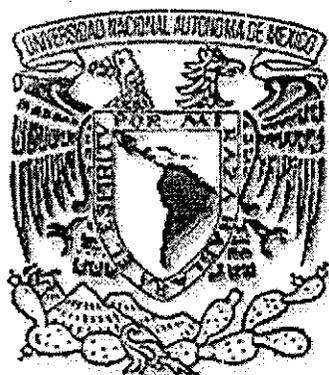


03073 2



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

UNIDAD ACADÉMICA DE LOS CICLOS PROFESIONAL Y DE POSGRADO

***ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE ADSORCIÓN DE
HIDRÓGENO EN ELECTRODOS DE ESPUMA DE NÍQUEL,
ALEACIONES METÁLICAS BASADAS EN NÍQUEL Y EN
SILICIO CRISTALINO.***

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE:

MAESTRO EN ENERGÍA SOLAR

(OPCIÓN FOTOTÉRMICA)

P R E S E N T A

MARIO ARTURO RIVERA MARTÍNEZ

DIRECTOR DE TESIS: DR. SEBASTIAN JOSEPH P.

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN ENERGÍA

TEMIXCO, FEBRERO 2002

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

DEDICATORIAS.

A DIOS

Por todo lo que me ha dado

A MIS PADRES

MARIO RIVERA

MARIA DE LOS ANGELES MARTÍNEZ

A MI GRAN AMOR

MI ESPOSA

ROCIO PEDROZA SILVAR

Por brindarme todo su amor, comprensión, cariño y paciencia.

A MIS HIJOS.

Mis dos grandes tesoros.

ARTURO

MAURICIO

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento a las siguientes personas e instituciones:

Al M.E.S. Sergio Alberto Gamboa Sánchez. Por su valiosa amistad y apoyo fraternal para la realización de este trabajo.

Al Dr. Sebastian Pathiyamattom Joseph. Por su amistad y apoyo incondicional durante mis estudios y la realización de este trabajo.

A los integrantes de mi comité tutorial y miembros del jurado: Dr. Gonzalo González, Dra. María Dolores, Dr. Aarón Sánchez, Dr. Xavier Mathew y Dr. Joseph Sebastian.

Al M. en C. José Campos Álvarez y al Ing. Oscar Gómez Daza por su apoyo brindado para la obtención de resultados experimentales.

A La Lic. Ana María Ramírez Romero por su apoyo en la obtención de información.

A la UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO, al Centro de Investigación en Energía Solar, al Instituto de Investigaciones Nucleares, al Instituto de Física, por las facilidades otorgadas para la utilización de sus instalaciones e infraestructura en la realización de esta trabajo de tesis.

Agradezco al CONACYT por el apoyo económico brindado para la realización de mis estudios de maestría, así como a los proyectos DGAPA IN102100 y CONACYT G38618-U, para la realización de este trabajo.

Agradezco el apoyo y la amistad brindada durante mi estancia en el Centro de Investigación en Energía a todo el personal y a los amigos de la maestría.

ÍNDICE GENERAL

INTRODUCCIÓN GENERAL.	4
CAPÍTULO 1: CINÉTICA ELECTROQUÍMICA.	7
1.1. Introducción	7
1.2. Antecedentes	7
1.3. Celda electroquímica.	8
1.4. Reacciones en el electrodo.	10
1.5. Factores que afectan la velocidad de reacción y corriente en el electrodo	16
1.6. Reacciones controladas por el transporte de masa	17
1.6.1. Modos de transporte de masa	17
1.6.2. Transporte por difusión.	19
1.7. Mecanismo de reacción de evolución del hidrógeno (HER).	20
CAPÍTULO 2: HIDRUIROS.	23
2.1. Introducción	23
2.2. Antecedentes	23
2.3. Almacenamiento de hidrógeno (hidruros).	24
2.4. Solubilidad de hidrógeno en metales.	29
2.5. Tipos de adsorción de hidrógeno	30
2.5.1. Electroadsorción	30
2.5.2. Adsorción Física	33
2.5.3. Adsorción Química	34
2.6. Termodinámica de la electroadsorción de hidrógeno.	35
2.7. Termodinámica de la transferencia interfacial del hidrógeno.	37
CAPÍTULO 3: PARTE EXPERIMENTAL.	41
3.1. Introducción.	41
3.2. Preparación de los electrodos	41

3.3	Parte experimental.	45
3.4	Técnicas de caracterización del electrodo	47
3.4.1.	Voltametría cíclica.	47
3.4.2.	Técnica de difracción de rayos X (XRD)	48
3.4.3.	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	50
3.4.4.	Análisis de micro prueba electrónica (EPMA)	51
3.4.5.	Espectroscopia Infrarroja transformada de Fourier	52
3.4.6.	Espectroscopia de impedancia electroquímica.	52
3.4.7.	Modelo electroquímico	55
CAPÍTULO 4: ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS.		60
4.1	Introducción.	60
4.2.	Resultados de los electrodos de espuma de níquel y sus aleaciones.	60
4.2.1.	Voltametría cíclica.	60
4.2.2.	Difracción de rayos X.	60
4.2.3.	Análisis de micro prueba electrónica (EPMA).	62
4.2.4.	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	62
4.2.5.	Espectroscopia de impedancia	68
4.2.6.	Modelo electroquímico.	69
4.3	Resultados de los electrodos de silicio tipo n y p	76
4.3.1.	Voltametría cíclica.	76
4.3.2.	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	81
4.3.3.	Difracción de rayos X.	82
CONCLUSIONES.		87
BIBLIOGRAFIA.		90

**ARTICULOS PUBLICADOS COMO RESULTADO DEL PRESENTE
PROYECTO.**

1. M A. Rivera, P J. Sebastian, O Solorza, S A Gamboa R. Rivera, A. Olea and A. M Hermann: Electrochemical H₂ diffusion in Si and Ni, Inter. J. Hydrogen Energy 23, 1019 (1998)
2. P. J Sebastian and M. A. Rivera: Hydrogen diffusion in Si and Ni, J. New Materials for Electrochemical Systems 2, 207 (1999).
3. M A. Rivera, P J Sebastian, S.A Gamboa and A.M. Hermann: Electrochemical hydrogen absorption in Ni foam, International Journal of Hydrogen Energy 25, 197 (2000)

INTRODUCCIÓN.

En la actualidad existe un gran interés sobre el uso de nuevas técnicas para almacenar energía a partir de la reducción de hidrógeno y así mismo el uso de compuestos inter metálicos (hidruros metálicos), que lo absorben reversiblemente a temperatura y presión estándar. La atención se ha concentrado principalmente sobre la absorción directa del hidrógeno en fase gaseosa, siendo esta una técnica que requiere el uso de recipientes que lo almacenen y que soporten grandes presiones. Por esto, se ha propuesto el uso de compuestos inter metálicos como electrodos de trabajo negativo de una celda recargable, en conjunto con un electrodo positivo en sistemas electroquímicos para almacenar hidrógeno. Teniéndose en estos sistemas dos tipos de procesos: el catódico y el anódico. En el proceso catódico, el hidrógeno generado en la superficie por la descomposición electrolítica del agua es absorbido y difundido hacia el interior del electrodo, formando así el hidruro metálico. En el proceso anódico el hidrógeno almacenado en el interior del electrodo, se difunde a la superficie, donde ocurre una reacción de transferencia de carga eléctrica. Así esta reacción es reversible y la cantidad de hidrógeno absorbido es grande.

Estudios de la reacción de evolución del hidrógeno (HER, del inglés Hydrogen Evolution Reaction), de la adsorción de hidrógeno en superficies metálicas, difusión de éste hacia el interior del metal o aleación metálica. Son de gran relevancia en electroquímica, en la ciencia de las superficies, y en la ciencia de corrosión de materiales.

La comprensión de la adsorción básica del hidrógeno sobre la superficie del metal, seguida por la transferencia interfacial dentro del metal, es de gran importancia en el rápido crecimiento tecnológico de las baterías de hidruros metálicos basadas en níquel (Ni-MH). Estos hidruros corresponden a los materiales del tipo AB_2 , ejemplo el $LaNi_2$, y del tipo AB_5 , ejemplo $LaNi_5$, y $MmNi_5$ (donde A = La, Ti, Al o Mm (mischmetal) y B = Ni).

Los principales factores que afectan el funcionamiento de tales celdas son la capacidad y densidad de los electrodos. En general, el potencial de equilibrio del electrodo, la densidad de

corriente de intercambio, son funciones de la concentración de las especies químicas. Estas influyen en los parámetros tales como el orden de reacción y el coeficiente de actividad, que están cercanamente relacionados con la capacidad y densidad de potencia del electrodo. Es por lo tanto útil medir la dependencia del potencial de equilibrio, así como la densidad de la corriente de intercambio del electrodo sobre la concentración de los reactantes. El conocimiento de estos parámetros dará información sobre el funcionamiento de los electrodos.

El objetivo del presente trabajo es la determinación de las características de adsorción/desorción electroquímica de hidrógeno en electrodos preparados con espuma de níquel (níquel poroso), silicio cristalino tipo n y p, así como la preparación, caracterización y evaluación de electrodos de hidruros metálicos basados en níquel poroso.

Para cumplir con el objetivo propuesto para la realización de esta tesis, se estructuró de la siguiente forma:

En el capítulo uno se presentan los fundamentos básicos de una celda electroquímica, las reacciones que ocurren en el electrodo, los factores que afectan la velocidad de reacción y la corriente en el electrodo, las reacciones que controlan el transporte de masa, así como los mecanismos de la reacción de evolución del hidrógeno (HER).

En el capítulo dos se presenta las características físicas y químicas del hidrógeno, el almacenamiento de este en hidruros, la solubilidad del hidrógeno en metales, los tipos de adsorción de hidrógeno, la termodinámica de la electroadsorción de hidrógeno, y la termodinámica de la transferencia interfacial del hidrógeno.

En el capítulo tres se presenta la forma de preparación de los electrodos de espuma de níquel, de las aleaciones intermetálicas basadas en níquel y de los electrodos de silicio tipo n y p, el desarrollo de la parte experimental, y las técnicas de análisis empleadas para la caracterización de los electrodos. Estas técnicas son: difracción de rayos X, voltametría cíclica, microscopía electrónica de barrido, análisis de microprueba electrónica, espectroscopia

infrarroja con transformada rápida de Fourier, así como un modelo electroquímico para evaluar la absorción del hidrógeno almacenado en las aleaciones inter metálicas

En el capítulo cuatro se realizará el análisis de los resultados obtenidos con las diferentes técnicas empleadas para la caracterización de los electrodos.

Al final se presentan las conclusiones a las que se llegó en el análisis de los resultados obtenidos y las recomendaciones sobre este trabajo de tesis

CAPÍTULO 1

CINÉTICA ELECTROQUÍMICA

1.1. INTRODUCCIÓN.

En este capítulo se presentan los antecedentes del proceso que se lleva a cabo cuando dos fases iguales o distintas se encuentran en contacto; la descripción de una celda electroquímica y el tipo de reacciones que existen en ella, los factores que afectan la velocidad de reacción y la corriente en el electrodo, las reacciones que son controladas por el transporte de masa y por difusión, y los mecanismos de la reacción de evolución del hidrógeno.

1.2. ANTECEDENTES.

Cuando una pieza metálica sumerge en una solución electrolítica, se desarrolla una diferencia de potencial entre el metal y la solución. Este fenómeno no es único entre un metal y el electrolito. Para entender este efecto, primero se considera el caso cuando dos metales se encuentran en contacto. Los átomos individuales condensados en forma sólida, y los niveles de energía de los orbitales atómicos se ensancha y fusionan, generalmente formando bandas de niveles de energía permitidos. La banda de los niveles correspondientes a la unión molecular de los orbitales en una pequeña molécula, es llamada banda de valencia, y usualmente se encuentra completamente llena. La banda de los niveles correspondientes a la no-unión molecular de los orbitales es llamada banda de conducción. Esta banda está parcialmente llena en un metal y es la responsable de la conductividad eléctrica. Los electrones llenan la banda de conducción hasta una energía llamada nivel de Fermi. La energía del nivel de Fermi, relativamente es cero, definida por ionización, dependiendo de las energías del orbital atómico del metal y/o del número de electrones ocupando la banda y así varía de un metal a otro^[1]. Si dos metales distintos se encuentran en contacto, fluyen electrones del metal con mayor nivel de Fermi al de menor nivel de Fermi. El resultado de esta transferencia de electrones conduce a una separación de cargas y produce una diferencia de potencial a través de la frontera límite. El

efecto de la diferencia del potencial eléctrico, es el aumento de la energía de la banda de conducción del segundo metal y la disminución de energía de la banda de conducción del primero, hasta que los niveles de Fermi sean iguales en energía.

Por lo tanto, si los niveles de energía de Fermi son iguales no existirá transferencia de electrones. Así mismo, cuando dos soluciones electrolíticas distintas se encuentran en contacto, existirá una separación de cargas en la frontera límite, debido a las diferentes velocidades de difusión de los iones, resultando una diferencia de potencial eléctrico, llamado potencial de unión líquida. En general cuando dos fases distintas se encuentren en contacto, existirá una diferencia de potencial eléctrico interfacial

La electroquímica es una ciencia que se encuentra relacionada con las reacciones químicas que involucran transferencia de carga eléctrica, de las cuales muchos se encuentran relacionados con procesos que ocurren en las interfaces entre sólidos y líquidos

1.3. CELDA ELECTROQUÍMICA.

Una celda electroquímica es un sistema de reactantes químicos conectados por dos terminales (conductores electrónicos) de composición idéntica o diferente^[2] El arreglo de los reactantes dentro de la celda es tal que una reacción química entre alguno de ellos puede ocurrir y la corriente eléctrica fluirá de una terminal a la otra.

Si se cierra el circuito en el sistema, hay un contacto eléctrico entre las terminales y ocurre una reacción química espontáneamente, existiendo así una corriente, formando una celda galvánica.

Cuando un potencial eléctrico externo se introduce entre las terminales, se desarrollará en la celda una reacción química y existe además una diferencia de potencial, en este caso nos referimos a la celda como una celda electrolítica. En ambos casos se puede utilizar un

voltímetro o un amperímetro, conectado a la celda para poder medir la diferencia de potencial eléctrico entre los terminales o la corriente, que exista entre ellos.

Dentro de la celda debe existir una separación física entre los reactantes para impedir una reacción directa, y requiere que varias fases estén presentes, esto se puede obtener mezclando el electrolito, colocando una barrera o por la naturaleza de las fases. Convencionalmente se especifica la composición de la celda enumerando las fases desde la terminal izquierda a la terminal derecha.

Existen dos tipos de procesos en una celda electroquímica. Uno de ellos es donde las cargas (electrones), son transferidos a través de la interfase metal-solución, esta transferencia de electrones causa oxidación o reducción. Este tipo de reacciones están gobernadas por la ley de Faraday (la cantidad de reacción química causada por el flujo de corriente es proporcional a la cantidad de electricidad que pasa). Estos son llamados *procesos Farádicos*.

En el otro proceso bajo algunas condiciones dadas entre la interfase electrodo-solución, donde no ocurre transferencia de carga en las reacciones, porque éstas son termodinámicamente o cinéticamente desfavorables, pero se desarrollan procesos tales como la adsorción o desorción, que pueden cambiar el potencial del sistema o la variación de la composición de la solución. Estos procesos son llamados *no Farádicos*.

La investigación del comportamiento de un sistema electroquímico, consiste en mantener ciertas variables con un valor constante de la celda electroquímica y observar como las otras variables (usualmente la corriente, potencial o la concentración) varían en función de las variables controladas. Los parámetros importantes en las celdas electroquímicas son mostrados en la figura 1.1

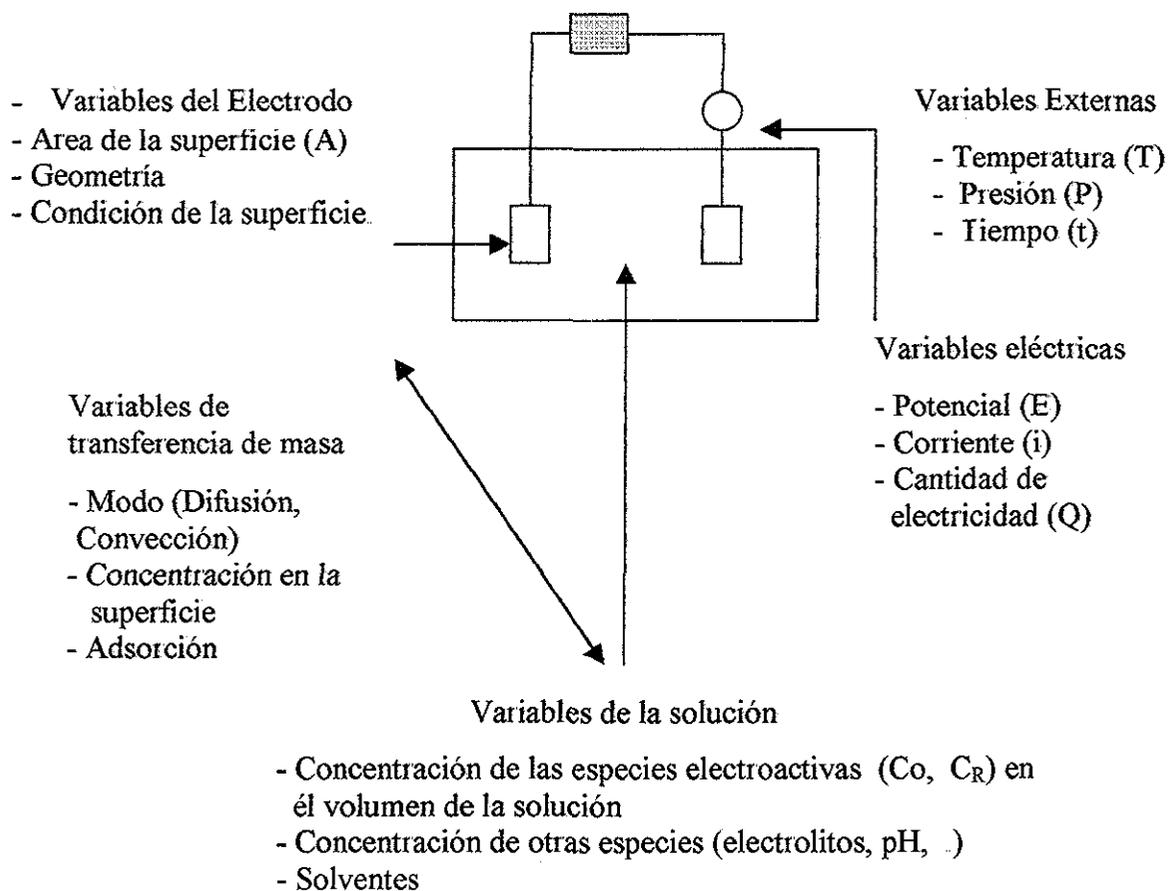
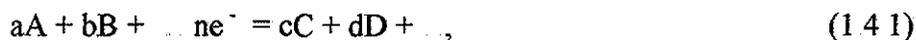


Figura 1.1. Variables que afectan la velocidad de reacción en el electrodo.

1.4. REACCIONES EN EL ELECTRODO.

Los procesos químicos heterogéneos, ocurren en la fusión de las concentraciones de las especies reactivas, de la temperatura de las reacciones y del potencial externo aplicado. Considérese la reacción electroquímica global^[3]



donde A, B, C, D son especies electroactivas (iones, moléculas neutras etc), y a, b, c y d son los coeficientes estequiométricos. Para que la reacción ocurra existirá una transferencia de

electrones entre una fase con conducción electrónica y una fase con conducción iónica. Así la velocidad de reacción se expresa como:

$$\vec{v} = -\frac{I}{a} \frac{dN}{dt}, \quad (1.4.2)$$

siendo a el coeficiente estequiométrico y N la cantidad transformada. La velocidad de reacción que ocurre en el electrodo se mide por el flujo de corriente que pasa por el electrodo, debido a que éste es equivalente a la transferencia de carga a través de la interfaz, o a la cantidad de producto formado por unidad de tiempo. La energía requerida para llevar a cabo ésta reacción del electrodo se representa por el potencial de electrodo, necesario para producir este flujo de corriente, I , definida como la cantidad de electricidad transferida por unidad de tiempo:

$$I = \frac{dQ}{dt} = -\frac{nF}{a} \frac{dN}{dt} = nF \vec{v}, \quad (1.4.3)$$

donde $F = 96500$ Coulombs; n , el número de electrones en el proceso global. Las conversiones que se tienen para los signos de las corrientes eléctricas son: positivo para la corriente anódica y negativo para la corriente catódica. Considérese la reacción del electrodo



donde O es la especie oxidada, R la especie reducida y n el número de electrones transferidos desde el electrodo. El cambio de energía libre estándar para la reacción global con hidrógeno es^[3]:



$$-\Delta G^0 = nFE^0 = RT \ln K_{eq}, \quad (1.4.6)$$

donde E^0 es el potencial estándar del par redox, O/R, referido al electrodo normal de hidrógeno (NHE) y K_{eq} es la constante de equilibrio de la reacción. La dependencia del potencial del

electrodo E_e , con las actividades de O y R , a_o y a_R en el equilibrio puede ser descrita por la ecuación de Nernst^[3]:

$$E_e = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_O}{a_R} \right) \quad (1.4.7)$$

En soluciones diluidas los coeficientes de actividad se pueden considerar unitarias, por lo que las concentraciones de O y R , son iguales a sus actividades.

El equilibrio en una interfase se obtiene por el intercambio de especies químicas entre ambas fases en contacto. Cuando ésta se encuentra controlada por el intercambio de partículas cargadas, el equilibrio no depende solamente de la composición química de ambas fases, sino también de la diferencia en el potencial eléctrico generado en la transferencia de carga eléctrica. La condición de equilibrio para una especie i , entre un sólido S y un electrolito E está dado por^[3]:

$${}_{,S}\bar{\mu}_i = {}_{,E}\bar{\mu}_i \quad \text{con} \quad \bar{\mu}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n, j \neq i, \phi}, \quad (1.4.8)$$

siendo, el potencial electroquímico definido como:

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + zF\phi \quad \text{con} \quad \mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i, \quad (1.4.9)$$

donde μ_i es el potencial químico, z la carga por ión (número entero positivo o negativo), F la constante de Faraday, ϕ el potencial eléctrico en la fase respectiva y a_i la actividad de las especies i

En una celda electroquímica en donde se encuentran sumergidos en una solución electrolítica, un electrodo de trabajo inerte, un electrodo auxiliar y un electrodo de referencia, el sistema con el tiempo llegara a su equilibrio y mientras no exista una corriente neta no habrá cambio químico global en la celda, manteniéndose solo en equilibrio dinámico en la interfase

formada entre el electrodo de trabajo y las especies electro activas en solución; las especies oxidadas se reducirán y las reducidas se oxidarán, simultáneamente. La velocidad de reacción en ambos sentidos es la misma:

$$\vec{I} = \overleftarrow{I} = I_o, \quad (1.4.10)$$

siendo I_o una característica cinética importante del proceso de transferencia de electrones conocido como *densidad de corriente de intercambio*. El sentido de las flechas en las densidades de corriente indica el sentido de la reacción. Fuera del equilibrio, la reacción electroquímica se desplazará hacia la formación de nuevas especies químicas. La transferencia de electrones requiere que en la solución existan aceptores o donadores de electrones. Si el potencial aplicado es más negativo que el potencial de equilibrio, la reacción favorecida será la formación de especies R , lo que se manifestará en una corriente negativa, a lo que es lo mismo la transferencia de electrones del metal a las especies aceptores de la solución. Una corriente positiva se obtendrá, aplicando un potencial mayor al potencial de equilibrio. La magnitud de estas corrientes, depende de la cinética de transferencia de electrones que exista en la solución electrolítica que es la interfase conductora

La densidad de corriente medida a cualquier potencial es:

$$I = \vec{I} + \overleftarrow{I}, \quad (1.4.11)$$

siendo estas, dependientes cada una de ellas, de la constante de velocidad de reacción y de las concentraciones de las especies reactivas. Las ecuaciones para las corrientes anódicas y catódicas son^[3]:

$$\vec{I} = -nF \vec{k} c_C \quad e \quad \overleftarrow{I} = nF \overleftarrow{k} c_R \quad (1.4.12)$$

La constante de velocidad de reacción depende del potencial y su dependencia es en forma exponencial:

$$\vec{k} = \vec{k}_o \exp\left(-\frac{\alpha_c nF}{RT} E\right) \quad y \quad \overleftarrow{k} = \overleftarrow{k}_o \exp\left(-\frac{\alpha_A nF}{RT} E\right), \quad (1.4.13)$$

siendo α_A y α_C constantes, conocidos como coeficientes de transferencia de carga y cuyo valor varía entre 0 y 1. Para una reacción electroquímica sencilla $\alpha_A + \alpha_C = 1$ lo que permite eliminar una de estas constantes de la ecuación (1.4.13). Es importante mencionar que la diferencia de potencial entre una fase sólida y una líquida no se puede medir en términos absolutos. Sin embargo la diferencia de potencial eléctrico entre dos electrodos se puede medir, lo que permite elaborar una escala relativa de diferencias de potencial con respecto a un estándar que se encuentre en equilibrio con la solución, a través de una reacción de electrodo particular. Estos *potenciales del electrodo* son la diferencia de energía libre entre electrones en la muestra y el electrodo de referencia. El electrodo de referencia convencional es el electrodo normal de hidrógeno (NHE), cuyo valor de potencial electroquímico de los electrones se ha asignado arbitrariamente cero. Un electrodo de referencia comercial con amplia aplicación en electroquímica es el electrodo de calomel saturado (SCE), el cual se relaciona con el NHE por^[3]: $E_{NHE} = E_{SCE} + 0.241V$

Un término muy utilizado en electroquímica es el sobre potencial (η), dado por:

$$\eta = E - E_e, \quad (1.4.14)$$

Que representa el desplazamiento del potencial aplicado, con respecto al del potencial de equilibrio.

La densidad de corriente expresada en términos de las ecuaciones descritas con anterioridad considerando que en el equilibrio $\eta = 0$, y que I_0 representa la corriente de intercambio, es^[3]:

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha_A nF}{RT} \eta\right) - \exp\left(\frac{\alpha_C nF}{RT} \eta\right) \right]. \quad (1.4.15)$$

La ecuación (1 4 15) es fundamental en el estudio de la cinética electroquímica en donde la transferencia de electrones o el proceso de activación, controla la reacción de interés. A la ecuación (1 4 15) se le conoce como *ecuación de Butler-volmer*. La medida de la velocidad de reacción a partir de la relación $I - \eta$ conduce a la evaluación de los parámetros α e I_o . Sin embargo, esto se logra en forma sencilla cuando la reacción es lenta, es decir, cuando la constante de velocidad o la corriente de intercambio son pequeñas. Existen formas rutinarias para evaluar los parámetros cinéticos a partir de datos experimentales de corriente-sobre potencial. A sobre potenciales anódicos superiores a 60 mV, la corriente anódica es mayor que la corriente catódica, lo que conduce a la ecuación:

$$\text{Log } I = \text{log } I_o + \frac{\alpha_A nF}{2.3RT} \eta \quad (1 4 16)$$

De igual forma se deduce la ecuación que describe el comportamiento a altos sobre potenciales catódicos:

$$\text{Log } |-I| = \text{log } I_o - \frac{\alpha_C nF}{2.3RT} \eta \quad (1 4 17)$$

A las ecuaciones (1 4 16) y (1 4 17) se les conoce como *ecuaciones de Tafel*, y permiten determinar de la pendiente de la gráfica $\log I$ vs. η , el valor del coeficiente de transferencia de carga y la corriente de intercambio. Otra forma de representar la ecuación de Tafel es:

$$\eta = a + b \log I, \quad (1 4 18)$$

donde a es una constante relacionada con I_o y b es la pendiente de Tafel, que es uno de los parámetros indicativos del mecanismo de reacción. En las cercanías del potencial de equilibrio, el comportamiento de corriente-sobre potencial se puede considerar lineal, lo que permite tratar la ecuación (1 4 15) como series de potencias, y obtener:

$$\exp\left(\frac{\alpha_A nF}{RT} \eta\right) = 1 + \frac{\alpha_A nF}{RT} \eta$$

$$\exp\left(\frac{-\alpha_C nF}{RT} \eta\right) = 1 - \frac{(1 - \alpha_A) nF}{RT} \eta \quad (1.4.19)$$

$$I = I_o \left(\frac{nF}{RT}\right) \eta$$

La relación η/I , tiene dimensiones de resistencia y se le conoce como *resistencia de transferencia de carga*, R_{tc} .

$$R_{tc} = \frac{RT}{nFI_o} \quad (1.4.20)$$

1.5. FACTORES QUE AFECTAN LA VELOCIDAD DE REACCIÓN Y CORRIENTE EN EL ELECTRODO

Considerando una reacción total en el electrodo $O + en^- \leftrightarrow R$, ecuación (1.4.4), compuesta por una serie de pasos que ocasiona la conversión de las especies oxidadas O a una forma reducida R , también en la solución (figura 1.2). En general, la corriente (o la velocidad de reacción en el electrodo) esta gobernada por las velocidades de los procesos tales como:

1. Transferencia de masa (p. ej. O desde el volumen de la solución a la superficie del electrodo)
2. Transferencia del electrón a la superficie del electrodo.
3. Reacción química seguida de la transferencia del electrón. Estos podrían ser procesos homogéneos, como la fotonización o dimerización; heterogéneos, como la descomposición catalítica sobre la superficie del electrodo.
4. Otras reacciones en la superficie, tal como adsorción, desorción, o cristalización (electro deposición).

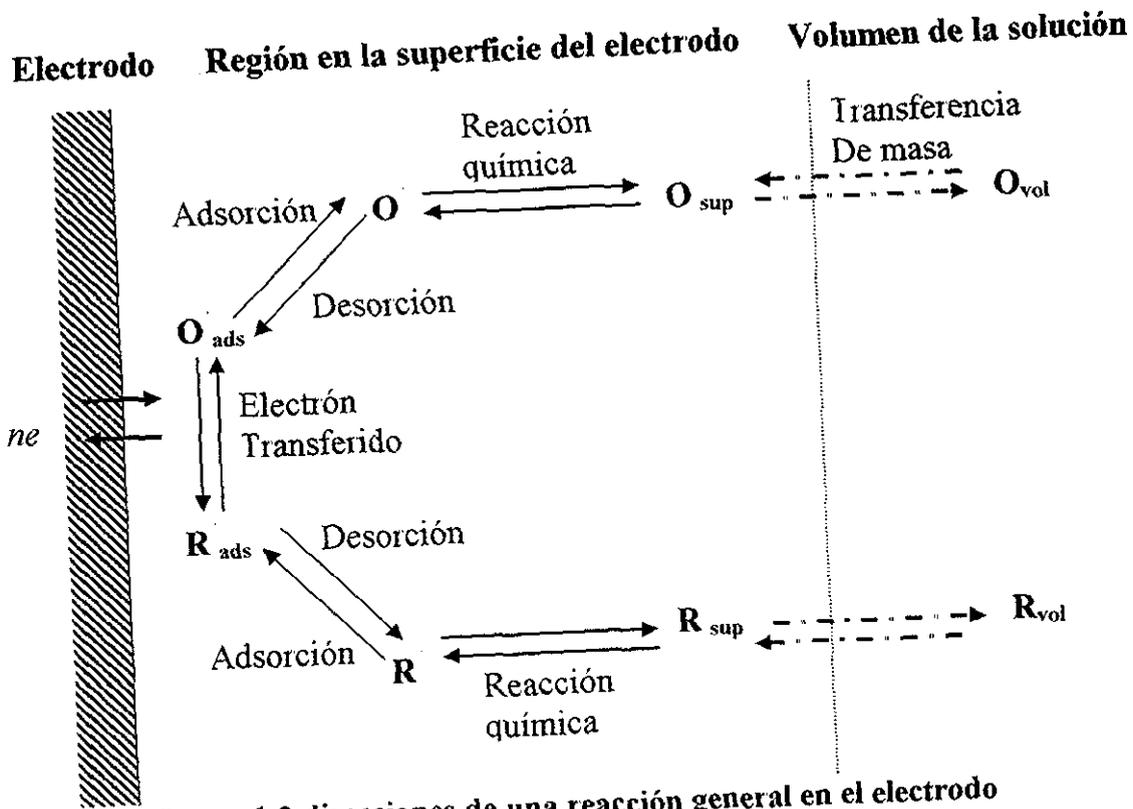


Figura 1.2 direcciones de una reacción general en el electrodo

1.6 REACCIONES CONTROLADAS POR EL TRANSPORTE DE MASA.

1.6.1 MODOS DE TRANSPORTE DE MASA.

Las reacciones más simples del electrodo son aquellas en que la cinética de todas las reacciones químicas y la transferencia electrónica asociadas son muy rápidas comparadas con los procesos del transporte de masa. Bajo estas condiciones, las reacciones químicas comúnmente pueden ser tratadas en una manera particularmente simple. Por ejemplo, si en un proceso en el electrodo, sólo se involucra una transferencia cinética rápida heterogénea de carga móvil.

En las reacciones homogéneas reversibles, se encuentra que: (a) las reacciones homogéneas pueden observarse como que se encuentran en equilibrio y (b) las concentraciones en la superficie de las especies involucradas en el proceso Farádico están relacionadas con el

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

potencial del electrodo por la ecuación de Nernst. La velocidad neta de la reacción en el electrodo, v , esta gobernada totalmente por la velocidad, v_{mt} , en la cual las especies electro activas son atraídas a la superficie por el transporte de masa. Entonces de la ecuación (1.4.2), se tiene:

$$v = v_{mt} = \frac{i}{nFA} \quad (1.6.1)$$

Estas reacciones en el electrodo son frecuentemente llamadas reversibles o Nernstenianas, porque las reacciones químicas obedecen las relaciones termodinámicas. Por lo tanto, el transporte de masa juega un papel importante en la dinámica electroquímica. El transporte de masa es el movimiento del material desde una ubicación en la solución a otra, por una diferencia en el potencial eléctrico, químico o el movimiento de un elemento de volumen en la solución, en las dos ubicaciones. Los modos de transporte de masa son:

1. **Migración:** Movimiento de un cuerpo cargado bajo la influencia de un campo eléctrico (un gradiente de potencial eléctrico)
2. **Difusión:** Movimiento de unas especies bajo la influencia de un gradiente de potencial químico (es decir, un gradiente de concentración)
3. **Convección:** Agitación o transporte hidrodinámico. Generalmente flujo de fluidos que ocurren por convección natural (convección ocasionada por los gradientes de densidad) y convección forzada, y pueden ser caracterizados por regiones de estancamiento, flujo laminar y flujo turbulento.

El transporte de masa hacia un electrodo esta gobernado por la ecuación Nernst-Planck, la cual se muestra, para una dimensión sobre el eje x

$$J_i(x) = -D_i \frac{\partial C_i(x)}{\partial x} - \frac{z_i F}{RT} D_i C_i \frac{\partial \phi(x)}{\partial x} + C_i v(x), \quad (1.6.2)$$

donde $J_i(x)$ es el flujo de las especies i ($\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$) a una distancia x de la superficie, D_i es el coeficiente de difusión (cm^2/s), $\partial C_i(x)/\partial x$ es el gradiente de la concentración a la distancia x , $\partial\phi/\partial x$ es el gradiente del potencial, z_i y C_i son la carga y la concentración de las especies i , respectivamente, y $v(x)$ es la velocidad (cm/s) con la cual un elemento de volumen se mueve en la solución a lo largo de x

1.6.2. TRANSPORTE POR DIFUSIÓN.

La difusión es la única forma de transporte de masa que es analizada en una solución no agitada y con exceso de electrolito soporte. En este caso se toma en cuenta el modelo más sencillo que es la difusión lineal a una superficie plana de dimensiones infinitas y en donde la variación de la concentración se presenta perpendicular al electrodo.

La ecuación de flujo de cualquier especie i , hacia el electrodo está expresada por la primera ley de Fick:

$$J(x,t) = -D_i \frac{\partial}{\partial x} c_i(x,t), \quad (1.6.3)$$

donde D_i es el coeficiente de difusión con valor aproximado de $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [1], aunque el valor exacto esta dado por la composición de la solución. Los cambios de concentración debido a la difusión, de la misma especie electro activa con el tiempo y en un elemento de volumen, se encuentra descrita por la segunda ley de Fick:

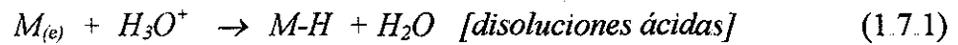
$$\frac{\partial}{\partial t} c(x,t) = D_i \frac{\partial^2}{\partial x^2} c(x,t) \quad (1.6.4)$$

La solución matemática de esta ecuación con las condiciones iniciales y los límites a la frontera apropiada, son las bases para la descripción teórica de los métodos instrumentales de análisis como la cronopotenciometría, cronoamperimetría y la voltametría cíclica.

1.7. MECANISMO DE REACCIÓN DE EVOLUCIÓN DEL HIDRÓGENO Hydrogen Evolution Reaction (HER)

Existe una larga historia del estudio de la reacción en la cual se desprende hidrógeno, que se inicia a comienzos del presente siglo y en el transcurso de esta historia se han propuesto pasos de reacción de todo tipo como parte del proceso general, pero en la actualidad y gracias al trabajo de muchos electroquímicos y en particular a los de frumkin, conway y parsons, solamente se consideran dos caminos probables de reacción^[4].

Descripción de cómo el hidrógeno llega hasta la superficie del electrodo en un medio ácido. Los protones hidratados, se electronizan para formar átomos neutros sobre aquellas zonas de la superficie que se encuentren desocupadas. Se dice que los protones (o iones hidrógeno) se descargan sobre los puntos libres de la superficie del electrodo con formación de átomos de hidrógeno adsorbidos, de acuerdo con la siguiente relación:



Este paso en la reacción fue desarrollado por Volmer (utilizando la teoría de una reacción de transferencia de carga)

El agua es una inevitable fuente de protones. Así, en las disoluciones alcalinas (que tienen concentraciones despreciables de iones hidrógeno) se produce la electronización de las moléculas de agua. La descarga de las moléculas de agua, también produce átomos de hidrógeno adsorbidos, de acuerdo con la siguiente relación:

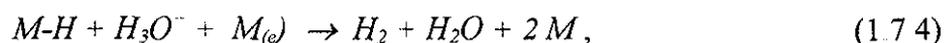


Considerando que el hidrógeno adsorbido se desprende de la superficie, el primer paso del desprendimiento de hidrógeno consiste de una adsorción, y el segundo debe ser una desorción. De acuerdo con esto, Tafel descubrió experimentalmente la relación exponencial de

la corriente con el sobre potencial (i con η) y sugirió un paso de desorción que conlleva a la transferencia de carga:



A la reacción anterior se le conoce con otros nombres, tales como *reacción de recombinación catalítica*, *recombinación de Tafel*, *paso átomo-átomo*, entre otros. En este paso, los átomos de hidrógeno adsorbidos, formados a partir del paso de descarga, se difunden sobre la superficie, entre las moléculas de agua adsorbidas o empujándolas para abrirse camino, hasta que dos átomos de hidrógeno adsorbidos choca entre sí, con lo que se combinan para formar moléculas de hidrógeno. Kobosew y Nekrassow sugirieron que los átomos de hidrógeno adsorbidos se escapan a la superficie por otro camino, mediante un paso de desorción electroquímica:

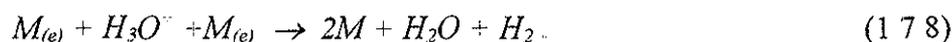


(Este paso también se conoce como *desorción electroquímica o recombinación ión-átomo*) En la desorción electroquímica se parte de átomos de hidrógeno adsorbidos y después los protones se descargan sobre los átomos de hidrógeno adsorbidos con formación simultánea de moléculas de hidrógeno

Los dos caminos de reacción básicos son: (a) descarga, seguida de la desorción química (DQ)



y (b) la descarga, seguida de la desorción electroquímica (DE)

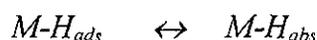
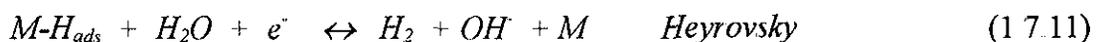
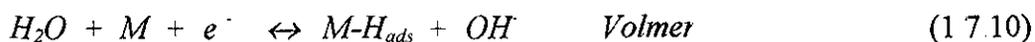


Estos dos caminos difieren en un aspecto importante que no ha aparecido en la descripción anterior. Se puede observar que en el camino de la desorción electródica, la concentración superficial de átomos de hidrógeno adsorbidos debe tender a ser alta, porque de otra forma habrá pocas posibilidades de que los protones se descarguen sobre los átomos de hidrógeno situados sobre la superficie. Puesto que este paso depende de los choques entre los iones hidrógeno y los átomos de hidrógeno, las concentraciones de ambas especies se relacionan con la expresión de la velocidad. Por lo tanto.

$$v_{DE} = k_{DE} \theta c_{H^+} e^{-\beta F \Delta \phi / RT} \quad (1.7.9)$$

donde θ es la fracción de la superficie cubierta de hidrógeno adsorbido. Es evidente que cuando θ se hace pequeña $v_{DE} \rightarrow 0$. Esta condición no impide que pueda producirse el camino de desorción química, aun cuando el recubrimiento sea bajo

La reacción catódica de la evolución de hidrógeno (*HER*), ha servido como modelo para los estudios de la electrocatálisis durante muchos años. Las investigaciones se han centradas sobre la aparente dependencia de los valores de \log de i_0 sobre las propiedades del cátodo, de naturaleza metálica o semiconductora, tomando como base los mecanismos de *Volmer*, *Heyrovsky* y *Tafel*, utilizados en la adsorción, desorción y absorción de hidrógeno en el electrodo para la formación del hidruro metálico se tienen los siguientes mecanismos^[4]:



CAPÍTULO 2

HIDRUROS

2.1. INTRODUCCIÓN.

En este capítulo se presenta en forma general las características del hidrógeno, el almacenamiento de éste en hidruros, la solubilidad en los metales, los tipos de adsorción: Electroadsorción, adsorción física y adsorción química, la termodinámica de la electroadsorción y la termodinámica de la transferencia interfacial

2.2. ANTECEDENTES.

El hidrógeno es un gas incoloro e inodoro, su densidad es de 0.0899 gr / lt (el aire es 14.4 veces más denso), su punto de ebullición es de -252.77°C , en estado líquido su densidad es de 70.99 gr / lt, y tiene la energía más alta en relación con otros combustibles: 1 Kg. de hidrógeno contiene la misma cantidad de energía que 2.1 Kg. de gas natural o 2.8 Kg. de gasolina, se quema en aire a concentraciones de 4-75 % en volumen (el metano de 5.3 - 15% y el propano a 2.1 - 9.5%) La temperatura más alta que alcanza cuando se quema en aire es de 2318°C con una concentración en volumen de 29% y en una atmósfera rica en oxígeno puede alcanzar la temperatura de 3000°C (la temperatura que alcanza el metano en aire es 2148°C y el propano 2385°C) La mínima energía de ignición que requiere en relación estequiométrica con el oxígeno es de 0.02 MJ (Para el metano es de 0.29 MJ y para el propano 0.26 MJ.) Las temperaturas para la combustión espontánea de hidrógeno, metano y propano son 585°C , 540°C y 487°C respectivamente. El agua contiene el 11.2 % en peso de hidrógeno.

El hidrógeno es considerado como uno de los combustibles prominentes del futuro. No es contaminante, es completamente reciclable, se puede distribuir a través de tuberías o almacenarlo en contenedores. Este puede ser almacenado como gas, líquido o se disociado fácilmente en compuestos, tales como los hidruros metálicos^[5, 6, 7]. El almacenamiento de

hidrógeno en estado gaseoso requiere de grandes volúmenes. Aun bajo presión la eficiencia del gas almacenado no es tan alta como en el estado líquido, y el peso del cilindro de almacenaje se convierte en una desventaja. Aunque la eficiencia del volumen mejora cuando el hidrógeno es licuado, la energía requerida para la licuefacción y la necesidad de un contenedor bien aislado son también desventajas, y cuando se almacena por largos periodos de tiempo hay pérdidas considerables debido a la evaporación. En los aspectos de seguridad posee varios problemas por su alta explosividad en un rango entre 13-59% de concentración por volumen (el metano se encuentra entre 6.3% - 14%).

En los recientes años ha existido un gran interés sobre el uso de nuevas técnicas para almacenar energía de hidrógeno y el uso de compuestos inter metálicos (hidruros metálicos), que absorben reversiblemente hidrógeno a temperatura y presión estándar^[8,9]. La atención se ha concentrado principalmente sobre la absorción directa del hidrógeno en la fase gaseosa, requiriendo el uso de recipientes a alta presión conteniendo hidrógeno inflamable.

La generación de hidrógeno por medio de la electrólisis, para que después sea utilizado como combustible, puede ser por medio de un aparente generador de potencia eléctrica de un reactor de fusión, por medio de celdas solares (fotovoltaicas), o por la potencia de la geotermia. La foto electrólisis puede ser otra fuente importante de producción de hidrógeno cuando un material foto sensible sea descubierto. Las celdas de combustible pueden ser un medio importante para convertir el hidrógeno en energía eléctrica. El hidrógeno líquido puede ser un combustible apropiado para la transportación aeroespacial. El hidrógeno puede ser quemado en máquinas de combustión interna y puede ser usado efectivamente como un sustituto de la gasolina.

2.3. ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO (HIDRUROS).

El hidrógeno es el elemento más simple de la naturaleza. Tiene un solo electrón en el orbital 1s y forma compuestos con la mayoría de los elementos de la tabla periódica^[10]. Los compuestos en el que existe una unión metal-hidrógeno o aleaciones metálicas-hidrógeno son conocidos como hidruros. Dependiendo sobre la naturaleza de la unión de un metal o

aleaciones metálicas con el hidrógeno, ellos pueden ser clasificados en cuatro categorías: (1) hidruros salinos o iónicos, (2) hidruros metálicos, (3) hidruros covalentes, (4) hidruros intermedios, figura 2.1

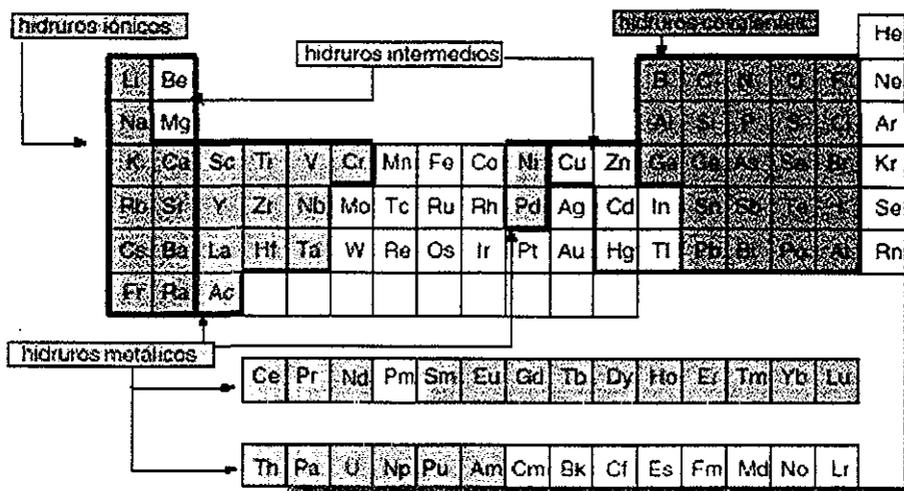


Figura 2.1 Tipos de hidruros formados con los elementos de la tabla periódica

Los **hidruros salinos**^[10 11. 12] tienen típicamente altas entalpías de formación, alto punto de fusión y son eléctricamente conductores en estado fundido. Los hidruros salinos incluyen los hidruros binarios de los metales alcalinos y tierras alcalinas (excepto el berilio). Las propiedades físicas de los metales y tierras alcalinas son muy similares a las hálidas (NaCl). Los hidruros alcalinos tienen la estructura del cloruro de sodio, aunque los hidruros de las tierras alcalinas (excepto el MgH_2) tienen una estructura ortorrómbica que está relacionada con la estructura de las hálidas de berilio. Las redes del cristal de los hidruros salinos consisten básicamente de aniones hidrógeno y cationes metálicos. Esta descripción no debe ser interpretada como exclusiva, por ejemplo, cálculos teóricos y experimentos de difracción sugieren que la transferencia electrónica entre litio e hidrógeno es grande y esto implica que exista un enlace iónico fuerte, pero con carácter covalente. Los hidruros de magnesio ocupan una especial posición. Aunque son clasificados como hidruros salinos, sus propiedades físicas se encuentran entre los hidruros iónicos y los hidruros covalentes del Berilio. El MgH_2 puede ser considerado como un hidruro de transición entre salino y covalente.

Los **hidruros metálicos**^[10, 11, 12], tienen como su nombre lo indica propiedades metálicas tales como lustre, conductividad (excepto los hidruros de las tierras raras), pero a diferencia de los metales, estos son muy frágiles. Otra característica de los hidruros metálicos es su desviación de la estequiometría, que en la mayoría de los casos es inusualmente grande.

Los hidruros de los metales de transición los cuales forman compuestos binarios con el hidrógeno (grupos IIIA a VIIIA) incluyendo las tierras raras (excepto el Eu y Yb) son clasificados también como hidruros metálicos. La naturaleza de la unión química en los hidruros metálicos ha sido sujeta a varias controversias, han sido propuestos dos modelos opuestos: El protónico y el aniónico. En el modelo protónico el hidrógeno es considerado como el donador del electrón a la banda d del metal de transición formando esencialmente una aleación con el metal. El hidrógeno puede ser considerado que existe como protón parcialmente protegido por los electrones de conducción, en la red del metal. El modelo opuesto afirma que el hidrógeno es el que acepta electrones del metal y forma aniones hidruros y cationes metálicos, por ejemplo un hidruro salino. El modelo protónico tiene un mayor alcance porque en realidad la mayoría de los hidruros metálicos producidos son conductores.

La mayoría de los **hidruros covalentes**^[10, 11, 12] tienen bajos puntos de ebullición y fusión. Y son en realidad líquidos o gaseosos a temperatura ambiente, los que son sólidos son térmicamente inestables, esto es por supuesto un resultado de las fuerzas débiles de Van der Waals que existen entre las moléculas covalentes. Los metales y metaloides de los grupos IB a VB que forman hidruros binarios pertenecen a esta categoría, incluyendo el hidruro de berilio. La estructura de la mayoría de los hidruros covalentes se cree que es polimétrica.

El almacenaje de hidrógeno como hidruros, tiene diversas ventajas. La primera con respecto al volumen, el hidrógeno puede ser almacenado más eficientemente que en líquido o aún en sólido, como se ilustra en la tabla 2.1, que muestra la densidad de los átomos de hidrógeno en algunos hidruros representativos.

Compuesto	Numero de átomos de H/ cm ³ x 10 ⁻²²
Hidrógeno líquido (20 K)	4.2
Hidrógeno sólido (4.2 K)	5.3
Agua	6.7
LiH	5.9
TiH ₂	9.2
ZrH ₂	7.3
VH _{0.8}	5.1
GdH ₂	5.4
GdH ₃	6.4
YH ₂	5.2
UH ₃	8.2

Tabla 2.1 Densidades de hidrógeno en algunos componentes.

En varios casos, el número de átomos de hidrógeno por cm³ es mayor que en el estado líquido o aún en el estado sólido; en el TiH₂ el número de la densidad de átomos de hidrógeno, es el doble que en hidrógeno líquido, como se puede ver en la tabla 2.1, el agua también tiene una densidad relativa alta de hidrógeno

La facilidad de la reversibilidad en la reacción de formación del hidruro, es una segunda ventaja de los hidruros metálicos



La reacción química involucrada en la formación del hidruro es exotérmica y usualmente espontánea, pero el hidrógeno puede ser fácilmente recuperado por calentamiento del hidruro

El uso de hidruros es un método extraordinariamente seguro para el almacenaje de hidrógeno, porque estos son generalmente estables abajo de sus temperaturas de disociación, la reversibilidad de la reacción (2.3.1) es una reacción endotérmica. Y el efecto de enfriamiento suprime cualquier pérdida si se desarrolla una fuga en el sistema de almacenamiento. Este

método de almacenamiento no requiere contenedores con paredes gruesas o aislamiento costoso, y la posibilidad de una explosión debido a presiones altas es nula

Las propiedades requeridas de un medio de almacenamiento eficiente como hidruro metálico se muestran a continuación:

- Alta capacidad de retención de hidrógeno
- Baja temperatura de disociación ($\leq 100^{\circ}\text{C}$)
- Velocidades altas de carga y descarga de hidrógeno
- Bajo calor de formación
- Bajo costo de las aleaciones
- Peso ligero
- Estable mezclado con oxígeno

La alta capacidad de retención de hidrógeno en el interior del hidruro, manteniendo una relación H/M grande

Temperaturas bajas de disociación son necesarias para recuperar fácilmente el hidrógeno cuando sea necesario.

Calor de formación bajo, necesario para minimizar los requerimientos de energía cuando se recobre el hidrógeno del hidruro. Además porque el calor de disipación deberá ser menor durante la formación del hidruro.

Peso ligero para aplicaciones en las cuales se utilice como combustible en vehículos

Ninguno de los hidruros conocidos satisface todas o la mayoría de estos requisitos, por lo tanto, es necesario desarrollar nuevas aleaciones que puedan tener las propiedades deseadas

Dadas las características que presentan los hidruros metálicos, éstos han sido propuestos como electrodos en sistemas electroquímicos. Bajo ésta aplicación, se tiene los siguientes procesos, en el proceso catódico el hidrógeno generado en la superficie por la

descomposición electrolítica del agua, es absorbido y difundido dentro del interior del electrodo, así formando el hidruro metálico. En el proceso anódico el hidrógeno se difunde del interior del electrodo a la superficie, donde ocurre una reacción de transferencia de carga electroquímica. Esta reacción es reversible y la cantidad de hidrógeno absorbido es grande. Así el hidruro metálico puede ser el electrodo de trabajo negativo de una celda recargable en conjunto con un electrodo positivo.

Los principales factores que afectan el funcionamiento de tales celdas son la capacidad y la densidad de los electrodos. El general, el potencial de equilibrio del electrodo y la densidad de corriente intercambiada son funciones de la concentración de las especies químicas. Estas funciones incluyen parámetros tales como el orden de reacción y el coeficiente de actividad, que están cercanamente relacionados con la capacidad y densidad de potencia del electrodo. Es por lo tanto útil medir la dependencia del potencial de equilibrio y la densidad de la corriente intercambiada del electrodo sobre la concentración de los reactantes, entonces la información de estos parámetros dará información sobre el funcionamiento de los electrodos.

La notable característica de los electrodos de los hidruros metálicos es el hecho de que estos pueden contener una gran cantidad de átomos de hidrógeno. Entonces el máximo contenido de hidrógeno es del mismo orden de los átomos del metal anfitrión, esto sugiere que las propiedades electroquímicas de un electrodo con una doble capa eléctrica sobre la superficie sufren cambios debido al contenido de hidrógeno. El potencial del electrodo también es influenciado por los cambios en las propiedades electroquímicas de la superficie del electrodo. Sin embargo, la magnitud de estos efectos no se ha caracterizado aún.

2.4. SOLUBILIDAD DE HIDRÓGENO EN METALES.

El hidrógeno descargado como hidrógeno atómico en los metales. Inicialmente es adsorbido en la superficie del metal, del estado adsorbido pasa al interior a un estado disuelto por brincos dentro de los espacios intersticiales entre la primera capa atómica. De este estado disuelto, se difunde dentro del volumen del metal, además de que se descarga hidrógeno por la recombinación de éste a hidrógeno molecular H_2 , escapando al interior de la solución o a la

atmósfera. El esquema de la permeación del hidrógeno puede ser representado como:

Difusión



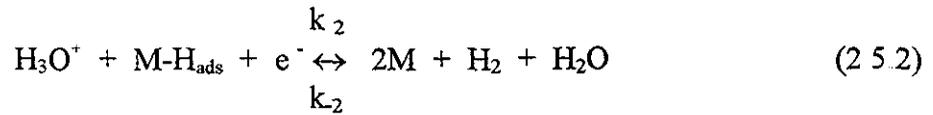
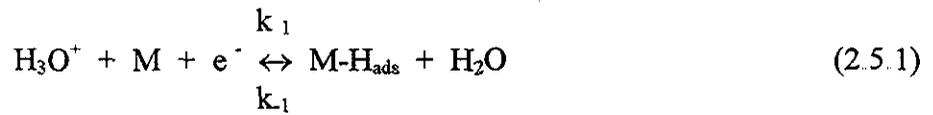
Aquí las subcripciones “ads”, “dis” y “abs”; significan adsorbido, disuelto, y absorbido respectivamente, y M representa al metal. La disolución del hidrógeno en el metal es un proceso rápido, normalmente comienza en los espacios intersticiales disponibles en la red, a menos que se tenga en la red grandes espacios tales como vacantes atómicas. El paso lento en la permeación (que incluye la disolución y la difusión), es el proceso de difusión^[13]

2.5. TIPOS DE ADSORCIÓN DE HIDRÓGENO.

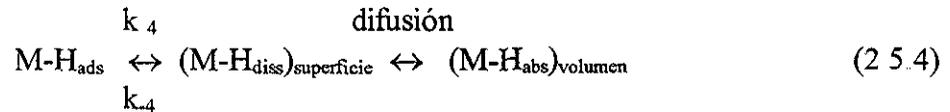
2.5.1. ELECTROADSORCIÓN.

Lo más importante entre la diferencia de la electroadsorción de hidrógeno de un electrolito y de la fase gaseosa, es el entendimiento de los pasos elementales involucrados en los procesos de adsorción sobre superficies metálicas. En principio, la electroadsorción de hidrógeno puede ser realizada desde una solución acuosa ácida o básica o de una solución no acuosa que sea capaz de contener H disuelto, como fuentes de protones. En una solución acuosa ácida, el protón H^+ no puede existir por sí mismo y se combina fácilmente con un par de electrones no unidos de una molécula de agua formando una unión química principalmente de H_3O^+ , esta formación esta asociada con un cambio de entalpía de -754 kJ mol^{-1} . El H_3O^+ se hidrata y llega a un estado H_9O_4^+ en un tiempo promedio (esto se representa también como ión $\text{H}^+ \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), con una energía adicional de estabilización de -356 kJ mol^{-1} debido a las interacción dipolo-ión-solvente y a una polarización de orden mayor del solvente^[14]. El fenómeno del transporte dentro del electrolito debido a la aplicación de un campo electrostático aplicado externamente, el ión ($\text{H}^+ \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) que se encuentra en la región cercana a la superficie del electrodo, es descargado dando lugar a la formación de hidrógeno adsorbido como especie. Durante este proceso, Las especies adsorbidas están unidas M-H a la superficie del metal con su característica energía de unión $E_{\text{M-H}}$ ^[15]. Así las especies adsorbidas puedan seguir las reacciones subsecuentes, para un medio ácido^[16] están dada por:

Electroadsorción

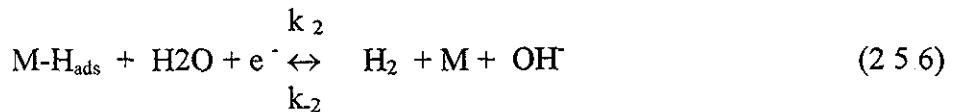
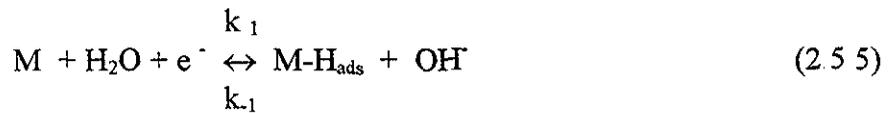


fase de transición

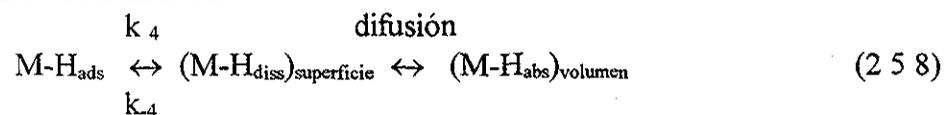


Las reacciones subsecuentes para un medio alcalino están dadas por:

Electroadsorción



fase de transición



donde M representa la superficie atómica del sustrato metálico. La velocidad de difusión de hidrógeno tridimensional en el metal anfitrión es a menudo el paso determinante en la adsorción y es la limitante de la cinética de la carga y descarga.

Fuerza y eficiencia de conducción para el proceso de carga de hidrógeno Es esencial enfatizar que el hidrógeno adsorbido originado por los átomos de hidrógeno descargados por los iones H_2O ó H_3O^+ , como huésped en la superficie del electrodo, es una reacción tipo Volmer, paso (2.5 1) y (2.5 5) respectivamente. El proceso de adsorción es conducido por el gradiente del potencial químico^[17, 18], asociado en la superficie con la fracción de hidrógeno en la cubierta (Θ_{H}) y la fracción de sitios ocupados en el volumen^[19] (X_{H}). Así, Θ_{H} es función del potencial del electrodo o del sobrevoltaje de hidrógeno (η), determinado por el mecanismo y la cinética del (HER) a través de los pasos conocido (figura 2.2), de las reacciones (2.5 1), (2.5 2) ó (2.5 3), (2.5 5), (2.5 6) ó (2.5 7) respectivamente.

- a) Descarga del protón y la adsorción química de hidrógeno.
- b) Transferencia de fase de los hidrógenos en la a superficie a los sitios intersticiales en la red del electrodo, justo abajo de la superficie.
- c) Los hidrógenos transferidos del estado (b) dentro del volumen por difusión a lo largo de un gradiente de potencial químico del hidrógeno
- d) Procesos paralelos de desorción del hidrógeno adsorbido en la superficie como H_2 por el paso electroquímico (2.5 2), (2.5 6) ó el paso de la recombinación del hidrógeno (2.5 3), (2.5 7). Las velocidades casualmente dependen de un sobre potencial directo o indirecto

Para la eficiencia de la adsorción, las velocidades y las condiciones para los procesos de los incisos (a), (b) y (c) en relación con en inciso (d) son importantes, incluyendo los efectos del potencial sobre los procesos (a) y (d), La relación entre los procesos de adsorción y absorción son representados por las ecuaciones (2.5 4) y (2.5 8), respectivamente.

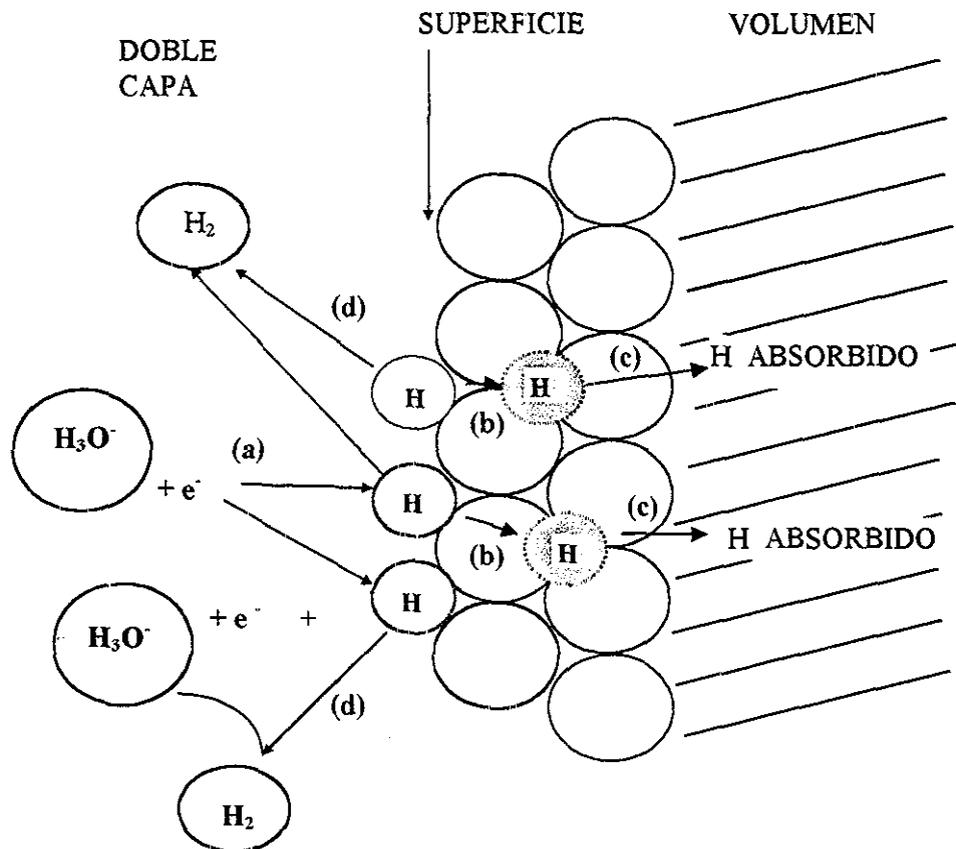


Figura 2 2 Procesos paralelos de carga de H^+ , absorción y desorción de H^+ como H_2

2.4.2. ADSORCIÓN FÍSICA.

En el caso de la adsorción física de hidrógeno en fase gaseosa, la dirección de la adsorción es diferente y a menudo depende de la naturaleza de la superficie metálica y de la temperatura a la cual se lleva a cabo el proceso. A temperaturas bajas (5 a 20 K), la molécula de hidrógeno se aproxima a la superficie y las fuerzas de interacción débiles de naturaleza de Van der Waals las colocan sobre la superficie. Esta es la adsorción física de las moléculas de hidrógeno, y la energía de la unión respectiva de la molécula de H_2 , $E_{Fis.}(H_2)$ está entre 3.5 y 15 $kJ\ mol^{-1}$. Siendo el proceso exotérmico^[20] La reacción está dada por:



Se puede enfatizar que la adsorción física no involucra la disociación de la unión H-H, la cual se mantiene intacta.

2.5.3. ADSORCIÓN QUÍMICA.

Un patrón completamente diferente se observa a temperaturas altas, en la cual los átomos de las moléculas de hidrógeno internamente se encuentran disociados antes de la interacción con la superficie^[20]. Después el orbital 1s del átomo de hidrógeno forma una unión química con la superficie metálica. La caída de la energía potencial de las moléculas de hidrógeno en esta unión se encuentra entre 500 y 600 kJ mol⁻¹. Estos pasos pueden ser representados con las siguientes relaciones:



donde H* describe el átomo de hidrógeno excitado antes de la adsorción. El proceso de la adsorción química tiene dos direcciones distintas. (i) activación o (ii) no activación. En el proceso de la no activación el hidrógeno gaseoso experimenta una disociación espontánea con una liberación de la entalpía de adsorción principalmente del hidrógeno adsorbido químicamente. En la dirección de la activación el hidrógeno tiene que pasar a una barrera de activación superior con su respectiva energía de activación E*, después la disociación ocurre. Generalmente el balance de energía de la adsorción química se calcula de acuerdo a la siguiente ecuación

$$E_{\text{M-H}_{\text{quím}}} = \frac{1}{2}D_{\text{H}_2} - \Delta H_{\text{ads}}^{\circ}(\text{H}_{\text{quím}}), \quad (2.5.12)$$

donde D_H es la energía de disociación de la molécula de hidrógeno y ΔH_{ads}^o (H_{quím}) es la entalpía de la desorción química del hidrógeno (con valor negativo) y ΔH_{ads}^o (H_{quím}) = -q_{ads}^o, donde -q_{ads}^o es el calor de la adsorción. La fórmula (2.5.12) se refiere a un mol de la especie hidrógeno adsorbido químicamente. Los valores de la energía (E_{M-H_{quím}}), de la unión M-H_{quím}

Para varios metales de transición es siempre independiente de la naturaleza del sustrato metálico o de la geometría de la superficie y se encuentra en un rango de 250 a 270 kJ mol⁻¹^[20]

2.6. TERMODINÁMICA DE LA ELECTROADSORCIÓN DE HIDRÓGENO.

Existen dos formas distintas para la electroadsorción bajo potencial y sobre potencial. La primera, hidrógeno depositado a un bajo potencial (UPD H, siglas en ingles), es un proceso que tiene lugar abajo del potencial requerido para el principio de la evolución catódica de hidrógeno, así la relación H^+/H_2 , esta abajo del potencial reversible del E°_{HER} . La segunda, hidrógeno depositado a un sobre potencial (OPD H, siglas en ingles), se desarrolla en todas las superficies metálicas, actuando como un intermedio en la reacción de evolución del hidrógeno (HER). El hidrógeno depositado a un bajo potencial (UPD H) y el hidrógeno depositado a un sobre potencial (OPD H) pueden ser representados por la reacción (2.5 1), pero las dos especies en la superficie son distintas, sus energías libres de Gibbs de la adsorción (ΔG°_{HER}) son diferentes, negativa para el H_{UPD} , $\Delta G^{\circ}_{ads}(H_{UPD}) < 0$ y positiva para el H_{OPD} , $\Delta G^{\circ}_{ads}(H_{OPD}) > 0$, y las especies ocupan distintos sitios de adsorción en la superficie [21].

La estimación de la energía de la unión metal-hidrógeno es esencial en la evaluación de la fuerza y la naturaleza de la adsorción química ó la electroadsorción de la unión M-H, también como en la apreciación de los sitios de adsorción en las superficies metálicas. Mientras que la energía de unión ($E_{M-H_{quím}}$) en la superficie M-H_{quím}, formada bajo las condiciones de la fase gaseosa, esta bien documentada para varios metales de transición, tales datos no se han reportado para la unión en la superficie del hidrógeno depositado a un sobre potencial en el substrato metálico. La aproximación teórica se presenta brevemente a continuación, la cual esta basada sobre las isothermas de la adsorción electroquímica [22].

$$\frac{\theta_{H_{UPD}}}{1 - \theta_{H_{UPD}}} = a_{H^+} \exp\left(-\frac{EF}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G^{\circ}_{ads}(H_{UPD})}{RT}\right) \quad (2.6.1)$$

donde $\theta_{H_{UPD}}$ es la superficie cubierta por H_{UPD} , a_{H^+} es la actividad del H^+ en el volumen del electrolito, E es el potencial medido contra el electrodo estándar de hidrógeno (SHE), $\Delta G^{\circ}_{ads}(H_{OPD})$ es la energía libre de Gibbs estándar de la electroadsorción (UPD H) y es una función del H_{OPD} de la superficie cubierta $\theta_{H_{UPD}}$, y la temperatura, $\Delta G^{\circ}_{ads}(H_{UPD}) = f(T, \theta_{H_{UPD}})$

Aplicando la relación de Nernst, se puede reorganizar la fórmula (2.6.1) como:

$$\frac{\theta_{H_{UPD}}}{1 - \theta_{H_{UPD}}} = P_H^{1/2} \exp\left(-\frac{(E_2 - E_1)F}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_{ads}^{\circ}(H_{UPD})}{RT}\right) \quad (2.6.2)$$

donde $E_2 - E_1$ es la medición experimental de la diferencia de potencial contra el electrodo de hidrógeno reversible (RHE) inmerso en la misma solución. Ambas ecuaciones pueden ser aplicadas para la determinación de $\Delta G_{ads}^{\circ}(H_{UPD})$, pero la primera requiere conocer la actividad del hidrógeno, mientras que la segunda requiere datos de presión que son más accesibles.

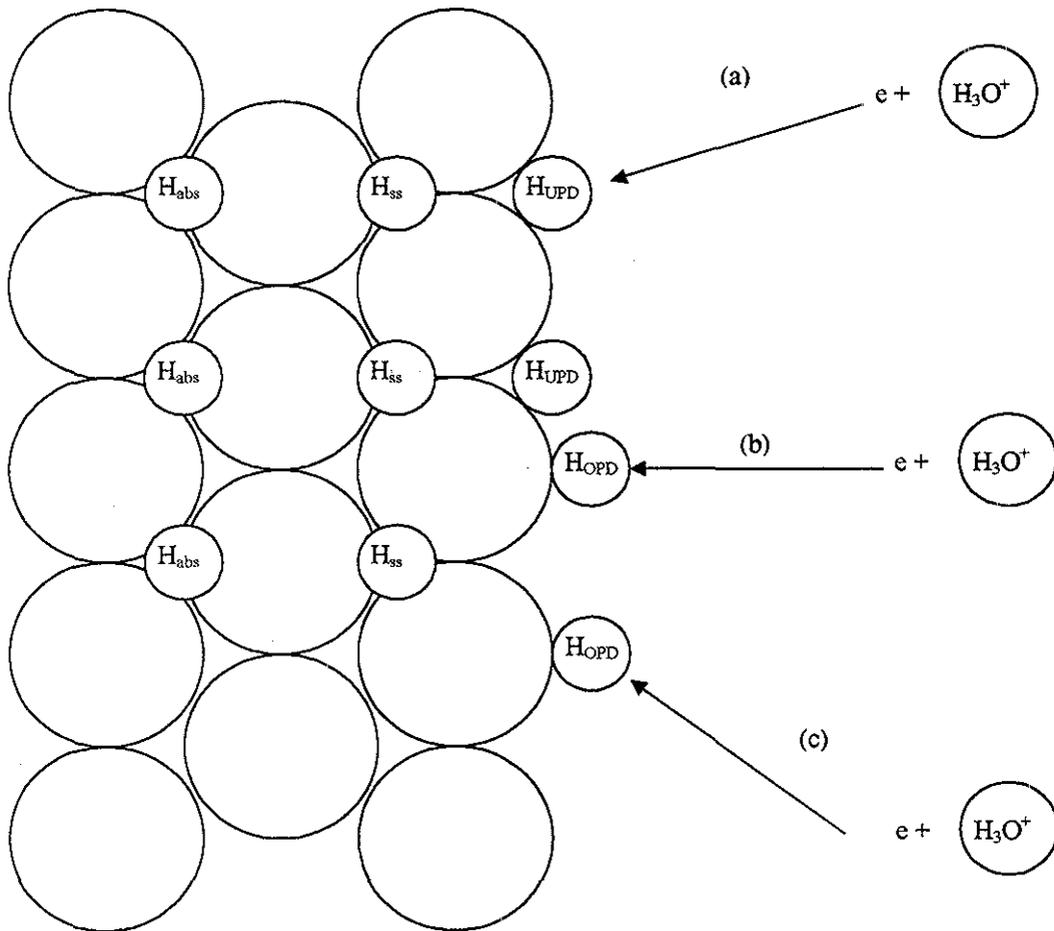


Figura 2.3. Representación visual de las tres posibles direcciones de la absorción de H dentro del metal/aleación teniendo una estructura cristalográfica fcc.

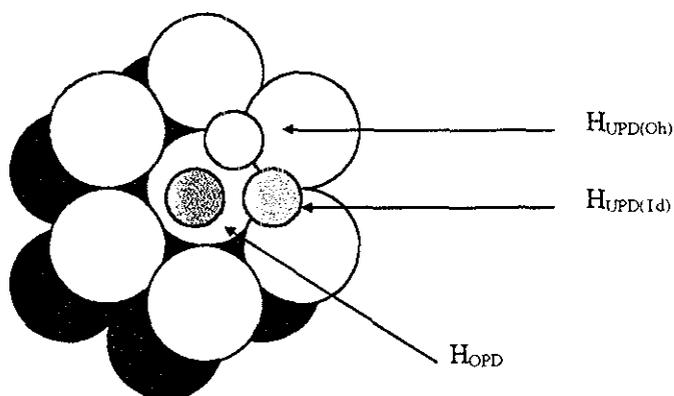


Figura 2.4. Posibles direcciones de la absorción de hidrógeno para una superficie (111)

2.7. TERMODINÁMICA DE LA TRANSFERENCIA INTERFACIAL DEL HIDRÓGENO.

La termodinámica del hidrógeno electro adsorbido en la superficie, en la sub-superficie y hidrógeno absorbido, es muy importante para evaluar la posibilidad de entrada de hidrógeno en los metales, y los convenientes H , H_{abs} absorbidos en tres dimensiones. En el orden de establecer si la electroadsorción del hidrógeno puede experimentar la absorción dentro del metal/aleación, el gradiente del potencial químico ($\Delta\mu_H$) del hidrógeno, asociado con la transferencia interfacial a través de la interfase gas/sólido o líquido/sólido, tiene que ser determinada. Esto requiere conocer el potencial químico del hidrógeno en la electroadsorción y los estados absorbidos. El potencial químico del hidrógeno ha sido definido por Wagner^[23] y esta expresado por la siguiente fórmula:

$$\mu_{H_{abs}} = \mu_{H_{abs}}^{\circ} + RT \ln \frac{X_{H_{abs}}}{1 - X_{H_{abs}}} \quad (2.7.1)$$

donde $\mu_{H_{abs}}^{\circ}$ es el potencial químico estándar del hidrógeno absorbido y $X_{H_{abs}}$ es la fracción de los sitios ocupados en la red tridimensional. El potencial químico del hidrógeno depositado a un sobre potencial H_{UPD} ha sido relacionado con la superficie cubierta $\theta_{H_{UPD}}$ en una manera similar presentada por Wagner^[15, 24] como:

$$\mu_{H_{UPD}} = \mu_{H_{UPD}}^{\circ} + RT \ln \frac{\theta_{H_{UPD}}}{1 - \theta_{H_{UPD}}} \quad (2.7.2)$$

donde $\mu_{H_{UPD}}^{\circ}$ es el potencial químico de H_{UPD} . Análogamente, el potencial químico del hidrógeno depositado a un bajo potencial H_{OPD} , esta definido de acuerdo con la siguiente formula:

$$\mu_{H_{OPD}} = \mu_{H_{OPD}}^{\circ} + RT \ln \frac{\theta_{H_{OPD}}}{1 - \theta_{H_{OPD}}} \quad (2.7.3)$$

donde $\mu_{H_{OPD}}^{\circ}$ es el potencial químico estándar del H_{OPD} , y $\theta_{H_{OPD}}$ es la superficie cubierta por H_{OPD} . La principal diferencia entre $\theta_{H_{UPD}}$ y $\theta_{H_{OPD}}$ es que el potencial químico del hidrógeno depositado a un sobre potencial es negativo, mientras que el potencial químico del hidrógeno depositado a un bajo potencial es positivo

Finalmente el potencial químico de la sub-superficie, H, H_{ss} , ha sido definido de manera similar para el hidrógeno electro depositado como:

$$\mu_{H_{ss}} = \mu_{H_{ss}}^{\circ} + RT \ln \frac{\theta_{H_{ss}}}{1 - \theta_{H_{ss}}} \quad (2.7.4)$$

donde $\mu_{H_{ss}}^{\circ}$ es el potencial químico estándar del hidrógeno en la sub-superficie, $\theta_{H_{ss}}$ es la fracción de la red ocupada en la sub-superficie, análoga a la superficie cubierta θ_H . Es importante resaltar que los tres tipos de los estados estándares de las especies de la sorción, normalmente hidrógeno adsorbido, hidrógeno en la sub-superficie y hidrógeno absorbido, referidos a X_H , θ_H y $\theta_{H_{ss}}$, son iguales a 0.5, entonces bajo estas condiciones el componente logarítmico de la ecuación (2.7.1) a (2.7.4) es igual a cero

Definiendo los requisitos termodinámicos necesarios en orden para la absorción que experimenta el hidrógeno dentro del metal y/o a través de la fase gaseosa o la dirección

electroquímica. En el caso del hidrógeno absorbido de la fase gaseosa a través del camino de la química-sorción, la transferencia interfacial de la química-sorción al estado absorbido es espontáneo cuando [25, 26]:

$$\Delta\mu_H = \mu_{H_{abs}} - \mu_{H_{quim}} < 0 \quad (2.7.5)$$

Así, la condición siguiente se cumple:

$$\mu_{H_{abs}}^o + RT \ln \frac{X_{H_{abs}}}{1 - X_{H_{abs}}} - \mu_{H_{quim}}^o - RT \ln \frac{\theta_{H_{quim}}}{1 - \theta_{H_{quim}}} < 0 \quad (2.7.6)$$

donde $\mu_{H_{quim}}^o$ es el potencial químico estándar de la adsorción química del hidrógeno, $\theta_{H_{quim}}$ es la fracción de superficie cubierta por H_{quim} . Similarmente, la electroadsorción del hidrógeno ocurre a través del mecanismo

a) Implicando la H_{UPD} si la siguiente condición se cumple

$$\Delta\mu_H = \mu_{H_{abs}} - \mu_{H_{UPD}} < 0 \quad (2.7.7)$$

y consecuentemente

$$\mu_{H_{abs}}^o + RT \ln \frac{X_{H_{abs}}}{1 - X_{H_{abs}}} - \mu_{H_{UPD}}^o - RT \ln \frac{\theta_{H_{UPD}}}{1 - \theta_{H_{UPD}}} < 0 \quad (2.7.8)$$

Si la electro adsorción del hidrógeno tiene lugar a través del mecanismo (b) o (c) implicando la H_{OPD} , entonces la condición termodinámica para la absorción del hidrógeno es expresada por las relaciones (2.7.9) y (2.7.10)

$$\Delta\mu_H = \mu_{H_{abs}} - \mu_{H_{OPD}} < 0 \quad (2.7.9)$$

y consecuentemente

$$\mu_{H_{abs}}^o + RT \ln \frac{X_{H_{abs}}}{1 - X_{H_{abs}}} - \mu_{H_{OPD}}^o - RT \ln \frac{\theta_{H_{OPD}}}{1 - \theta_{H_{OPD}}} < 0 \quad (2.7.10)$$

De acuerdo con las fórmulas presentadas anteriormente, el hidrógeno puede presentar transferencia interfacial del estado adsorbido al absorbido, cuando el correspondiente gradiente del potencial químico Δ_{μ_H} , asociado con el proceso es negativo.

CAPÍTULO 3

PARTE EXPERIMENTAL

3.1. INTRODUCCIÓN.

En este capítulo se presenta el proceso de preparación de los electrodos de níquel poroso, los electrodos de las aleaciones de níquel con hidruros metálicos, y los electrodos de silicio tipo n y p, los diferentes métodos utilizados para la caracterización de los electrodos de níquel y Silicio, así como el modelo electroquímico para la evaluar los parámetros de descarga de hidrógeno de las aleaciones basadas en níquel.

3.2. MÉTODO DE PREPARACIÓN DE LOS ELECTRODOS.

Los electrodos de espuma de níquel, son preparados tomando una hoja de níquel de 2 mm de espesor y 4 cm² de área, doblándola hasta obtener un cuadro de área efectiva de 1 cm², después se le aplica una presión de 500 Mpa, para formar una hoja de 0.5 mm de espesor, como lo muestra la figura 3.1. Estos electrodos son conectados al sistema electroquímico con un caimán.

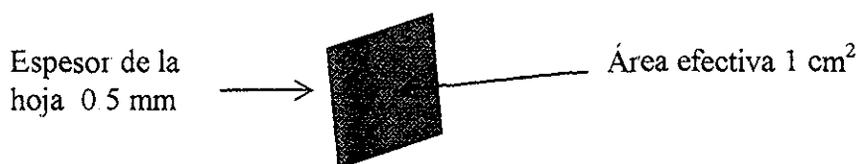


Figura 3.1. Electrodos de espuma de níquel

La aleación de $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ fue preparada por fusión de inducción de corriente y un rápido enfriamiento. La gota obtenida, es mecánicamente pulverizada a un tamaño de partícula alrededor de 50 μm , para la preparación del electrodo negativo. Los polvos de la aleación pulverizados (71.25 mg), son mezclados con polvos de cobre y níquel en una relación de peso de 1:1:1. Estos polvos de níquel y cobre son usados para incrementar la conducción y la estabilidad del electrodo del hidruro metálico durante los ciclos de carga/descarga. También los

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

buenos catalizadores para la disociación de hidrógeno y su recombinación. Se adiciona a la mezcla politetrafluoretileno (PTFE), (4% en peso) como aglutinante. Después la mezcla es colocada dentro de una placa de níquel poroso que tiene un diámetro de 1 cm., y está se le aplica una presión hasta formar una hoja de 0.5 mm. de espesor con una presión de 500 Mpa por dos minutos. Este proceso se muestra en la figura 3 2

El peso atómico de cada uno de los elementos que integran la aleación y su estequiometría son mostrados en la tabla 3 1.

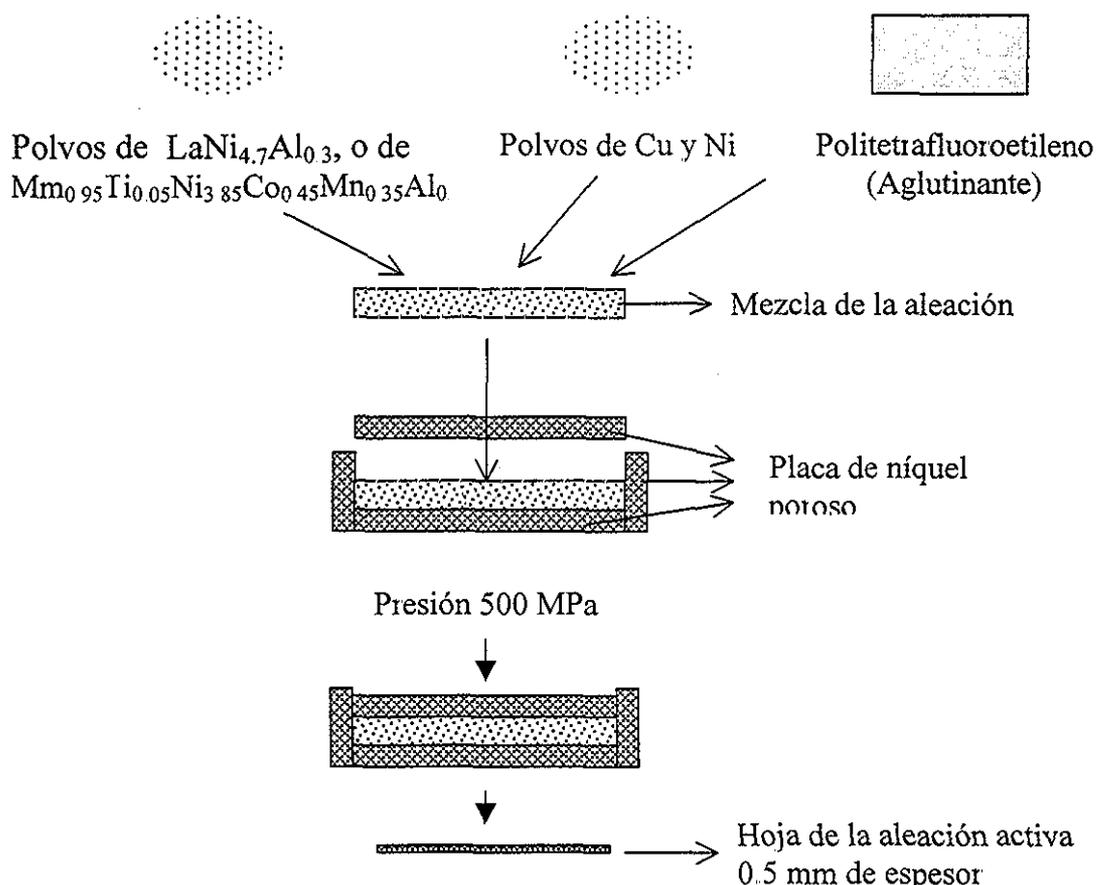


Figura 3.2. Método de preparación de los electrodos de Ni-hidruros metálicos de $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$, $\text{Mm}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{Ni}_{3.85}\text{Co}_{0.45}\text{Mn}_{0.35}\text{Al}_{0.35}$

Elemento	Peso atómico (gr.)	Proporción estequiométrica
<i>La</i>	138.90	1.0
<i>Ni</i>	58.71	4.7
<i>Al</i>	26.98	0.3

Tabla 3 1. Elementos, pesos atómicos y proporción estequiométrica de la aleación de $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La aleación de $Mm_{0.95}Ti_{0.05}Ni_{3.85}Co_{0.45}Mn_{0.35}Al_{0.35}$ (Mm, compuesto por 43.1 % en peso de La, 3.5 % en peso de Ce, 13.3 % en peso de Pr, y 38.9 % en peso de Nd) fue preparada por fusión de inducción de corriente y un rápido enfriamiento. La densidad de la aleación base es de 8.0 g cm^{-3} . La gota de la aleación fue pulverizada mecánicamente para obtener un tamaño de partícula seleccionada de 45-53 μm (los polvos de la aleación son capturados entre 325 mesh (45 μm) y 270 mesh (53 μm)). Los polvos seleccionados fueron usados como material, para la preparación del electrodo negativo, los polvos de la aleación, son mezclados con polvos de cobre y níquel en una relación de peso de 1:1:1. Se adiciona a la mezcla politetrafluoretileno (PTFE), (4% en peso) como aglutinante. Después la mezcla es colocada dentro de una placa de níquel poroso que tiene un diámetro de 1 cm, y está se le aplica una presión hasta formar una hoja de 0.5 mm de espesor con una presión de 500 Mpa por dos minutos. Este proceso se muestra en la figura 3.2.

El peso atómico de cada uno de los elementos que integran la aleación y su estequiometría son mostrados en la tabla 3.2.

Elemento	Peso atómico (gr.)	Proporción estequiométrica
<i>Mm</i> { <i>La</i> <i>Ce</i> <i>Pr</i> <i>Nd</i>	138.90	0.431
	140.12	0.035
	140.91	0.133
	144.24	0.389
		0.95
<i>Ti</i>	47.9	0.05
<i>Ni</i>	58.71	3.85
<i>Co</i>	58.93	0.45
<i>Mn</i>	54.99	0.35
<i>Al</i>	26.98	0.35

Tabla 3.2. Elementos, pesos atómicos y proporción estequiométrica de la aleación de $Mm_{0.95}Ti_{0.05}Ni_{3.85}Co_{0.45}Mn_{0.35}Al_{0.35}$

El material utilizado para los electrodos del semiconductor son obleas de silicio cristalino tipo n y tipo p. La tabla 3.3. muestra las características de las obleas comerciales.

Resistividad mínima	0.005	25
Espesor mínimo	19.69	19.69
Diámetro mínimo (cm.)	3.906	3.90
Orientación	100	100
Dopado	Antimonio	Boro
Tipo	N	P
Resistividad máxima	0.02	45
Espesor máximo	21.65	21.65
Diámetro máximo (cm.)	3.968	3.968

Tabla 3.3. Propiedades físicas de las obleas de Silicio tipo n y p.

Las obleas de silicio son cortadas en pequeños cuadros de 1 cm^2 de área, y estos son unidos a un alambre de cobre, utilizando para la unión pintura de plata, con lo cual se realiza el contacto óhmico entre el cobre y el electrodo de silicio. En la parte posterior y en los bordes se coloca una pasta epóxica para evitar el contacto con la solución electrolítica por la parte posterior y los bordes, este proceso se muestra en la figura 3.3.

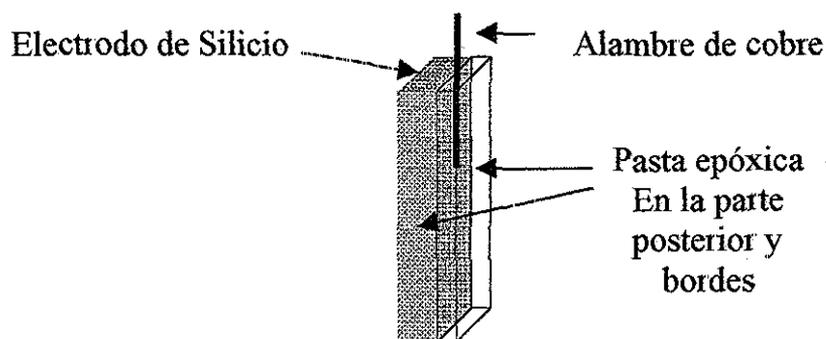


Figura 3.3. Preparación del electrodo de silicio.

El sistema electroquímico empleado para la realización de los experimentos se muestra en la figura 3 4.

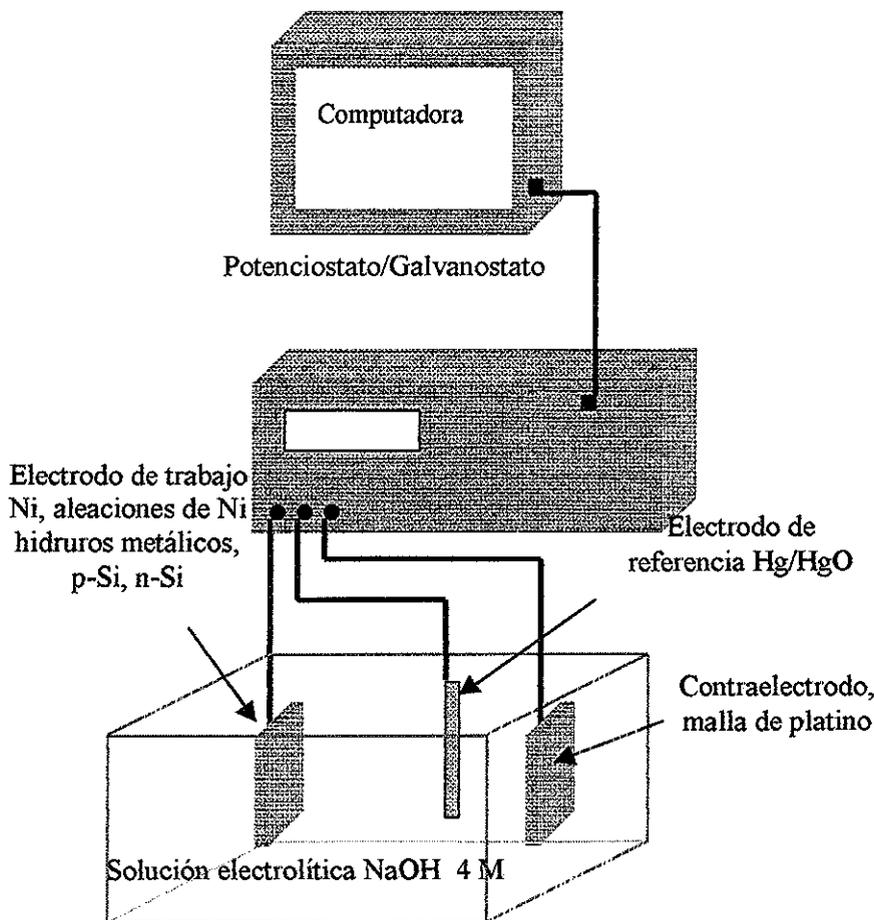


Figura 3 4. Sistema electroquímico de caracterización experimental.

3.3. PARTE EXPERIMENTAL.

Los electrodos a caracterizar, consisten de Silicio tipo n y p, así como espuma de níquel, con un área de 1 cm^2 . En la celda electroquímica ellos serán utilizados como electrodos de trabajo, mientras que como contra electrodo se utilizó una malla de platino y como electrodo de referencia (Hg/HgO) óxido de mercurio, la solución electrolítica fue NaOH 4 M. Antes de utilizar cada uno de los electrodos de silicio y níquel, estos son introducidos por 6 segundos en una solución de ácido fluorhídrico HF, ácido nítrico HNO₃, agua H₂O (1:1:2), lo cual se utilizó para decapar (eliminación del óxido de la superficie).

Las mediciones electroquímicas para los electrodos de espuma de níquel y silicio cristalino, se llevaron a cabo con un potenciostato EG&G, en el cual se realizó el ciclo de voltametría, para encontrar el pico de adsorción de hidrógeno, y para aplicar una densidad de corriente constante de carga de hidrógeno al electrodo de espuma de níquel y los electrodos de silicio tipo n, p.

Para la caracterización experimental de carga/descarga electroquímica, de los electrodos de hidruros metálicos basados en níquel de ($\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$, y $\text{Mm}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{Ni}_{3.85}\text{Co}_{0.45}\text{Mn}_{0.35}\text{Al}_{0.35}$), se uso una matriz de vidrio con tres compartimentos. El electrodo negativo (hidruros metálicos), fue colocado en un compartimento central, el electrodo de referencia (Hg/HgO) en un extremo del sistema y el contra electrodo positivo ($\text{NiOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$), en el otro extremo como se muestra en la figura 3.5, en electrodo de trabajo y el contra electrodo son separado por medio de una membrana. Las pruebas de carga/descarga y de polarización para los electrodos de las aleaciones basadas en espuma de níquel, fueron realizadas en un potenciostato EG&G, acoplado a una computadora personal (PC), con una programa de computo LABSIM.

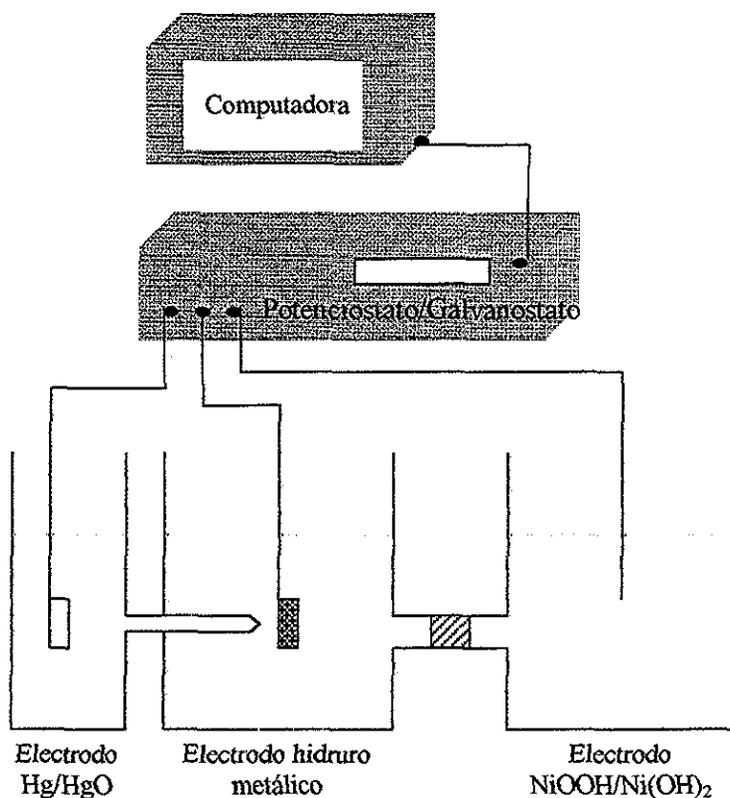


Figura 3.5. Sistema electroquímico de carga/descarga

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Después de un tratamiento de activación, que involucra 4 ciclos de carga/descarga, el electrodo de hidruro metálico (MH), fue cargado a una corriente constante (60 mA g^{-1}) hasta que la concentración alcanza el valor de saturación. El potencial del electrodo MH fue medido contra el electrodo de referencia Hg/HgO. Los experimentos de la línea de polarización fueron realizados a una razón de análisis de $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Después el potencial a circuito abierto (potencial de equilibrio) fue estabilizado (la carga del potencial fue menor que 1 mV por 1 hr)

Entonces el electrodo de MH fue descargado por una hora a una corriente constante (30 mA g^{-1}), y el procedimiento anterior se repitió hasta el electrodo se descargó al potencial de -0.6 V contra el electrodo de referencia Hg/HgO.

3.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DEL ELECTRODO.

Después de ser preparadas, las muestras, son analizadas por diferentes métodos y técnicas electroquímicas.

3.4.1. VOLTAMPEROMETRÍA CICLICA.

La voltamperometría cíclica, (VC) es una técnica electroquímica moderna de amplia aplicación para el análisis cinético y de mecanismos de reacción que ocurren en una interfase electrificada^[27]. Esta técnica en un principio fue desarrollada con electrodos con goteo de mercurio y posteriormente con electrodos sólidos. Actualmente existe una distinción entre ambos electrodos, y se conoce como polarografía cuando la técnica utilizada es con un electrodo de goteo de mercurio y barrido de potencial triangular o voltamperometría cíclica cuando se utilizan electrodos estacionarios. En estudios electroquímicos, generalmente la primera técnica que se aplica es la VC, ya sea para determinar el intervalo de electro actividad del disolvente o los potenciales de oxidación-reducción de las especies que reaccionan.

La VC es una técnica potencioestática o potenciodinámica, donde se determina la corriente de la celda en función del barrido de potencial aplicado entre el electrodo de trabajo y

el electrodo de referencia. La respuesta corriente-potencial es el equivalente electroquímico a un espectro que se obtiene en espectrofotometría. El transporte de materia se encuentra controlado por la difusión de las especies al electrodo.

En un voltamograma típico se puede apreciar ciertos puntos de interés, como son los potenciales pico catódico E_{p_c} , y pico anódico E_{p_a} ; las correspondientes corrientes pico I_{p_c} e I_{p_a} , respectivamente. Otros parámetros de interés son el potencial pico medio $E_{p_{1/2}}$ y el potencial de media onda $E_{1/2}$. La simulación de los datos experimentales para la determinación matemática de la forma del voltamperograma, se obtiene resolviendo la segunda ley de Fick con los valores a la frontera adecuados. En este caso se considera también que se tiene una solución homogénea; que los flujos de las especies que llegan y se alejan del electrodo son iguales y que los cambios químicos en la superficie siguen las leyes de Faraday. La solución de la ecuación (3.4.1) con las condiciones antes mencionadas conduce a que la densidad de corriente pico para una reacción de reducción a 25°C es:

$$I_p = -(2.69 \times 10^5) n^{2/3} c_0 D^{1/2} v^{1/2} \quad (3.4.1)$$

Expresando la densidad de corriente en $A\ cm^{-2}$, D en $cm^2\ s^{-1}$, v la velocidad de barrido en $V\ s^{-1}$ y la concentración en $mol\ cm^{-3}$. De la ecuación (3.4.1) se deduce que la corriente varía de manera lineal con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido. El equipo utilizado para este trabajo de tesis fue un potenciostato/galvanostato VoltaMaster 4 Eg&G.

3.4.2. TÉCNICA DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD).

Al observar microscópicamente una muestra, se puede obtener información acerca de su estructura, localización y espaciamento entre los átomos que la forman. La microscopía implica que la longitud de onda de la radiación usada sea más pequeña que las distancias involucradas^[27]. Para la determinación de la estructura de un cristal, las técnicas basadas en la difracción son muy utilizadas usando radiación de una longitud de onda comparable con las dimensiones atómicas.

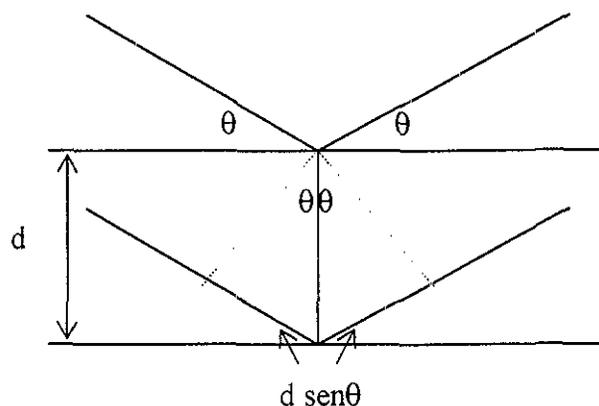
En 1912, Von Laue sugirió que un cristal podía ser considerado como centro de dispersión de ondas electromagnéticas (rayos X) de una longitud de onda comparable con el espaciamento atómico y que el patrón de dispersión de dichas ondas debería proveer información acerca de los arreglos de los átomos [Blakemore 1985].

La energía incidente sobre la muestra (fotones) necesaria para lograr la difracción se relaciona con la longitud de onda (en el rango de los rayos X) de acuerdo a la siguiente ecuación.

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{hc}{E} \quad (3.4.2)$$

donde λ es la longitud de onda, h es la constante de Plank, c es la velocidad de la luz, ν es la frecuencia y E es la energía incidente

En 1913, W. L. Bragg formuló las condiciones geométricas que deben ser satisfechas para que las ondas electromagnéticas sean difractadas por un grupo de planos paralelos de átomos. Las condiciones de difracción de Bragg establece que los ángulos de incidencia y reflexión deben ser iguales (reflexión especular), y que esta reflexión es eficiente sólo cuando el ángulo de incidencia es el adecuado para la longitud de onda y para la distancia entre planos paralelos. La figura (3.4.1), muestra la geometría de la deducción de Bragg.



La difracción de rayos X posee su principio de operación en la Ley de Bragg (Kittel, 1993):

$$2 d \sin \theta = n \lambda \quad (3.4.3)$$

La ecuación (3.4.3) conocida como la ley de Bragg, donde d es la distancia entre planos, θ es el ángulo de incidencia y reflexión del haz, y n es un número entero. Esta ecuación predice los máximos de difracción de un haz de rayos X monocromático que incide sobre la muestra cristalina y que origina una serie de haces difractados cuyas direcciones e intensidades dependen de la estructura reticular y la composición química del cristal (McKelvey, 1993). Para obtener información acerca de la estructura de una muestra, varios son los métodos utilizados.

Uno de los más comunes es el método del cristal rotante, donde el haz incidente es de una sola longitud de onda y permanece constante; el ángulo de incidencia es variable. En este método la muestra se coloca en el centro de la cámara de difracción y se hace incidir sobre ella un haz de rayos X de longitud de onda conocida; la muestra gira sobre su propio eje, de tal forma que cuando la longitud de onda y el ángulo de incidencia satisfacen la ley de Bragg, aparecen patrones de difracción. Una placa fotográfica, situada coaxialmente con el eje de rotación, graba los patrones de difracción. El equipo utilizado fue Rigaku X-Ray Diffractometer.

3.4.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.

La microscopía electrónica de barrido^[28-34] (SEM por sus siglas en inglés) resulta ser una herramienta importante para conocer la morfología superficial de las películas depositadas; también se puede estimar la posible dependencia del sustrato en el crecimiento de las películas, así como la morfología superficial. El equipo utilizado para esta tesis fue Leica Cambridge Stereo Scan 440.

El principio de operación de un microscopio electrónico de barrido está relacionado con la densidad de electrones que son producidos en un filamento, mediante emisión termoiónica y

que son concentrados en forma de haz en un objetivo controlado por inductores, impactándose sobre la superficie de la muestra que se esté analizando. El haz de electrones puede ser capaz de tener energías desde cientos de electrón-volts (eV) hasta los 50 KeV (Maissel 1983). Los electrones se proyectan sobre la superficie de la película perdiendo velocidad y por consiguiente energía, quien es transferida ya sea a la red cristalina del material o hacia un detector de rayos-X donde se registran todas las dispersiones aleatorias. Estas dispersiones son proporcionales a la superficie del material, obteniéndose lo que se conoce como una micrografía por SEM

3.4.4. MICROANÁLISIS DE PRUEBA ELECTRÓNICA.

Existe una gran diversidad de procesos que permiten caracterizar películas delgadas semiconductoras tanto cualitativamente como cuantitativamente para conocer su composición química (Maissel, 1983); por ejemplo la difracción de rayos X. La colometría, la polarografía, la fluorescencia de rayos X, hasta llegar a una de las técnicas más precisas para conocer la composición de una película delgada semiconductoras, que ha sido denominada Microanálisis de Prueba electrónica o simplemente EPMA^[35] (siglas en ingles). El equipo utilizado para esta tesis fue Leica Cambridge Stereo Scan 440.

La EPMA es una técnica que ha sido muy utilizada y aplicada exitosamente a las películas delgadas. Su principio de operación consiste básicamente en exponer una película a la presencia de un rayo electrónico de alta energía que se proyecta contra la película, causando que esta emita rayos X, correspondiendo característicamente a los elementos químicos que se encuentran en el material. Detectores y espectrómetros dispuestos en el equipo empleado, permiten la identificación de cada uno de ellos, así como su concentración relativa. Todos los elementos que existen en la naturaleza y que poseen un número atómico por encima de 5 pueden ser detectados (Maissel, 1983). También es posible determinar por EPMA, concentraciones de impurezas que se encuentren del orden del 0.1% en el material analizado. La única desventaja importante que presenta este sistema es que es igual que los demás métodos cuantitativos que existen, requieren un patrón estándar con el que se puede comparar los resultados que se obtienen de las pruebas hechas a las películas en cuestión.

3.4.5. EPECTROSCOPIA INFRARROJA TRANSFORMADA DE FOURIER.

En todas las técnicas de procesamiento de señales de aproximaciones de reflectancia externa, sirven para dos propósitos, a) remover las contribuciones de los rayos reflejados que no cambian, b) para aumentar las relaciones de señales encontradas como resultado de los picos de absorción de las especies electro generadas. El equipo utilizado para está tesis fue Perkin Elmer Spectrum GX

En la técnica de la microscopía infrarroja transformada de Fourier^[26] (FTIR por sus siglas en ingles), el potencial del electrodo de trabajo es cambiado desde un valor base V_b , en el cual la reflectividad del electrodo es $R(\hat{u})_b$, para un valor de V_w , donde la reflectividad es $R(\hat{u})_w$. Los espectro son usualmente graficados en la forma $(\Delta R/R)$ vs \hat{u} , donde:

$$(\Delta R/R) = [R(\hat{u})_w - R(\hat{u})_b] / R(\hat{u})_b \quad (3.4.4)$$

Este resultado es una diferencia del espectro, donde la característica $(\Delta R/R)$ puede ser + o -, de acuerdo a si ganaron o perdieron a V_w , con respecto a V_b .

Sólo el componente de la luz reflejada tiene la misma frecuencia de modulación y la fase como la onda cuadrada aplicada es detectada y amplificada. Por lo tanto la sensibilidad de la técnica es un incremento necesario para la detección de cargas de absorción a un potencial inducido de las cantidades de las sub-monocapas o de los absorbentes

3.4.6. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.

La espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés), es una técnica poderosa que actualmente se ha establecido para el estudio e investigación de sistemas de corrosión y electroquímicos^[36-41] El poder de EIS recae en el hecho de que es una técnica esencialmente de estado estable, que es capaz de acceder a fenómenos de relajación, donde los tiempos de relajación varían varios órdenes en magnitud. El carácter de estado estable, permite

utilizar diversas señales de excitación, en un solo experimento, hasta alcanzar el nivel deseado de precisión, a lo largo de un ancho de banda grande de frecuencias (10^6 a 10^{-4} Hz), ello se encuentra ahora disponible en los modernos analizadores de funciones de transferencia (medidores de impedancia electroquímica), que permiten investigar una gran cantidad de procesos interfaciales. Lo anterior, le permite a esta técnica ir más allá en el estudio de características funcionales en el dominio del tiempo, que cualquier otra técnica conocida ^[42].

La espectroscopia de Impedancias es una técnica relativamente nueva, al menos en sus aplicaciones en la electroquímica y tópicos de corrosión; sus bases teóricas aún no han sido tratadas extensamente en textos estándares. Es por ello, que primeramente conviene expresar en términos generales, el análisis de la función de transferencia antes que ser más específico acerca de cómo la técnica EIS es empleada para analizar sistemas electroquímicos.

La respuesta de cualquier sistema lineal para cualquier perturbación de forma arbitraria, puede ser descrita por la función de transferencia

$$H(s) = \frac{V(s)}{I(s)}, \quad (3.4.5)$$

donde s es la variable laplaciana, en el dominio de la frecuencia, $V(s)$ e $I(s)$ son las transformadas de Laplace del voltaje y la corriente dependientes del tiempo, respectivamente ^[43]

En términos de una excitación sinusoidal, la función de transferencia llega a ser:

$$H(j\omega) = \frac{F\{V(t)\}}{F\{I(t)\}} = \frac{V(j\omega)}{I(j\omega)} \quad (3.4.6)$$

donde F significa la transformada de Fourier, $V(j\omega)$ e $I(j\omega)$ son el voltaje y corriente debido a la excitación sinusoidal. Considerando que el sistema representado en la ecuación (3.4.6), es

lineal, causal y la interfaz es estable sobre el tiempo de muestreo, la función de transferencia puede ser identificada como una impedancia, $Z(j\omega)$. $Z(j\omega)$ es un vector de cantidad, contiene números complejos con información de magnitud y fase. Desde un punto de vista teórico, la impedancia (o en forma general, la función de transferencia), es una de las más importantes variables que pueden ser medidas en la ciencia de la electroquímica ^[43]. Ello es porque cuando se toman muestras en un ancho de banda infinito, tales muestras contienen toda la información que puede ser obtenida en un sistema puramente eléctrico.

Como la impedancia es un número complejo, es común escribirla en electroquímica de la forma:

$$Z(j\omega) = Z' - jZ'', \quad (3.4.7)$$

donde $j = \sqrt{-1}$, Z' y Z'' son números reales dependientes de la frecuencia, quienes están relacionados a la magnitud de la impedancia y de la fase, a través de:

$$|Z(j\omega)| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (3.4.8)$$

$$\phi = \tan^{-1} \left(\frac{Z''}{Z'} \right) \quad (3.4.9)$$

El parámetro ϕ es el ángulo de fase. De forma alternativa, la impedancia compleja puede ser expresada como

$$Z(j\omega) = |Z| e^{j\phi}, \quad (3.4.10)$$

donde $|Z|$ es el módulo de impedancia.

El formalismo matemático equivalente de una impedancia compleja, está dada por las ecuaciones (3.4.7) y (3.4.10), quienes conducen directamente a las dos formas comunes para la graficación de los datos de impedancia, estos son:

- a) $-Z''$ versus Z' (gráfica de Nyquist o del plano complejo), y
- b) $\log |Z|$, ϕ versus $\log \omega$ (plano de Bode)

Cada uno de los tratamientos ofrece diversas ventajas específicas. El plano complejo frecuentemente es más útil para el análisis de mecanismos, porque el número de relajaciones y sus implicaciones (por ejemplo: difusión planar versus difusión en poros) son normalmente más aparentes. En tanto que el plano de Bode emplea a la frecuencia como la variable independiente, de esta forma que se puede realizar una comparación más precisa entre el espectro experimental de impedancias y el calculado de circuitos equivalentes. En la actualidad no existe una diferencia entre la forma de presentar los resultados, por lo contrario, ambos resultan útiles y deben ser utilizados juntos para comprender cualquier análisis de impedancias.

3.5. MODELO ELECTROQUÍMICO.

Este modelo propuesto por Feng F. et al^[44], relaciona el potencial de equilibrio como función de la concentración de hidrógeno, durante la descarga electroquímica, en un electrodo de hidruro metálico. Y es utilizado para evaluar los resultados los electrodos tipo pastilla.

La desorción de hidrógeno en el electrodo de hidruro ocurre en tres pasos consecutivos normalmente^[45]

Paso 1: La difusión del hidrógeno absorbido desde el volumen a la superficie. La concentración de hidrógeno sobre la superficie del electrodo, es la misma que la concentración de hidrógeno en el interior del volumen de la aleación.

Paso 2: La transferencia del hidrógeno desde los sitios absorbidos a los sitios adsorbidos sobre la superficie del electrodo. Esto se describe en la siguiente reacción:



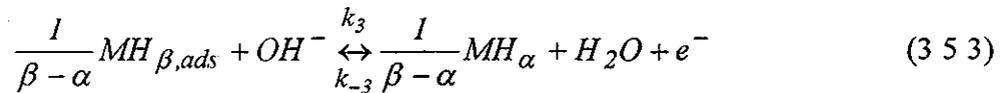
donde k_2 y k_{-2} son las constantes directa e inversa, respectivamente, β representa la fase- β del hidruro

La fracción del hidrógeno transferido de los átomos de hidrógeno absorbidos a los átomos de hidrógeno adsorbidos se denota por:

$$x_H = (C_{m\acute{a}x} - C_H)/C_{m\acute{a}x} \quad (3.5.2)$$

donde C_H es la concentración de hidrógeno en la aleación, $C_{m\acute{a}x}$ Es el máximo contenido de hidrógeno y $C_{m\acute{a}x} - C_H$ es el contenido desorbido de la aleación.

Paso 3: La oxidación electroquímica del hidrógeno en la superficie del electrodo en una solución alcalina. Esta reacción se describe de la siguiente forma.



donde k_3 y k_{-3} son las constantes en la dirección directa e inversa, respectivamente.

A condiciones de pequeñas descargas constantes de corriente, considerando cinética de primer orden, para ambos reacción de desorción y transferencia, y no interacción entre átomos de H absorbidos o átomos de H adsorbidos y también considerando equilibrio estático del procesos de la reacción electroquímica, las velocidades de la reacción directa e inversa, son las mismas, la ecuaciones de equilibrio (3.5.2) y (3.5.3), puede describirse respectivamente como sigue^[46]

$$K_2 x_H (1 - \theta) = K_{-2} \theta (1 - x_H) \quad (3.5.4)$$

$$\begin{aligned} & \text{y } K_3 a_{OH^-} \theta \exp\left[\frac{\phi F (E_e + f(C_H))}{RT}\right] \\ & \geq k_{-3} a_{H_2O} (1 - \theta) \exp\left[-\frac{(1 - \phi) F (E_e + f(C_H))}{RT}\right] \end{aligned} \quad (3.5.5)$$

donde θ es la cubierta de hidrógeno en la superficie de los polvos de la aleación, ϕ es el coeficiente de transferencia de carga; E_e es el potencial de descarga de equilibrio de un electrodo, $E_e + f(C_H)$ representa un potencial de reacción del electrodo, y $f(C_H)$ puede ser simplificada como una función lineal de la concentración de hidrógeno (C_H): $f(C_H) = \gamma(C_H)$ (γ es la constante de proporcionalidad y una reacción de primer orden se consideró)

Resolviendo la ecuación (3 5 4) y (3 5 5) el potencial de equilibrio puede ser expresado por la ecuación (3 5 6)

$$E_e = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{k_{-2} k_{-3} a_{H_2O}}{k_2 k_3 a_{OH^-}} \right) + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{1 - x_H}{x_H} \right) - \gamma C_H \quad (3 5 6)$$

donde k (k_2, k_3, k_{-2} y k_{-3}) pueden ser descritas por la ecuación (3 5 7)

$$k = k^o \exp \left(- \frac{\varepsilon}{RT} \right) \quad (3 5 7)$$

donde k^o es la constante de equilibrio estándar que es independiente de la temperatura, ε ($\varepsilon_2, \varepsilon_3, \varepsilon_{-2}, \varepsilon_{-3}$) es la energía de activación. Por lo tanto el potencial de equilibrio durante la descarga (E_e) puede describirse como:

$$E_e = B - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{C_H}{C_{m\acute{a}x} - C_H} \right) + \gamma C_H \quad (3 5 8)$$

donde

$$B = B_o + B_l I \quad (3 5 9)$$

y

$$B_o = \frac{\varepsilon_2 + \varepsilon_3 - \varepsilon_{-2} \varepsilon_{-3}}{F} \quad (3 5 10)$$

y

$$B_l = \frac{R}{F} \ln \left(\frac{k_{-2}^o k_{-3}^o a_{H_2O}}{k_2^o k_3^o a_{OH^-}} \right) \quad (3 5 11)$$

donde R es la constante de los gases ($8\,314\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$); T es la temperatura; C_H es la concentración de hidrógeno en la aleación MH; y $C_{\text{máx}}$ es la máxima concentración de hidrógeno en la aleación MH.

El primer término, B de la ecuación (3 5 8), representa un potencial el cual principalmente depende de la composición de la aleación MH y la temperatura, y es independiente de la concentración de hidrógeno en la aleación MH.

El segundo término representa una variación del potencial con la fase de transformación α - β y este varía con la concentración de hidrógeno.

Bajo condiciones de equilibrio, una capa de adsorción estará presente y contendrá una cierta cantidad de hidrógeno químicamente adsorbido. Esta capa causará una diferencia de potencial. La diferencia de potencial se considera como proporcional a la concentración de hidrógeno en la aleación MH.

En el tercer término γ puede considerarse como el parámetro que influye sobre la pendiente en la gráfica de potencial de equilibrio vs. concentración de hidrógeno para el electrodo de la aleación.

La relación entre el potencial de equilibrio durante la descarga y la concentración de hidrógeno en el electrodo de la aleación, ecuación (3 5 8), puede ser usada para analizar la curva de presión de hidrógeno (P_{H_2}) vs. contenido de hidrógeno (C_H) a una temperatura (T), en una aleación absorbidora de hidrógeno, basada sobre la relación:

$$E_e = -0,9324 - 0,5 R T / F \ln(P_{H_2}) \text{ vs Hg/HgO} \quad (3\,5\,12)$$

La concentración de hidrógeno C_H (H/M) electrodo de hidruro, se calcula usando la ley de Faraday^[47].

$$C_H \left(\frac{H}{M} \right) = \frac{3.6W}{Fn} Q \quad (3.5.13)$$

donde Q es la capacidad específica de la aleación del hidruro (mAh g^{-1}); W es el peso molecular de la aleación; F es la constante de Faraday (96487 C mol^{-1}) y n es el número de átomos por la unidad de la aleación

La densidad de corriente de intercambio (I_0), la ecuación convencional de Butler-Volmer puede describirse como sigue:

$$I = I_0 \frac{F\eta}{RT} \quad (3.5.14)$$

donde η es el sobre potencial de la reacción electroquímica para el electrodo MH y I_0 es la densidad de la corriente de intercambio.

CAPÍTULO 4

ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS.

4.1. INTRODUCCIÓN.

En este capítulo se presentan los resultados de los estudios de la voltametría cíclica, difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido (SEM), análisis de micro prueba electrónica (EPMA), impedancia, de las propiedades y características del electrodo de espuma de níquel. Los resultados obtenidos de las aleaciones de hidruros metálicos basados en espuma de níquel. Así como los resultados obtenidos de la voltametría cíclica, difracción rayos X, microscopía electrónica de barrido (SEM) y FTIR, de las propiedades y características de los electrodos de Silicio tipo n y p

4.2. RESULTADOS DE LOS ELECTRODOS DE ESPUMA DE NÍQUEL Y SUS ALEACIONES.

4.2.1. VOLTAMETRÍA CÍCLICA.

La figura 4 1 Muestra la actividad electroquímica del electrodo de espuma de níquel, de 1 cm² de área, en una solución electrolítica alcalina 4 M de KOH, en un rango de potencial de -1.3 a -0.2 V, a una velocidad de barrido de potencial de 50 mV/seg. El electrodo de referencia utilizado fue Hg/HgO (E = -0.926 V vs. NHS a 25 °C)

Inicialmente se realizó un pulido electroquímico, polarizando católicamente al electrodo por 5 minutos a -1.3 V, resultando una estabilizada y reproducible voltametría cíclica, en la cual se muestran los picos catódico (A) y anódico (B) bien definidos, que corresponden a la formación y a la reducción de α -Ni(OH)₂, o a la adsorción-desorción del hidrógeno.

Estas dos reacciones están relacionadas a la descarga del agua produciendo hidrógeno adsorbido y la oxidación del hidrógeno en el níquel en la solución alcalina, la cual puede ser demostrada por la siguiente ecuación:

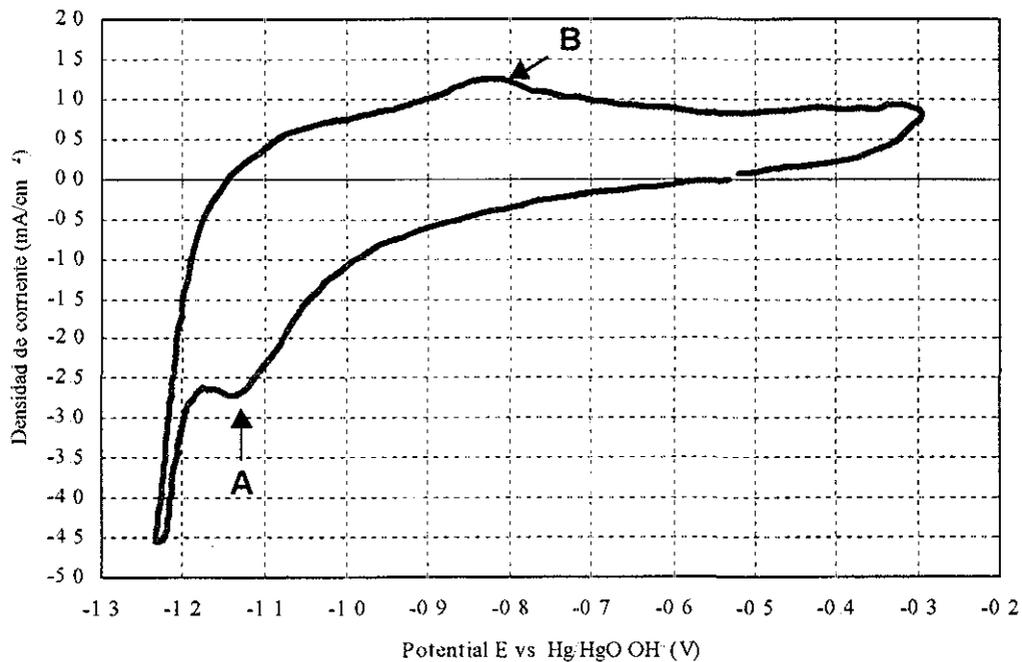


Figura 4.1 Voltametría cíclica del níquel en solución alcalina KOH 4 M.

Con estos resultados, se toman seis muestras de espuma níquel y se polariza al potencial del pico de adsorción (A) -1.14 V, para ver si las especies adsorbidas en la superficie del electrodo se difunden hacia el interior del volumen, para verificar si existe cambio en la estructura se utilizó la técnica de difracción de rayos X, para verificar los cambios en la morfología de los electrodos, se utilizó la microscopía electrónica de barrido (SEM), y para conocer la composición química, se utilizó el análisis de micro prueba electrónica (EPMA)

4.2.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

La figura 4.2. Muestra el espectro de difracción de rayos X, de la muestra del electrodo de espuma de níquel, antes de realizar las pruebas de voltametría cíclica y de polarizarlos al potencial de adsorción de hidrógeno. En esta figura se muestran los picos de los planos (111) $2\theta = 44.5$, (200) $2\theta = 52$, y (220) $2\theta = 76.5$, correspondientes al níquel.

Las figuras 4.3, 4.4 y 4.5 Muestran el espectro de difracción de rayos X, de las seis muestras de electrodos de espuma de níquel, después de polarizarlas al potencial de adsorción de hidrógeno. En estas seis gráficas sólo se pueden apreciar los picos de los planos correspondientes al níquel. Sin presentar otros picos o desviaciones en los ángulos de los planos.

4.2.3. ANÁLISIS DE MICROPRUEBA ELECTRÓNICA (EPMA)

Las figuras 4.6, 4.7 y 4.8. Muestran el análisis de micro prueba electrónica de los seis electrodos de espuma de níquel polarizados al potencial de adsorción de hidrógeno. En estas seis figuras se aprecian los picos correspondientes a la composición química del material sin presentar un pico de alguna impureza adicional que demuestre la presencia de hidrógeno. Es decir no existe cambio en la composición del material.

4.2.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).

Las figuras 4.9, 4.10 y 4.11. Muestran la microscopía electrónica de barrido de los seis electrodos de níquel, después de polarizarlos al potencial de adsorción de hidrógeno. En estas figuras se observa la morfología de los electrodos sin fisuras o fracturas que indiquen la presencia de absorción de hidrógeno dentro del material.

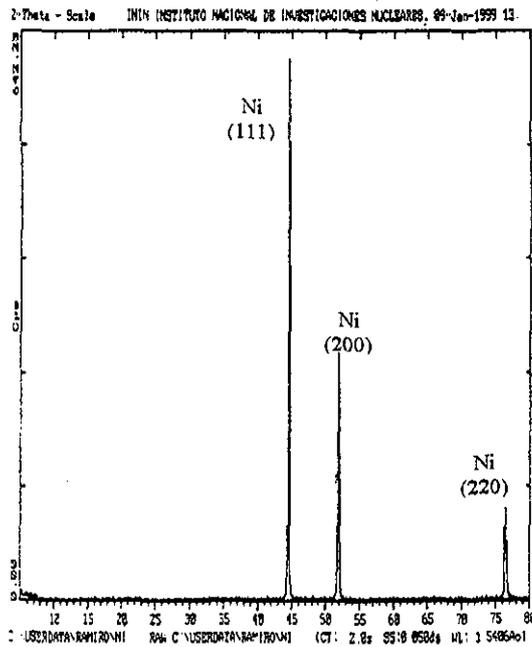
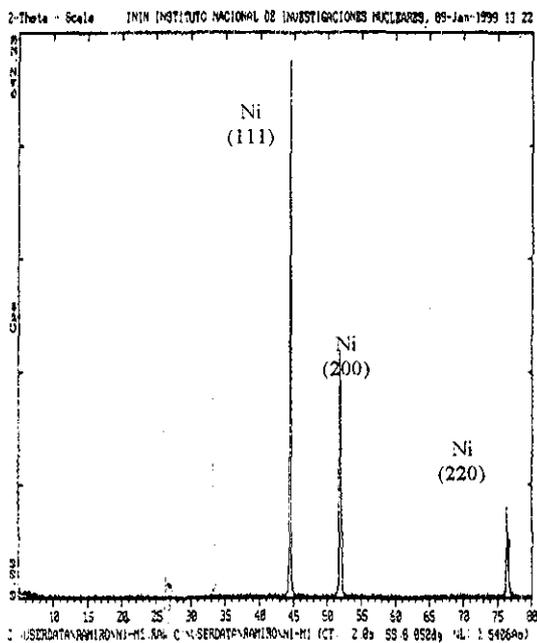
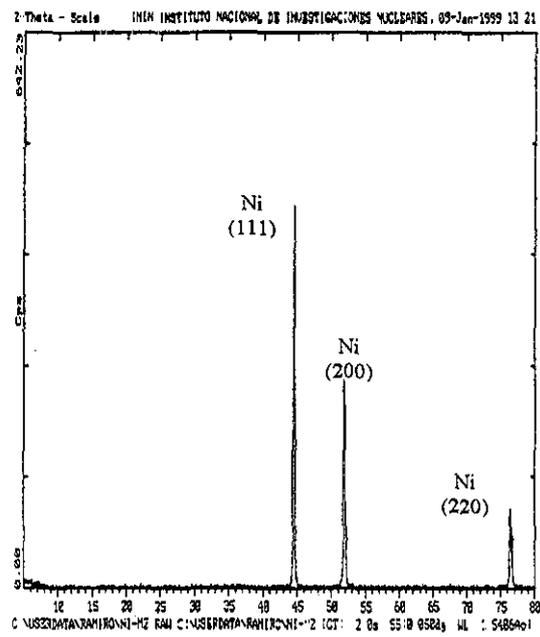


Figura 4.2 Espectro de difracción de rayos X, para el electrodo de espuma de níquel, antes de la polarización al potencial de adsorción de hidrógeno



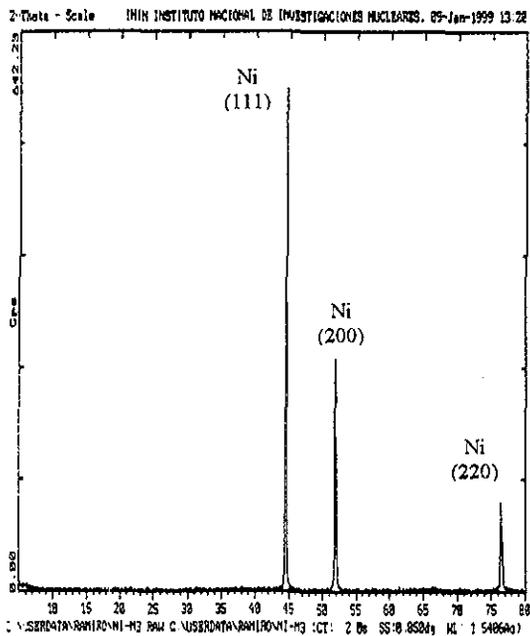
(a)



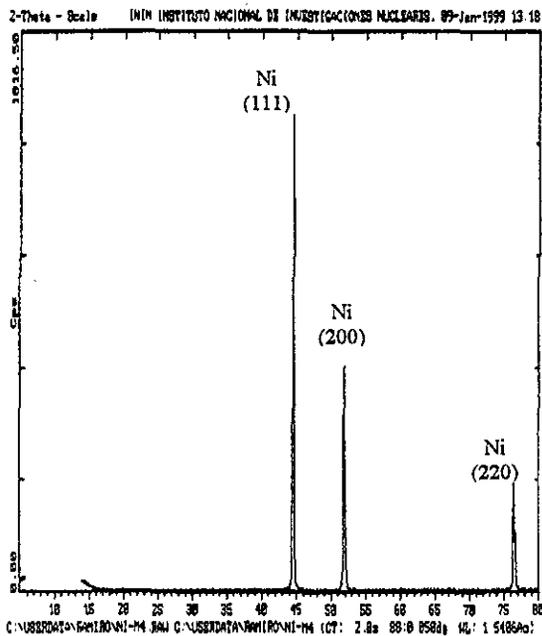
(b)

Figura 4.3 a y b, espectro de difracción de rayos X, para dos muestras de espuma de níquel después de la polarización al potencial de adsorción de hidrógeno

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

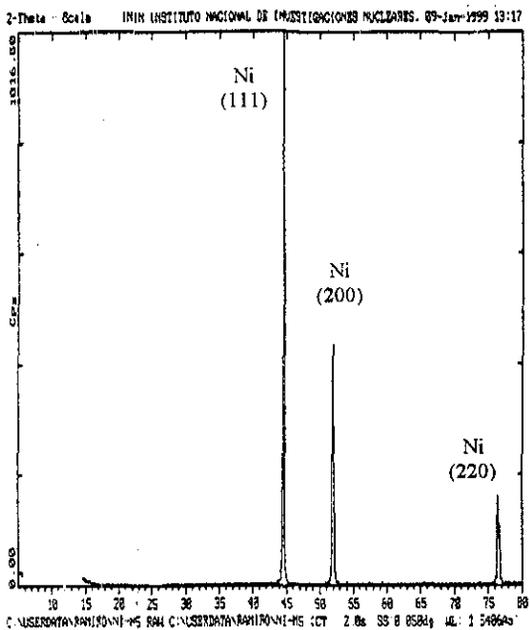


(c)

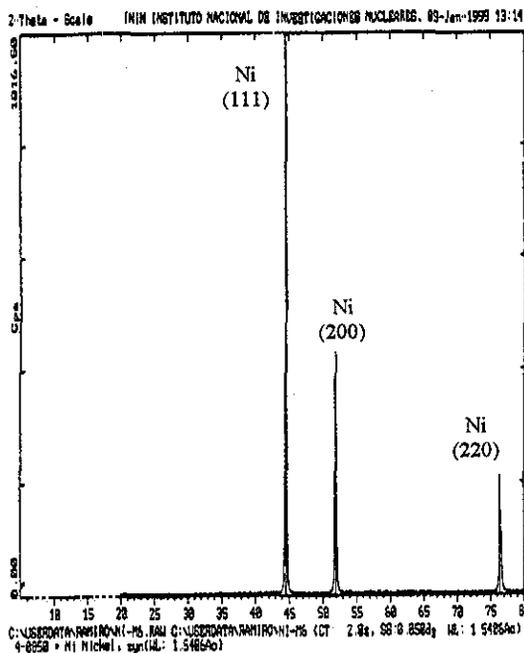


(d)

Figura 4 4 c y d, espectro de difracción de rayos X, para dos muestras de espuma de níquel después de la polarización al potencial de adsorción de hidrógeno

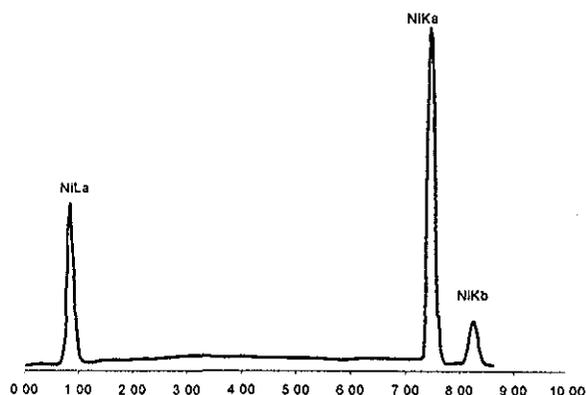
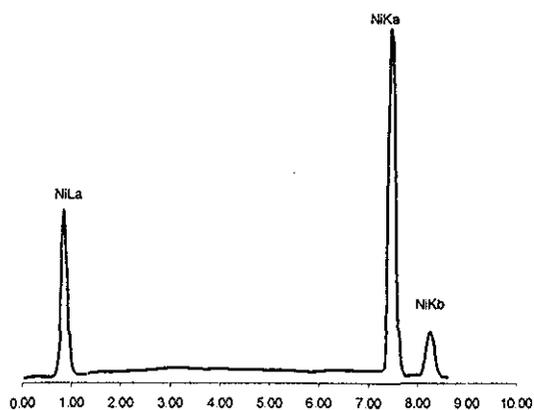


(e)



(f)

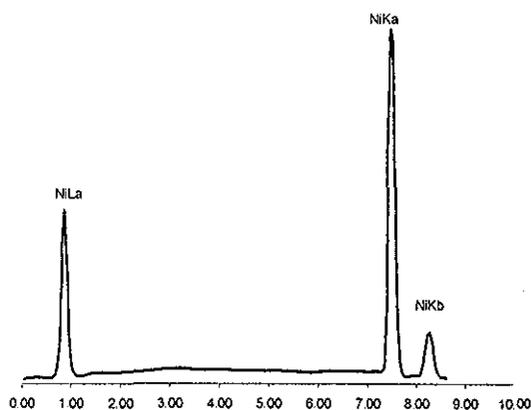
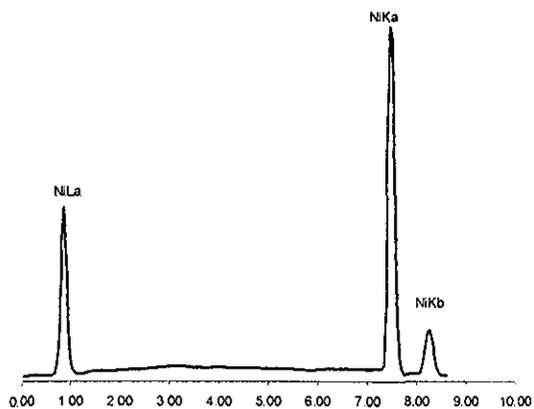
Figura 4 5 e, f, espectro de difracción de rayos X para dos muestras de espuma de níquel, después de aplicar el potencial de adsorción de hidrógeno.



Elemento	%Peso	% Atómico	Relación K
NiK	100.0	100.0	1.00
Total	100.0	100.0	M1Ni (a)

Elemento	% Peso	%Atómico	Relación K
NiK	100.0	100.0	1.00
Total	100.0	100.0	M1Ni (b)

Figura 4.6 a y b, muestran el análisis de micro prueba electrónica para dos electrodos de espuma de níquel después de la polarización al potencial de adsorción de hidrógeno

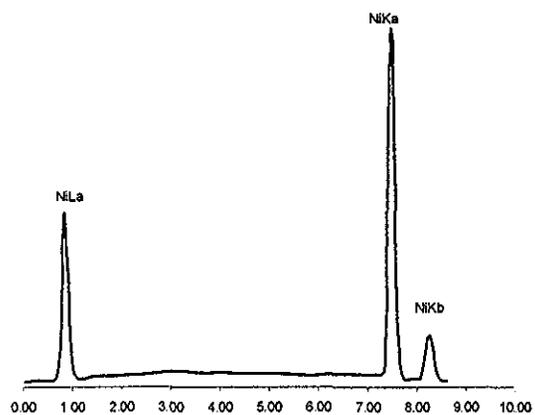
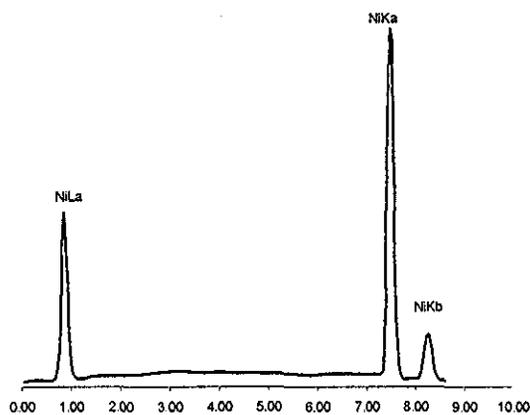


Elemento	%Peso	% Atómico	Relación K
NiK	100.0	100.0	1.00
Total	100.0	100.0	M1Ni (c)

Elemento	% Peso	%Atómico	Relación K
NiK	100.0	100.0	1.00
Total	100.0	100.0	M1Ni (d)

Figura 4.7 c y d, muestran el análisis de micro prueba electrónica para dos electrodos de espuma de níquel después de la polarización al potencial de adsorción de hidrógeno.

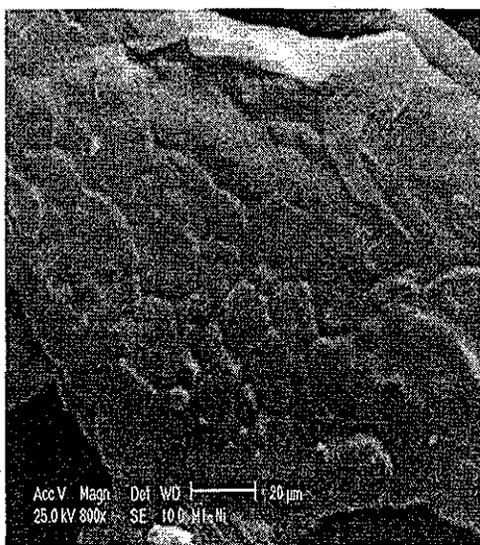
**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



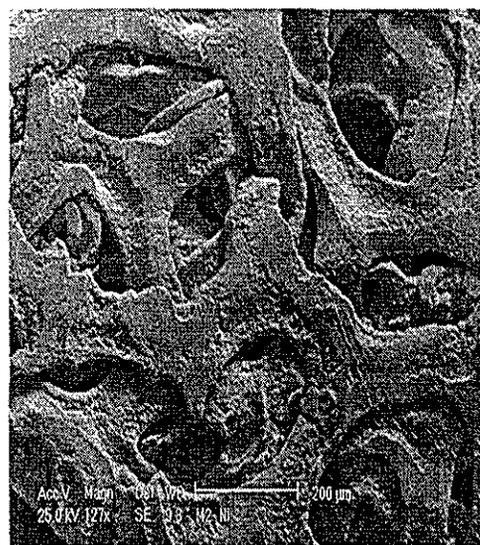
Elemento	%Peso	% Atómico	Relación K
NiK	100.0	100.0	1.00
Total	100.0	100.0	M1Ni (e)

Elemento	% Peso	%Atómico	Relación K
NiK	100.0	100.0	1.00
Total	100.0	100.0	M1Ni (f)

Figura 4.8 e y f, muestran el análisis de micro prueba electrónica para dos electrodos de espuma de níquel después de la polarización al potencial de adsorción de hidrógeno.



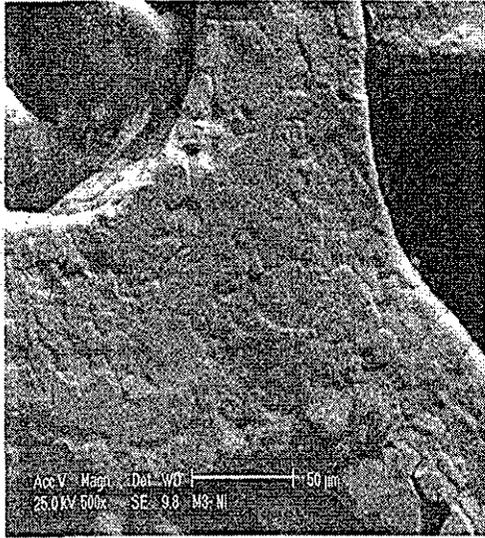
(a)



(b)

Figura 4.9 a y b, muestran la microscopía electrónica de barrido para los electrodos de espuma de níquel después de la polarización al potencial de adsorción de hidrógeno.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



(c)

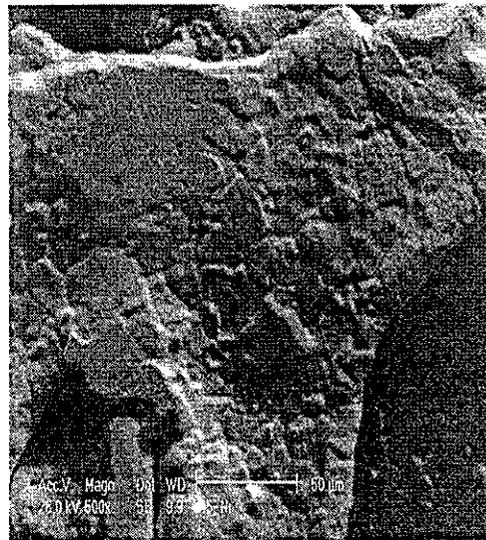


(d)

Figura 4.10 c y d, muestran la microscopía electrónica de barrido para los electrodos de espuma de níquel después de la polarización al potencial de adsorción de hidrógeno.



(e)



(f)

Figura 4.11 e y f, muestran la microscopía electrónica de barrido para los electrodos de espuma de níquel después de la polarización al potencial de adsorción de hidrógeno.

4.2.5. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA.

La figura 4.12 Muestra el espectro de impedancia del electrodo de espuma de níquel, con forma de un semicírculo, esta forma indica que los electrodos níquel el procesos de transferencia de carga, es el paso determinante de la reacción.

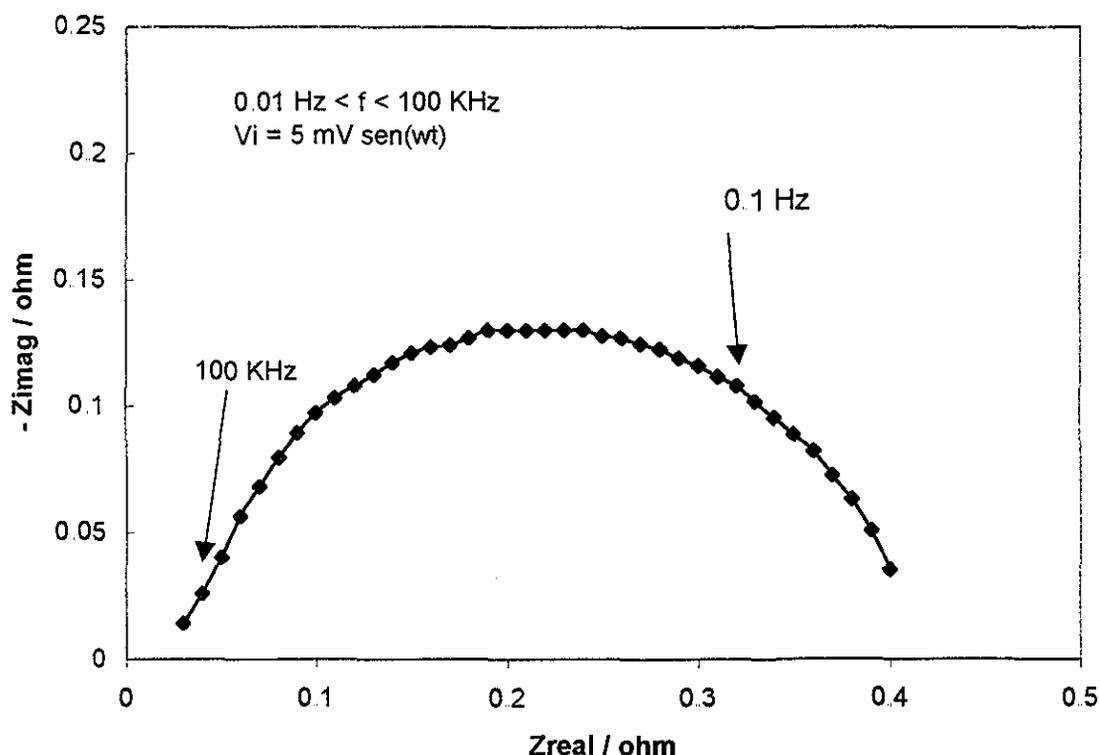


Figura 4.12. Espectro de impedancia electroquímica del electrodo de espuma de níquel

Como se puede observar en el análisis de los resultados obtenidos en la voltametría cíclica, de los electrodos de espuma de níquel, muestran una actividad electrocatalítica, se presentan los procesos de adsorción y desorción de hidrógeno y además la impedancia muestra que el proceso transferencia de carga es el paso determinante en la reacción. Aunque el níquel por sí solo no absorbe hidrógeno, como se pudo comprobar con el análisis de los resultados de difracción de rayos X, EPMA y SEM

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Con el análisis de impedancia electroquímica de los electrodos de espuma de níquel, y con analogías eléctricas, la adsorción de hidrógeno sobre la superficie, es de tipo reactante inductivo y tipo de capacitancia reactiva. Es decir la adsorción de hidrógeno en la superficie afecta la respuesta del sistema en la región de la fase de la evolución de hidrógeno en la superficie

El níquel ha servido como base para la elaboración de aleaciones metálicas, para la formación de electrodos negativos utilizados en baterías, capaces de absorber grandes cantidades de hidrógeno reversiblemente. Por lo cual, fue necesario analizar el fenómeno de adsorción de hidrógeno sobre la superficie del níquel y en los electrodos de las aleaciones basadas en níquel (hidruros)

4.2.6. MODELO ELECTROQUÍMICO.

La figura 4.13: Representa el potencial de equilibrio en función de la concentración del hidrógeno contenido en la aleación $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ del hidruro metálico a una temperatura de 25 °C (298 K). Con esta gráfica se pueden obtener las constantes $C_{\text{máx}}$, B y γ de la ecuación (3.5.8), de acuerdo con el modelo propuesto por Feng F^[44], y estas constantes se representan en la tabla 4.1

Temperatura (K)	$C_{\text{máx}}$ (H/M)	B(V)	γ (V)
298	0.725	0.9710	-0.540

Tabla 4.1. Valores calculados de constantes $C_{\text{máx}}$, B y γ para la aleación de $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ a temperatura de 25 °C (298 K).

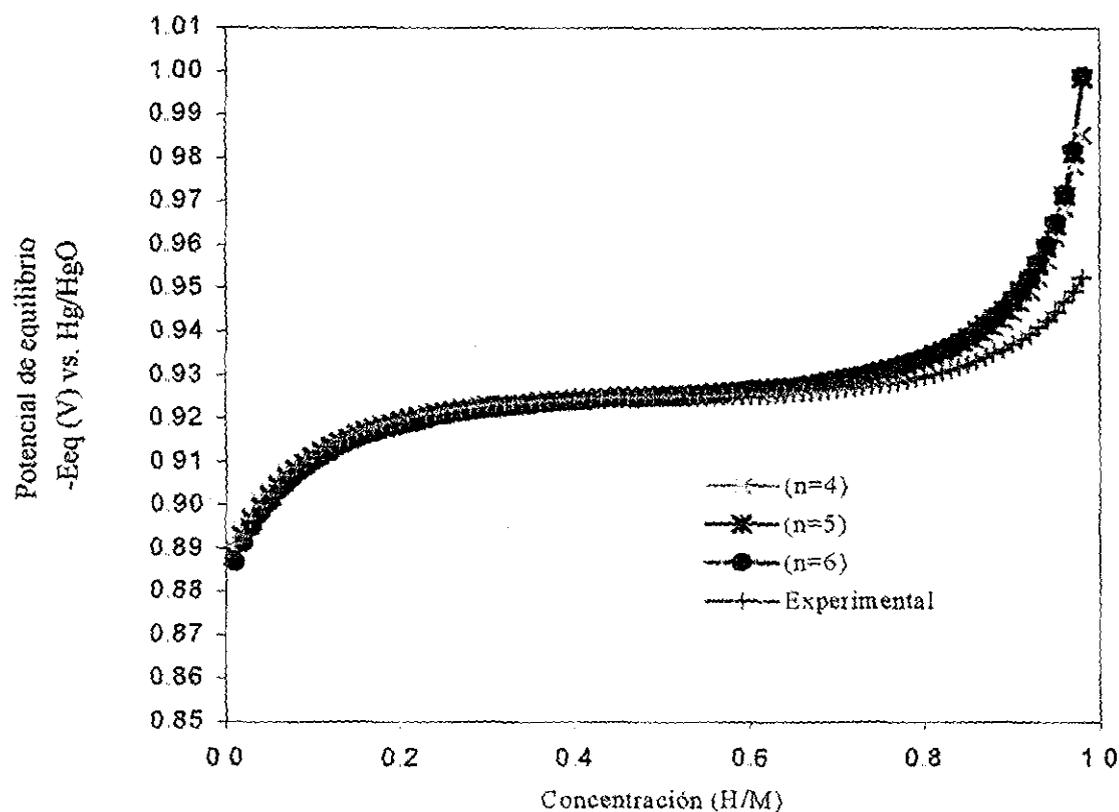


Figura 4 13 Potencial de equilibrio del electrodo de hidruro metálico del $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ en función de la concentración del hidrógeno a 25°C (298 K)

La figura 4 14 Representa el potencial de equilibrio en función de la concentración del hidrógeno contenido en la aleación $\text{Mm}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{Ni}_{3.85}\text{Co}_{0.45}\text{Mn}_{0.35}\text{Al}_{0.35}$ del hidruro metálico a una temperatura de 298 K, Con esta gráfica se pueden obtener las constantes $C_{\text{máx}}$, B y γ de la ecuación (3.5.8), de acuerdo con el modelo propuesto por Feng F.^[44], y estas constantes se representan en la tabla 4 2

Temperatura (K)	$C_{\text{máx}}$ (H/M)	B(V)	γ (V)
298	0.725	0.9450	-0.110

Tabla 4 2. Valores calculados de constantes $C_{\text{máx}}$, B y γ para la aleación de $\text{Mm}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{Ni}_{3.85}\text{Co}_{0.45}\text{Mn}_{0.35}\text{Al}_{0.35}$ a temperatura de 25°C (298 K)

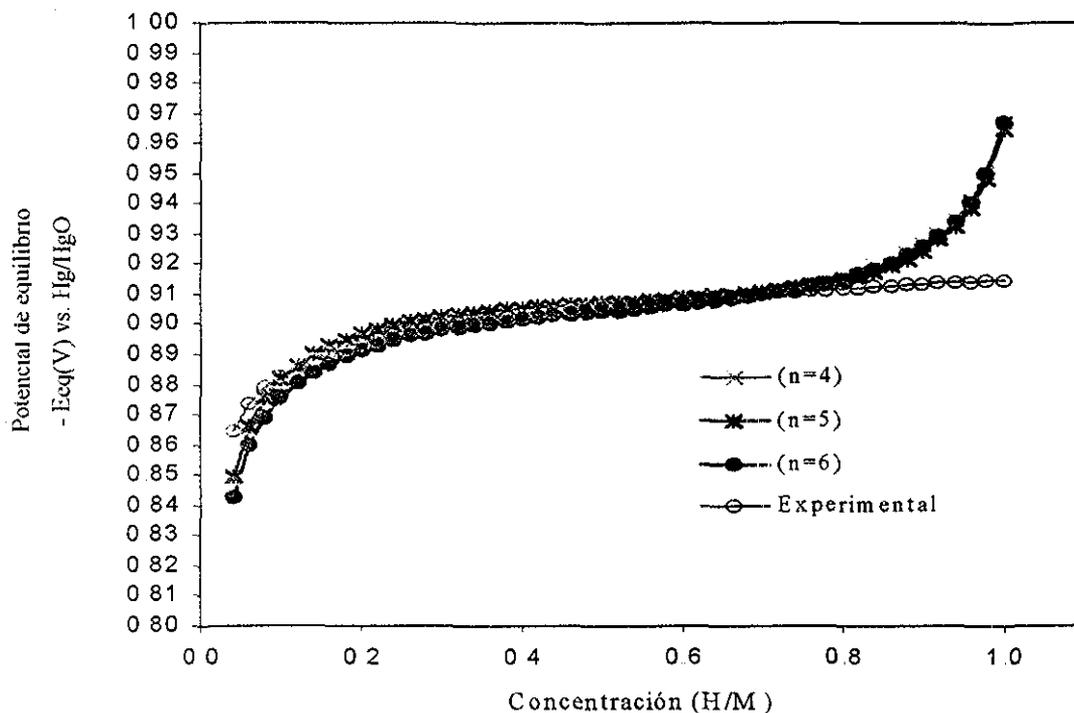


Figura 4 14 Potencial de equilibrio del electrodo de hidruro metálico del en función $Mm_{0.95}Ti_{0.05}Ni_{3.85}Co_{0.45}Mn_{0.35}Al_{0.35}$ de la concentración del hidrógeno a 25°C (298 K)

El análisis de los electrodos de $LaNi_{4.7}Al_{0.3}$, $Mm_{0.95}Ti_{0.05}Ni_{3.85}Co_{0.45}Mn_{0.35}Al_{0.35}$ (hidruros metálicos), muestran que se obtuvo el proceso de adsorción y absorción de hidrógeno en ambas aleaciones con superficies ricas en níquel metálico. Estos fueron evaluados para ser utilizados como material activo para el electrodo negativo en baterías de Ni/MH

La figura 4 15 Muestra la capacidad de descarga de las aleaciones de $LaNi_{4.7}Al_{0.3}$ y $Mm_{0.95}Ti_{0.05}Ni_{3.85}Co_{0.45}Mn_{0.35}Al_{0.35}$, como función del número de ciclos. La capacidad de descarga del electrodo de $Mm_{0.95}Ti_{0.05}Ni_{3.85}Co_{0.45}Mn_{0.35}Al_{0.35}$, alcanza un valor máximo de 276 $mAhg^{-1}$, después de cinco ciclos y decrece lentamente en el proceso de carga-descarga. A capacidad de descarga para esta aleación decrece hasta un valor de 250 $mAhg^{-1}$, después de 40 ciclos. La capacidad de descarga del electrodo de $LaNi_{4.7}Al_{0.3}$, alcanza su valor máximo de 290 $mAhg^{-1}$ después de seis ciclos, y entonces la capacidad decrece hasta un valor de 240 $mAhg^{-1}$, después de 40 ciclos

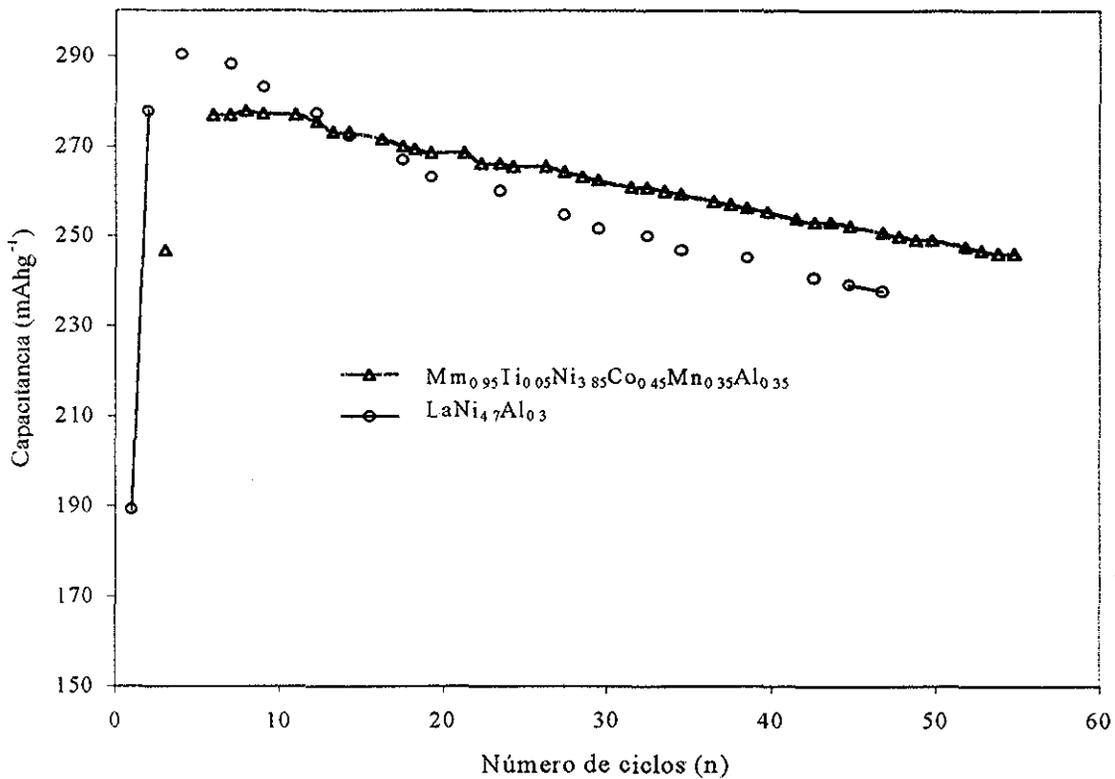


Figura 4.15 Variaciones de la capacidad de descarga de las aleaciones de $LaNi_{4.7}Al_{0.3}$ y $Mm_{0.95}Ti_{0.05}Ni_{3.85}Co_{0.45}Mn_{0.35}Al_{0.35}$, con el número de ciclos de carga-descarga a 25 °C (298 K)

La figura 4.16. Muestra el potencial de equilibrio en función del número de ciclos para las aleaciones de los electrodos de $LaNi_{4.7}Al_{0.3}$ y $Mm_{0.95}Ti_{0.05}Ni_{3.85}Co_{0.45}Mn_{0.35}Al_{0.35}$. Como se puede observar en la figura el potencial de equilibrio aumenta 7.5 mV en los primeros 30 ciclos y después permanece casi constante con el incremento de ciclos para ambas aleaciones de hidruros metálicos basadas en níquel. Esto refleja que el potencial de equilibrio para los electrodos de hidruros metálicos es independiente de la composición de las aleaciones a un estado de carga completo.

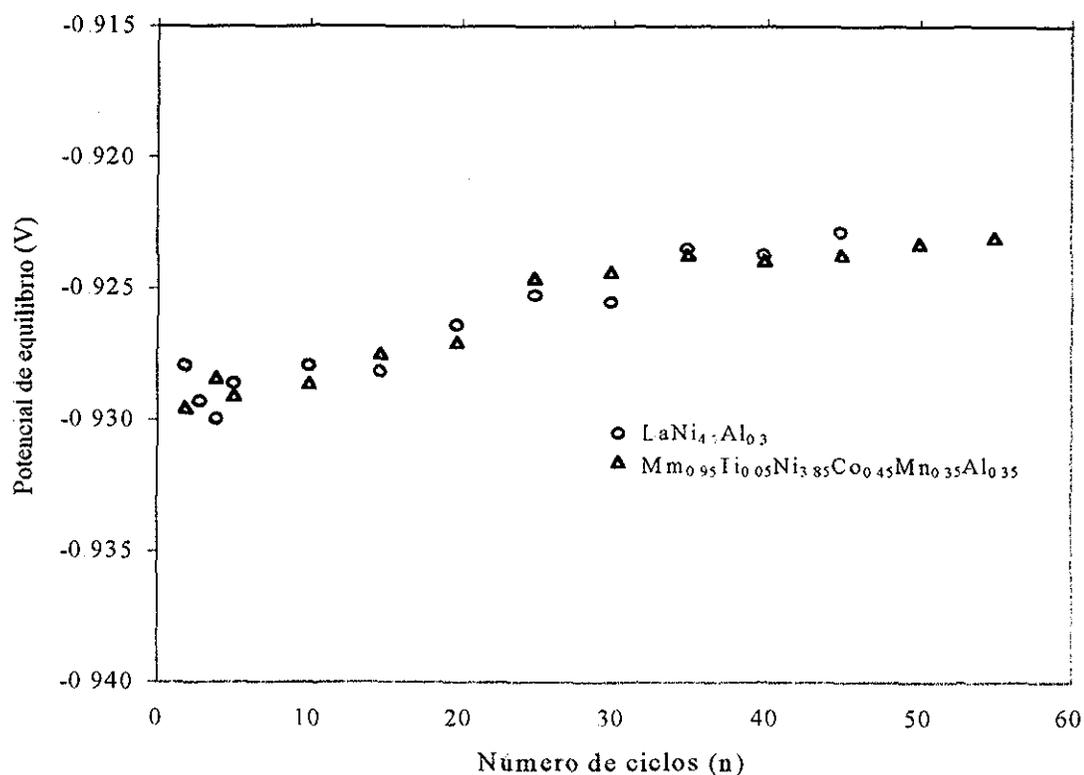


Figura 4.16 Potencial de equilibrio de los electrodos de $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ y $\text{Mm}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{Ni}_{3.85}\text{Co}_{0.45}\text{Mn}_{0.35}\text{Al}_{0.35}$, con el número de ciclos de carga-descarga en los estados de carga completamente llenos

La figura 4.17 Muestra la densidad de corriente de intercambio (mA g^{-1}) en función del número de ciclos, para las aleaciones de los electrodos de $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ y $\text{Mm}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{Ni}_{3.85}\text{Co}_{0.45}\text{Mn}_{0.35}\text{Al}_{0.35}$. Como se puede observar en la figura la densidad de corriente del electrodo de $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$, alcanza un valor de 450 mA g^{-1} después de 30 ciclos y entonces se incrementa lentamente hasta un valor de 500 mA g^{-1} , después de 40 ciclos.

Similarmente la densidad de corriente de intercambio para el electrodo de $\text{Mm}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{Ni}_{3.85}\text{Co}_{0.45}\text{Mn}_{0.35}\text{Al}_{0.35}$, alcanza un valor de 206 mA g^{-1} después de 20 ciclos y se incrementa lentamente hasta un valor alrededor de 235 mA g^{-1} , después de 40 ciclos. Estas mediciones de polarización muestran que la densidad de corriente de intercambio en ambas aleaciones de hidruros metálicos aumenta con el incremento en el número de ciclos de carga-

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

descarga. Pero la capacidad decrece, como resultado de la oxidación y pulverización que conduce a un incremento en la resistencia de polarización

Una activación de micro fracturas, resulta de un incremento en el área de la superficie de reacción y un aumento en la superficie de activación del electrodo, incrementando la densidad de corriente de intercambio del hidrógeno.

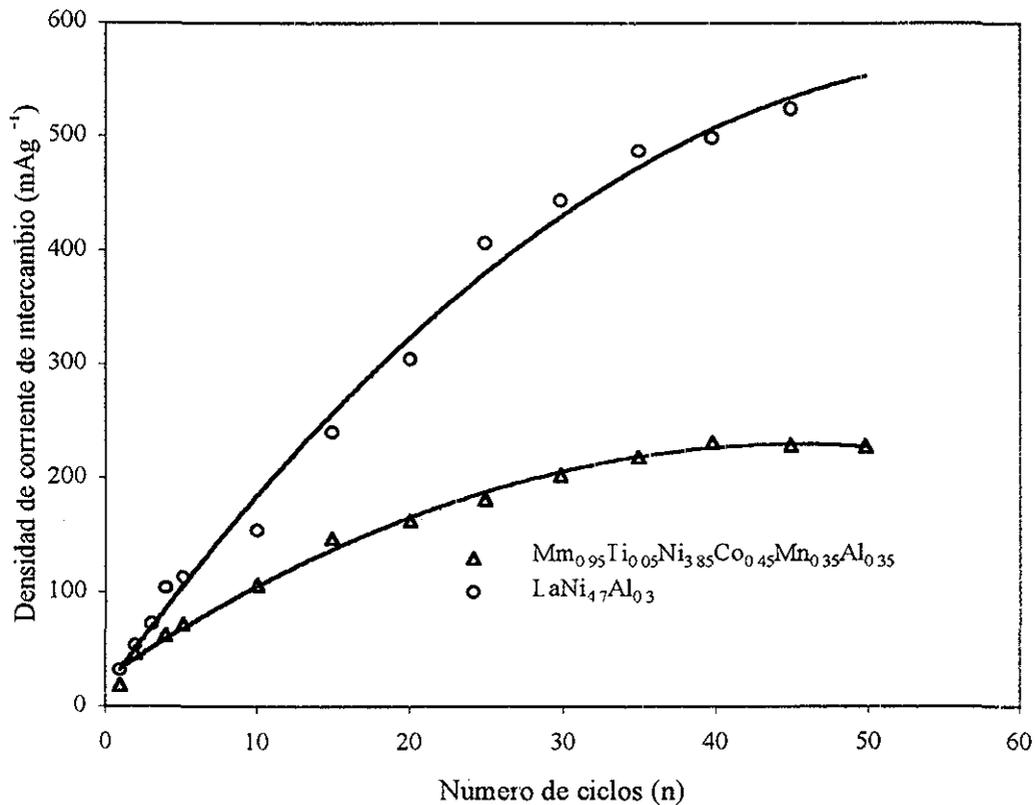


Figura 4.17. Densidades de corriente de equilibrio de los electrodos de $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ y $\text{Mn}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{Ni}_{3.85}\text{Co}_{0.45}\text{Mn}_{0.35}\text{Al}_{0.35}$, como función de los ciclos de carga-descarga

La figura 4.18 Muestra la relación de D/a^2 en función del número de ciclos para las aleaciones de los electrodos $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ y $\text{Mn}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{Ni}_{3.85}\text{Co}_{0.45}\text{Mn}_{0.35}\text{Al}_{0.35}$, los electrodos fueron cargados y reposados por una hora para cada ciclo. La relación de D/a^2 se incrementa de 1.7×10^{-5} a $9.1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ después de 20 ciclos de carga/descarga para la aleación de $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ y entonces se incrementa a $12.8 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ después de 45 ciclos. Similarmente la

relación D/a^2 se incrementa de 1.9×10^{-5} a $5.1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ después de 20 ciclos de carga/descarga para la aleación de $\text{Mm}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{Ni}_{3.85}\text{Co}_{0.45}\text{Mn}_{0.35}\text{Al}_{0.35}$, y entonces se incrementa lentamente a $6.4 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ después de 45 ciclos.

El incremento de D/a^2 con el incremento del número de ciclos, refleja un decrecimiento en el radio de la esfera de las partículas de las aleaciones. Esto es cierto considerando el micro rompimiento de los polvos de las aleaciones en el electrodo, debido a los procesos de absorción y desorción de hidrógeno, resultando en esto un decrecimiento del tamaño de la partícula, calculando el coeficiente de difusividad del hidrógeno de $1 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$

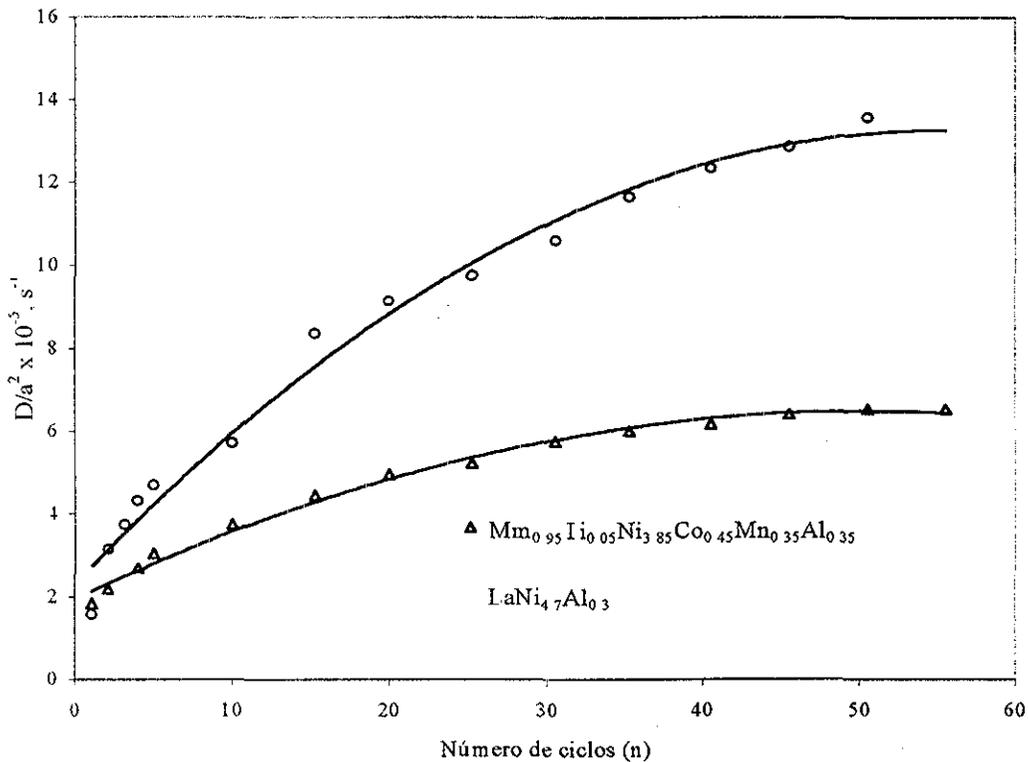
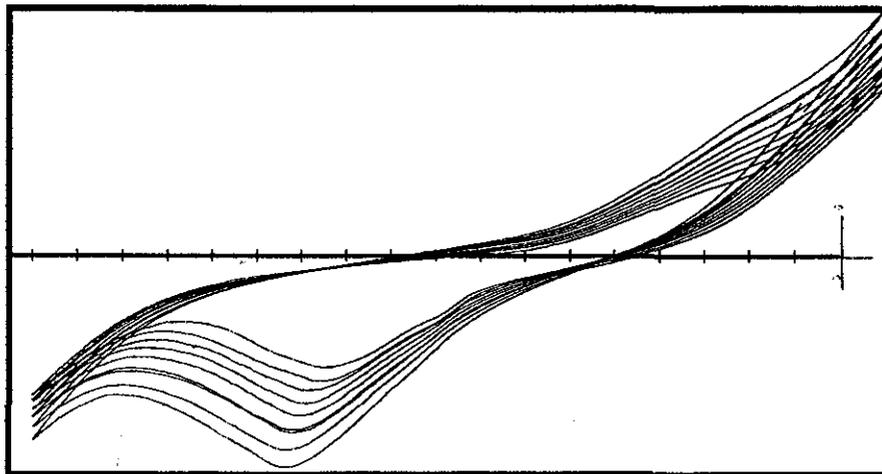


Figura 4 18 Relación de D/a^2 para las aleaciones de $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ y $\text{Mm}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{Ni}_{3.85}\text{Co}_{0.45}\text{Mn}_{0.35}\text{Al}_{0.35}$, como función de los ciclos de carga-descarga

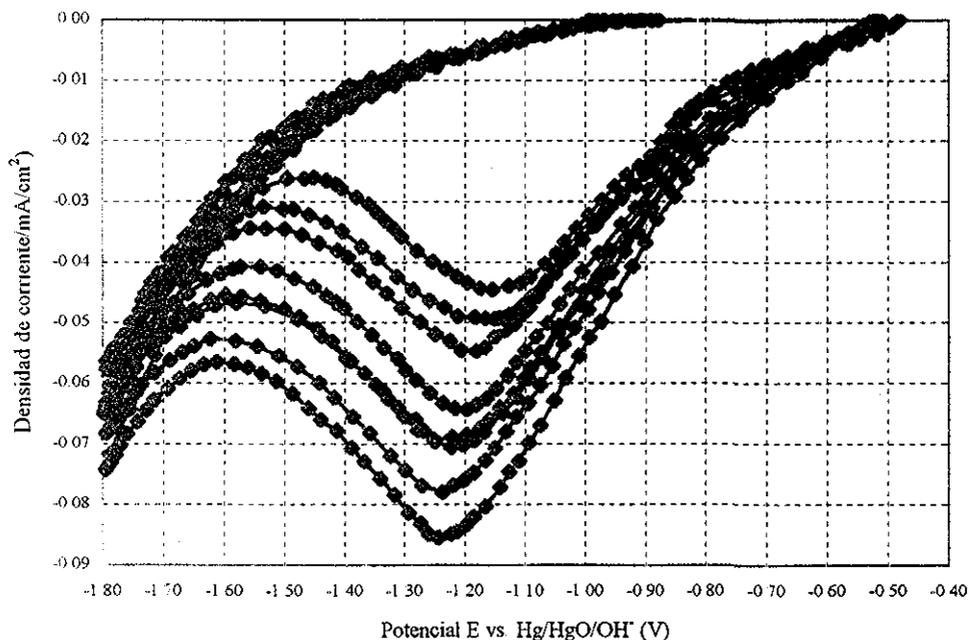
4.3. RESULTADOS DE LOS ELECTRODOS DE SILICIO TIPO N Y P.

4.3.1. VOLTAMETRÍA CÍCLICA.

La figura 4.19 a, muestra la voltametría cíclica de un muestra de n-Si, de 1 cm^2 de área, en una solución electrolítica alcalina de KOH 4 M, en un rango de potencial de -1.80 V a 0.0 V , la velocidad de barrido del potencial es de 20 mV/seg . El electrodo de referencia utilizado es Hg/HgO ($E = -0.926 \text{ V}$), la figura 4.19 b, muestra la voltametría cíclica de la misma muestra pero en un rango de potencial de -1.8 V a -0.4 V .



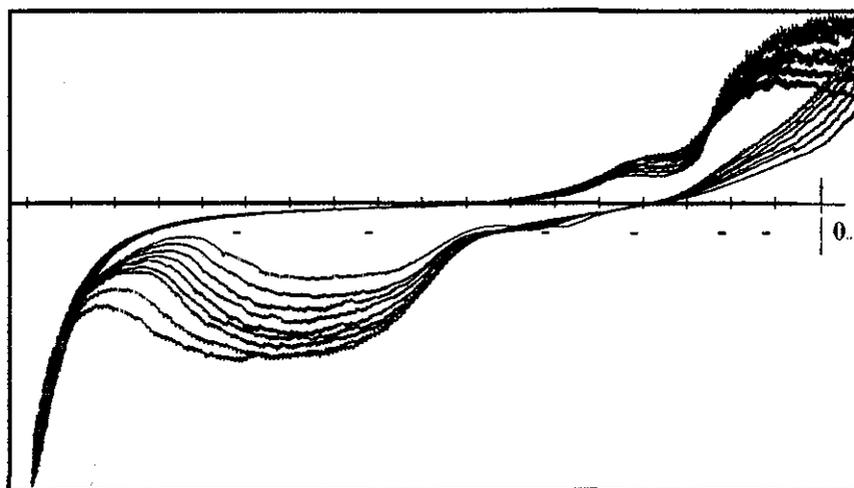
(a)



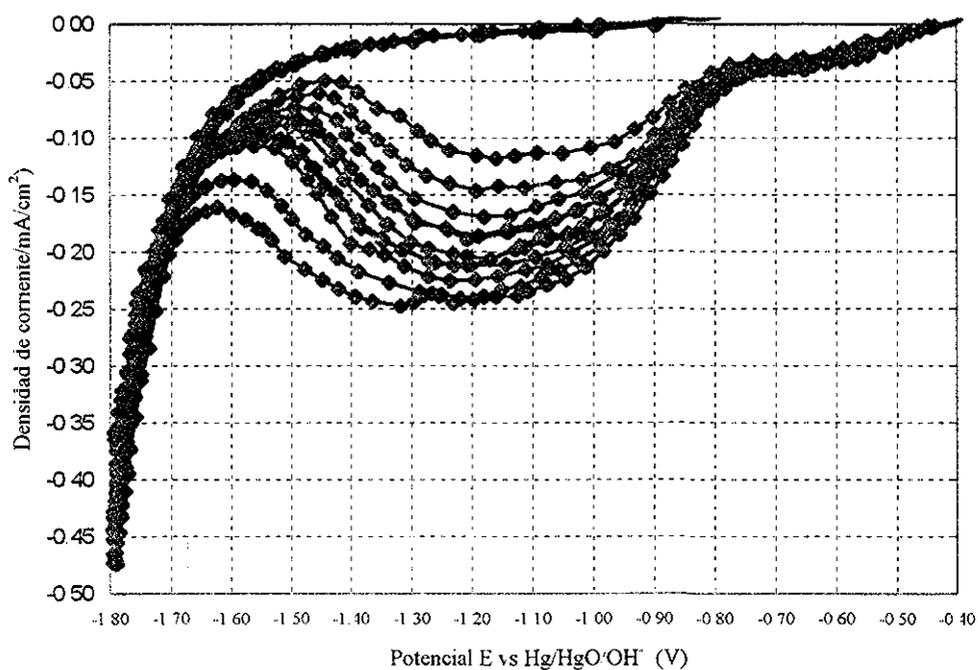
(b)

Figura 4.19 a, b Voltametría cíclica del n-Si en solución alcalina de KOH 4 M.

La figura 4.20 a, muestra la voltametría cíclica de una muestra de p-Si, de 1 cm^2 de área, en una solución electrolítica alcalina de KOH 4 M, en un rango de potencial de -1.80 V a 0.0 V , la velocidad de barrido del potencial es de 100 mV/seg . El electrodo de referencia utilizado es Hg/HgO ($E = -0.926 \text{ V}$), la figura 4.20 b, muestra la voltametría cíclica de la misma muestra pero en un rango de potencial de -1.8 V a -0.4 V



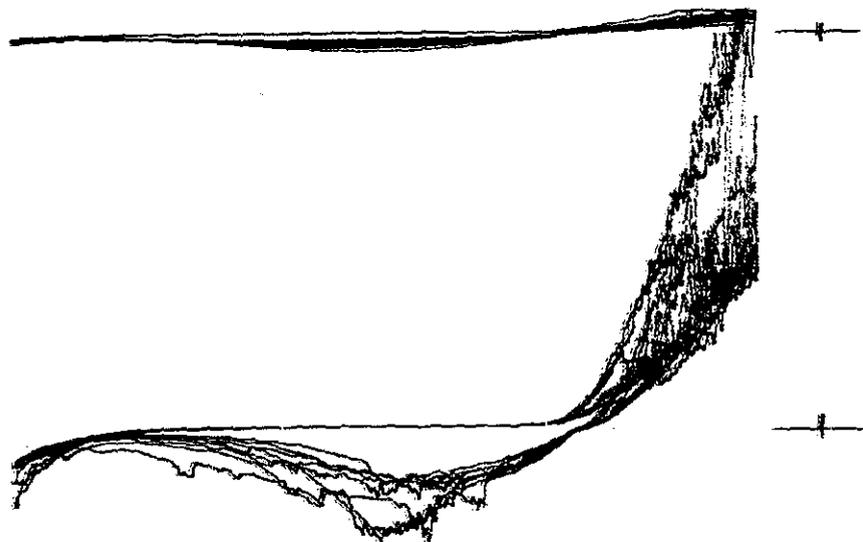
(a)



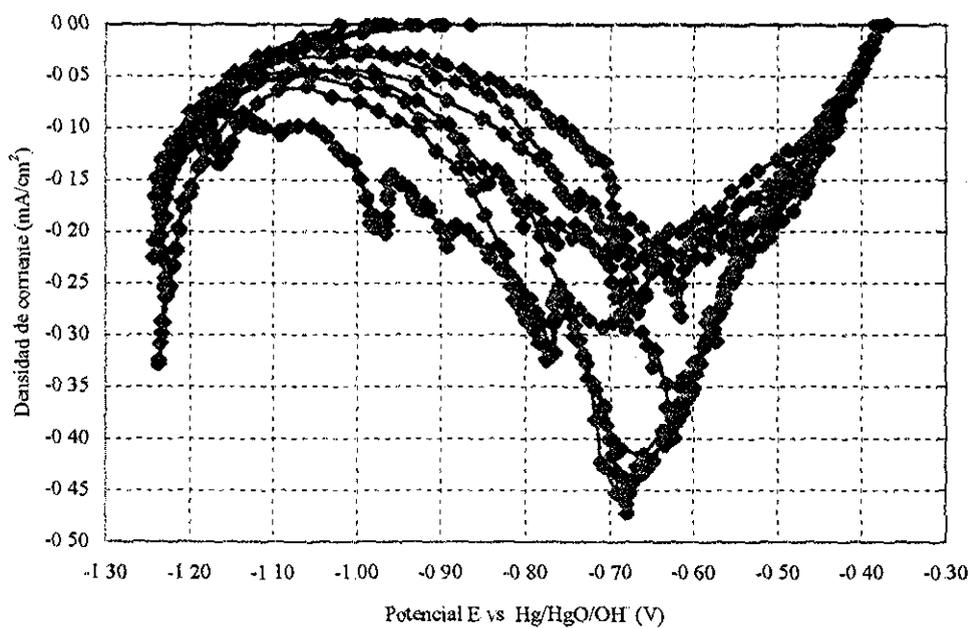
(b)

Figura 4.20 a, b Voltametría cíclica del p-Si en solución alcalina de KOH 4 M

La figura 4.21 a, muestra la voltametría cíclica de una muestra de n-Si, de 1 cm^2 de área, en una solución electrolítica ácida de H_2SO_4 0.5 M, en un rango de potencial de -1.30 V a 0.0 V , la velocidad de barrido del potencial es de 100 mV/seg . El electrodo de referencia utilizado es Hg/HgO ($E = -0.926 \text{ V}$), la figura 4.21 b, muestra la voltametría cíclica de la misma muestra pero en un rango de potencial de -1.3 V a -0.3 V .



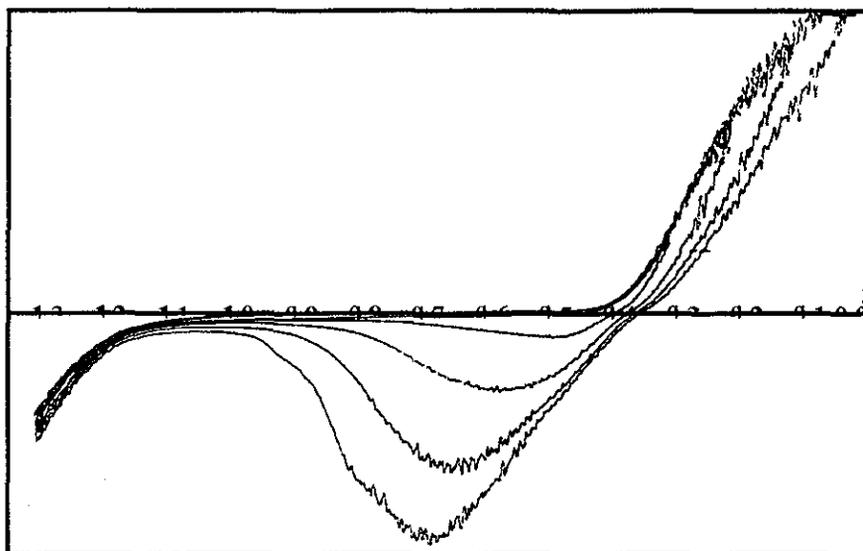
(a)



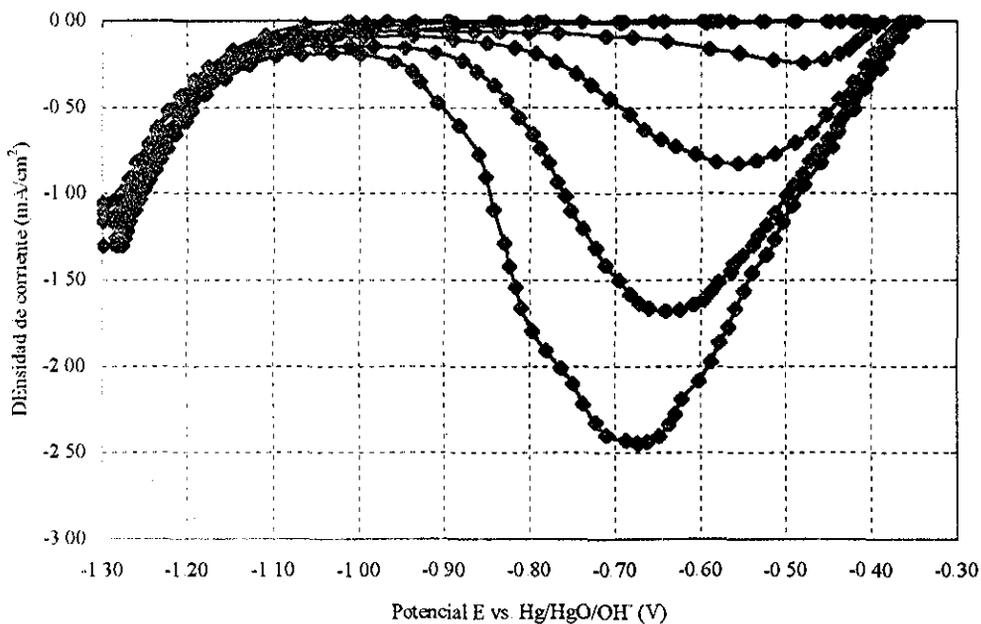
(b)

Figura 4.21 a, b Voltametría cíclica del n-Si en solución ácida de H_2SO_4 0.5 M

La figura 4.22. a, muestra la voltametría cíclica de una muestra de p-Si, de 1 cm^2 de área, en una solución electrolítica ácida de H_2SO_4 0.5 M, en un rango de potencial de -1.30 V a 0.0 V , la velocidad de barrido del potencial es de 100 mV/seg . El electrodo de referencia utilizado es Hg/HgO ($E = -0.926 \text{ V}$), la figura 4.22. b, muestra la voltametría cíclica de la misma muestra pero en un rango de potencial de -1.3 V a -0.3 V



(a)



(b)

Figura 4.22 a, b Voltametría cíclica del p-Si en solución ácida de H_2SO_4 0.5 M.

Como se puede observar en las voltametrías cíclicas realizadas para el n-Si y p-Si, en medio ácido y básico, al realizar varios ciclos, se va definiendo un pico cada vez más a un potencial para:

n-Si potencial de adsorción es de -1.24 V vs. Hg/HgO en medio básico.

p-Si potencial de adsorción es de -1.2 V vs. Hg/HgO en medio básico.

n-Si potencial de adsorción es de -0.68 V vs. Hg/HgO en medio ácido.

p-Si potencial de adsorción es de -0.67 V vs. Hg/HgO en medio ácido.

Este pico catódico puede ser originado a la adsorción de hidrógeno (H_{ads}), debido a la electroreducción del agua, el pico de esta onda está localizado a un potencial más positivo que para la evolución del hidrógeno (ϵ_{H_2}).

Con estos resultados de la voltametría cíclica, los electrodos son polarizados cada uno al potencial de adsorción de hidrógeno, para ver si las especies adsorbidas en la superficie del electrodo se difundían hacia el interior del volumen de la muestra, o si se formaban nuevos compuestos por la acción de los electrolitos en los cuales se encuentran inmersos. Para verificar si existen cambios, en la morfología de las muestras se realiza la microscopía electrónica de barrido (SEM).

También para ver si existen especies adsorbidas o absorbidas dentro del volumen de la muestra se realiza la medición de FTIR, encontrando que para la muestra de silicio tipo p, en medio ácido, se observan picos de adsorción de hidrógeno SiH y SiH_x, a 700 y 600 cm⁻¹ respectivamente como se muestra en la figura 4.23.

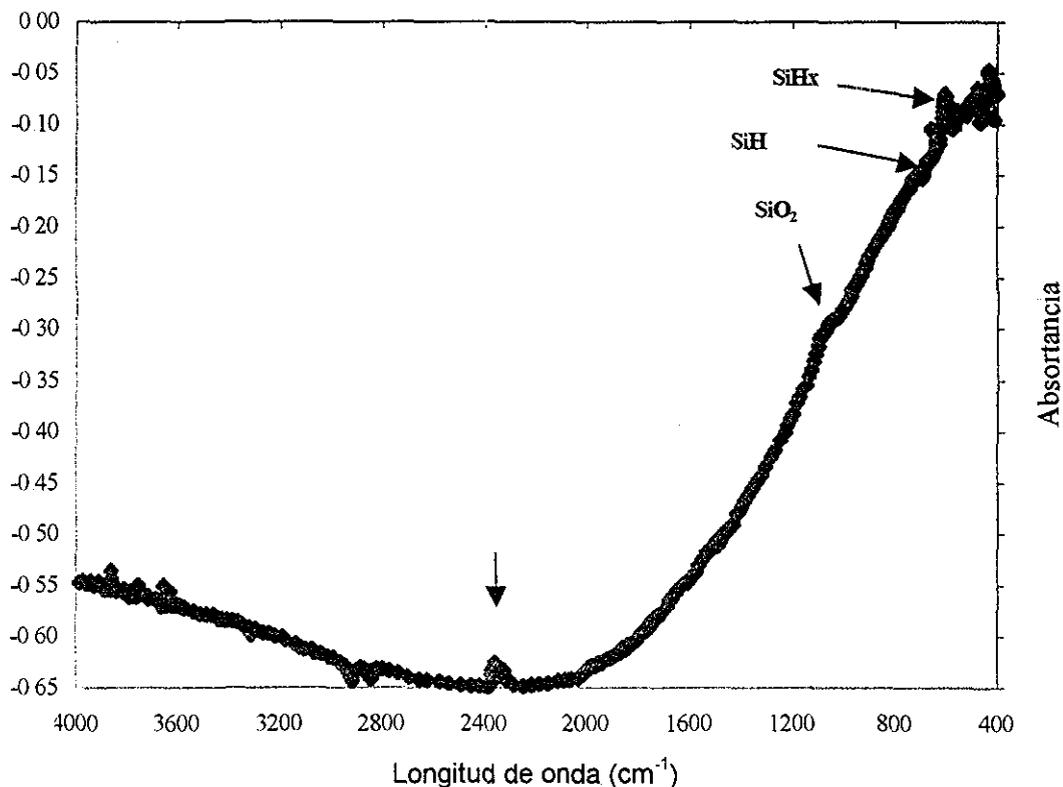


Figura 4 23. Gráfica de FTIR del p-Si en medio ácido

3.2.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).

La figura 4 24. Muestra la morfología del la superficie del electrodo de silicio tipo n y p, después de haberle realizado la voltametría cíclica en un sistema básico de KOH 4 M, y de polarizarse a un potencial de adsorción de hidrógeno de -1 24 V y de -1 12 V respectivamente, como se puede observar en la figura hay formación de pequeños cúmulos blancos atribuidos a la formación de hidróxidos en la superficie de los electrodos.

La figura 4 25 Muestra la morfología del la superficie del electrodo de silicio tipo n y p, después de haberle realizado la voltametría cíclica en un sistema ácido de H₂SO₄ 0.5 M, y de polarizarse a un potencial de adsorción de hidrógeno de -0 68 V y -0.67 V

4.3.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

La muestra de silicio tipo p, que presenta especies adsorbidas en la superficie del electrodo, como lo muestra la medición de FTIR, para verificar si estas especies se podían difundir dentro del volumen del electrodo, se tomaron tres muestras iguales y se polarizaron al potencial de adsorción de hidrógeno, y se utilizó la técnica de difracción de rayos X, para ver si existe deformación de los planos en el cristal del silicio tipo p.

La figura 4.26. Muestra el patrón de difracción de rayos X, de la muestra de silicio tipo n y p de la superficie opaca y de la superficie de pulido espejo, las cuales muestran un pico definido en un ángulo de 33 grados.

La figura 4.27. muestra el patrón de difracción de rayos X, de las tres muestras de silicio tipo p hidrogenado en conjunto, la figura 4.28 a, b, c muestra el patrón de difracción de rayos X de las muestras individuales en las cuales se definen más claramente los picos de hidróxido y del óxido de silicio

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

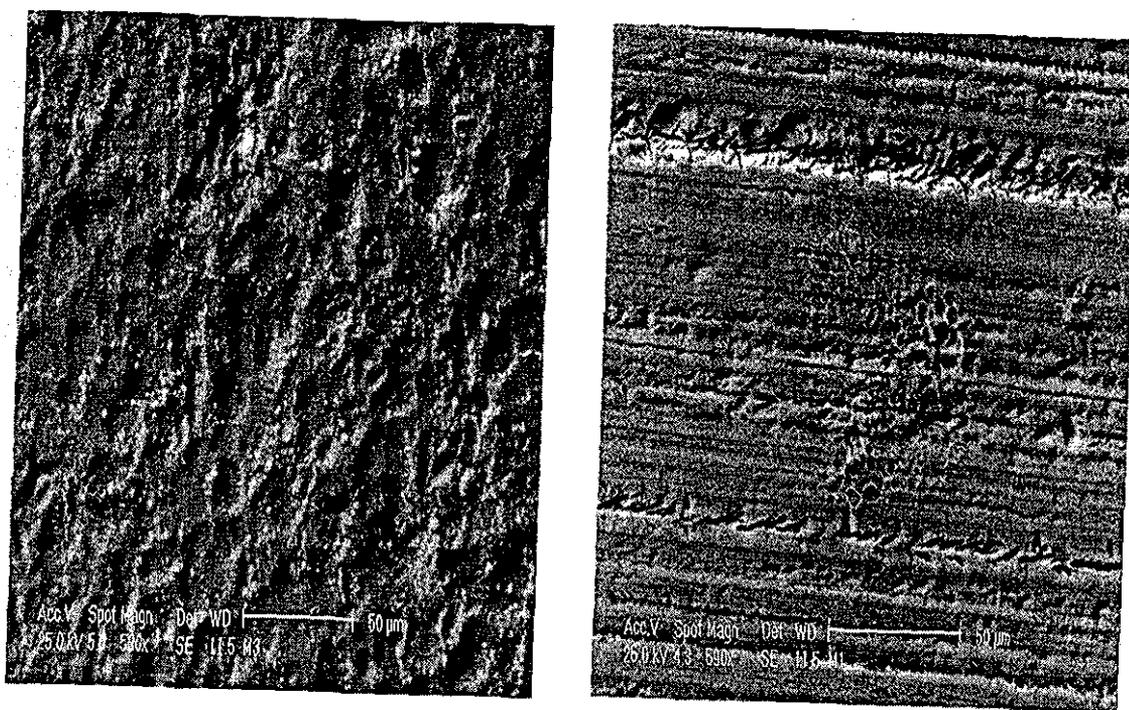


Figura 4.24. SEM de las muestras de n-Si y p-Si en solución básica de KOH 4M.

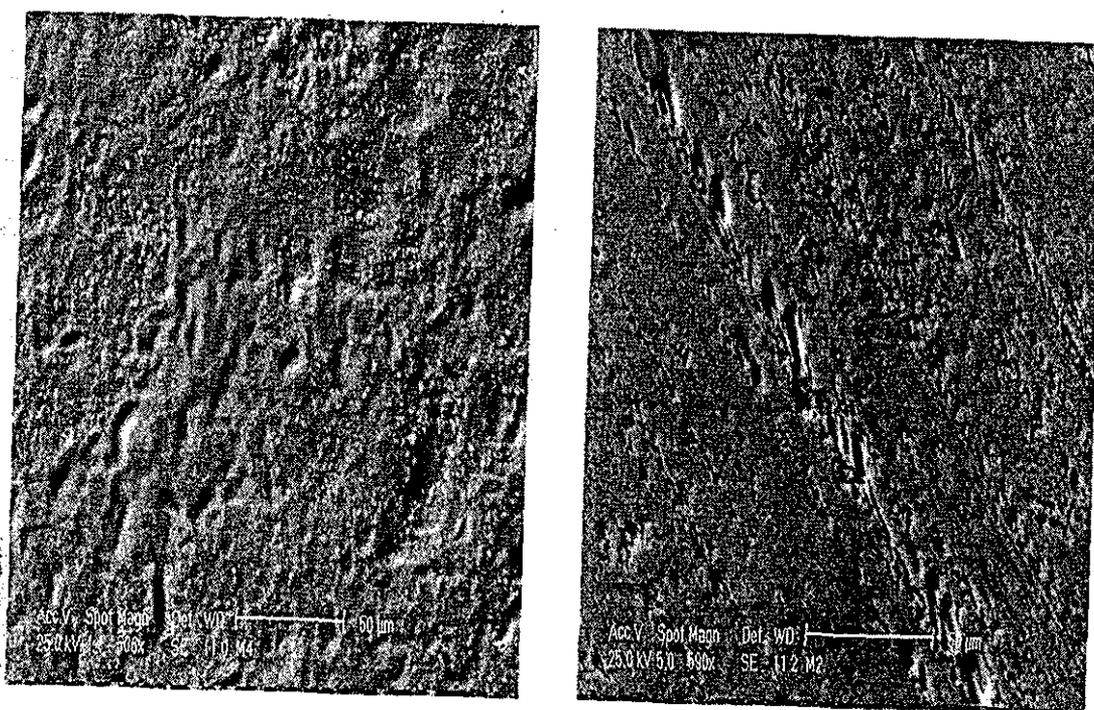


Figura 4.25. SEM de las muestras de n-Si y p-Si en una solución ácida de H₂SO₄ 0.5 M.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

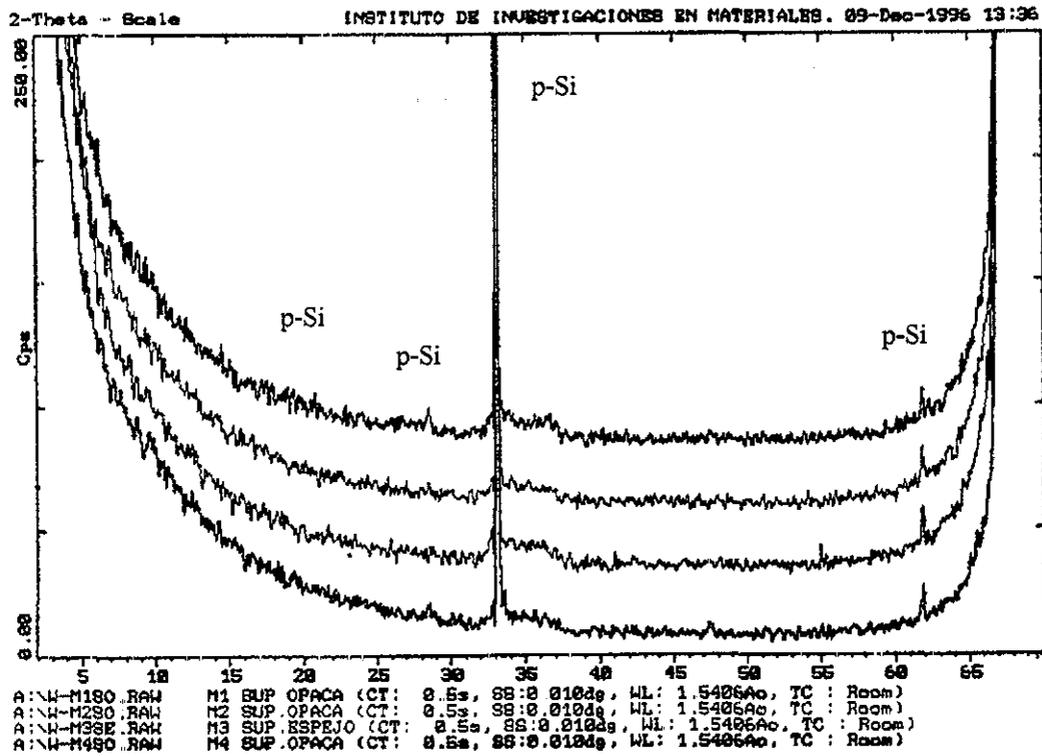
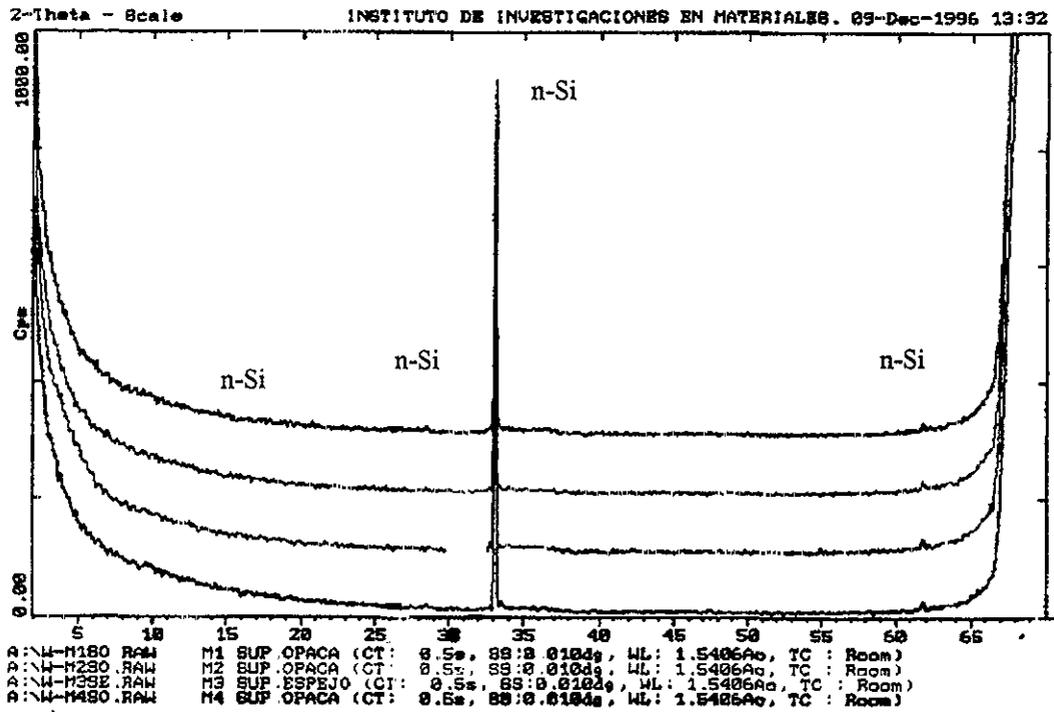


Figura 4 26 Patrones de difracción de rayos X de las muestras de Silicio tipo n y p, respectivamente

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

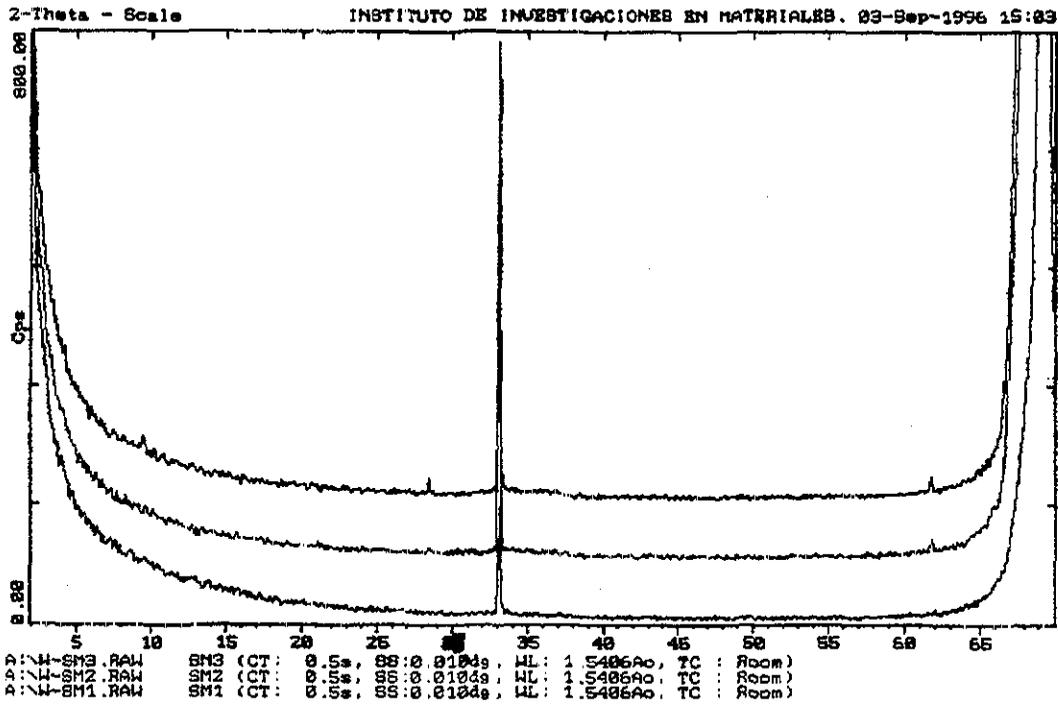
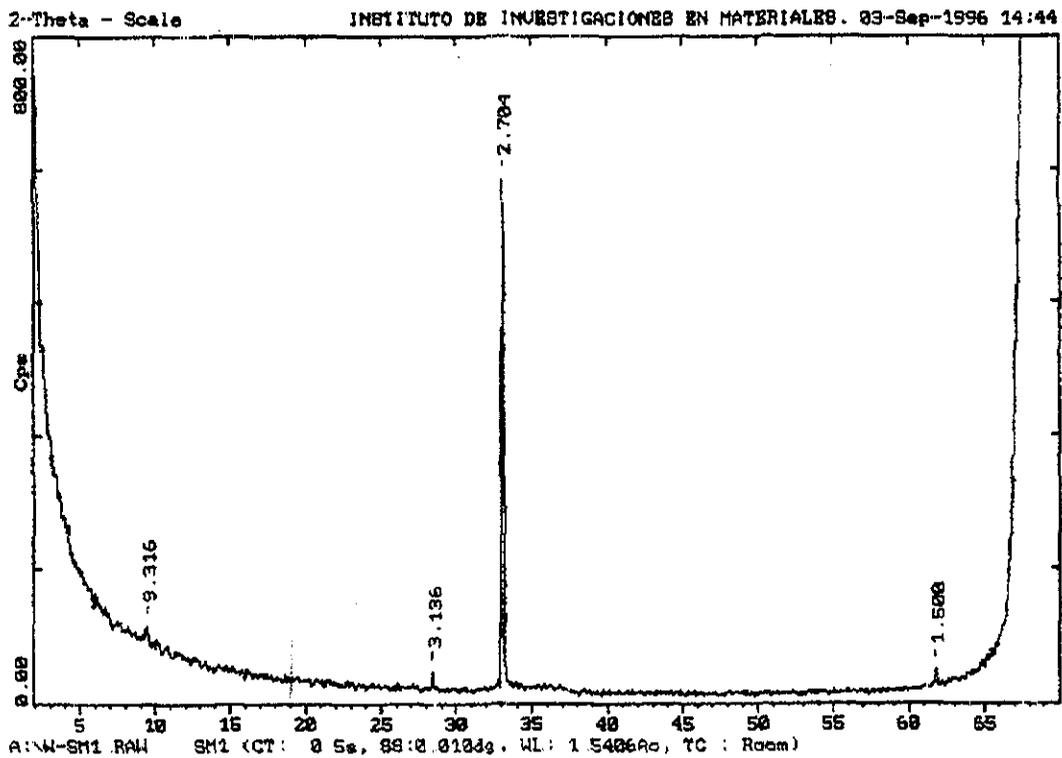
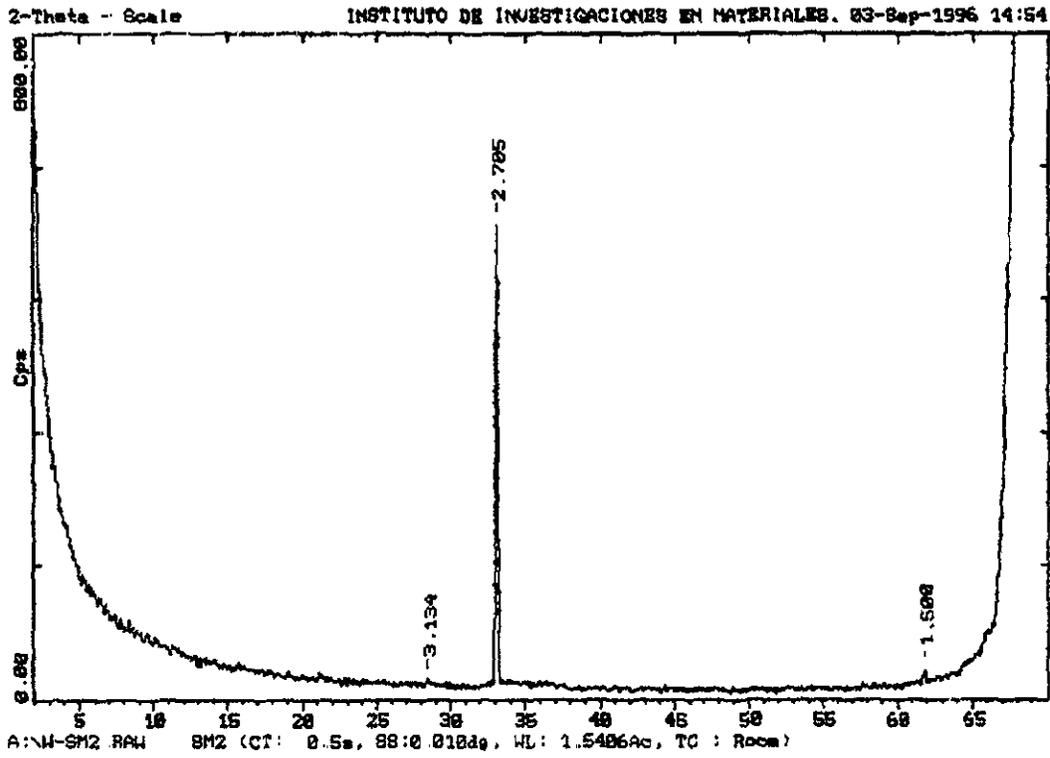


Figura 4 27. Patrón de difracción de rayos X de las tres muestras de p-Si hidrogenado

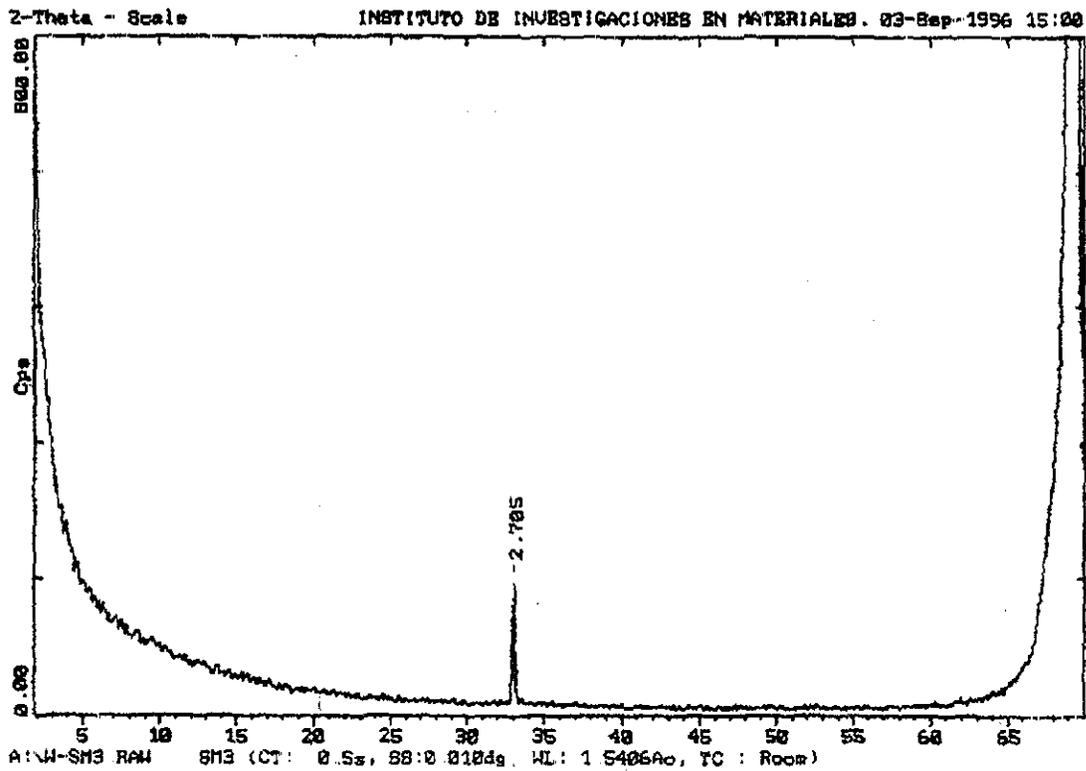


(a)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



(b)



(c)

Figura 4 28. Gráficas a, b, c del patrón de difracción de rayos X de las muestras de p-Si hidrogenado.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CONCLUSIONES

- El análisis de los electrodos de espuma de níquel por medio de las técnicas de difracción de rayos X, SEM, EPMA, no mostraron cambio en la estructura, morfología y composición. Es decir no hay especies de hidrógeno absorbidas.
- Los electrodos de espuma de níquel sólo presentan una actividad electrocatalítica.
- Con el análisis de impedancia electroquímica y analogías eléctricas, se muestra que la adsorción de hidrógeno en la superficie en el electrodo de espuma de níquel, es de tipo reactante inductivo y tipo de capacitancia reactiva.
- En este análisis la adsorción de hidrógeno en la superficie afecta la respuesta del sistema en la región de la fase de la evolución del hidrógeno en la superficie.
- El análisis de los electrodos de $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$, $\text{Mm}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{Ni}_{3.85}\text{Co}_{0.45}\text{Mn}_{0.35}\text{Al}_{0.35}$ (hidruros metálicos), la adsorción y absorción de hidrógeno fue obtenida en ambas aleaciones con superficies ricas en níquel metálico.
- Los electrodos de la aleación de hidruros metálicos de $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ y de $\text{Mm}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{Ni}_{3.85}\text{Co}_{0.45}\text{Mn}_{0.35}\text{Al}_{0.35}$, fueron evaluados para ser utilizados como material activo para el electrodo negativo en baterías de Ni/MH.
- La capacidad de los electrodos de las aleaciones de los hidruros metálicos decrece después de 40 ciclos de carga-descarga. Como resultado de la oxidación y pulverización, que no conduce a un incremento en la resistencia de polarización.
- Las mediciones de polarización mostraron que la densidad de corriente de intercambio en ambas aleaciones de hidruros metálicos aumenta con el incremento en el número de ciclos de carga-descarga.

- En ambas aleaciones se presentó una activación de microfracturas, que generó un aumento en el área de la superficie de reacción y en la superficie activa del electrodo, incrementando la densidad de corriente de intercambio del hidrógeno.
- Las mediciones de difusividad muestran que la relación D/a^2 se incrementa con el incremento de los ciclos de carga-descarga. Y también el radio de las partículas de las aleaciones se estabilizan después de 20 ciclos.
- En la cinética de la reacción electroquímica de las aleaciones, existe una relación teórica entre el potencial de equilibrio durante la descarga (E_e) y la concentración de hidrógeno (C_H) a temperatura de 25°C. En el modelo teórico los valores del potencial de equilibrio concuerdan con los datos experimentales
- En base a los resultados obtenidos de las aleaciones, se observó que las capas ricas en níquel metálico sobre los electrodos de hidruros metálicos es un factor importante para la adsorción y absorción de hidrógeno. La adsorción de hidrógeno es benéfico para mejorar la actividad electrocatalítica de los electrodos de hidruros metálicos, por la reducción de la barrera de la energía de activación de la reacción electroquímica.
- Los electrodos elaborados con silicio tipo n y p, la voltametría cíclica en medio básico y en medio ácido presenta un pico un potencial -1.24 V, -0.68 V, -1.2 V y -0.67 V, respectivamente, que se va incrementado en función de los ciclos, estos picos no se pueden atribuir al proceso de adsorción de hidrógeno ya que no presenta el pico correspondiente a la desorción (oxidación).
- El análisis de difracción de rayos X, y SEM, para los electrodos de silicio tipo n y p, no muestran cambios en la estructura y morfología

- El análisis de la espectroscopía infrarroja transformada de Fourier (FTIR), de los electrodos de silicio tipo n, en medio básico y medio ácido, respectivamente, y silicio tipo p en medio básico, no presentan picos de especies adsorbidas
- Para el electrodo polarizado en medio ácido, a un potencial de -0.67 V, el análisis de FTIR, presenta picos de adsorción de especies adsorbidas de hidrógeno SiH y SiH_x a 700 y 600 cm⁻¹. Este resultado del análisis de FTIR es muy interesante, ya que estos picos, no se pueden atribuir al proceso de adsorción/desorción porque no se presentó un pico de desorción en la voltametría cíclica
- Estos picos obtenidos por el FTIR, se puede atribuir a la degradación que sufre el electrodo y a la presencia de especies adsorbidas que forman silicio tipo poroso.
- La formación de silicio poroso en medio ácido a un potencial de degradación es un estudio interesante que se puede continuar en trabajos posteriores, identificando los parámetros electroquímicos para su formación

BIBLIOGRAFÍA

1. Charles Kittel, Introduction to solid state physics, John Wiley & Sons, Inc., Ny York 1976.
2. A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, Willey, New York, 1980.
3. CH. Bamford, and R. G. Compton, *Chemical Kinetics*, Elsevier, New York, 1986.
4. J. O' M. Bockris and K. N. Reddy, *Modern Electrocheistry*, Plenum Press. New York, 1970.
5. Volk, J. And Alefeld, G., *Hydrogen in Metals: Topics in Applied Physics*, Vol. 28, Springer-Verlag, New York, pp. 29,1978.
6. Fukkai, Y., *The Metals-Hydrogen System*. Springer-Verleg, Ney York, 1993.
7. Hirth, H. P., *Metallurgical Transactions 11 A*, 861, 1980.
8. Huang, J. S., Zhou, Z. X., Hu, W. K., Yao, F. and Song, D. Y., *International Journal of Hydrogen Energy*, 20, 849, 1995.
9. Lasia, A. and Gregoire, D., *Journal Electrochem. Soc.*, 142, 3393, 1995.
10. J. R. Bowser, *Inorganic Chemistry*, De. Brooks/Cole Pub. Co. Pacific Grove, California 1993.
11. Keith F. Purcell y John C. Kotz, *Química Inorgánica*, Barcelona, Reverte 1979.
12. Enrique gutierrez Rios, *Química Inorgánica*, 20 ed. - Barcelona, Reverte 1994.
13. P. K. Subramanyan, *Electrochemical Aspects of Hydrogen in Metals*, Springer-Verley, Ney York, 1988.
14. B. E. Conway, *Ionic Hydratation in Chemistry and Biophysics*, Elsevier, Ney York, 1981.
15. G. Jerkiewicz and A. Zolfaghari, *J. Phys. Chem.* In Pres, May 1996.
16. B. E. Conway, G. Jerkiewicz and A. Zolfaghari, *J. Phys. Chem.* May 1996.
17. C. Warner, *Zeit. Phys. Chem.* 193, 386, 406, 1944.
18. I. Erdey-Gruz, *Transport Phenomena in Aqueous Solution*, Chap. 5 John Wiley, New York, 1976.

19. J. R. Lacher, *Proc. Roy. Soc. London* a1&1, 525, 1937.
20. K. Cristman, *Surf. Sci. Rep.* 9, 1, 1988.
21. P. Marcus and E. Protopoff, *J. Chim. Phys.* 88, 1423, 1991.
22. E. Gileadi, *Electrode Kinetics VCH*, New York, 1993.
23. C. Warner, *Z. Phys. Chem.*, 193, 386, 407, 1944.
24. B. Love, K. Seto and J. Lipkowski, *Rev. Chem. Intermediates*, 8, 87, 1987.
25. E. Kristen, G. Parchau, W. Stocker and k. H. Rieder, *Surf. Sci. Lett.*, 231, L183, 1990.
26. P. A. Cristensen and A. Hamnett, *Techniques and Mechanisms in Electrochemistry*, Department of chemistry University of Newcastle upon Tyne, Blackie Academic Professional, Chapman & Hall, pp 170, 1994.
27. Allen J. Bard, Fu-Ren Fan and Michael Mirkin, *Physical Electrochemistry, Principles, Methods, and Applications*, 209, Marcel Dekker, New York, 1995.
28. A. J. Bard, F -R. F. Fan, and M.V. Mirkin, in *Electroanalytical Chemistry*, Vol. 18 (A. J. Bard, ed.), Marcel Dekker, Ney York, p. 243, 1993.
29. A. J. Bard and in *Microchemistry. Spectroscopy and Chemistry in Small Domains: Proceedings of the JRDC-KUL Joint International Symposium* (H. Masuhara, de.) Elsevier, Amsterdam, pp 507-520, 1994.
30. D. H. Craston, C. W. Lin, and A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.* 135, 78, 1988.
31. D. Mandler and A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, 136: 3143, 1989.
32. O. E. Hüusser, D. H. Craston, and A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.* 136: 3222, 1989.
33. D. Mandler and A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, 137: 1079, 1990.
34. R. L. McCarley, S. A. Hendricks, and A. J. Bard, *J. Phys. Chem.* 96: 1089, 1992.
35. P. Goodhew and F. J. Humphreys, Taylor & Francis, *Electron Microscopy and Analysis*, Chapter 6, London Ney York, Philadelphia, 1988.
36. C. Gabrielli, *Use and applications of Electrochemical Impedance Thecniques*, Schlumberger-Solartron, Farnborough, Hampshire, England, 1990.

37. J. R. Scully, D. C. Silverman, and M. W. Kending, eds., *Electrochemical Impedance: analysis and Interpretation*, STP 1188, ASTM, Philadelphia, 1993.
38. C. Gabrielli, de., Proc. First Int. Symp. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, *Electrochim. Acta*, 35, 10, 1990.
39. D. D. Macdonald, de., Proc. 2nd Int. Symp. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, *Electrochim. Acta*, 38, 14, 1993.
40. R. Varma and J. R. Selman, eds, *Thchniques for Characterization of Electrodes and Electrochemical Processes*, Wiley, New York, 1991.
41. J. R. MacDonald, *Impedance Spectroscopy*, Wiley, New York, 1987.
42. L. Bai and B. E. Conway, *J. Electrochem. Soc.*, 138: 2897, 1991.
43. Israel Rubinstein, *Physical Electrochemistry, Principles, methods, and applications*, Chapter 6, Marcel Dekker, Inc. New York 1995.
44. Feng Feng, Xinyi Ping, Ziqiang, Mingming Geng, Jianwen Han and Derek Northwood, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 23, No. 7, pp 599-602, 1998.
45. Yang Q. M. Ciureanu, M. Ryan, D. H, and Stromm-Olsen, J. O. *Journal of the Electrochemical Society*, 141, 2108, 1994.
46. Yayama H, Hirakawa K. And Tomokiyo, *A. Technology Report of the Kyushu University*, 58, 139, 1985.
47. Willems, J, J. G. Philips, *Journal of Research*, 39, 1, 1984.