mayor D en comparación con las restantes aleaciones. Por lo tanto, la difusión de hidrógeno dentro de la red cristalina de esta aleación ocurre más rápidamente que para las demás aleaciones.

Mientras que AB_2M0 , AB_2M2 , AB_2M3 y AB_2M4 presentan un D de un orden de magnitud menor que AB_2M1 , indicando de esta manera que la hidruración ocurre a una velocidad 10 veces menor que para AB_2M1 .

El coeficiente de difusión no depende del tamaño de partícula.

Tabla 5.7. Valores del coeficiente de difusión de las aleaciones AB₂M0, AB₂M1, AB₂M2, AB₂M3 y AB₂M4.

Aleación	ón AB ₂ M0		AB ₂	AB ₂ M1		AB ₂ M2		AB ₂ M3		AB ₂ M4	
Tamaño	de	<u>38-63</u>	<u>63-125</u>	<u>38-63</u>	<u>63-125</u>	<u>38-63</u>	<u>63-125</u>	<u>38-63</u>	<u>63-125</u>	<u>38-63</u>	<u>63-125</u>
partícula											
(µm)											
D (cm ² /s)		5,17x10 ⁻¹²	5,32 x10 ⁻¹²	1,13x10 ⁻¹¹	1,33x10 ⁻¹¹	4,53x10 ⁻¹²	7,46x10 ⁻¹²	1,89x10 ⁻¹²	2,09 x10 ⁻¹²	1,92x10 ⁻¹²	3,12x10 ⁻¹²

El D para las aleaciones AB_2M3 y AB_2M4 fue calculado con un tamaño de partícula promedio de 4,12µm.

La ecuación que permite obtener este coeficiente, que parte de la primera $J_H = -D_H \left(\frac{\partial C_H}{\partial r}\right)$ y segunda *ley de Fick* $\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{R} \frac{\partial C}{\partial r}\right)$ para coordenadas esféricas, relaciona el radio de la partícula con la pendiente de la curva de HRD (Capacidad de descarga vs Intensidad de descarga) permitiendo obtener dicho coeficiente. (Figura 5.3, Tabla 5.2)

De esta manera, para analizar la absorción de hidrógeno dentro de la aleación, se asume que presenta forma esférica. La ecuación para la difusión está dada por:

$$\frac{\partial(rC)}{\partial t} = D \frac{\partial^2(rC)}{\partial r^2}$$
(5.1)

Siendo **C** la concentración de hidrógeno en la aleación, **t** el tiempo, **D** el promedio del coeficiente de difusión del hidrógeno sobre un rango de concentración definida y **r** es la distancia desde el centro de la esfera.

La ecuación de difusión se resuelve bajo dos condiciones de contorno: 1) la concentración de hidrógeno superficial debe ser constante y la concentración de hidrógeno inicial debe ser uniforme en la aleación y 2) el flujo de hidrógeno debe ser constante en la superficie de la aleación.

Si se asume una concentración inicial de hidrógeno uniforme en la aleación C_0 y una concentración superficial constante C_s , la solución de la ecuación (5.1) es:

$$\frac{C-C_0}{C_s-C_0} = 1 + \frac{2R}{\pi r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin \frac{n\pi r}{R} \exp(\frac{-Dn^2 \pi^2 t}{R^2})$$
(5.2)

Siendo **R**, el radio de la esfera. La corriente de difusión resultante I(t), y la cantidad de carga C(t), varían con el tiempo según las ecuaciones (5.3) y (5.4) respectivamente:

$$I(t) = \frac{6FD}{\delta R^2} (C_0 - C_s) \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D t}{R^2}\right)$$
(5.3)

$$C(t) = \frac{F(C_0 - C_s)}{\delta} \left\{ 1 - 6 \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{n\pi} \right)^2 exp \left[\frac{(-n\pi)^2 D t^2}{R^2} \right] \right\}$$
(5.4)

Para valores de tiempo largos, donde la capacidad de descarga es mayor que la capacidad total, la ecuación se reduce a:

$$I(t) = F \frac{D\Delta C}{\delta R^2} - \frac{\pi^2 C}{R^2} C(t)$$
(5.5)

Siendo $C(t) = \int_0^t I(t) dt$ y δ el espesor de la capa de difusión. A partir de la pendiente del gráfico I(t) vs C(t), es posible determinar $-D/R^2$ de acuerdo con la ecuación (5) y si se conoce el radio de la esfera, se puede calcular el coeficiente de difusión D.[12]

En visto a los resultados obtenidos, se observó que la aleación AB_2M1 es la que presenta mejores propiedades desde el punto de vista termodinámico y cinético en comparación con las demás aleaciones, por lo que se ha decidido estudiar el desprendimiento de hidrógeno en las aleaciones $ZrCr_{(1-x)}NiMo_x$.

5.4 Desprendimiento de Hidrógeno: Mecanismo limitante de la reacción

Las reacciones electroquímicas ocurren generalmente en varias etapas de las cuales es frecuente que una se produzca más lentamente que el resto, limitando la velocidad del proceso global. Por lo tanto, la velocidad del proceso global queda determinada por velocidad de su etapa más lenta (RDS, por sus siglas en inglés **R**ate **D**etermining **S**tep).

Las principales etapas del proceso electroquímico son; en primer lugar el transporte de materia desde el seno de la solución hasta la superficie del electrodo. Si consideramos la siguiente reacción $H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$, las moléculas de agua tienen que llegar a la superficie del electrodo para reaccionar y lograr que se produzca la reacción. Este transporte de materia puede llevarse a cabo mediante tres mecanismos posibles: migración de iones debido al potencial eléctrico aplicado, difusión de la materia debido a un gradiente de concentración o mediante convección forzada. En la segunda etapa ocurre la reacción química en sí. Luego ocurre la etapa de transferencia de carga donde seda la transferencia de electrones cambiando el estado de oxidación de las sustancias reactivas. Una vez culminado este paso, aparecen los fenómenos de superficie los cuales ocurren a nivel de la superficie del electrodo, como la formación de redes metálicas, o de precipitados, desprendimiento de gases, etc. Finalmente, en la última etapa ocurre el transporte de materia desde la superficie del electrodo hacia el seno de la solución, en este caso el hidrógeno gaseoso.

Para estudiar la etapa limitante en la producción electroquímica de hidrógeno se realizó una voltametría de barrido lineal, en la misma solución de trabajo de KOH 6 M utilizada previamente. Se trabajó con un barrido de potencial desde $E_{j=0}$ hasta -1,3V y se realizaron estudios con dos velocidades de barrido diferentes: 1mV/s y 10mV/s. A partir de los resultados, se graficaron las voltametrías lineales de las aleaciones AB₂MO, AB₂M1 y AB₂M2 con tamaño de partícula de 63-125 µm de diámetro mostradas en la Figura 5.12. Estas gráficas se realizaron únicamente para las aleaciones con un 100% de estado de carga ya que en este caso el único proceso que podría tener lugar es el desprendimiento de hidrógeno debido a la ausencia de sitios activos libres.

Los datos obtenidos de este ensayo fueron tratados para obtener una curva de E vs log (I), de la cual se realizaron los estudios de la pendiente de Tafel asociada a la reacción de desprendimiento, utilizada para evaluarla en las diferentes aleaciones.



Figura 5.12. Voltametrías de barrido lineal de las aleaciones AB_2MO (celeste), AB_2M1 (violeta) y AB_2M2 (naranja) de 63-125µm de radio de partícula a una velocidad de 1mV/s (panel A) y 10mV/s (panel B).

Para la determinación de los parámetros cinéticos y el estudio de la etapa limitante del proceso electroquímico se realizaron los gráficos del potencial vs log|I|, que se encuentran resumidos en la Tabla 5.10.

Densidad de corriente

Como los estudios electroquímicos se realizaron sobre pastillas que fueron preparadas cada una con la misma masa de aleación (0,100 g), se comparó la densidad de corriente (j) para un determinado potencial entre las aleaciones. Se puede observar que la aleación AB_2M1 a cualquier potencial mayor que $E_{j=0}$ y menor que -1,3 V, presenta una mayor densidad de corriente que la aleación AB_2M2 y ésta que AB_2M0 . (Figura 5.12).

En la Tabla 5.9, se presentan las densidades de corriente evaluadas en el potencial de inicio de la reacción (j_{E0}) y en un potencial cerca de -1,3V (j_{Efinal}).

Este comportamiento es independiente de la velocidad de barrido a la que se realizan las voltametrías lineales.

La aleación AB₂M1 es la que presenta la mayor velocidad de desprendimiento de hidrógeno a cualquier potencial, en comparación con el resto de las aleaciones.

Aleación	AB ₂ M0	AB ₂ M1	AB ₂ M2
Tamaño de partícula (μm)	<u>63-125</u>	<u>63-125</u>	<u>63-125</u>
j _{E0} (mA/g)	0,936	2,24	1,29
j _{Efinal} (mA/g)	8,03	10,1	8,60

Tabla 5.9. Densidad de corriente a E₀y a E_{final}en la voltametría de 1mV/s.

Pendientes de Tafel

El valor de las pendientes de Tafel se relaciona con el paso determinante de la velocidad de la reacción de desprendimiento de hidrógeno, según la ecuación de Butler-Volmer:

$$j = j_o \left[e^{\left(\frac{\overline{\alpha}\eta F}{RT}\right)} - e^{\left(\frac{-\overline{\alpha}\eta F}{RT}\right)} \right]$$
(5.6)

Siendo $\tilde{\alpha}$ el coeficiente de transferencia de carga para una electrooxidación y $\vec{\alpha}$ para una electrorreducción, el cual queda definido como:

$$\vec{\alpha} = \frac{\vec{\gamma}}{\nu} + r\beta \qquad (5.7)$$

Siendo $\vec{\gamma}$ el número de pasos electroquímicos completados antes de alcanzar el paso determinante de la reacción, ν el número estequiométrico de la etapa limitante, r el número de electrones involucrados en la etapa limitante de la reacción y β el factor de simetría que se asume que vale 0,5.

La pendiente de Tafel (b) se define como:

$$b = -\frac{2.303RT}{\vec{\alpha}F} \tag{5.8}$$

Valores de pendiente de Tafel de 0,120 Vdec⁻¹, se asocian con un $\vec{\alpha}$ =1/2 que indica que el proceso limitante de la reacción electroquímica podría ser la primera transferencia monoélectronica (Heyrovsky), donde la adsorción de hidrógeno se puede modelar siguiendo la isoterma de Langmuir.

Si la pendiente de Tafel es de 0,060 Vdec⁻¹, ésta se asocia con un $\vec{\alpha}$ =1 y el paso químico (Tafel) es la etapa que controla el proceso electroquímico.

Para el caso de evolución de hidrógeno, existen distintos caminos que pueden darse en forma paralela para dar lugar a la producción de hidrógeno. Para ambos, el primer paso de la reacción es la etapa rápida conocida como *Reacción de Volmer*. [13]

Algunos posibles mecanismos de producción de hidrógeno son los siguientes:

$$M + H_2O + e^- \leftrightarrow MH_{ads} + OH^- \tag{I}$$

$$MH_{ads} + H_2O + e^- \rightarrow M + H_2 + OH^- \tag{II}$$

Donde la reacción que da lugar al desprendimiento de hidrógeno recibe el nombre de *Reacción de Heyrovsky*.

Otro posible mecanismo, es el siguiente:

$$M + H_2O + e^- \leftrightarrow MH_{ads} + OH^- \tag{III}$$

$$MH_{ads} + MH_{ads} \rightarrow 2M + H_2 \tag{IV}$$

En dónde la recombinación de átomos adsorbidos a la superficie metálica recibe el nombre de *Reacción de Tafel*.

Tabla 5.9. Pendiente de Tafel de todas las aleaciones.

Aleación	AB ₂ M0	AB ₂ M1	AB ₂ M2
Tamaño de partícula (μm)	<u>63-125</u>	<u>63-125</u>	<u>63-125</u>
Pendiente de Tafel a 1mV/s (Vdec ⁻¹)	0,120	0,061	0,120
Pendiente de Tafel a 10mV/s (Vdec ⁻¹)	0,121	0,060	0,121

Tabla 5.10. Cálculo de $\vec{\alpha}$ para el mecanismo de desprendimiento de hidrógeno.

Ра	so	r	Ŷ	à
1	$M + H_2O + e^- \leftrightarrow MH_{ads} + OH^-$		Volm	er
2	$MH_{ads} + H_2O + e^- \rightarrow M + H_2 + OH^-$	1	1	1/2
3	$MH_{ads} + MH_{ads} \rightarrow 2M + H_2$	0	1	1

Para identificar el paso determinante de la velocidad del proceso global (rds) y así obtener información sobre el mecanismo de la reacción, se deberá realizar un estudio sobre los coeficientes de transferencia de carga $\vec{\alpha}$, asumiendo cada paso del mecanismo como un posible rds. Este coeficiente, está definido para un único paso electroquímico de transferencia monoelectrónica o para un paso químico sin transferencia directa de electrones, y determina el valor de la pendiente de Tafel para todo el proceso multielectrónico.

Observando la pendiente de Tafel se puede determinar que el paso determinante de la velocidad es diferente para AB₂M0, AB₂M1 o AB₂M2. A partir de la ecuación 5.8 se puede deducir que a una temperatura de 298 K una pendiente (b) de 0,060 Vdec⁻¹ corresponde a un valor de $\vec{\alpha} = 1$ y una pendiente de 120 mVdec⁻¹ a un valor de $\vec{\alpha} = 1/2$.

A partir del $\vec{\alpha}$ calculado (Tabla 5.10), se determinó el rds más probable para cada mecanismo. Para las aleaciones AB₂MO y AB₂M2, el valor de la pendiente es de aproximadamente 0,120Vdéc⁻¹, por lo que nos está dando un indicio de que el rds está dado por la **etapa de Heyrovsky** que se corresponde a un control electroquímico en el cual la adsorción sigue la isoterma tipo Langmuir.

Por otra parte, la aleación AB₂M1 presenta una pendiente de Tafel de 0,060Vdec⁻¹ siendo el paso determinante de la velocidad la *reacción de Tafel*, que corresponde a un control químico del proceso de desprendimiento de hidrógeno.

Referencias

[1] Narváez-Armas D. La Microscopía.

(http://www.medic.ula.ve/histologia/anexos/microscopweb/MONOWEB/anexos.htm)

[2] http://www.upv.es/entidades/SME/info/753120normalc.html

[3] Teliz E, Faccio R, Ruiz F, Zinola F, Díaz V (2015) Electrochemical and metallurgical characterization of $ZrCr_{1-x}NiMo_x AB_2$ metal hydridealloys. Journal of alloys and compounds 649:267-274.

[4] Ruiz F, Castro E, Peretti H, Visintin A (2010) Study of the different ZrxNiyphases of Zr-based AB2 materials. International Journal of Hydrogen Energy 35:9879-9887.

[5] VisintinA, Peretti H, Ruiz F, CorsoH, Triaca W (2007) Effect of additional catalytic phases imposed by sintering on the hydrogen absorption behavior of AB2 Zr-based alloys. Journal of alloys and compounds. 428:244-251.

[6] Ruiz F, Castro E, Real S, Peretti H, Visintin A, Triaca W (2008) Electrochemical characterization of AB2 alloys used for negative electrodes in Ni/MH batteries. International Journal of HydrogenEnergy 33:3576-3580.

[7] Mogni L, Peretti H, Visintin A, Triaca W (2003) Diseño y Caracterización de Compuestos Intermetálicos a Partir de Aleaciones Formadoras de Hidruros de Tipo AB2 y Fases Específicas del Sistema Zr-Ni. RevistaMateria, vol. 8, 228-237.

[8] Díaz V, Humana R, Teliz E, Ruiz F, Castro E, Faccio R, Zinola F (2015) New response in electrochemical impedance spectroscopy due to the presence of molybdenum on AB₅-type alloys. International Journal of HydrogenEnergy 40:6639-6646.

[9] Jacob I, Bereznitsky M (2002) Experimental elucidation of the anomalous hydrogen absorption in Al-containing pseudobinary intermetallic compounds. Journal of Alloys and Compounds 336:L1-L3.

[10] Younga K, Regmi R, Lawes G, Ouchi T, Reichmana B, Fetcenkoa M, Wuc A (2010) Effects of aluminum substitution in C14-rich multi-component alloys for NiMH battery application. Journal of Alloys and Compounds 490:282–292.

[11] Díaz V, Teliz E, Ruiz F, Martínez P, Zinola F, Almacenamiento electroquímico de hidrógeno: efecto del molibdeno en las aleaciones metálicas formadoras de hidruros tipo AB5.

[12] Chen, Dou, Bradhurst, Liu (1998) Studies on the diffusion coefficient of hydrogen through metal hydride electrodes. Int. J. Hydrogen Energy.Vol. 23, No 3, 177-182.

[13] Bockris J, Reddy A (1997) Modern electrochemistry, Plenum-Rosetta.

Capítulo 6.

Conclusiones

1. A partir de la caracterización física por microscopía electrónica de barrido y espectroscopia dispersiva de energía, se concluye que la estequiometria experimental de las aleaciones AB₂M0, AB₂M1, AB₂M2, AB₂M3 y AB₂M4 concuerda con la composición propuesta teóricamente.

2. En base al estudio metalográfico sobre dichas aleaciones se evidencia la presencia de una matriz principal y una fase segregada, siendo una fase secundaria Zr_xNi_y.

3. Luego de activadas las aleaciones se midieron los tamaños de partícula y se obtuvo que la AB₂M1 presenta un menor tamaño de partícula que las demás aleaciones.

4. El estudio cronopotenciométrico muestra que la AB₂M1 se activa más rápidamente y alcanza un valor de capacidad máxima mayor que las demás aleaciones estudiadas, independientemente del tamaño de partícula.

5. Respecto a la diferencia de potencial entre el potencial en la mitad de la descarga y el potencial al final de la carga se concluye que AB₂M1 es la que presenta el menor valor. Por lo tanto, es la que tiene el menor sobrepotencial en su proceso de hidruración y deshidruración. Este comportamiento no depende del tamaño de partícula.

6. A partir de los resultados de HRD se concluye que la aleación AB₂M1 presenta el mejor desempeño desde el punto de vista cinético independientemente del tamaño de partícula estudiado.

7. A partir de las HRD, se calculó el coeficiente de difusión para todas las aleaciones. AB_2M1 en sus dos tamaños de partícula, es la que presenta el mayor coeficiente de difusión (del orden de 10^{-11}), en comparación con el resto de ellas, las cuales presentan un coeficiente de difusión de un orden menor (10^{-12}). Por lo tanto, el proceso de hidruración se ve favorecido para la aleación AB_2M1 .

8. La sustitución de Cr por Al en las aleaciones disminuye tanto la velocidad de activación como la capacidad máxima alcanzada.

9. La sustitución de Cr por Mo mejora la cinética y la termodinámica de la reacción de hidruración y deshidruración. Este efecto se observa también en la aleación AB₂M4 que posee Al y Mo, obteniéndose mejores resultados que la aleación AB₂M3.

10. La aleación AB₂M1 presenta mayores densidades de corriente asociadas al desprendimiento de hidrógeno que las otras aleaciones, para el rango de potenciales estudiado. Por lo tanto esta aleación es la que presenta la mayor velocidad de desprendimiento de hidrógeno.

11. La aleación AB_2MO y AB_2M2 muestran el mismo valor de pendiente de Tafel de 0,120Vdéc⁻¹, por lo que el paso determinante de la reacción (rds) es la *etapa de Heyrovsky*, Por otra parte, la aleación AB_2M1 presenta una pendiente de Tafel de 0,060Vdéc⁻¹ siendo el paso determinante de la velocidad la *reacción de Tafel*.