

00582
14



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

**FACULTAD DE QUIMICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

**ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES
ELECTROQUIMICAS DE ABSORCION DE
HIDROGENO EN EL MATERIAL
MULTICOMPONENTE $M_mNi_{5-x}M_x$**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE:

DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS

P R E S E N T A:

SERGIO ALBERTO GAMBOA SANCHEZ

DIRECTOR DE TESIS:

DR. SEBASTIAN PATHIYAMATTOM JOSEPH



MEXICO, D. F.

JUNIO DEL 2002

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo de investigación no pudo haber llegado a buen término sin el apoyo obtenido de las siguientes instituciones a las que deseo expresar por escrito mi agradecimiento.

Deseo expresar mi profundo agradecimiento a la Universidad Nacional Autónoma de México, así como al Centro de Investigación en Energía por las facilidades ofrecidas para la realización de esta tesis tanto en la infraestructura, equipos de caracterización de materiales y por el acceso completo a la información documental.

A la Facultad de Química de nuestra Universidad Nacional por el apoyo académico y administrativo brindado para la realización de estos estudios de doctorado.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales y al Instituto de Investigaciones Nucleares de la UNAM, así como a la Universidad Autónoma Metropolitana (Iztapalapa) por las facilidades ofrecidas para la caracterización fisicoquímica de los materiales utilizados en este proyecto de investigación.

A la Dirección General de Estudios de Posgrado de la UNAM por la beca completa que me otorgó a lo largo de estos años de estudios de doctorado. También por el apoyo obtenido de la misma Dirección General para la asistencia a una estancia de investigación en la Universidad de Windsor, así como para participar en un congreso internacional organizado por Gordon Conferences y en una reunión de la Agencia Internacional de Energía.

Agradezco el apoyo obtenido de los proyectos DGAPA IN102100 y CONACYT G38618-U como el soporte económico del presente proyecto de investigación.

A la compañía Rhodia Inc. le agradezco todo el apoyo brindado para la selección y obtención del material multicomponente $MmNi_{5-x}M_x$ utilizado en esta tesis.

Finalmente deseo agradecer a la Coordinación del Programa de Investigación y Desarrollo de Ductos del Instituto Mexicano del Petróleo por el apoyo obtenido para el análisis de resultados.

RESUMEN

En este trabajo de tesis se investigó el mecanismo de absorción/desorción de hidrógeno en una aleación metálica basada en una matriz de La-Ni del tipo $MmNi_{15-x}M_x$, utilizando el método galvanostático y una celda electroquímica de electrolito acuoso 6M KOH. La selección de la aleación capaz de absorber hidrógeno y su composición estequiométrica fueron parte del análisis llevado a cabo en la etapa inicial de este proyecto.

El estudio de las propiedades electroquímicas de absorción de hidrógeno en la aleación metálica requirió de la preparación de electrodos en donde dicha aleación era la matriz activa, comúnmente llamados electrodos de hidruros metálicos, por la capacidad que tienen de almacenar hidrógeno en su estructura. Una cantidad igual de níquel en polvo en proporción de masa se mezcló con la matriz activa, actuando como aditivo para disminuir la resistencia del electrodo. Se desarrollaron dos tipos de electrodos: los electrodos tipo pastilla y tipo laminar.

La formación de electrodos tipo pastilla requirió teflón líquido (PTFE) como ligante para lograr la compactación de la aleación absorbente de hidrógeno con el aditivo, utilizando espuma de níquel como sustrato. Una geometría alternativa de preparación de electrodos, llamada tipo laminar, permitió investigar la absorción electroquímica de hidrógeno en electrodos sin presencia de PTFE. Los electrodos tipo pastilla mostraron mayor funcionalidad que los electrodos tipo laminar de acuerdo a los resultados obtenidos de la capacidad específica.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El proceso electroquímico de absorción/desorción de hidrógeno en los EHM fue evaluado a partir del estudio de los parámetros cinéticos que definen el comportamiento de los electrodos, entre los que se encuentran la relación del potencial de equilibrio respecto al estado de carga, el factor de simetría, la resistencia de transferencia de carga en la intercara y la densidad de corriente de intercambio. Tres técnicas de caracterización electroquímicas se utilizaron para obtener lo anterior, dos de estado transitorio: polarización anódica y polarización lineal y una de estado estable: espectroscopía de impedancia electroquímica. Las condiciones óptimas utilizadas para la caracterización de los electrodos, se obtuvieron mediante experimentación de laboratorio. Los estudios se llevaron a cabo en el rango de temperatura de 273 a 335 K, alrededor de la temperatura ambiente, en donde la aplicación posible de los EHM tiene sentido en una batería de hidruros metálicos, como medio de almacenamiento de energía eléctrica.

El estudio de los parámetros cinéticos del proceso de absorción/liberación de hidrógeno en el sistema electroquímico se basó en la investigación del estado de carga; o bien, de la cantidad de hidrógeno absorbido en los electrodos de hidruros metálicos que pudo ser cuantificado a través de las mediciones de la capacidad específica.

La polarización anódica se utilizó para efectuar la carga y descarga de los electrodos desarrollados y efectuar estudios del comportamiento de la capacidad específica con el número de ciclos de carga/descarga, temperatura, capacidad de descarga y de la autodescarga. El comportamiento cinético en el proceso de descarga de los electrodos de hidruros metálicos se investigó utilizando un modelo electroquímico que relaciona el potencial de equilibrio como función del estado de carga. El estudio electroquímico basado en la polarización lineal permitió obtener información acerca del mecanismo de transferencia de carga, así como del

valor de su coeficiente para la reacción de absorción de hidrógeno en el material multicomponente. Por otra parte, las características eléctricas de la intercara EHM/electrolito se analizaron cuantitativamente a partir de los datos obtenidos de la caracterización mediante espectroscopía de impedancia electroquímica y de la interpretación de los efectos electroquímicos presentes en las funciones de transferencia de los modelos que lograron predecir el comportamiento obtenido experimentalmente.

Los resultados obtenidos en esta tesis para los electrodos investigados, permite proponer a los electrodos tipo pastilla como sustitutos directos de los electrodos basados en LaNi_5 utilizados en las baterías convencionales de hidruros metálicos que se encuentran en el mercado, debido a su mayor funcionalidad obtenida del estudio de la capacidad específica.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

ABSTRACT

The mechanism for absorbing/desorbing hydrogen in a La-Ni based alloy using electrochemical methods was investigated in this thesis. A three compartment electrochemical cell with 6M KOH aqueous electrolyte was used for carrying out the experiments. The selection and stoichiometry of the hydrogen absorbing alloy were performed in the initial stage of this research.

Metal hydride electrodes were obtained using the selected La-Ni based alloy as active matrix for absorbing hydrogen. The electrodes were performed to investigate the electrochemical properties for absorbing/desorbing hydrogen in a $MmNi_{5-x}M_x$ multicomponent material. The preparation of metal hydride electrodes involves the addition of Ni to form a mixture with the active alloy for improving the electrical conductivity of the electrode. Two kinds of electrodes were developed and depending on their shape were named as laminar and pellet electrodes. These two different electrodes were investigated for hydrogen absorption in the active alloy as a function of the presence and absence of binding particles of PTFE. Pellet electrodes were made using PTFE as binder and supported on nickel foam as substrate. Laminar electrodes were obtained without using binder. Pellet electrodes showed better performance than laminar electrodes according to the analysis of the specific capacity of the electrodes.

The electrochemical process to absorb/desorb hydrogen in the metal hydride electrodes was evaluated by investigating their kinetic parameters that control the performance of the electrodes. These parameters are: the equilibrium potential of the electrode as a function of

the state of charge of the electrode, the symmetry factor, the charge transfer resistance at the electrode/electrolyte interface, and the exchange current density of the system. Three electrochemical techniques were used for investigating the electrochemical parameters, two of them are considered of transient state: anodic polarization and linear polarization, and one of the stable state: electrochemical impedance spectroscopy. The optimal conditions for each study were obtained by laboratory tests. All the experiments were carried out at around room temperature in the range of 273 to 335 K. At this range, the performance of the metal hydride electrodes can be evaluated for rechargeable battery applications.

The study of the kinetic parameters involved in the absorption/desorption of hydrogen using electrochemical methods was supported in the investigation of the state of charge, in other words, of the amount of hydrogen absorbed in the bulk of the electrodes that can be quantified by measuring the specific capacity.

Anodic polarization was used for charging/discharging the metal hydride electrodes. With this technique it is also possible to investigate the specific capacity as a function of the lifetime (measured in charge/discharge cycles), temperature, discharge capacity and self-discharge. An electrochemical model was used for investigating the kinetic performance of the electrodes in the discharge process. This model describes the equilibrium potential of the electrodes as a function of the state of charge. An electrochemical study based on linear polarization provided information related to the charge transfer mechanism of the hydrogen absorption reaction in the $MmNi_{5-x}M_x$ based alloy. The electrical behavior of the electrode/electrolyte interface was investigated by electrochemical impedance spectroscopy. The interpretation of impedance data associated to electrochemical processes that occur at the electrodes was used to predict the equivalent electrical circuit of the studied

interfaces, and the experimental characteristics of the electrode/electrolyte electrical performance could be explained.

The results of the electrochemical characterizations carried out on the electrodes studied in this thesis, enables to consider that the pellet metal hydride electrodes obtained in this project may be used as direct substitute of the LaNi_5 based electrodes in commercial metal hydride batteries. It is due to their better performance observed in the specific capacity investigations.

INDICE

	Página
GLOSARIO	v
INTRODUCCIÓN	vii
OBJETIVOS DEL PROYECTO	xiii
CAPÍTULO I. ANTECEDENTES GENERALES	1
I.1 El material multicomponente $MmNi_{5-x}M_x$	1
I.2 Absorción electroquímica de hidrógeno en el material multicomponente	3
I.3 Características del material $MmNi_{5-x}M_x$	6
I.4 Electroodos de hidruros metálicos	10
I.5 Aleaciones relacionadas del tipo $MmNi_{5-x}M_x$ en sistemas electroquímicos	13
I.6 Sistemas binarios metal-hidrógeno	19
I.6.1 Diagramas de fases de sistemas binarios metal-hidrógeno	19
I.6.2 Formación de hidruros	21
I.7 Estructura cristalina del $LaNi_5$ y de sus aleaciones relacionadas	24
CAPÍTULO II. TÉCNICAS DE PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE ELECTRODOS DE HIDRUROS METÁLICOS	26
II.1 Método de fabricación de electrodos	26
II.1.1 Electroodos tipo pastilla	28
II.1.2 Electroodos tipo laminar	30
II. 2 Sistemas utilizados para la caracterización electroquímica	32

	Página
CAPÍTULO III. MODELOS ELECTROQUÍMICOS UTILIZADOS PARA EL ANÁLISIS DE LA REACCIÓN DE TRANSFERENCIA DE CARGA	34
III.1 Reacciones electroquímicas en el sistema MmNi _{5x} M _x /KOH(6M)/Ni(OH) ₂	34
III.2 Modelo electroquímico del potencial de equilibrio del EHM como función de la concentración de hidrógeno absorbido	40
III.3 Modelo eléctrico equivalente de la intercara EHM/electrolito	48
III.3.1 Consideraciones generales del modelo eléctrico equivalente	49
CAPÍTULO IV. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS ELECTRODOS DESARROLLADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	54
IV.1 Características del material multicomponente	54
IV.2 Resultados de la caracterización electroquímica	57
IV.2.1 Estudio de la capacidad específica de los electrodos de hidruros metálicos	57
IV.2.2. Polarización lineal de los electrodos de hidruros metálicos	74
IV.2.3. Polarización anódica de los electrodos de hidruros metálicos	77
IV.2.4. Caracterización de los electrodos por espectroscopía de impedancia electroquímica	84
IV.2.4.1. Sistema electroquímico electrodo tipo pastilla/electrolito	84
IV.2.4.2 Sistema electroquímico electrodo tipo laminar/electrolito	91
IV.2.5 Resultados del modelo electroquímico del potencial de equilibrio	96
CONCLUSIONES	101
BIBLIOGRAFÍA	104

	Página
ANEXO A. FUNDAMENTOS ELECTROQUÍMICOS PARA LA ABSORCIÓN DE HIDRÓGENO EN METALES	111
A.1. La unión electrodo/electrolito	111
A.2 Reacciones electródicas	114
A.2.1 Tipos de reacciones electródicas	118
ANEXO B. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS DE CARACTERIZACIÓN DE ELECTRODOS	120
B.1. Técnica voltamperométrica de estado transitorio	120
B.2. Técnica de estado estacionario basada en espectroscopía de impedancia	125
B.2.1 Aplicaciones de la espectroscopía de impedancia en la ciencia de materiales	126
B.2.2 Fundamentos teóricos	126
B.2.3 Procesos de transferencia de carga electrodo/electrolito	128

Glosario de abreviaturas y símbolos

Abreviatura	Significado
AB ₂ , AB ₅ , AB _x	Aleaciones relacionadas al grupo estructural de su celda unitaria
a _{H₂O}	Actividad del H ₂ O
a _{OH⁻}	Actividad del OH ⁻
BET	Brunauer-Emmet-Teller
BHM	Batería de hidruros metálicos
C	Constante de carga de un electrodo o batería recargable (Ag ⁻¹)
D	Coefficiente de difusión de hidrógeno (cm ² seg ⁻¹)
EHM	Electrodo de hidruro metálico
EIS	Espectroscopía de impedancia electroquímica
E _{eq}	Potencial electroquímico de equilibrio (V)
F	Constante de Faraday (96460 Cmol ⁻¹)
f.u.	Fórmula unitaria
H ₂	Fórmula diatómica del hidrógeno en forma de gas
HM	Hidruro metálico
I ₀	Densidad de corriente de intercambio (Ag ⁻¹)
ICP	Espectroscopia del plasma acoplado inductivamente
I _p	Pico de corriente (Ag ⁻¹)
k ⁰	Cte. Específica de la velocidad de reacción (cmseg ⁻¹)
Mm	Mischmetal o aleación basada en tierras raras
MmNi _{5-x} M _x	Aleación multicomponente del tipo AB ₅
MMO	Electrodo de referencia de Hg/HgO a 6M de KOH
P _{H₂}	Presión de equilibrio de hidrógeno (atm)
PM, W	Peso molecular de la aleación (g)
PTFE	Politetraflouroetileno, comúnmente denominado teflón
Q	Capacidad específica de descarga (mAhg ⁻¹)

Abreviatura	Significado
R	Constante universal de los gases ($8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$)
Rh-pc	Aleación intermetálica conocida como Rhone-Poulenc
SOC	Estado de carga de un electrodo
T	Temperatura en grados Kelvin
TSP	Isotermas temperatura-composición-presión

Símbolo	Significado
α_M	Actividad del metal
α_{HMx}	Actividad de la fase pura del hidruro metálico
δ	Constante proporcional de la reacción electroquímica de primer orden
ε	Energía de activación (kJmol^{-1})
v	Velocidad de barrido de potencial (mVseg^{-1})
θ	Fracción de la superficie cubierta de hidrógeno

INTRODUCCIÓN

El hidrógeno es una fuente de energía renovable y limpia, capaz de obtenerse a partir de la electrólisis del agua, mediante el uso de cualquier fuente primaria tal como la del sol, viento, marea o geotermia. Una ventaja importante que se tiene cuando el hidrógeno se utiliza en una celda de combustible para la generación de energía eléctrica, es que el producto final que se obtiene es agua.

Debido a las limitaciones físicas en el manejo del hidrógeno en forma gaseosas y su baja densidad de energía específica por unidad de volumen, es posible contenerlo en un material adecuado para este propósito, como lo son las aleaciones metálicas o los nanotubos de carbón o paladio. En estos materiales, el hidrógeno se almacena en forma comprimida a una alta presión interna y a temperatura ambiente.

El LaNi_5 es una de las aleaciones más investigadas por las propiedades que presenta para formar hidruros metálicos. Este material ha sido modificado hasta formar aleaciones multicomponentes basadas en Mm-Ni y que se utilizan como electrodo negativo en las baterías de hidruros metálicos (BHM).

Estas aleaciones capaces de almacenar hidrógeno corresponden a un nuevo grupo de materiales intermetálicos, que pueden utilizarse en bombas de calor, catalizadores de reacción, sensores de hidrógeno y en baterías recargables de hidruros metálicos. El desarrollo de las BHM está basado en el electrodo de hidruro metálico (BHM) que actúa como el electrodo negativo en este tipo de baterías.

En general, el funcionamiento de una BHM está determinado no solamente por las propiedades que presente el electrodo de níquel (hidróxido de níquel), sino más bien por las propiedades del EHM, en donde la capacidad de descarga y el potencial de equilibrio son los parámetros que permiten caracterizar el sistema. Estos parámetros están relacionados con la cinética electroquímica de los procesos que ocurren en la intercara electrodo/electrolito, así como a la velocidad de difusión del hidrógeno dentro del seno del EHM.

Las baterías basadas en las aleaciones absorbentes de hidrógeno presentan mayores ventajas respecto a los sistemas electroquímicos de almacenamiento de energía más ampliamente utilizados como son el de plomo-ácido y el níquel-cadmio (Ni-Cd). Dentro de estas ventajas se incluyen: mayor densidad de energía y capacidad de descarga, tolerancia a la sobrecarga o sobredescarga, la ausencia de elementos químicos venenosos, y el no consumo del electrolito durante los ciclos de carga y descarga.

Por otra parte, los parámetros que permiten evaluar a las BHM incluyen: la capacidad específica, el tiempo de vida medido en ciclos, la velocidad de descarga, la densidad de corriente de intercambio y el potencial de equilibrio. Estos parámetros se investigan mediante el diseño de la composición de la aleación almacenadora de hidrógeno que forma el electrodo negativo y que proporciona una mayor eficiencia en las BHM. El comportamiento electroquímico de tales aleaciones depende del tipo de material intermetálico utilizado (principalmente del tipo AB_2 o AB_5), su microestructura, la naturaleza y cantidad de cada elemento que forma el compuesto intermetálico y los procesos de transferencia de carga que toman lugar en la intercara electrodo/electrolito. La adición de algunos materiales electrocatalíticos utilizados para la evolución de hidrógeno está

siendo investigada tratando de mejorar la capacidad de absorción en los EHM.

Teóricamente, la alta densidad energética y un largo ciclo de vida de las BHM, hacen que éstas sean consideradas como una tecnología vanguardista capaz de utilizarse como una fuente de energía eléctrica para los vehículos eléctricos del futuro.

La investigación de nuevas aleaciones intermetálicas capaces de absorber altas cantidades de hidrógeno a temperatura y presión ambiente para utilizarse como sistemas de almacenamiento de energía, en BHM permite enfocar este trabajo en el estudio de la aleación multicomponente $(La_{0.55}Ce_{0.3}Nd_{0.11}Pr_{0.04})(Co_{0.14}Al_{0.08}Mn_{0.06}Ni_{0.71})_{5.02}$, que corresponde a una aleación del tipo AB_5 , con una matriz de La-Ni principalmente y que se clasifica como un material multicomponente $MmNi_{5-x}M_x$ por los elementos intermetálicos que lo forman. La capacidad que presenta este material para absorber hidrógeno mediante un proceso electroquímico a baja presión de equilibrio y temperatura ambiente permitió su caracterización y evaluación en este trabajo, para así proponerlo como un material capaz de sustituir directamente al $LaNi_5$ que generalmente se utiliza en las baterías comerciales de hidruros metálicos.

La metodología usada para el estudio de la aleación multicomponente estuvo basada en la caracterización electroquímica de los EHM desarrollados, utilizando las técnicas de estado transitorio: la polarización lineal, voltametría cíclica y polarización anódica, así como la técnica de estado estacionario: la espectroscopía de impedancia electroquímica. Con estos estudios se logró obtener información relacionada con la cinética de los procesos de transferencia de carga que ocurren en la intercara del EHM/electrolito, así como de la

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

absorción/desorción de hidrógeno que se lleva a cabo entre la superficie del electrodo y el seno del mismo.

El proceso metodológico seguido en esta tesis permitió establecer un procedimiento novedoso para la caracterización de electrodos utilizados en sistemas electroquímicos de almacenamiento de energía; al permitir combinar las técnicas de estado transitorio y de estado estacionario logrando caracterizar a los electrodos en cuanto a los parámetros que definen sus comportamientos, como son la resistencia de polarización, densidad de corriente de intercambio y el coeficiente de transferencia de carga.

La espectroscopia de impedancia electroquímica permitió investigar el proceso de transferencia de carga en la intercara electrodo/electrólito. Los resultados obtenidos para la densidad de corriente de intercambio se encuentran de acuerdo a los reportados para el LaNi_5 . La utilización de la polarización lineal permitió calcular el coeficiente de difusión de hidrógeno en el EHM, así como su coeficiente de transferencia de carga, obteniendo los valores de $5.13 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ seg}^{-1}$ y 0.25 respectivamente. Con la polarización anódica se estudió el comportamiento de la capacidad específica de los EHM como función de los ciclos de carga/descarga, la capacidad de descarga, la temperatura de operación y la capacidad de autodescarga. Además se modeló el potencial de equilibrio como función de capacidad específica.

Los resultados obtenidos demostraron que los electrodos desarrollados en esta tesis, presentan una mayor funcionalidad respecto a los electrodos basados en LaNi_5 .

Los resultados obtenidos del presente proyecto de investigación se publicaron en 5 artículos técnicos en revistas internacionales con arbitraje, además se publicó 1 artículo de revisión del estado actual del tema en una revista internacional, se presentaron 5 ponencias en congresos y eventos internacionales y se realizó una estancia de investigación por invitación al Department of Mechanical Automotive and Materials Engineering at University of Windsor, Windsor, Ontario, Canadá, del 1 al 30 de julio del 2000.

Lista de artículos científicos publicados como resultado del presente proyecto doctoral:

1. S.A. Gamboa, P.J. Sebastian, J. A. Chavez and A.M. Hermann, *Electrochemical Approaches Used to Evaluate the Kinetic Parameters of a Multicomponent MH-electrode*, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2000**, 25, 239.
2. P.J. Sebastian and S.A. Gamboa, *Studies on Electrochemical Hydrogen Storage in $MmNi_{5-x}M_x$ Multicomponent Alloys: A Review*, *Chemical Industry*, **2001**, 55, 541.
3. S.A. Gamboa, P.J. Sebastian, M. Geng & D. Northwood, *Temperature, Cycling, Discharge Current and Self-discharge Electrochemical Studies to Evaluate the Performance of a Pellet Metal Hydride Electrode*, *Inter. J. Hydrogen Energy*, **2001**, 26, 1319.
4. S.A. Gamboa and P.J. Sebastian, *Electrochemical Characterization of a $MmNi_{5-x}M_x$ Electrode for Rechargeable Ni/MH Battery*, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2001**, 26, 117.
5. M.Geng, F. Feng, S.A. Gamboa, P.J. Sebastian, A.J. Matchett and D.O. Northwood, *Electrocatalytic Characteristics of the Metal Hydride Electrode for Advanced Ni/MH Batteries*, *J. Power Sources*, **2001**, 96, 90.
6. S.A. Gamboa, P.J. Sebastian, F. Feng, M. Geng and D.O. Northwood, *Cyclic Voltammetry Investigation of a Metal Hydride Electrode for Ni/MH Batteries*, *J. Electrochem. Soc.*, **2002**, 149, A137.

OBJETIVOS DEL PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

Los objetivos particulares del presente trabajo de tesis fueron:

- Investigar la capacidad potencial del material multicomponente $(La_{0.55}Ce_{0.3}Nd_{0.11}Pr_{0.04})(Co_{0.14}Al_{0.08}Mn_{0.06}Ni_{0.71})_{5.02}$ para absorber hidrógeno electroquímicamente.
- Establecer las condiciones óptimas para la preparación de electrodos de hidruros metálicos utilizando al material multicomponente como la matriz activa para almacenar hidrógeno.
- Utilizar técnicas electroquímicas de caracterización, basadas en la polarización lineal, anódica y espectroscopia de impedancia para estudiar la capacidad específica de los EHM como función del número de ciclos de carga/descarga, temperatura de operación, estado de carga, capacidad de descarga y capacidad de autodescarga.
- Cuantificar los parámetros electroquímicos que definen el comportamiento de los EHM en el sistema electroquímico electrodo/electrolito: resistencia de polarización, densidad de corriente de intercambio y coeficiente de transferencia de carga.
- Analizar la posibilidad de sustituir a los electrodos basados en $LaNi_5$ de las baterías comerciales de hidruros metálicos por los electrodos desarrollados en el presente trabajo de investigación.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CAPÍTULO I

I. ANTECEDENTES GENERALES

I.1 El material multicomponente $MmNi_{5-x}M_x$

El almacenamiento de hidrógeno es un área importante de investigación porque el uso de envases o cilindros para su almacenamiento y transportación, además de costosos son inseguros debido a la explosividad que presenta el hidrógeno gaseoso. Desde principios de los años 70's, se ha tratado de utilizar metales y aleaciones como medio de almacenamiento y transportación de hidrogeno.

En la actualidad, existe un gran interés por las aleaciones capaces de absorber hidrógeno tales como el $LaNi_5$ (tipo AB_5), $ZrMn_2$ (tipo AB_2) y $TiFe$ (tipo AB) y Mg_2Ni (tipo A_2B). Donde el elemento A es capaz de formar un enlace químico fuerte con el hidrógeno para formar un hidruro estable (A-H), en tanto que B es el elemento que no tiene esa capacidad; sin embargo, el elemento B reduce el enlace A-H, de forma que pueda activar el proceso de desorción de hidrógeno¹⁻⁶. Debido a que las aleaciones del tipo AB_5 presentan una presión de equilibrio para la absorción/desorción de hidrógeno menor a 1 atmósfera, se utilizan para la absorción de hidrógeno por métodos electroquímicos. En medio alcalino el elemento químico La, forma el compuesto $La(OH)_3$, perdiendo sus propiedades de reacción con el hidrógeno, para evitar lo anterior y mejorar el número de veces que se puede hacer de forma reversible la absorción/desorción de hidrógeno en la aleación AB_5 se propuso la sustitución del La por la aleación Mm, compuesta en su mayoría por la tierra rara La, pero con la presencia de Pr, Ce y Nd, principalmente.

La utilización de la nueva aleación $MmNi_5$, en los sistemas electroquímicos mejora el tiempo de vida de la aleación como medio de almacenamiento de hidrógeno, aunque disminuye la cantidad de hidrógeno que se puede almacenar en la matriz $MmNi_5$ en comparación con el $LaNi_5$. Para mejorar las propiedades de absorción del material $MmNi_5$, se han utilizado algunos elementos químicos tales como el Co, Al, Mn, Zr, Cu, Ti, etc., con características parecidas al Ni y que permiten crear una expansión en la celda unitaria de la aleación $MmNi_5$ para mejorar sus propiedades de absorción de hidrógeno. El material que resulta se representa como $MmNi_5M_x$, donde M es la contribución de los elementos antes mencionados⁷.

La utilización de las aleaciones metálicas capaces de absorber hidrógeno en los electrodos negativos de las baterías de hidruros metálicos, ha comenzado a ser ampliamente estudiada, tratando de establecer las características funcionales de los electrodos, así como de los procesos electroquímicos que ocurren en la intercara del sistema electrodo/electrolito⁸.

El estudio de las diversas aleaciones intermetálicas, permite desarrollar sistemas electroquímicos como medio de almacenamiento de energía eléctrica. Estos sistemas se encuentran basados en níquel (Ni-HM) y pueden llegar a sustituir directamente a los dispositivos convencionales de almacenamiento de energía, basados en plomo o cadmio⁹.

La capacidad de almacenamiento de hidrógeno y el funcionamiento de un electrodo de hidruro metálico dependen de las características que poseen los materiales utilizados para formar el electrodo¹⁰. Los materiales basados en la estequiometría $MmNi_{5-x}M_x$ se estudian actualmente, tratando de obtener ventajas sobre el sistema más utilizado, el $LaNi_5$.

El funcionamiento de un EHM está determinado por la cinética de transferencia de carga que se lleva a cabo en la intercara electrodo/electrolito, la cual se asocia a la velocidad de difusión del hidrógeno en el material^{11,12}.

Las propiedades electrocinéticas del EHM están determinadas por la densidad de corriente de intercambio electrodo/electrolito a partir de las condiciones de polarización en la intercara y coeficiente de transferencia de carga¹³.

La característica principal de las aleaciones metálicas basadas en la estequiometría $MmNi_xM_x$, es la capacidad de absorber grandes cantidades de hidrógeno por métodos electroquímicos, a temperatura ambiente y baja presión de carga¹⁴.

1.2 Absorción electroquímica de hidrógeno en el material multicomponente

Los requerimientos básicos para que una aleación multicomponente se considere adecuada para almacenar hidrógeno empleando métodos electroquímicos, incluyen una baja presión de absorción de hidrógeno, una estabilidad en medio alcalino, un tiempo de vida grande (ciclos de carga/descarga) y una alta capacidad de descarga¹⁵.

La reacción de formación del hidruro está relacionada al potencial de equilibrio del hidruro metálico, $E_{eq}(V)$, respecto al electrodo de Hg/HgO, y se expresa como:

$$E_{eq}(V) = -0.9324V + \frac{RT}{F} \ln K \quad (1.1)$$

donde $-0.9324V$ es el potencial de equilibrio de la reacción de formación del hidruro respecto al electrodo de referencia.

La constante de equilibrio, K , está dada por:

$$K = \frac{\alpha_{MHx}}{\alpha_M P_{H_2}^{x/2}} \quad (1.2)$$

En la ecuación (1.2), las actividades (α) se consideran unitarias, suponiendo que los hidruros formados son fases puras. Por tanto, el potencial de equilibrio del hidruro metálico, se escribe como:

$$E_{eq}(V) = -0.9324V - \frac{RT}{2F} \ln P_{H_2} \quad (1.3)$$

A la temperatura ambiente, se tiene un potencial de equilibrio:

$$E_{eq}(V) = -0.9324V - 0.026 \ln P_{H_2} \quad (1.4)$$

De la ec (1.4) se obtiene la cantidad de hidrógeno liberado, aplicando presiones de liberación de hidrógeno normalmente entre 0.1 y 5 atm. En este intervalo de presión, es posible obtener la capacidad de carga/descarga de hidrógeno en un sistema electroquímico¹⁶.

La capacidad teórica de absorción de hidrógeno de una aleación multicomponente se obtiene de las curvas TCP, a través de la siguiente ecuación¹⁷:

$$C_H(\text{mAhg}^{-1}) = \frac{\left(\frac{H}{M}\right)_{P_1} - \left(\frac{H}{M}\right)_{P_2}}{PM} \quad (1.5)$$

donde $(H/M)_{P_1}$ y $(H/M)_{P_2}$, representan los contenidos de hidrógeno dentro de la aleación, de acuerdo a las curvas TCP, a las respectivas presiones P_1

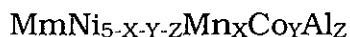
Y P2 (de acuerdo a lo mencionado anteriormente, los límites utilizados son P1=5 atm y P2=0.1 atm).

La ec. (1.5), establece la existencia de un electrón almacenado, por cada átomo absorbido de hidrógeno en la aleación. La capacidad de la aleación, C_H , varía linealmente con la concentración de hidrógeno, H/M. La capacidad teórica calculada por Geng et al¹⁵, para algunas aleaciones del tipo $MmNi_{5-x}M_x$, se muestran en la tabla 1, donde el Mm se preparó en un horno de inducción, cuya composición en peso es 43.1% La, 3.5% Ce, 13.3% Pr y 38.9% Nd.

Tabla 1. Presión de liberación de hidrógeno y capacidad teórica de aleaciones relacionadas (Geng et al³⁶).

Aleación	X	Presión de equilibrio (atm)	Capacidad teórica (mAhg ⁻¹)
$MmNi_{3.95-x}Mn_xAl_{0.3}Co_{0.75}$	0.2	2.4	203
	0.3	1.5	213
	0.4	0.82	220
	0	6.8	100
$MmNi_{3.85-x}Mn_{0.4}Al_xCo_{0.75}$	0.1	2.5	255
	0.2	2.0	232
	0.3	0.82	220
	0	1.5	290
$MmNi_{4.3-x}Mn_{0.4}Al_{0.3}Co_x$	0.25	2.2	285
	0.5	1.05	260
	0.75	0.82	220
	1	1.5	170

De los resultados mostrados en la tabla 1, se puede considerar que las composiciones adecuadas para aplicaciones electroquímicas de carga/descarga de hidrógeno, en las aleaciones relacionadas son:



$0.2 < X < 0.4$
$0.5 < Y < 0.75$
$0.1 < Z < 0.3$

Los resultados obtenidos anteriormente, se utilizaron para seleccionar la composición estequiométrica del material multicomponente utilizado en este trabajo de investigación.

1.3 Características del material $\text{MmNi}_{5-x}\text{M}_x$

El material más estudiado para la absorción de hidrógeno ha sido el LaNi_5 . Esta aleación es la base de los electrodos negativos en las baterías de hidruros metálicos. Con el LaNi_5 se ha modelado el proceso de descarga de una BHM^{8,18-20}. La figura 1.1, muestra esquemáticamente las reacciones que se llevan a cabo en una BHM.

Una batería recargable, es un dispositivo utilizado para almacenar, de forma reversible y mediante una reacción redox, energía eléctrica en forma de energía química. Las baterías no generan energía, solamente la almacenan. Una batería de este tipo se compone esencialmente de un ánodo, un cátodo y un electrolito conductor iónico. Por definición, es en el ánodo de una celda electroquímica donde se lleva a cabo la reacción de oxidación y en el cátodo ocurre la reducción. Pero como las baterías recargables son celdas electroquímicas que en el proceso de carga o almacenamiento de energía eléctrica actúan como una celda electrolítica y

en el proceso de descarga o suministro de potencia eléctrica lo hacen como una celda galvánica, el concepto de ánodo o cátodo puede ser ambiguo dependiendo de la forma como se encuentre llevándose a cabo la reacción redox en la batería, así que se considera a la batería recargable como el suministro de energía, asociándola a una celda galvánica, de donde siempre que se haga referencia al ánodo de esta celda se denomina como *electrodo negativo*, en tanto que el cátodo de la misma es el *electrodo positivo*, independientemente del tipo de reacción que esté ocurriendo ya sea en el proceso de carga o descarga de la batería²¹.

La unidad mínima de una BHM se encuentra formada básicamente por un electrodo positivo de oxihidróxido de níquel (NiOOH), por simplicidad normalmente llamado electrodo de níquel, un electrodo negativo basado en una aleación absorbente de hidrógeno y una solución acuosa de hidróxido de potasio (KOH) como electrolito que no participa en la reacción total de la batería. Como se observa en la figura 1.1, durante el proceso de descarga, el electrodo positivo de NiOOH se convierte en Ni(OH)₂. Esta reacción resulta en un cambio en el estado de oxidación del Ni de +3 a +2. En el proceso de carga, el proceso se revierte. En el electrodo negativo, la aplicación de un potencial eléctrico adecuado permite electrolizar las moléculas de agua contenidas en el electrolito, formando átomos de hidrógeno, los cuales son absorbidos en la aleación activa que forma el electrodo obteniéndose un hidruro metálico, el proceso es reversible²².

El mecanismo de reacción del electrodo positivo, involucra la difusión de protones a través de las estructuras sólidas Ni(OH)₂ y NiOOH, por lo que existe un continuo cambio en la composición del material activo entre Ni(OH)₂ y NiOOH²¹.

Para aplicaciones en BHM, la aleación LaNi_5 presenta problemas que han conducido al estudio y desarrollo de otras aleaciones AB_5 con características similares al LaNi_5 . Las limitantes principales que presenta el LaNi_5 son básicamente la rápida degradación de la tierra rara y el alto costo económico que implica la utilización del Ni, por lo que la aleación que se obtiene resulta cara y fácilmente degradable¹¹.

Para poder reducir la velocidad de degradación (medido en ciclos de carga y descarga) del La, se han investigado diversas técnicas de microencapsulamiento del lantano a partir de procesos que permiten depositar una película delgada de Cu, Pd-Ni, Al, etc., sobre la aleación activa LaNi_5 . Otras técnicas utilizadas en la actualidad para mejorar las características de absorción de hidrógeno de la aleación LaNi_5 , se basan en la sustitución del La por Mm u otros materiales. El compuesto Mm resulta ser un material más económico que el lantano, comercialmente disponible y menos degradable que el lantano puro en soluciones alcalinas.

La tendencia entonces es sustituir el lantano por el mischmetal con una determinada composición estequiométrica, tratando de no perder sus propiedades de absorción de hidrógeno. La aleación intermetálica



fue seleccionada para su estudio en esta tesis, en base a la factibilidad que presenta de absorber hidrógeno por métodos electroquímicos¹⁵. Este material puede ser obtenido mediante métodos convencionales de preparación de aleaciones a altas temperaturas¹⁶.

La aleación mencionada anteriormente corresponde al tipo MmNi_5 - $x\text{M}_x$ que ha comenzado a ser investigado. Estudios electroquímicos realizados anteriormente a otras aleaciones multicomponentes que involucran algunos de los elementos considerados en este material, indican que la presencia de cobalto como sustituto del níquel, limita la

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

expansión volumétrica que sufre el hidruro; es decir, el cobalto evita que la aleación alcance una expansión mayor al 20% de su volumen. Evita además, que se difunda el lantano de la matriz hacia la superficie. Esto permite un incremento en el ciclo de vida del hidruro. Se ha encontrado sin embargo, que mientras mayor sea la presencia de cobalto en la matriz del material multicomponente, la capacidad de absorción/desorción disminuye²³. Por otra parte, la presencia del aluminio en la aleación multicomponente, permite la formación de una capa de óxido sobre la superficie del material, previniendo la oxidación de los elementos La-Ni, que se encuentran en la matriz de la aleación, causando la degradación del hidruro²⁴. La utilización de neodimio como parte del Mm, parece contribuir al mejoramiento del ciclo de vida del hidruro²⁵.

Con los estudios realizados hasta el momento, no se puede precisar cuál es la contribución de los elementos químicos a las proporciones que componen el material $MmNi_{5-x}M_x$ y que permiten la absorción de hidrógeno, así como el tiempo de vida de los hidruros formados, por lo que se requiere realizar mayor investigación en este sentido.

Las características esperadas en los materiales del tipo $MmNi_{5-x}M_x$ son¹⁵:

- Capacidad de absorber hidrógeno por métodos electroquímicos.
- Largo tiempo de vida (mayor a 300 ciclos de carga/descarga de hidrógeno con una capacidad específica $\geq 250 \text{ mAhg}^{-1}$).
- Capacidad específica en descarga $\geq 80\%$ de la capacidad nominal en 4C.
- Velocidad de autodescarga $\leq 2\%$ por día.

1.4 Electrodo de hidruros metálicos

La literatura que se encuentra reportada en la actualidad, de los procesos de absorción de hidrógeno en materiales metálicos, involucra extensos estudios realizados a las aleaciones basadas en Ti-Ni₂ (tipo AB₂) y LaNi₅ (tipo AB₅) principalmente, debido a que poseen capacidad de almacenar hidrógeno en grandes proporciones¹⁶.

Algunas aleaciones metálicas que contienen La y Ni, se consideran como materiales capaces de absorber hidrógeno electroquímicamente¹⁶⁻¹⁹. Esto es posible debido a que las aleaciones basadas en La-Ni, poseen aceptables conductividades térmica y eléctrica, alta actividad catalítica superficial y alta difusividad de hidrógeno. Estas propiedades se han llegado a conocer mediante estudios que involucran ciclos de carga /descarga de hidrógeno por métodos electroquímicos²⁶. Sin embargo, otros estudios²⁷ han demostrado, para el caso del LaNi₅, que los ciclos de carga y descarga de hidrógeno en el material, conducen a la pulverización de la aleación activa (LaNi₅), disminuyendo drásticamente la capacidad de absorción. Cuando ocurre el proceso de carga de hidrógeno, el LaNi₅ experimenta una expansión de su estructura cristalina de aproximadamente 25%, permitiendo la aparición de microfracturas en la red cristalina del material, provocando la pulverización y pérdida de material en el electrodo.

El decaimiento en la capacidad de almacenamiento de hidrógeno en los electrodos basados en aleaciones del tipo AB₂ y AB₅, se asocia también a la presencia de radicales (OH)⁻ en la solución del electrolito, conduciendo a la formación de una capa de óxido sobre la superficie del hidruro metálico y degradando el material activo al formarse precipitados del compuesto La(OH)₃. Para proteger la aleación LaNi₅ de la degradación que presenta, Markin et al²⁷⁻²⁹, sugirieron que era factible proteger esa aleación

de la oxidación, cubriendo la superficie con platino o carbón, otra posibilidad es utilizar cobre. De esta forma, se mejora el tiempo de vida del HM para carga/descarga de hidrógeno.

Basándose en lo anterior, Sakai et al³⁰, utilizaron una cubierta porosa de cobre para proteger al LaNi_5 de la oxidación; observando un incremento en el ciclo de vida de este material de hasta cuatro veces. La pulverización y la degradación de la aleación se redujeron cuando se le introdujo cobre a la matriz de LaNi_5 , formando $\text{LaNi}_5\text{-Cu}$; manteniendo una porosidad comprendida entre 1 y 40%, así como una expansión de la matriz de este hidruro de aproximadamente 20%.

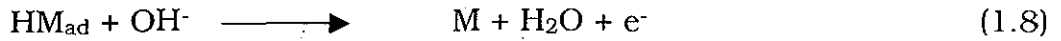
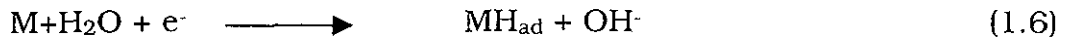
A partir de los estudios realizados a la aleación $\text{LaNi}_5\text{-Cu}$, se inició la búsqueda de nuevas aleaciones que tuvieran la capacidad de absorber hidrógeno electroquímicamente, a temperatura ambiente y baja presión (≤ 1 atm).

Actualmente se ha observado que las aleaciones intermetálicas del tipo $\text{LaNi}_{5-x}\text{M}_x$ (donde $M=\text{Ni, Mn, Cu, Cr, Co, etc.}$) pueden absorber mayor hidrogeno que el LaNi_5 .

Se han desarrollado EHM con aleaciones metálicas que retienen el 90% de su capacidad inicial de absorción de hidrógeno en 2000 ciclos de carga/descarga²⁴. Estos materiales han sustituido en parte, al lantano presente en la matriz, $\text{LaNi}_{5-x}\text{M}_x$, por la aleación Mm . La estequiometría de la aleación cérica puede ser ajustada mediante el método de preparación utilizado.

Durante el proceso de carga en la aleación $\text{MmNi}_{5-x}\text{M}_x$, el hidrógeno producido por electrólisis es primeramente adsorbido (H_{ad}) en la superficie del material mediante la reacción de Volmer (ec. 1.6), luego es absorbido

en el volumen del material (HM), de acuerdo con la reacción Volmer-Heyrovsky (ec. 1.7). En el proceso de descarga, el hidrógeno es liberado mediante una reacción de oxidación electroquímica (ec. 1.8).



El proceso de carga de hidrógeno en la aleación multicomponente, requiere que las especies MH_{ad} , expresadas en la ec. 1.6, se difundan a través de la superficie del material, hacia su seno, formando el hidruro metálico MH_{ab} (ec. 1.7). El proceso de difusión es proporcional al gradiente de concentración de las especies adsorbidas³¹. La velocidad de difusión de hidrógeno es controlada por la reacción de transferencia de carga que se lleve a cabo más rápidamente; es decir, la reacción de Tafel (ec. 1.9) compite con la de Volmer-Heyrovsky. Para que el hidrógeno sea almacenado en la aleación, la reacción de Tafel debe minimizarse.

Las propiedades electroquímicas que poseen los materiales multicomponentes $MmNi_{5-x}M_x$, están siendo investigadas para entender los mecanismos electroquímicos que permiten el almacenamiento de hidrógeno en ellos³².

Uno de los materiales multicomponentes que ha sido estudiado por Wang et al³³, es la aleación $LaNi_{4.7}Al_{0.3}$. Este material pertenece a la estructura $LaNi_{5-x}M_x$, con la que se ha reportado una disminución de aproximadamente 10% en la capacidad de descarga de hidrógeno, después de 1000 ciclos continuos de carga/descarga.

Otro material que está siendo estudiado como medio de almacenamiento de hidrógeno es la aleación amorfa $Mg-Ni$ ³⁴. Este

compuesto puede ser obtenido por métodos mecánicos al mezclar la aleación Mg_2Ni con polvos de níquel, en una relación de peso de 1:1. La característica principal que muestra el electrodo formado con esta aleación, es su capacidad de descarga de hidrógeno a temperatura ambiente de 750 mAhg^{-1} . Esta capacidad es más grande que cualquier aleación del tipo AB_5 ^{8,30-35}. Sin embargo, la presión de equilibrio de hidrógeno de este material es alta (1.8 atm a $80 \text{ }^\circ\text{C}$).

1.5 Aleaciones relacionadas del tipo $MmNi_{5-x}M_x$ en sistemas electroquímicos

Las aleaciones del tipo $MmNi_{5-x}M_x$ son capaces de almacenar hidrógeno vía la electrólisis del agua, los mecanismos cinéticos que controlan este proceso no han sido completamente entendidos. Meli et al³⁶, han reportado estudios del perfil de oxidación de algunas aleaciones basadas en $LaNi_{5-x}M_x$, durante los ciclos de carga/descarga de hidrógeno por métodos electroquímicos, utilizando la técnica de espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS, por sus siglas en inglés). El análisis superficial mediante XPS de las aleaciones estudiadas, mostraron que después de 30 ciclos de carga/descarga, la proporción $La/LaNi_5$ fue de aproximadamente 2. Asimismo, la cuantificación de $(Ni+Co)/LaNi_5$ a una profundidad de 2 a 40 nm fue de aproximadamente 4. Este resultado indica que el contenido de lantano en la superficie de la aleación es muy alto, además, el lantano de la capa superficial fácilmente se oxida, formando una capa de óxido sobre la superficie del área activa, conduciendo a una disminución de la capacidad de descarga.

Otros estudios^{37,38} han demostrado que el reemplazo de cierta cantidad de lantano por neodimio, resulta muy efectivo para mejorar el tiempo de vida del material ante ciclos de carga/descarga, aún cuando

exista bajo contenido de cobalto en la aleación. Estos resultados permitieron proponer al *mischmetal* como una aleación que favorece una mayor durabilidad capaz de usarse en aplicaciones electroquímicas de absorción de hidrógeno³⁹. En el caso de la aleación $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ni}_{3.5}\text{Co}_{1.1}\text{Al}_{0.4}$, la capacidad de descarga disminuyó de 270 a 210 mAhg^{-1} , después de 200 ciclos de carga/descarga cuando $X=0.2$. En el caso de $X=0.3$, la capacidad disminuyó de 250 a 225 mAhg^{-1} , después de 300 ciclos. A medida que se incrementó el contenido de neodimio en la composición de la aleación, la capacidad de descarga se mantuvo casi constante a lo largo de un elevado número de ciclos de carga/descarga. Para el caso de una aleación sin contenido de neodimio, se ha observado un corto tiempo de vida. Lo anterior conduce a entender que la presencia de neodimio en el *mischmetal*, mejora el tiempo de vida de la aleación multicomponente.

Por otra parte, observó que la capacidad de descarga disminuyó con el incremento de cobalto en la matriz de la aleación $\text{La}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{Ni}_{4.6-x}\text{Co}_x\text{Al}_{0.4}$. Sin embargo, una adecuada elección en el contenido de neodimio y cobalto en este tipo de aleaciones multicomponentes (por ejemplo, la aleación $\text{La}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{Ni}_{3.5}\text{Co}_{1.0}\text{Al}_{0.5}$), permite que el tiempo de vida de la aleación se vea incrementada, en tanto que la capacidad de descarga se mantiene en un determinado valor.

La presencia de cerio en aplicaciones electroquímicas para la formación de hidruros metálicos⁴⁰, ha sido estudiada en las aleaciones relacionadas con la composición $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{B}_5$ ($0.35 \leq X \leq 0.75$). Estas aleaciones muestran una capacidad de descarga cercana a los 230 mAhg^{-1} , presentando además un adecuado tiempo de vida medido a partir de los ciclos de carga/descarga de hidrógeno (alrededor de 100 ciclos). Los resultados experimentales mostraron que la capacidad de descarga disminuyó y el tiempo de vida de las aleaciones se incrementó a medida que, la cantidad de cerio en la composición de la aleación era mayor.

A continuación se muestran algunos resultados obtenidos por Metzger et al⁴¹, acerca de la aleación multicomponente $\text{La}_{0.51}\text{Ce}_{0.33}\text{Nd}_{0.11}\text{Pr}_{0.05}\text{Ni}_{3.5}\text{Co}_{0.7}\text{Al}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}$, utilizada como electrodo negativo (EHM). Ellos usaron una celda electroquímica con un electrodo positivo de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, como electrodo de referencia (Hg/HgO) y una hoja de propileno como separador. La capacidad electroquímica de absorción de hidrógeno fue medida en el proceso de descarga, después de cargar el electrodo negativo en una celda abierta con un electrolito acuoso 5M de KOH, a una constante de carga $C=150 \text{ mA}g^{-1}$ por 2.5 hrs.

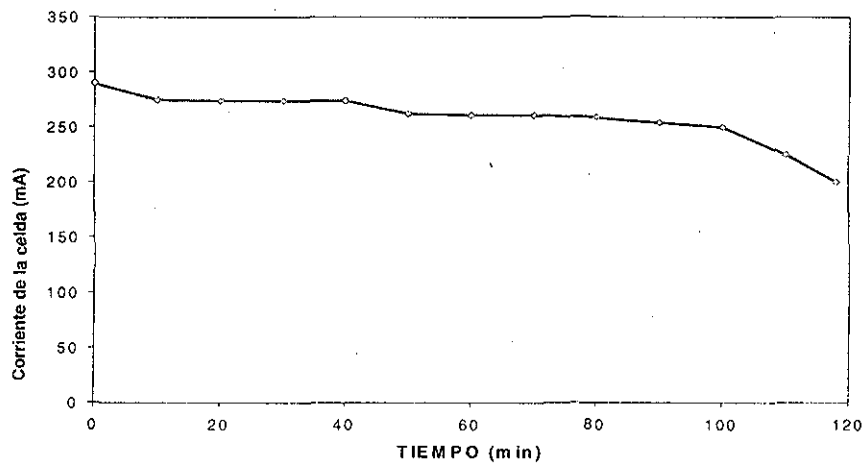


Figura 1.2. Curva característica de descarga de un electrodo de hidruro metálico (Metzger et al⁴¹).

Los resultados presentados en la fig.1.2, corresponden a los valores de la corriente de descarga de la celda, durante el proceso de oxidación en el electrodo de hidruro metálico, cuando se mantiene un voltaje de descarga de -0.60 V sobre el electrodo negativo con respecto al electrodo de referencia. En esta figura se puede observar una corriente casi constante producida en la celda electroquímica a lo largo de 90 minutos de operación (aproximadamente 250 mA). Posteriormente, la corriente de la celda disminuye drásticamente, esto fue asociado principalmente a la disminución del contenido de hidrógeno en el electrodo negativo.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La figura 1.3 muestra los potenciales medidos a partir del proceso de descarga del electrodo, utilizando el EHM mencionado anteriormente como electrodo negativo y un electrodo comercial de Ni(OH)_2 como electrodo positivo. La constante de descarga utilizada en este caso fue 0.6C. En esta figura se puede observar que el potencial del electrodo negativo respecto al electrodo de referencia, se mantiene en un potencial cercano a -0.8 V en aproximadamente 100 minutos, teniendo en ese lapso ligeras variaciones de voltaje. Posterior a ello, el potencial disminuye drásticamente. Por otra parte, el electrodo positivo se mantiene a un voltaje de -0.4 V en aproximadamente 120 minutos.

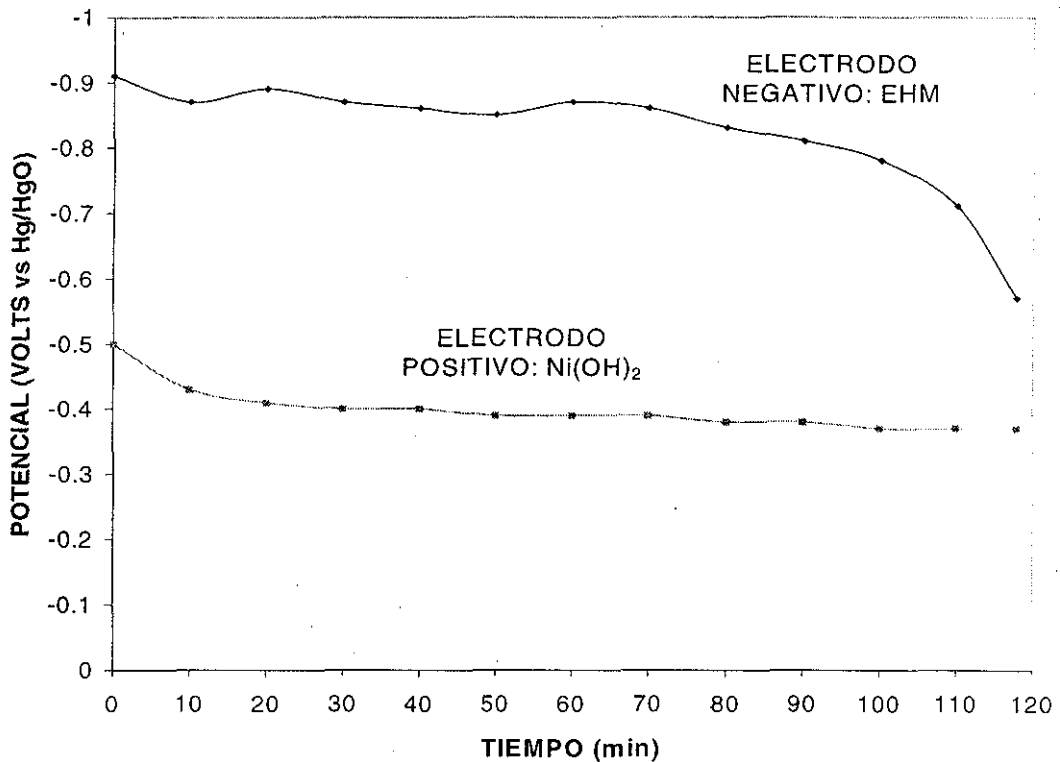


Figura 1.3. Potencial de descarga en los electrodos de la batería de hidruros metálicos evaluado por Hermann⁴².

La figura 1.4 muestra esquemáticamente los resultados obtenidos por Hermann⁴² al comparar cinco electrodos con diferentes composiciones, sometidos a las mismas condiciones de carga y descarga especificadas anteriormente. El electrodo construido con la aleación Rhone-poulenc (Rh-pc), $\text{La}_{0.51}\text{Ce}_{0.33}\text{Nd}_{0.11}\text{Pr}_{0.05}\text{Ni}_{3.5}\text{Co}_{0.7}\text{Al}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}$, muestra la más alta densidad de energía en comparación con los otros electrodos.

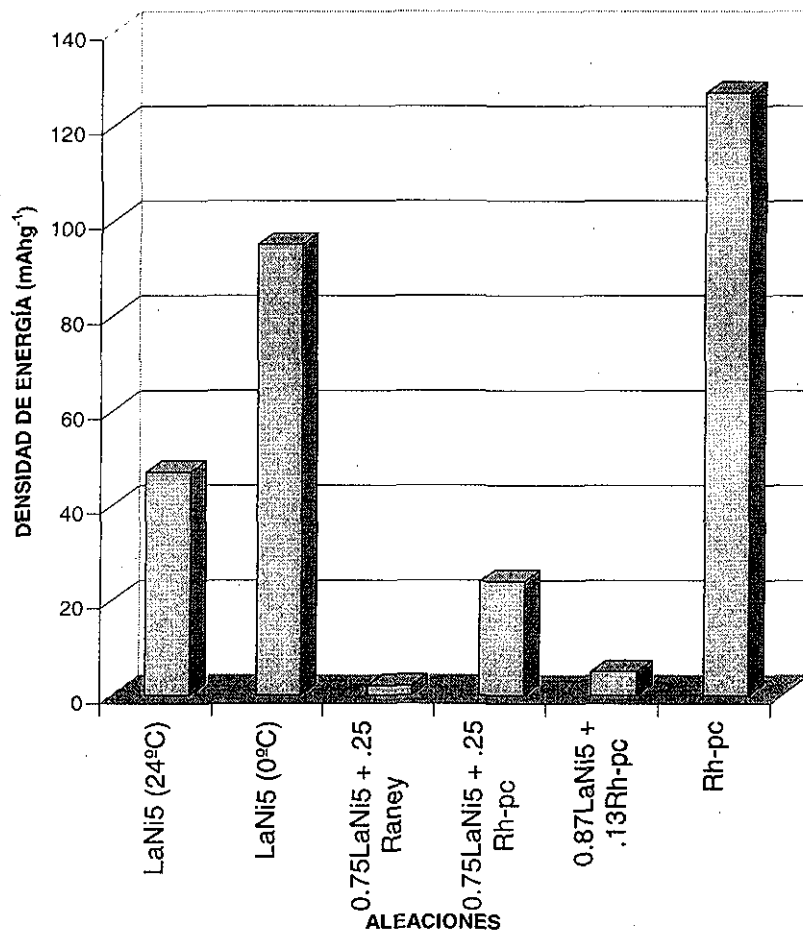


Figura 1.4. Capacidad de absorción de hidrógeno para diversas aleaciones metálicas basadas en La-Ni (Hermann⁴²).

En la Tabla 2 se resumen los elementos químicos más utilizados para preparar aleaciones metálicas del tipo AB_x capaces de absorber hidrógeno.

Tabla 2. Importancia de los elementos que componen una aleación multicomponente⁴². Donde. μ E significa microencapsulación.

	MUY RECOMENDADO	POCO RECOMENDADO	NO RECOMENDADO	COMENTARIOS
Mm	X			Mejora el ciclo de vida, muy económico
La			X	Buen hidruro, fácil de oxidar. A menor cantidad de La, mayor ciclo de vida
Zr	X			Mejora el ciclo de vida del EHM
Ti			X	Ocasiona inestabilidad de la aleación con los cambios de temperatura (>80 °C)
Mn			X	Deteriora el ciclo de vida si se forma $KMn(O_2)_2$
Al	X			Mejora el ciclo de vida del EHM, reduce la pulverización
Co	X			Mejora enormemente el ciclo de vida, reduce la pulverización, muy caro económicamente
Si			X	Mejora el ciclo de vida, pero no mejor que el aluminio
Nd	X			Mejora el ciclo de vida, afecta seriamente la capacidad de absorción del EHM
Ce	X			Mejora el ciclo de vida, afecta seriamente la capacidad de absorción del EHM
Cu		X	X	En algunas situaciones, sustituto del Co, barato, pero no tan bueno como el Co
μ E	X			Permite uniformizar los ciclos de carga/descarga, mejora el ciclo de vida, resultados preliminares

I.6 Sistemas binarios metal-hidrógeno

En los sistemas metal-hidrógeno (M-H), es posible que se formen enlaces iónico, covalente o metálico para formar el hidruro⁴³. Sin embargo, debido a que los hidruros son metálicos, la existencia de enlaces metálicos con el hidrógeno, normalmente involucra la aparición de un gran número de compuestos no-estequiométricos. En general, estos hidruros son llamados aleaciones intersticiales, donde los sitios intersticiales del metal son ocupados por los átomos de hidrógeno. Esta ocupación es aleatoria a altas temperaturas, en tanto que se puede considerar una ocupación regular a bajas temperaturas. Las redes metálicas experimentan cambios estructurales debido a que tienen que acomodar alguna cantidad de átomos de hidrógeno. Con todo esto, puede coexistir una gran variedad de fases en los sistemas binarios M-H.

I.6.1 Diagramas de fases de sistemas binarios metal-hidrógeno

Los diagramas de fases permiten determinar las propiedades termodinámicas en equilibrio del sistema M-H. Algunos de los sistemas más estudiados en diagramas de fase han sido el Pd-H y Pd-D, Nb-H y Nb-D, V-H y V-D. En estos diagramas, la composición relativa de la fase está escrita como la razón del número de átomos de hidrógeno respecto al número de átomos metálicos, esto es $C(\text{f.u.}) = [\text{H}]/[\text{M}]$. Esta es una expresión convencional para aleaciones intersticiales.

En el caso de la formación de aleaciones binarias sólidas de hidruros metálicos, se debe tomar en cuenta que cualquier cambio de temperatura del hidruro puede ocasionar un cambio en su composición relativa. El intercambio de hidrógeno entre el metal y la atmósfera en la que está inmerso, es el parámetro más importante en el estudio de los sistemas M-H. Se considera que la concentración en equilibrio de hidrógeno absorbido

en un metal es función únicamente de la temperatura y de la presión del gas de hidrógeno circundante.

La obtención del diagrama de fases de un sistema M-H (Figura 1.5), está asociada a la medición de isotermas de la composición en equilibrio de hidrógeno en un metal, como función de la presión de gas. Al gráfico resultante se le denomina diagrama Temperatura-Composición-Presión o simplemente diagrama TCP.

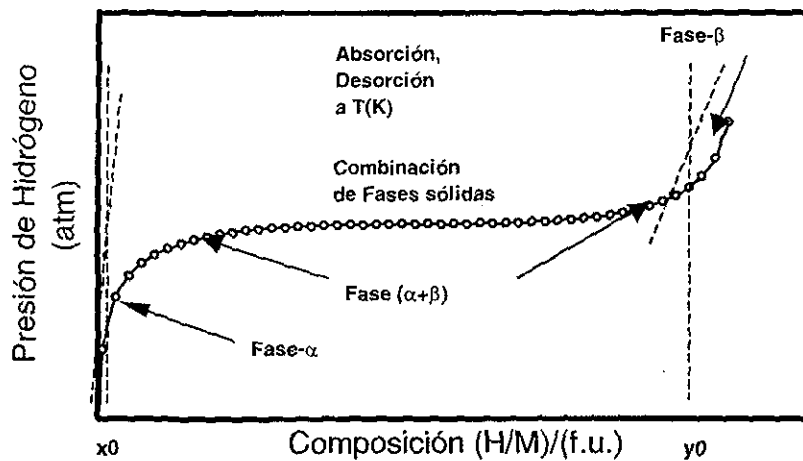


Figura 1.5. Representación esquemática de un diagrama TCP ideal (Fukai⁴³).

Los puntos de inflexión que se presentan en la fig. 1.5 para la isoterma, representan las fronteras de las fases puras, estas fases (α y β), se caracterizan porque la concentración de los átomos de hidrógeno se incrementa gradualmente con el aumento en la presión del gas H_2 , excepto en la región de combinación de las fases sólidas ($\alpha+\beta$) o región plana, en donde la absorción de hidrógeno se lleva a cabo, sin observarse un cambio notable en la presión del gas. La aparición de una región plana en la isoterma implica que dos fases de hidruros coexisten en esta región. La regla de fases de Gibbs establece que en un sistema con dos componentes

(H₂-gas y metal), en donde existan tres diferentes fases actuando a la vez (dos fases del hidruro [α + β] y H₂-gas), sólo uno de los parámetros TCP, el caso más común es la temperatura, puede ser considerado como la variable independiente del sistema, en tanto que los otros dos (presión y temperatura), son determinados al mismo tiempo. En los sistemas M-H es posible observar un efecto de histéresis en la curva característica TCP durante el proceso completo de absorción/desorción. Las condiciones de equilibrio se observan cuando el sistema M-H se somete al proceso cíclico de absorción/desorción y las condiciones de histéresis no cambian.

Se piensa que la difusión del hidrógeno procede de forma rápida en el interior del metal, por lo que la cinética de equilibrio sólido/gas está usualmente determinada por la velocidad de penetración a través de la barrera superficial. La distribución que sigue el hidrógeno dentro de la estructura atómica del metal, así como el mecanismo cinético de absorción de hidrógeno y la ausencia de activación en los estados superficiales son características que aún no han sido completamente entendidas⁴³.

1.6.2 Formación de hidruros

La materia puede llegar a establecer un enlace de cualquier tipo con el hidrógeno y formar un hidruro para determinadas condiciones fisicoquímicas. Así mismo, la formación de un hidruro se entiende como el proceso donde la estructura de la red cristalina se modifica al absorber hidrógeno. La naturaleza metálica de los hidruros se asocia con estructuras ordenadas que son estables cuando se tiene una determinada proporción de átomos de hidrógeno por unidad molecular del metal (H/M), esta proporción normalmente depende de la temperatura.

Las estructuras típicas de los hidruros metálicos y de los sitios intersticiales que son ocupados corresponden a las principales estructuras cristalinas: fcc, bcc y hcp. Los sitios intersticiales octahedral (O) y tetrahedral son prácticamente los únicos sitios que son ocupados por los átomos de hidrógeno⁴⁴.

La utilización de aleaciones metálicas para formar hidruros utilizando técnicas electroquímicas, implica que previamente los diagramas de fase sólido-gas (TCP) han demostrado la formación del hidruro a temperaturas cercanas al ambiente y a una presión de equilibrio menor a 1 atm.

Aunque la utilización de los diagramas de fases es un buen procedimiento para poder conocer a un hidruro metálico, resulta bastante compleja su interpretación. Esto se debe a que en el caso de las aleaciones binarias (M-H), formadas dentro de elementos sólidos, cualquier ΔT en el HM, forzosamente implica un cambio en su composición. Además, la cuantificación del hidrógeno absorbido por el material, es en estos sistemas, la parte más importante en el tratamiento de un sistema M-H. Por último, la concentración de hidrógeno dentro del material, es únicamente función de la temperatura y la presión de hidrógeno que forma la atmósfera⁴⁵.

Las aleaciones metálicas utilizadas para formar hidruros, normalmente se basan en metales de transición o tierras raras, los cuales pueden oxidarse por exposición al aire. Una superficie oxidada no favorece la absorción/desorción del hidrógeno a través de la aleación. El proceso de activación está encaminado a eliminar el óxido de la superficie siendo aquí donde los diagramas composición-temperatura o simplemente llamados CT cobran singular importancia⁴⁶. En tanto que si lo que se requiere conocer

son las isotermas de equilibrio sólido-gas, la utilización de los diagramas TCP son los adecuados.

Estudios electroquímicos^{47,48} demostraron que la difusión de hidrógeno hacia el seno de las aleaciones metálicas se lleva a cabo de manera rápida, antecedida por su penetración a través de las barreras superficiales, por lo que la cinética de equilibrio sólido-gas en un hidruro metálico, depende fuertemente de los estados superficiales.

De forma general los materiales capaces de absorber hidrógeno, deben tener las siguientes características⁴⁴:

- 1.- La cantidad de hidrógeno absorbido por unidad de peso del material, debe ser tan alta como sea posible.
- 2.- El ciclo de absorción-desorción de hidrógeno, pueda efectuarse por debajo de 100 °C.
- 3.- El ciclo de absorción-desorción, involucre una presión de hidrógeno menor a 10 atm.
- 4.- Los materiales utilizados sean económicos.
- 5.- El calor de reacción en la absorción-desorción de hidrógeno sea cuantificable.
- 6.- La velocidad de reacción absorción/desorción sea cuantificable.
- 7.- Los materiales sean estables bajo las condiciones de operación.

Es bien conocido que existe una gran variedad de metales y aleaciones que absorben y liberan hidrogeno vía sólido-gas, de forma reversible. Este fenómeno se observa a través de los diagramas de fases.

El sistema metal-H o aleación-H puede ser considerado como un sistema binario o pseudo-binario para el almacenamiento de hidrógeno, cuando aparecen únicamente dos fases sólidas en la regla de fases.

En los sistemas más complejos M-H, existen varias fases, encontrando aplicación en los procesos relacionados con el cambio de entalpía, ΔH , de absorción y desorción. Por ejemplo, este tipo de calor se puede utilizar como parte de las bombas de calor, en los sistemas de enfriamiento y calentamiento usando energía solar y en los intercambiadores de calor. Por otra parte, el fenómeno de absorción/desorción está relacionado con un incremento/decremento de la presión de hidrógeno. Este cambio de presión, ΔP , puede ser convertido a energía mecánica, del modo como operan las maquinas congeladoras, compresores y sistemas de bombeo.

1.7 Estructura cristalina del LaNi_5 , y de sus aleaciones relacionadas

La absorción de hidrógeno y el cambio de fase en el LaNi_5 , fueron estudiados por Kosuge⁴⁴, indicando que esta aleación presenta el tipo de estructura CaCu_5 , de la misma forma que lo hacen sus aleaciones relacionadas $\text{LaNi}_{5-x}\text{M}_x$ y $\text{MmNi}_{5-x}\text{M}_x$. La estructura CaCu_5 tiene simetría hexagonal con grupo espacial $P6/mmm$ y consiste de planos alternados (Ca+Cu) en ($z=0$) y planos únicos de Cu en ($z=1/2$). Existen dos ubicaciones de los sitios para el hidrógeno. El LaNi_5D_x ($x \leq 6$), lleva a cabo una transición de fase de $P6/mmm$ a la fase $P31m$ para una composición fija de hidrógeno. Esta relación está tabulada en la Tabla 3.

Tabla 3. Transición de fase del $\text{LaNi}_5\text{H}_x(\text{D}_x)$ de $\text{P6}/mmm$ a $\text{P31}m$. (Kosuge⁴⁴)

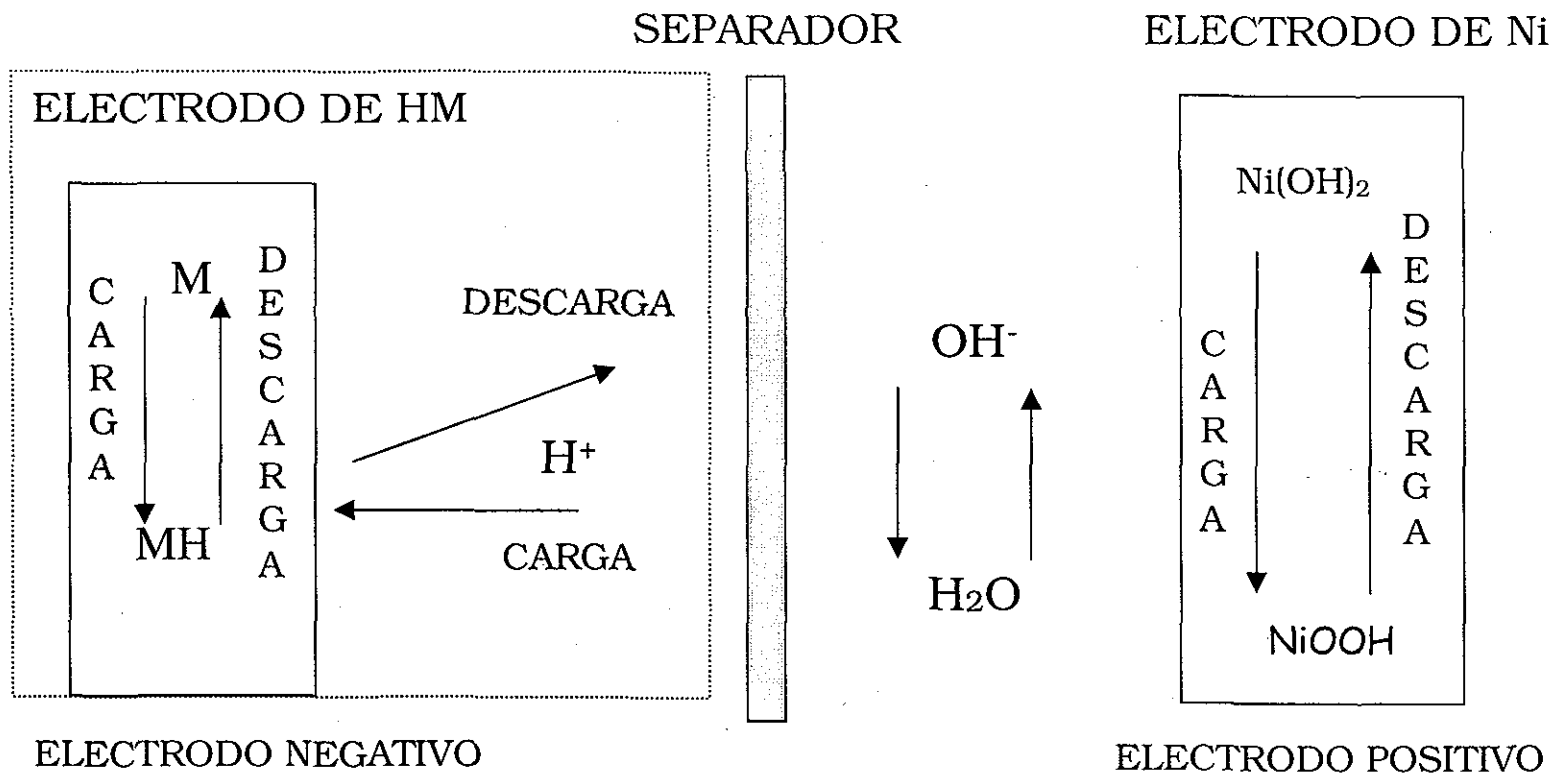
	$\text{P6}/mmm$	$\text{P31}m$
La	1(a) 0 0 0	1(a) 0 0 z
Ni ₅	2(c) $1/3$ $2/3$ 0; $2/3$ $1/3$ 0 3(g) $1/2$ 0 $1/2$; 0 $1/2$ $1/2$; $1/2$ $1/2$ $1/2$	2(b) $1/3$ $2/3$ z; $2/3$ $1/3$ z 3(c) x 0 z; 0 x z; x x z
D ₁	3(f) $1/2$ 0 0; 0 $1/2$ 0; $1/2$ $1/2$ 0	3(c) x 0 z; 0 x z; x x z
D ₂	6(m) x $2x$ $1/2$; $2x$ x $1/2$; x x $1/2$ x $2x$ $1/2$; $2x$ x $1/2$; x x $1/2$	6(d) x y z; y x-y z; y-x x z x y z; x y-x z; x-y y z

Alrededor de la composición LaNi_5D_6 , la estructura tiene una simetría de $\text{P31}m$ y los sitios octahedrales están completamente ocupados. Las posiciones atómicas del deuterio (hidrógeno) para el compuesto LaNi_5D_6 están expresadas en la tabla 4.

Tabla 4. Parámetros atómicos para el LaNi_5D_6 ($\text{P31}m$) (Kosuge⁴⁴).

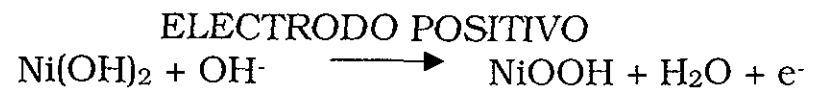
		X	y	z
La	1(a)	0	0	0
Ni	2(b)	$1/3$	$2/3$	0.94(1)
Ni	3(c)	0.480(0.5)	0	0.482(0.50)
D ₁	3(c)	0.470(0.5)	0	0.077(0)
D ₁	6(d)	0.180	0.182	0.560

Los datos presentados en las tablas 3 y 4 se obtuvieron de la literatura indicando los sitios intersticiales donde el hidrógeno ocupa un espacio en la estructura cristalina del LaNi_5 y sus aleaciones relacionadas.

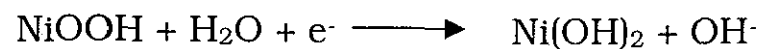
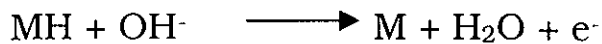


REACCIONES ELECTROQUÍMICAS EN EL PROCESO DE

CARGA:



DESCARGA:



REACCIÓN TOTAL:

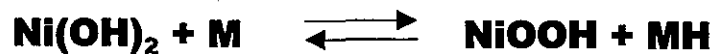


Figura 1.1 Principio básico de operación de una batería de hidruros metálicos.

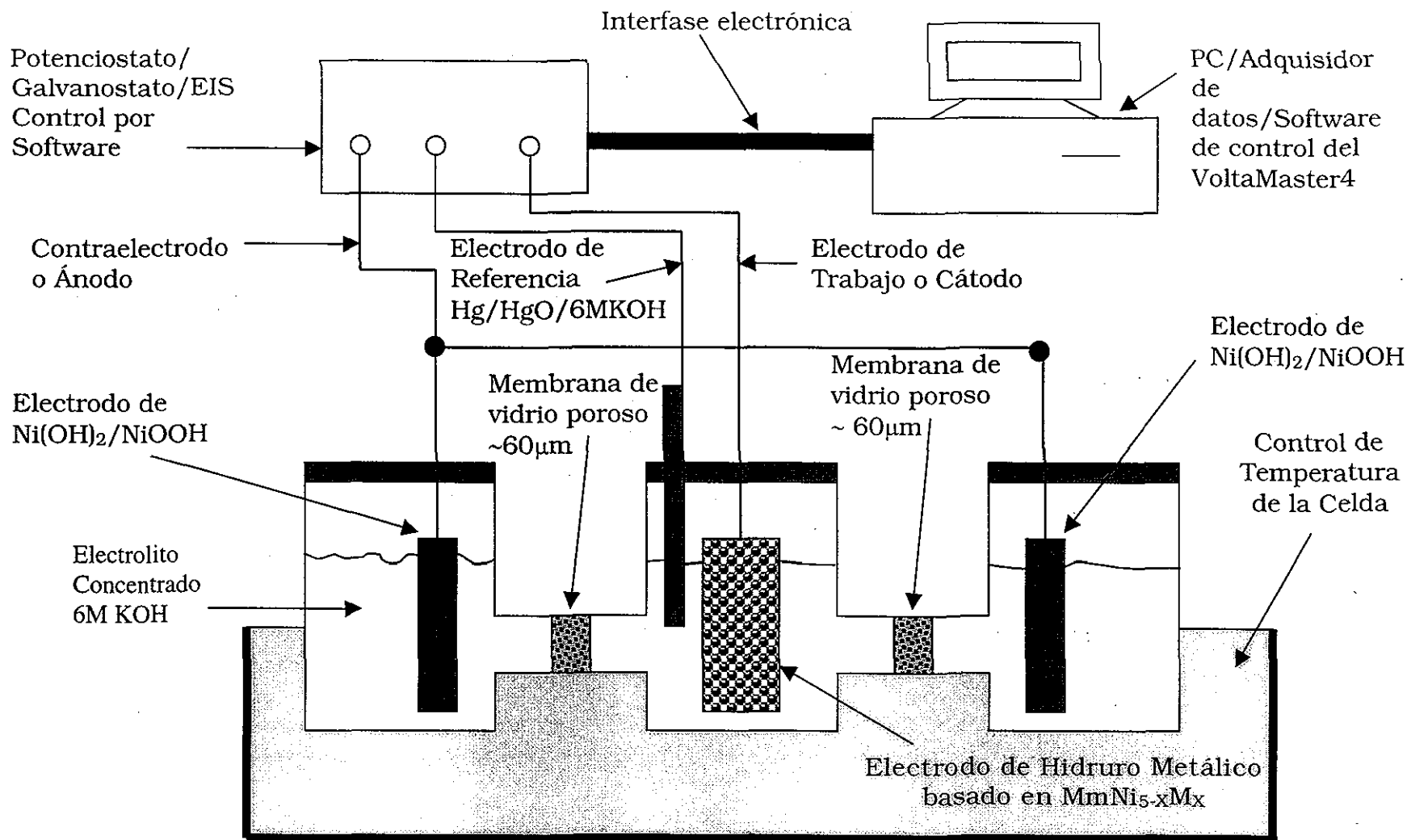


Figura 2.3. Representación esquemática de la celda electroquímica de tres compartimentos acoplado al potenciostato/galvanostato.

CAPÍTULO II

II. TÉCNICAS DE PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE ELECTRODOS DE HIDRUROS METÁLICOS

II.1 Método de fabricación de electrodos

El estudio de las propiedades electroquímicas de absorción de hidrógeno en el material multicomponente:



requiere de la preparación de electrodos utilizando la aleación anterior como el material activo en donde se lleve a cabo el proceso de absorción/desorción de hidrógeno.

Esta aleación corresponde al tipo $\text{MmNi}_{5-x}\text{M}_x$ y posee un reemplazo parcial de Ni por Co, Al y Mn. La adición de Mn fue usada para incrementar el volumen de la celda cristalina, logrando con ello un incremento en la capacidad específica del electrodo y una alta capacidad de descarga en comparación con los materiales relacionados reportados anteriormente. La concentración de Co en la aleación, permitió mejorar el ciclo de vida del material $\text{MmNi}_{5-x}\text{M}_x$ utilizado, incrementando su capacidad de antipulverización. Los elementos químicos Al, Ce, Nd y Pr forman óxidos metálicos muy estables. Se piensa que estos óxidos pueden llegar a proteger la matriz activa La-Ni, logrando como resultado, incrementar el tiempo de vida de los electrodos. Sin embargo, el Mn se oxida en un medio alcalino concentrado y este llega a ser soluble. El óxido de Mn soluble es un contaminante del sistema que contribuye a la pérdida de la capacidad de descarga de la aleación HM activa a medida que se incrementa el número de ciclos.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La aleación multicomponente $MmNi_{5-x}M_x$ seleccionada para su estudio en esta tesis, fue preparada por la compañía Rhodia Inc⁴⁹, dedicada a la elaboración de toda clase de aleaciones metálicas con una pureza mayor al 99%.

La aleación fue obtenida en un horno de inducción mediante fundición por arco eléctrico y enfriamiento rápido de los elementos químicos que componen la aleación, en proporción al peso atómico de la estequiometría requerida. La pureza de los materiales fue del 99.99%. La fundición de los materiales se lleva a 900°C por 10 horas al vacío, obteniendo la aleación en forma de lingote. El lingote formado fue mecánicamente pulverizado hasta obtener tamaños de partículas alrededor de 20 a 50 μm , posteriormente se utilizó un filtro separador (270 mesh) con tamaño de poro de 53 μm y otro filtro (325 mesh) de 45 μm , se obtuvo el tamaño promedio de partícula de 32 μm con una desviación estándar de 20 μm y una pureza mayor al 99.6% de porcentaje en peso. Esta aleación es capaz de absorber hidrógeno por métodos electroquímicos.

Para aprovechar la mayor cantidad de área activa superficial del material multicomponente e investigar acerca de la contribución del ligante en la absorción de hidrógeno en el material multicomponente, se consideraron las siguientes geometrías para la preparación de electrodos.

II.1.1 Electroodos tipo pastilla

El método de preparación de electrodos de hidruros metálicos fue propuesto por Sakai en 1992³², y se utilizó para la preparación de electrodos tipo pastilla, a partir de:

$$\text{EHM} = (\text{material activo}) + (\text{aditivo}) + (\text{ligante}) + (\text{substrato base}).$$

El material activo fue la aleación $\text{MmNi}_{5-x}\text{M}_x$ seleccionada y el aditivo utilizado es níquel T-210 (INCO), con tamaño promedio de partícula de $0.5 \mu\text{m}$, que actúa como electrocatalizador. Así mismo, el politetrafluoroetileno (PTFE) en solución acuosa (3% en peso) fue utilizado como ligante. Estos tres componentes se colocaron en un substrato de níquel poroso con un tamaño de poro promedio de $500 \mu\text{m}$, introduciéndolos en una pastilladora cilíndrica y con una prensa mecánica, se le aplicó 500 MPacm^{-2} para formar los electrodos cilíndricos de 1 cm de diámetro y un espesor aproximado de 0.3 cm. La relación en peso óptima entre el material activo y el aditivo para la preparación de los electrodos resultó ser de 1:1, utilizando para ello 1 gramo del material activo para formar los electrodos. De igual forma, la presión óptima, aplicada por la prensa mecánica fue obtenida experimentalmente, siendo ésta de 500 MPacm^{-2} , logrando electrodos compactos y con las mejores características funcionales. Una lámina delgada de níquel fue puesta en contacto eléctrico con el electrodo formado para servir de enlace hacia el potencióstato.

La utilización de níquel en polvo como aditivo permite aprovechar sus propiedades electrocatalíticas, mejorando la conductividad eléctrica a través del área activa superficial del electrodo. El tamaño promedio de las partículas de níquel T-210, favorece un adecuado contacto eléctrico entre las partículas del material activo.

De forma experimental se corroboró que no es factible la obtención de electrodos tipo pastilla sin la utilización de un ligante que permita la cohesión y la distribución de los esfuerzos mecánicos entre las partículas que componen al electrodo. El valor de la resistividad eléctrica del PTFE fue calculado en $0.06 \Omega\text{cm}^{15}$ y afecta las propiedades electrocinéticas del electrodo. La figura 2.1 representa esquemáticamente el electrodo formado mediante esta técnica.

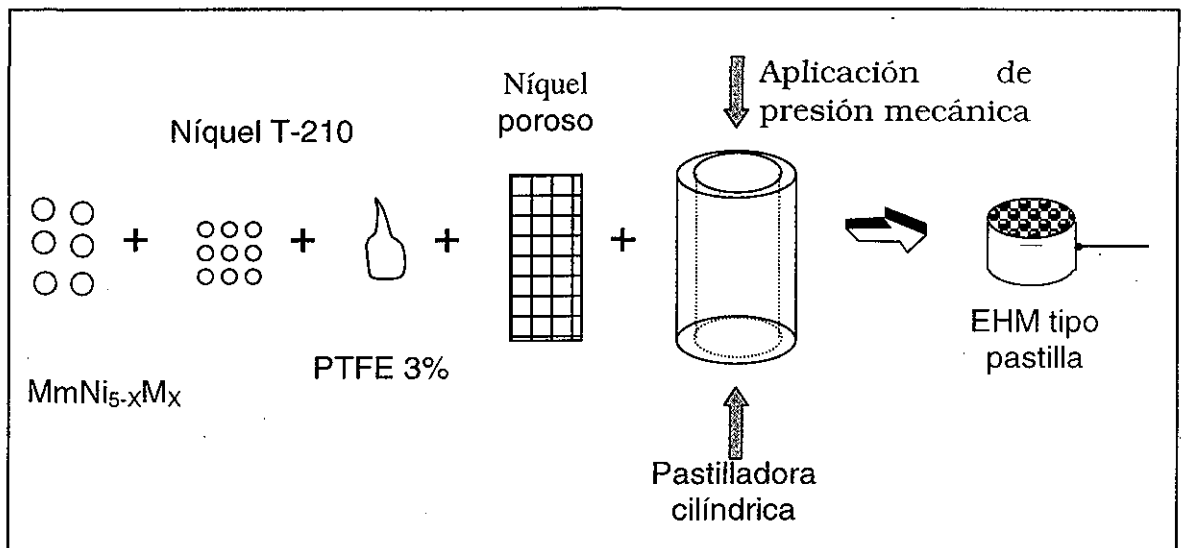


Fig. 2.1 Representación esquemática del proceso de formación de electrodos de hidruro metálico tipo pastilla.

II.1.2 Electrodo tipo laminar

Los electrodos tipo laminar se desarrollaron empleando la técnica experimental propuesta por Metzger et al⁴¹, en 1998, en donde se demuestra que es factible la obtención de electrodos de hidruros metálicos sin la presencia de ligante alguno, aprovechando la geometría laminar, a partir de:

$$\text{EHM} = (\text{material activo}) + (\text{aditivo}) + (\text{substrato base}).$$

Esta técnica experimental para la elaboración de los electrodos de hidruros metálicos, está basada en un proceso alternativo que implica prensado y sinterizado. Primeramente se obtuvo una mezcla en relación 1:1 en peso entre la aleación activa basada en $\text{MmNi}_{5-x}\text{M}_x$ y el níquel en polvo (T-210) como aditivo, utilizando una malla de níquel poroso como substrato. Se colocó la mezcla sobre la malla y en la pastilladora laminar, se le aplicó una presión mecánica de 500 MPacm^{-2} para formar el electrodo con una dimensión de 1 cm^2 de superficie. Para favorecer el contacto eléctrico entre el material activo, el aditivo y el substrato, los cuales se encuentran formando el electrodo, se llevó a cabo un proceso de sinterizado en atmósfera de argón a 900°C por 10 minutos, utilizando un horno tubular de transporte de vapor químico mediante un gas⁵⁰ (CVTG, por sus siglas en inglés). La figura 2.2 muestra esquemáticamente la obtención del EHM tipo laminar.

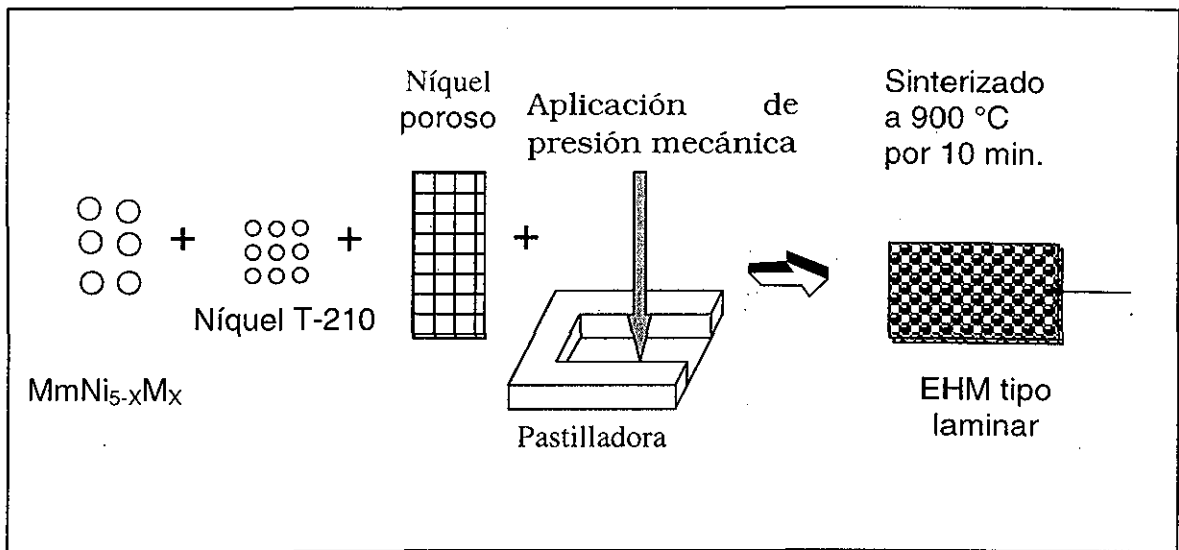


Fig. 2.2 Representación esquemática del proceso de preparación de electrodos tipo laminar.

Se observó que el proceso de sinterizado en una atmósfera inerte mejora las propiedades funcionales del electrodo, permitiendo alcanzar una mayor capacidad específica de carga. Utilizando este procedimiento, se logró evitar la utilización del ligante de carácter orgánico.

Una de las principales características que debe presentar el electrodo formado, es que para maximizar la capacidad específica de carga, el material activo y el aditivo, deben llenar uniformemente el espacio disponible en el substrato poroso.

II. 2 Sistemas utilizados para la caracterización electroquímica

Las propiedades electroquímicas de absorción de hidrógeno, fueron determinadas utilizando técnicas electroquímicas de estado estacionario y de estado transitorio. Los experimentos se realizaron en una celda electroquímica a temperatura constante mediante un baño térmico, haciendo uso de un calentador *General Electric Heater*, de control proporcional.

Se usó una celda electroquímica no sellada de tres compartimentos representada esquemáticamente en la Fig. 2.3, utilizando los electrodos de hidruros metálicos tipo laminar o tipo pastilla como electrodos de trabajo, un electrodo de mercurio como electrodo de referencia (Hg/HgO/6M KOH), normalmente representado como MMO, dos contraelectrodos de níquel (Ni(OH)₂/NiOOH) y un electrolito alcalino 6 molar de KOH en solución acuosa.

La parte experimental de activación electroquímica, polarización lineal y carga/descarga para los electrodos desarrollados, se llevó a cabo utilizando un potencióstato/galvanostato Solartron 1285. Los electrodos se activaron mediante ciclos de carga y descarga de hidrógeno a temperatura ambiente. Los electrodos se cargaron a una densidad de corriente de 100 mA_g⁻¹ durante 3 horas y descargados a una razón de 100 mA_g⁻¹ hasta alcanzar un potencial límite de descarga de -0.6 V vs MMO. Las curvas de polarización se obtuvieron bajo condiciones potenciodinámicas utilizando velocidades de barrido de potencial desde 0.5 mVs⁻¹ hasta 200 mVs⁻¹. Las curvas de polarización, así como todos los resultados de la caracterización electroquímica se midieron después de alcanzar el potencial estable a circuito abierto de la celda electroquímica, con una variación menor de 1 mVmin⁻¹. Basado en el sistema de ajuste del potencióstato utilizado, el

valor de la corriente de polarización anódica se definió como magnitud positiva. Un procedimiento de interrupción en la corriente del electrodo se utilizó para compensar los errores de caídas de potencial iR , debido a que la resistencia del electrolito entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia, así como la resistencia de contacto, los cuales son causas comunes del origen de caídas de potencial⁵¹.

Los estudios electroquímicos se realizaron con un Potenciostato/Galvanostato Solartron 1285 con interfase de cómputo para caracterizar en régimen transitorio a los electrodos de hidruros metálicos desarrollados. Además un Potenciostato/Galvanostato VoltaMaster4 de EG&G se utilizó para las caracterizaciones en régimen de estado estacionario: espectroscopia de impedancia electroquímica.

La conductividad del electrolito (solución acuosa) para diversas concentraciones del KOH se midió utilizando la celda electroquímica a temperatura controlada y un medidor de conductividad *Cole-Parmer Multiparameter Conductivity Meter Modelo EW-19060*.

La figura 2.3 muestra esquemáticamente el sistema utilizado para la caracterización electroquímica.

Los electrodos formados se activaron mediante un proceso cíclico de carga/descarga.

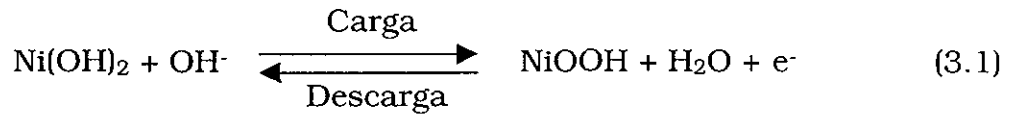
CAPÍTULO III

III MODELOS ELECTROQUÍMICOS UTILIZADOS PARA EL ANÁLISIS DE LA REACCIÓN DE TRANSFERENCIA DE CARGA

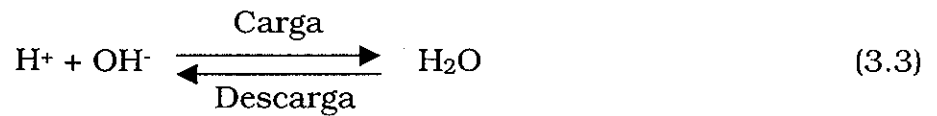
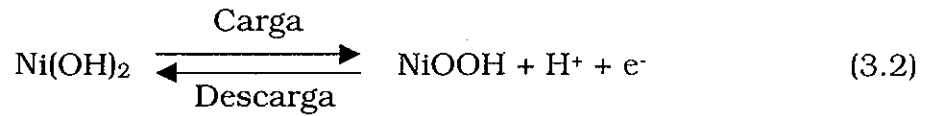
III.1 Reacciones electroquímicas en el sistema



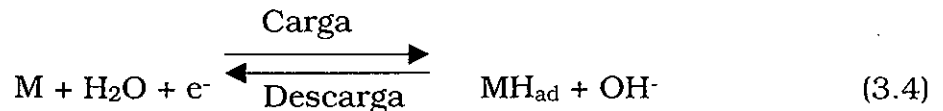
Las reacciones electroquímicas que se llevan a cabo en el electrodo positivo de la celda electrolítica son las siguientes⁵²:



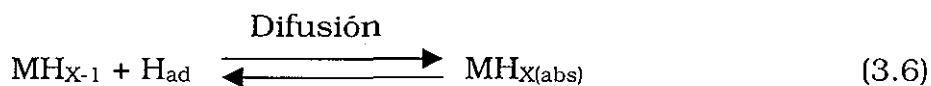
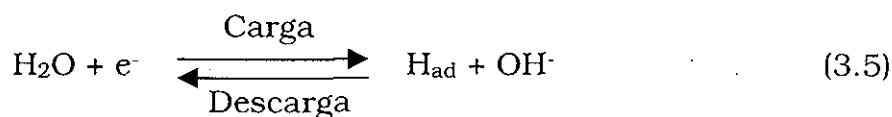
$$E^\circ = +0.490\text{V vs MMO}$$



Las reacciones en el electrodo negativo son las siguientes:

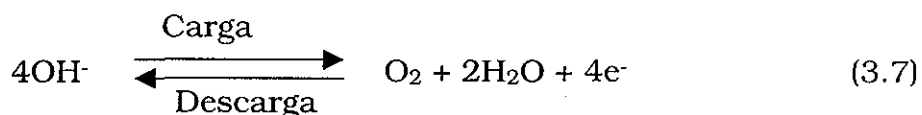


$$E^\circ = -0.9324\text{V vs MMO}$$



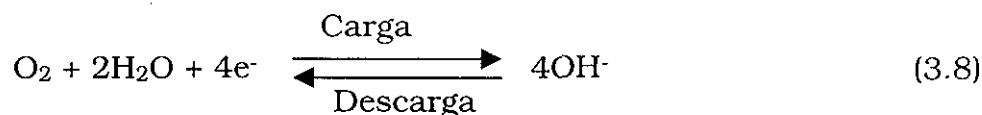
En el proceso de carga del sistema electrodo positivo/electrodo negativo, el elemento divalente Ni^{2+} es oxidado hacia el estado trivalente Ni^{3+} , en tanto que la molécula de agua es reducida a átomos de hidrógeno (H_{ad}), quienes primeramente se adhieren a la superficie de la aleación almacenadora de hidrógeno y posteriormente hacia el interior de la aleación ($\text{MH}_{\text{X}(\text{abs})}$). La reacción inversa toma lugar durante la descarga. El efecto neto de esta secuencia de reacción es que los iones hidroxilos presentes en el electrolito son transportados desde un electrodo al otro, de forma que no existe consumo de electrolito durante todo el proceso.

El electrodo positivo puede ser el que determine la capacidad del sistema, si la reacción de desprendimiento de oxígeno se lleva a cabo. En este caso, en el electrodo positivo de níquel, ocurre lo siguiente durante el proceso de sobrecarga de acuerdo a:



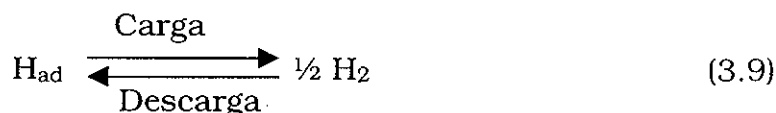
Si se utiliza una celda electroquímica cerrada, de la misma forma que sería una batería sellada, el sistema electroquímico llega a ser complejo al constituirse en tres fases: sólida, gaseosa y líquida, formando dos diferentes intercaras de reacción: sólido/líquido y sólido/gas. Cuando ello ocurre, la presión parcial de oxígeno comienza a aumentar debido al desprendimiento de oxígeno, lo que resulta ser una ventaja porque el oxígeno puede pasar a través del separador y difundirse hacia el electrodo

negativo, en donde puede reducirse en la intercara HM/electrolito para formar iones hidroxilos, de la forma:



Considerando que la reacción de recombinación se lleva a cabo adecuadamente, la presión parcial de hidrógeno comienza a disminuir.

La densidad de corriente utilizada para cargar al electrodo negativo tiene un efecto directo sobre la reacción del desprendimiento de hidrógeno (reacción de Tafel) en ese electrodo, ello se obtiene normalmente, al utilizar elevadas densidades de corriente. La reacción que se origina es:



Si la difusión del hidrógeno atómico adsorbido hacia el seno de la aleación almacenadora de hidrógeno (reacción 3.4), no es lo suficientemente rápida respecto a la reacción de formación de hidrógeno atómico adsorbido (reacción 3.5), se genera hidrógeno atómico (reacción 3.9). Cuando algún tipo de impureza existe en la superficie del electrodo negativo, o bien que la presión de equilibrio de hidrógeno no sea constante, tenga alguna inclinación (de la curva TCP) o que la capacidad del electrodo sea demasiada baja, todos estos son factores que hacen que la reacción (3.6) sea lenta, favoreciendo que la reacción 3.9 pueda llevarse a cabo. Ikoma et al⁵³ demostraron que el desprendimiento de hidrógeno podría llevarse a cabo a lo largo de todo el proceso de carga del electrodo negativo, acompañado de la reacción de oxígeno en el electrodo positivo; en donde la proporción de oxígeno/hidrógeno atómico depende de la densidad de corriente de carga.

El potencial de equilibrio del electrodo negativo alrededor de la presión y la temperatura ordinaria (1 atm, 293 K, 6M KOH), respecto al electrodo de MMO, está determinado por la ec. (3.10), obtenida de la curva de isotermas de presión-composición (curva TCP)⁵⁴.

$$E_{H_2O/H} - E_{HgO/Hg} = (-0.9324 - 0.0291 \cdot \ln P_{H_2}) \text{ volts} \quad (3.10)$$

La intercara sólido/gas que se forma cuando existe desprendimiento de hidrógeno permite tratar al electrodo como un material hidrofóbico. Al disminuir la intercara sólido/líquido producto de la generación de hidrógeno atómico, se favorece la reacción de almacenamiento químico de hidrógeno hacia el interior de la aleación (reacción 3.11)⁵³. Este proceso se lleva a cabo empleando una celda electroquímica sellada.



La reacción de absorción del hidrógeno atómico hacia el seno de la aleación es promovida por la reacción proporcional a la concentración de hidrógeno libre. La absorción de hidrógeno atómico mediante la reacción primaria, está determinada por la velocidad de absorción de hidrógeno⁵², de la forma siguiente:

$$-\frac{dP_{H_2}}{dt} = kP_{H_2} \quad (3.12)$$

donde

t : tiempo (seg)

k : constante de reacción.

Consideración: la presión de hidrógeno libre en el tiempo $t=0$ es $P_{H_2}^0$. La pendiente de la línea recta de la reacción (3.12) es:

$$\ln \frac{P_{H_2}}{P^0_{H_2}} = -kt \quad (3.13)$$

A partir de la línea recta que se obtiene de la gráfica de la presión del hidrógeno atómico respecto al tiempo, en el sistema sólido/gas, es posible calcular el valor de la constante de velocidad de reacción, k .

Ikoma, et al⁵³, han establecido que el incremento en la intercara sólido/gas en el electrodo negativo de un sistema electroquímico, mejora la reacción de absorción química de hidrógeno libre en el electrodo negativo.

Con todo lo anterior, el mecanismo de absorción de hidrógeno se expresa en el modelo esquemático mostrado en la figura 3.1. Sobre la superficie del electrodo negativo (almacenador de hidrógeno), durante el proceso de carga, una reacción electroquímica de absorción de hidrógeno (ec. 3.6) ocurre en la intercara sólido/líquido. Esta reacción de absorción de hidrógeno incluye tanto al proceso de formación de hidrógeno atómico adsorbido (ec. 3.5), como al proceso de difusión de hidrógeno hacia la red cristalina del electrodo (ec. 3.6). El hidrógeno atómico adsorbido, se difunde hacia el seno del material que compone al electrodo negativo para formar un hidruro metálico, además, la reacción de desprendimiento de hidrógeno (ec. 3.9), puede ocurrir competitivamente con la secuencia previa de las reacciones. Cualquier incremento en la densidad de corriente utilizada para la carga del electrodo facilita la generación de hidrógeno libre. Dependiendo de las velocidades de reacción, el hidrógeno atómico generado, puede absorberse en el electrodo negativo a través de la reacción química de absorción de hidrógeno y que corresponde a la reacción de una intercara sólido/gas, expresada a través de la reacción (3.9). Esta reacción evita el consumo del electrolito y suprime el aumento en la presión interna de una celda electrolítica sellada.

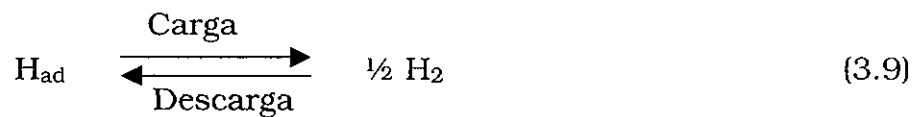
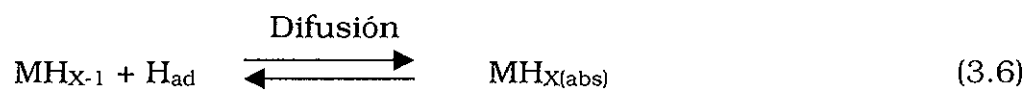
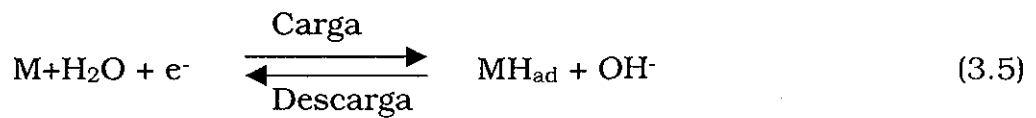
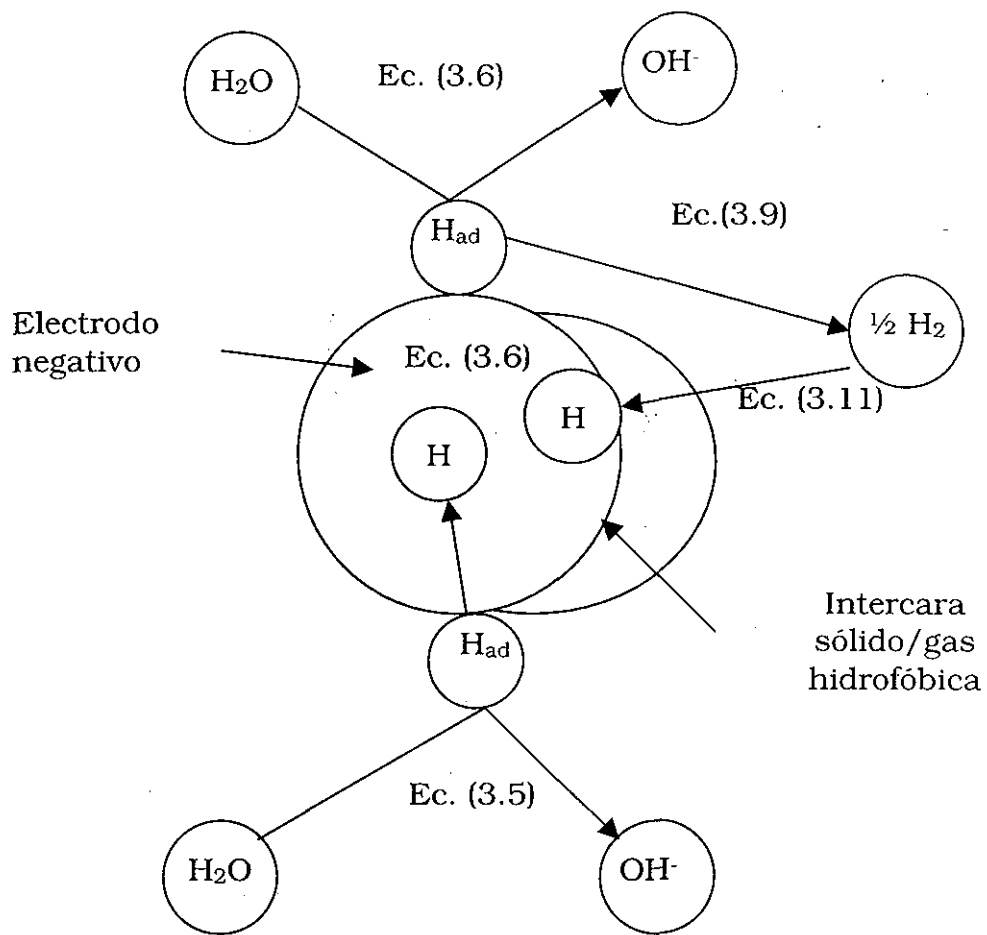


Figura 3.1. Modelo esquemático del mecanismo de reducción de hidrógeno sobre el electrodo negativo.

III.2 Modelo electroquímico del potencial de equilibrio del EHM como función de la concentración de hidrógeno absorbido

El presente modelo electroquímico fue propuesto por Feng et al⁵⁵, y relaciona el potencial de equilibrio como función de la concentración de hidrógeno, durante la descarga electroquímica, en un electrodo de hidruro metálico. El modelo está basado tanto en el equilibrio de la cinética de reacción electroquímica como en el proceso de desorción de hidrógeno desde el seno de la aleación hacia los estados superficiales, medido a través de la capacidad específica del electrodo. Así mismo, se establece la descarga experimental de un EHM como función del estado de carga (SOC, por sus siglas en inglés), del coeficiente de temperatura y de la energía de activación.

El contenido de hidrógeno C_H (H/M) en un EHM está determinado por²⁷:

$$C_H(H/M) = (3.6W/Fn)Q \quad (3.14)$$

donde:

$W(g)$: peso molecular de la aleación.

n : número de átomos de hidrógeno absorbidos en la aleación.

El peso molecular de la aleación $MmNi_{5-x}M_x$, se obtuvo de la composición nominal:



El peso atómico de cada uno de los elementos que integran la aleación y su estequiometría se muestran en la Tabla 5.

TEXIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla 5. Determinación del peso atómico de los elementos que componen la aleación $MmNi_{5-x}M_x$.

Elemento	Peso atómico ⁵⁶ (g)	Proporción estequiométrica
La	138.90	0.55
Ce	140.12	0.30
Nd	144.24	0.11
Pr	140.91	0.04
Co	58.93	0.70
Al	26.98	0.40
Mn	54.99	0.30
Ni	58.71	3.50

Tomando en cuenta los valores mostrados en la Tabla 5, el peso molecular de la aleación se calculó de la siguiente manera:

$$W = (138.9)(0.55) + (140.12)(0.3) + (144.24)(0.11) + (140.91)(0.04) + (58.93)(0.7) + (26.98)(0.4) + (54.99)(0.3) + (58.71)(3.5) =$$

$$W = 418.00214 \text{ g.}$$

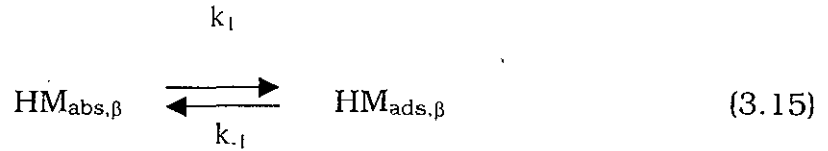
Para el desarrollo del modelo se tomaron en cuenta las siguientes consideraciones:

- 1) La liberación del hidrógeno absorbido en el EHM se lleva a cabo a través de un gradiente de concentración (difusión).

Consideración:

Una alta difusión de hidrógeno permite que la concentración de hidrógeno en la superficie activa del electrodo, se considere la misma en el interior de la aleación.

2) La transferencia de hidrógeno se lleva a cabo de los sitios absorbidos del hidruro metálico (HM) a los sitios adsorbidos, esto es:



donde:

k_1, k_{-1} : constantes de reacción en dirección directa e inversa.

β : fase- β del hidruro.

Por otra parte, la fracción de hidrógeno transferida de los átomos absorbidos ($\text{HM}_{\text{abs},\beta}$) a los adsorbidos ($\text{HM}_{\text{ads},\beta}$), se denota por χ_H , estableciendo la siguiente premisa:

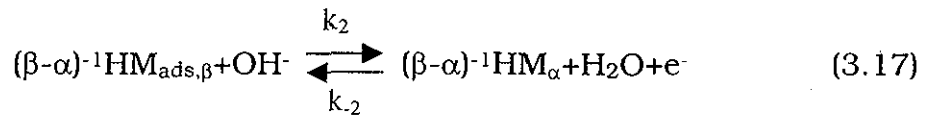
$$\chi_H = (C_{\text{max}} - C_H)/C_{\text{max}} \quad (3.16)$$

donde:

C_{max} : contenido máximo de hidrógeno.

C_H : concentración de hidrógeno en la aleación.

3) La oxidación electroquímica de hidrógeno en la superficie del electrodo de hidruro metálico en solución alcalina (descarga de hidrógeno de la aleación):



donde:

k_2, k_{-2} : constantes de reacción directa e inversa.

α : fase- α del hidruro.

HM_α : hidruro metálico en fase- α .

$(\beta-\alpha)^{-1}$: fracción de cambio de la fase- β del hidruro hacia la fase- α

La formación del hidruro en fase estable se representa como la fase- β , la cantidad de hidrógeno próxima a la superficie es la fase- α . La expresión $(\beta-\alpha)^{-1}$ representa la porción de hidrógeno que se difunde desde el seno hacia la superficie en el proceso de descarga del electrodo. Este proceso involucra necesariamente un cambio de fase sólida.

Para el caso que se está estudiando, la ec. (3.17) posee las siguientes consideraciones:

- Muy baja corriente de descarga electroquímica de hidrógeno en el electrodo.
- Las reacciones de transferencia de masa, corresponden a la cinética de primer orden.
- No existe interacción entre sí, de cada átomo absorbido o adsorbido de hidrógeno.
- Existe un equilibrio en el proceso de reacción electroquímico: las velocidades de reacción en la reacción (3.15), tienen el mismo valor en sentido directo o inverso; esto es:

$$k_1\chi_H(1-\theta) = k_{-1}\theta(1-\chi_H) \quad (3.18)$$

donde θ representa la fracción de la superficie cubierta de hidrógeno de la aleación.

La ec. (3.18) representa la ecuación de equilibrio para la reacción electroquímica de la ec. (3.15).

La ecuación de equilibrio de reacción para la ec.(3.17), es la siguiente⁵⁷:

$$\begin{aligned} k_2 a_{\text{OH}^-}^\theta \exp\left[\frac{\phi F [E_e + f(C_H)]}{RT}\right] \geq \\ k_{-2} a_{\text{H}_2\text{O}}^{(1-\theta)} \exp\left[-\frac{(1-\phi) F [E_e + f(C_H)]}{RT}\right] \end{aligned} \quad (3.19)$$

donde:

ϕ : coeficiente de transferencia de carga.

E_e : potencial de equilibrio en la descarga del electrodo.

$[E_e + f(C_H)]$: potencial de reacción del electrodo.

$f(C_H)$: función lineal dependiente de la concentración de hidrógeno.

Para este caso se establece que⁵⁸:

$$f(C_H) = \gamma C_H \quad (3.20)$$

donde:

γ : constante proporcional de la reacción electroquímica de primer orden.

a_{OH^-} y $a_{\text{H}_2\text{O}}$ son considerados valores constantes para pequeños cambios de temperatura.

$(1-\theta)$: Fracción libre de transferencia de carga.

La ec. (3.19) es una expresión que satisface la ecuación de Nernst. Esta desigualdad garantiza que el proceso de desorción de hidrógeno hacia la superficie se lleve a cabo a través del gradiente de concentración. De este modo, k_2 , es la constante de reacción para la descarga de hidrógeno.

La representación esquemática del modelo de potenciales sobre la superficie del electrodo de hidruro metálico es la siguiente:

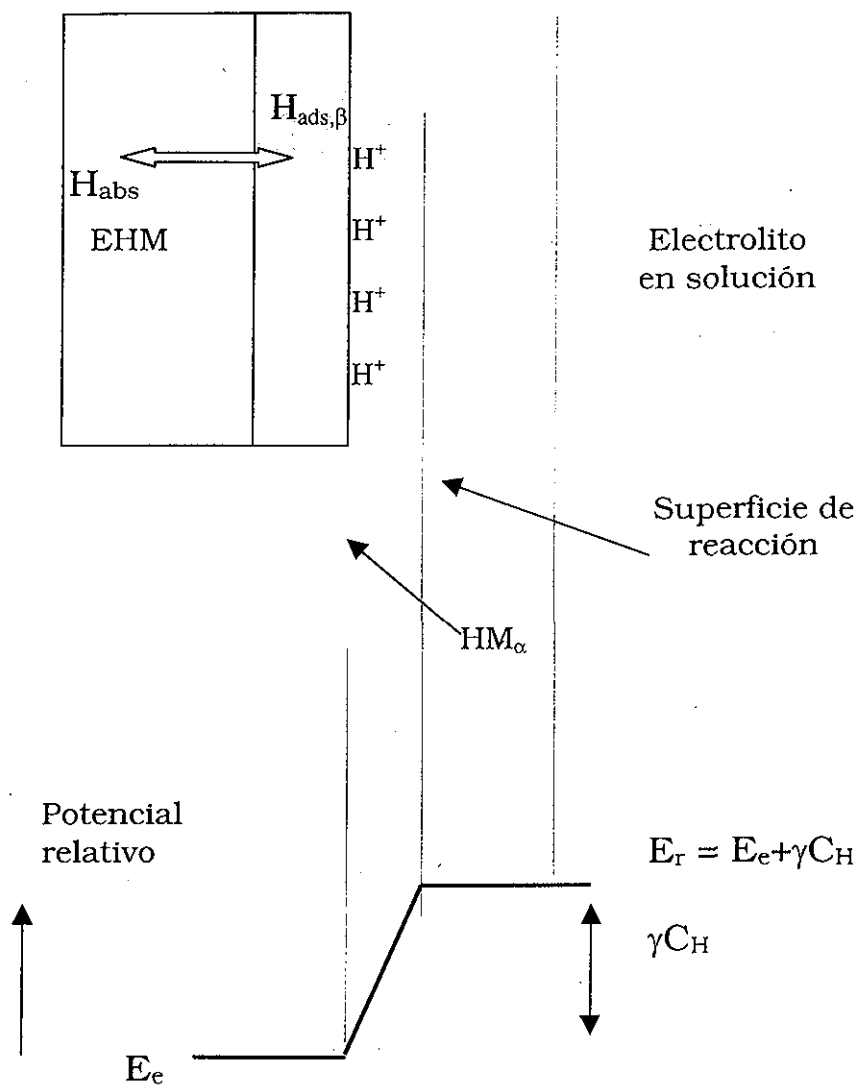


Figura 3.2 Modelo esquemático propuesto por Feng et al⁵⁵, del potencial relativo de equilibrio como función de la concentración de hidrógeno sobre la superficie de reacción.

La solución analítica del modelo propuesto en la fig. 3.2, se obtiene al resolver las ecs. (3.18 y 3.19), para establecer una expresión del potencial de equilibrio E_e :

De la ec.(3.18) se obtiene:

$$\theta/(1-\theta) = k_1\chi_H/(k_{-1}(1-\chi_H)); \text{ o bien, } (1-\theta)/\theta = (k_{-1}(1-\chi_H))/k_1\chi_H \quad (3.21)$$

De la ec. (3.19) se obtiene:

$$\begin{aligned} (\phi F[E_e+f(C_H)])/(RT)+\ln(k_2a_{OH^-}\theta) = \\ \ln(k_{-2}a_{H_2O}(1-\theta))-((1-\phi)F[E_e+f(C_H)])/(RT) \end{aligned} \quad (3.22)$$

Desarrollando la ec. (3.22) se obtiene:

$$\begin{aligned} (\phi F[E_e+f(C_H)])/(RT)+ (F[E_e+f(C_H)])/(RT)-(\phi F[E_e+f(C_H)])/(RT) = \\ \ln(k_{-2}a_{H_2O}(1-\theta)/k_2a_{OH^-}\theta) \end{aligned} \quad (3.23)$$

Después de simplificar la ec.(3.23) y despejando la expresión E_e se tiene:

$$E_e = (RT/F) \ln(k_{-2}a_{H_2O}(1-\theta)/k_2a_{OH^-}\theta) - f(C_H) \quad (3.24)$$

Pero $f(C_H) = \gamma_{CH}$; por lo tanto la ec. (3.24) puede escribirse como:

$$E_e = (RT/F) \ln(k_{-2}a_{H_2O}(1-\theta)/k_2a_{OH^-}\theta) - \gamma_{CH} \quad (3.25)$$

Sustituyendo la ec. (3.21) en la ec.(3.25), se obtiene:

$$E_e = (RT/F)\ln[(k_{-2}a_{H_2O}/k_2a_{OH^-})(k_{-1}(1-\chi_H)/k_1\chi_H)] - \gamma_{CH} \quad (3.26)$$

por lo tanto, se obtiene la expresión para el potencial de equilibrio de la forma siguiente:

$$E_e = (RT/F)\ln[(k_{-1}k_{-2}a_{H_2O}/k_2k_1a_{OH^-})+(RT/F)\ln[(1-\chi_H)/\chi_H] - \gamma_{CH} \quad (3.27)$$

Cada una de las constantes de reacción k : k_1 , k_{-1} , k_2 , k_{-2} son descritas de acuerdo a la ecuación de Arrhenius⁵⁹:

$$k = k^0 \exp(-\varepsilon/RT) \quad (3.28)$$

por tanto, el potencial de equilibrio para el electrodo de hidruro metálico durante la descarga de hidrógeno se describe como:

$$E_e = B + (RT/F) \ln(C_H/(C_{\max} - C_H)) - \gamma C_H \quad (3.29)$$

El potencial de equilibrio se encuentra formado por el potencial de reacción y una contribución debida a efectos de temperatura sobre la concentración, γC_H .

En la ec. (3.29) se encuentra el término de potencial, B . Este término se encuentra asociado a las energías de activación y a las constantes de reacción como función de la temperatura. Es decir:

$$B = B_0 + B_1 T \quad (3.30)$$

en donde se tiene que:

$$B_0 = (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 - \varepsilon_{-1} - \varepsilon_{-2})/F$$

y

$$B_1 = (R/T) \ln[(k_{-1}^0 k_{-2}^0 a_{H_2O}) / (k_1^0 k_2^0 a_{OH^-})] \quad (3.31)$$

La ecuación (3.29) relaciona el potencial de equilibrio con la concentración de hidrógeno en el electrodo de hidruro metálico.

El origen cinético de la ec. (3.29), permite que esa expresión de potencial de equilibrio electroquímico sea utilizada para analizar la curva de presión de hidrógeno (P_{H_2}) vs el contenido de hidrógeno (C_H) a la temperatura (T), para la aleación metálica absorbente de hidrógeno que se

estudió en este proyecto de investigación. La ecuación electroquímica que conjuga lo anterior es:

$$E_e = -0.9324 \text{ V} - 0.5(RT/F) \ln(P_{H_2}) \text{ vs MMO} \quad (3.32)$$

III.3 Modelo eléctrico equivalente de la intercara EHM/electrolito

La espectroscopía de impedancia electroquímica está considerada como una técnica adecuada para analizar los mecanismos interfaciales de la reacción electroquímica de absorción de hidrógeno en un electrodo de hidruro metálico⁶⁰⁻⁶². Lim et al⁶², desarrollaron un tratamiento teórico basado en la admitancia del sistema para explicar la reacción de absorción de hidrógeno en un electrodo tipo membrana de Pd. Kuriyama et al⁶³⁻⁶⁴, utilizaron el método de EIS para investigar el mecanismo de degradación de los electrodos de hidruros metálicos y la actividad electrocatalítica de la aleación que compone el electrodo. Por otra parte, uno de los trabajos más importantes del área fue reportado por Zhang et al⁶⁰, en donde utilizando EIS, analizaron el mecanismo de reacción para la absorción/desorción de hidrógeno en un electrodo de hidruro metálico y propusieron un circuito eléctrico equivalente para modelar el mecanismo de reacción y cinética electroquímica en el electrodo de hidruro metálico y la intercara que forma con el electrolito. Sin embargo, en el argumento de modelado no consideran la difusión de hidrógeno y la transformación de fase en el electrodo cuando absorbe/desorbe hidrógeno. Ello no permite establecer la cinética electródica para la reacción de absorción/liberación.

El circuito eléctrico equivalente (MEEQUIV) utilizado para modelar la cinética de reacción de absorción/desorción de hidrógeno en el presente trabajo fue el resultado de analizar la función de transferencia de los efectos que aparecen como arreglos serie, paralelo y serie-paralelo en el dominio de la frecuencia, en donde las bases teóricas de la técnica EIS son

utilizadas. La simulación de los circuitos eléctricos equivalentes se realizó con el paquete computacional Pspice, desarrollado por MicroSim Corp⁶⁵ y diseñado para resolver funciones no lineales en el dominio de la frecuencia.

Los resultados experimentales que se obtuvieron de la caracterización EIS a los electrodos desarrollados de hidruro metálico tipo pastilla y laminar a diferentes estados de carga fueron utilizados en el modelo para determinar los parámetros electroquímicos de absorción de hidrógeno, tales como la densidad de corriente de intercambio y la resistencia de polarización. El MEEQUIV considera una geometría que puede ser plana o esférica, permitiendo ajustarse a los valores experimentales en un gran rango de frecuencias.

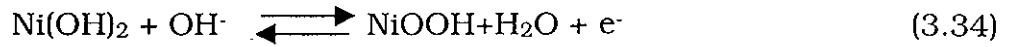
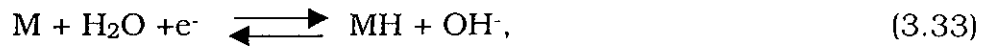
III.3.1 Consideraciones generales del modelo eléctrico equivalente

Las mediciones electroquímicas de la impedancia del sistema se llevan a cabo en una celda electroquímica no sellada de tres compartimentos, utilizando una malla de Pt como contraelectrodo, un electrodo de referencia de MMO, un electrolito 6M de KOH y el EHM como electrodo de trabajo.

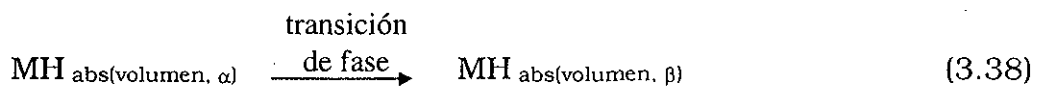
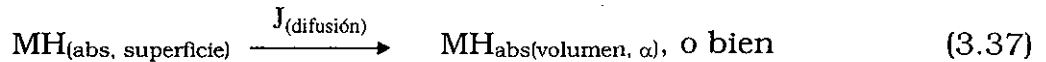
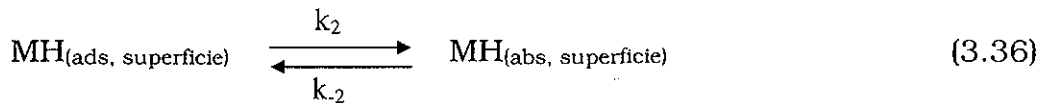
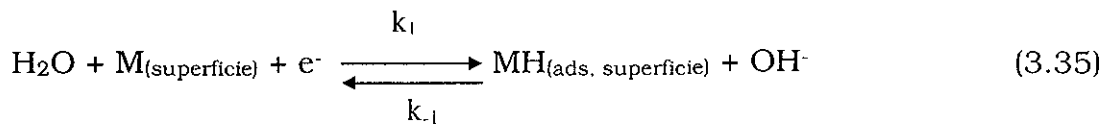
El modelo eléctrico aprovecha la diferencia que existe para la reacción de hidruro entre un electrodo en un medio sólido/líquido y un metal absorbente de hidrógeno en un medio sólido/gas; esto es, en un sistema electroquímico la reacción de hidruro procede vía una reacción de transferencia de carga a través de la intercara electrodo/electrolito, en tanto que en el otro caso, la reacción de hidruro se lleva a cabo por la adsorción disociativa de hidrógeno sobre la superficie del metal.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Considerando la reacción electrodródica en el electrodo negativo y positivo de una batería de hidruros metálicos de la forma:



La reacción de hidruro en la intercara electrodo/electrolito involucra una etapa de transferencia de carga seguida por una transferencia de átomos de hidrógeno de la superficie hacia el interior de la aleación; es decir,



La etapa de transferencia de carga es la misma para la reacción de hidruro y el desprendimiento electrocatalítica de hidrógeno. La principal diferencia entre las reacciones de formación de hidruro y la del desprendimiento de hidrógeno es la etapa posterior, esto es: en el caso de la reacción de hidruro, el hidrógeno adsorbido se transfiere desde la superficie a los sitios disponibles en la red cristalina, justo debajo de la superficie. Posteriormente, se lleva a cabo la difusión hacia el seno del

metal. En el caso de la reacción de desprendimiento de hidrógeno, la etapa de adsorción es inmediatamente seguida por la recombinación, o bien por el proceso de desorción electroquímica para formar hidrógeno molecular.

El estudio de absorción de hidrógeno, utilizando EIS, requiere del análisis e interpretación de los resultados experimentales, para ello es necesario derivar una expresión teórica de la impedancia electroquímica que modele el comportamiento electrocinético de la intercara EHM/electrolito, en donde se consideren los procesos mencionados anteriormente (ecs. 3.35-3.38).

Como consideraciones generales se entiende que el EHM se encuentra inicialmente cargado uniformemente con hidrógeno, presentando una concentración en su volumen de $C_{\alpha\max}$, para la fase de solución sólida del electrodo, y C_{β} para el electrodo en fase de hidruro, aquí la concentración se expresa como la cantidad de moles de hidrógeno almacenados en el metal. Cuando la concentración de hidrógeno absorbido en el volumen del electrodo, alcanza la máxima solubilidad de hidrógeno en metales, la transición de la fase se lleva a cabo (formación de hidruro).

Por otra parte, se estima que la presión de la celda electroquímica donde se está llevando a cabo el experimento, es más alta que la presión de equilibrio de hidrógeno, ya sea para $C_{\alpha\max}$ o C_{β} , por lo que la reacción de desprendimiento de hidrógeno es despreciable cuando se lleva a cabo la medición de la impedancia.

La forma simple del circuito eléctrico equivalente de la intercara electrodo/electrolito para la reacción electroquímica de hidrógeno, está dada por el modelo propuesto por Randles-Ershler (figura 3.3), el cual consiste de una resistencia de transferencia de carga (R_{ct}), que expresa la

cinética de reacción descrita en la ec. 3.35, la capacitancia de la doble capa (C_{dl}) y una pseudo-capacitancia debida a la reacción superficial (C_{sf}). Los procesos de difusión tanto del electrolito como del sólido que compone al electrodo no se consideran, siendo el hidrógeno la única especie que se desplaza o produce un par redox como función del gradiente de concentración o del potencial eléctrico aplicado^{60,66}.

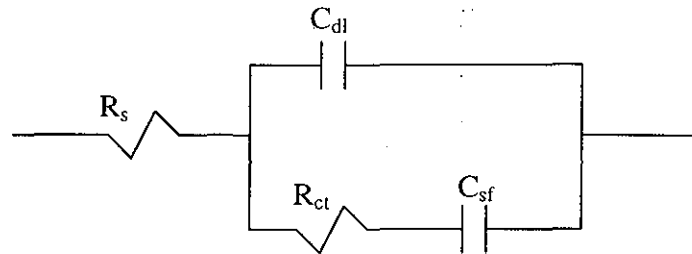


Figura 3.3. Circuito equivalente de Randles-Ershler para representar la impedancia en la intercara EHM/electrolito, considerando un electrodo con geometría plana⁶⁰.

Por otra parte, es posible que en los EHM se lleven a cabo tres procesos acoplados entre sí: la reacción de transferencia de carga, la transferencia de hidrógeno entre los estados absorbidos hacia los adsorbidos o viceversa, y la difusión de hidrógeno a través del seno del electrodo.

La figura 3.4 muestra el modelo del circuito equivalente de la intercara que presenta este tipo de comportamiento. Este modelo fue propuesto por Lim et al⁶⁷, así como también por Wang⁶¹ y permite explicar la reacción de absorción de hidrógeno en el electrodo metálico con la presencia de especies adsorbidos (C_{dl}).

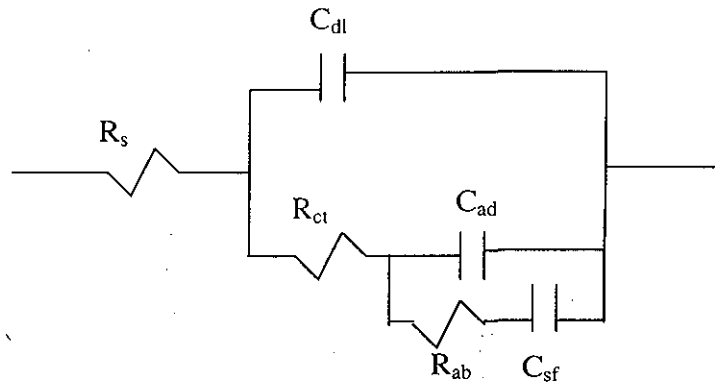


Figura 3.4. Modelo de la impedancia en la intercara EHM/electrolito cuando existe una capacitancia de adsorción, considerando un electrodo con geometría esférica⁶¹.

El proceso de descarga galvanostática de los EHM en la región de dos fases ($\alpha+\beta$), puede ser descrito mediante espectroscopia de impedancia, en virtud de que el estado de carga de los electrodos no se ve afectado ante la presencia de una pequeña señal alterna de c.a. con un potencial pico de oscilación ≤ 10 mV.

CAPÍTULO IV

IV CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS ELECTRODOS DESARROLLADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

IV.1 Características del material multicomponente

Las características del material multicomponente seleccionado se presentan en la Tabla 6.

Tabla 6. Propiedades fisicoquímicas de la aleación multicomponente^a

Fórmula molecular	$(La_{0.55}Ce_{0.3}Nd_{0.11}Pr_{0.04})(Co_{0.14}Al_{0.08}Mn_{0.06}Ni_{0.71})_{5.02}$
Tipo de muestra	Convencional
Cantidad	1.0 kg
Tratamiento	Recocido
Conductividad	----

^aCalculadas por Rhodia Inc⁴⁹.

Tabla 7. Composición química por elemento^a:

Elementos principales	La	Ce	Nd	Pr	Ni	Co	Al	Mn
% en peso	18.27	9.87	3.75	1.34	49.97	10.05	2.57	4.0

^aImpurezas (% en peso):

Fe: 0.163, Mg: < 0.01, Si: 0.028, Ca: < 0.01, O: 0.0979

Tabla 8. Análisis del tamaño de partícula^a

Tamaño promedio de las partículas	32.7 μm
Desviación estándar	20.5 μm

^aRealizado con un analizador de partículas Horiba LA-910

En la tabla 6 se muestran los resultados medidos de la composición química del material multicomponente y su fórmula estequiométrica.

En la Fig. 4.1, se muestran los resultados de la caracterización TCP para el material multicomponente seleccionado. Se observa que la zona de combinación de fases ocurre a una presión menor a 1 atm, ello permitió considerar al material multicomponente como factible para ser utilizado como una aleación absorbente de hidrógeno por métodos electroquímicos. Las temperaturas de la caracterización TCP fueron seleccionadas a valores cercanos a la temperatura ambiente.

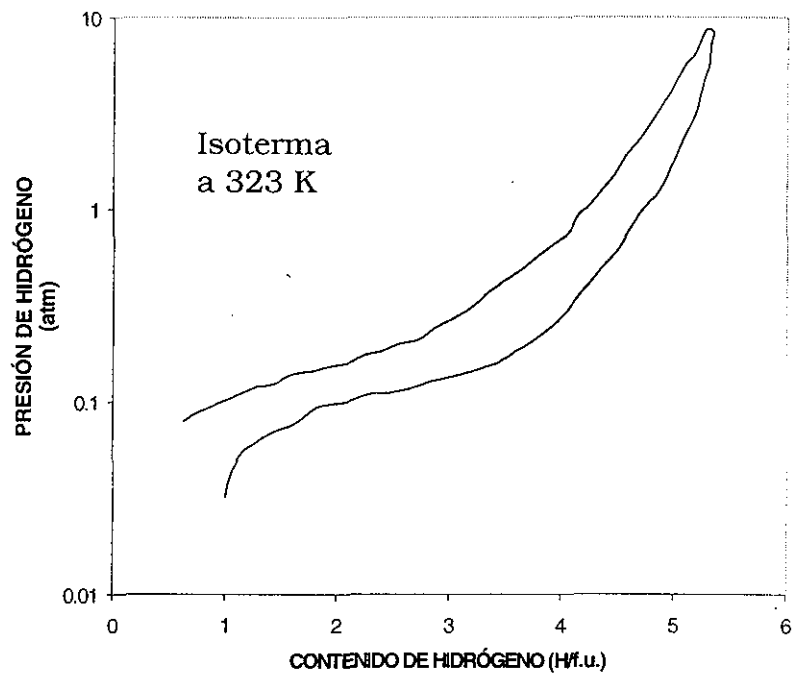
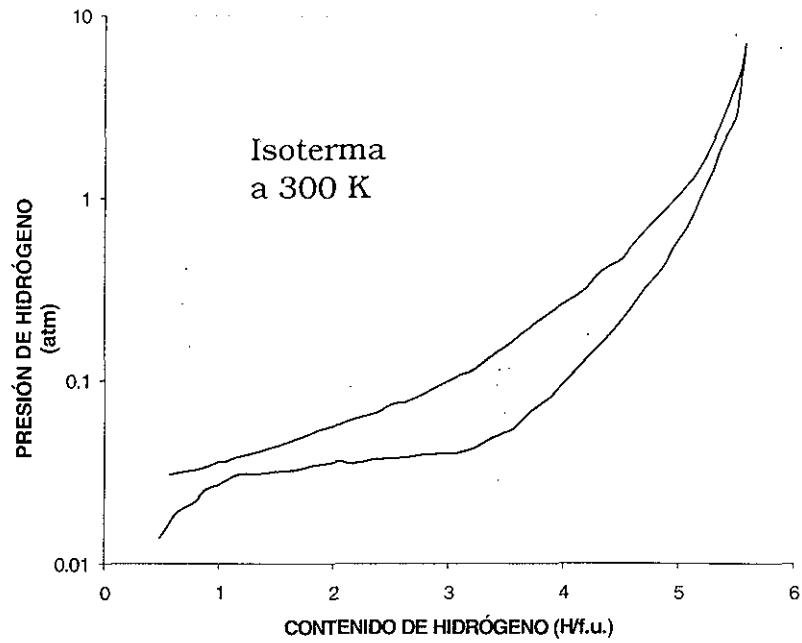


Figura 4.1. Característica TCP de la aleación multicomponente para temperaturas cercanas al ambiente, obtenida por Rhodia Inc⁴⁹.

IV.2 Resultados de la caracterización electroquímica

La caracterización electroquímica de los electrodos de hidruros metálicos desarrollados, se basó en la cuantificación de los parámetros electroquímicos que controlan la absorción/desorción de hidrógeno a través del proceso de transferencia de carga como se presentó esquemáticamente en la Figura 1.1. La resistencia de polarización de la intercara electrodo/electrolito, la densidad de corriente de intercambio y el coeficiente de transferencia de carga, son principalmente los factores que definen cinéticamente el funcionamiento de un EHM. Sin embargo, el estado de carga del electrodo no tiene un comportamiento lineal y por lo tanto, es necesario caracterizarlo tomando como referencia su capacidad específica y el potencial de equilibrio para obtener información de la cinética de reacción de absorción de hidrógeno.

IV.2.1 Estudio de la capacidad específica de los electrodos de hidruros metálicos

La capacidad específica de un electrodo es el parámetro que indica la cantidad de hidrógeno absorbido en la estructura molecular de un metal, de acuerdo con la ec. 3.14. En un sistema sólido/líquido como el que se investigó en este trabajo, la capacidad específica depende del estado de activación del electrodo, del número de ciclos de carga/descarga, de la capacidad de descarga, de la temperatura y de la razón de autodescarga. La capacidad específica o máxima cantidad de hidrógeno absorbido se relaciona con el 100% del SOC de un electrodo. Los estudios de la capacidad específica de los EHM se realizaron utilizando la celda electroquímica descrita anteriormente. La composición del electrolito fue 6M de KOH. Cada uno de los EHM fue caracterizado con su propio electrolito, para poder cuantificar los posibles residuos de la

caracterización electroquímica y evitar contaminación entre los dos sistemas.

La Figura 4.2 muestra la activación de dos electrodos típicos con diferentes geometrías a 300 K, el EHM tipo pastilla y el EHM tipo laminar. Teóricamente, un electrodo se considera completamente activado cuando su capacidad específica ha alcanzado un máximo y se mantiene constante a medida que el número de ciclos de carga/descarga se incrementa. La activación electroquímica en ambos electrodos se obtuvo después de los primeros 20 ciclos. La capacidad específica máxima para el electrodo tipo pastilla fue de 288 mAhg^{-1} , mientras que para el electrodo tipo laminar se obtuvo un valor máximo de 271 mAhg^{-1} . La constante de carga y descarga de los electrodos, C , fue establecida en $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$.

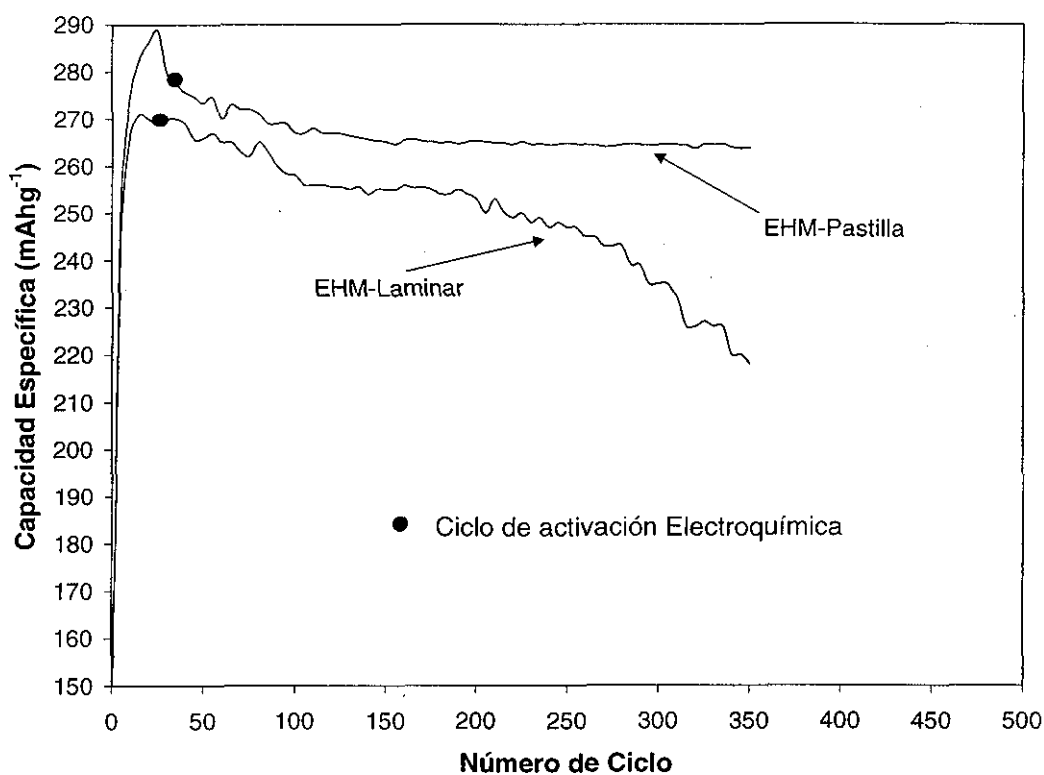


Figura 4.2. Comportamiento de los EHM como función del número de ciclos de carga/descarga.

De acuerdo a la técnica de preparación los electrodos se diferencian por la presencia o ausencia de ligante, así como de la geometría propuesta, por lo que la tendencia que se observa en los valores obtenidos de las capacidades para cada uno de los electrodos, está relacionada con el método de preparación utilizado.

Cualquier EHM que corresponda al tipo AB₅, debe presentar una capacidad específica del orden de 250 mAhg⁻¹, para el número de ciclo 300, de forma que le permita ser considerado como posible sustituto de los electrodos basados en LaNi₅. El electrodo tipo pastilla presentó una capacidad específica promedio alrededor de 268 mAhg⁻¹ para el número de ciclo 350. El electrodo laminar presentó una pérdida de capacidad pronunciada alrededor del ciclo 200, alcanzando el límite expresado anteriormente.

Un estudio de composición residual efectuado al electrolito del EHM tipo pastilla después de 350 ciclos de haber sido cargado y descargado, realizado en los laboratorios nacionales de los Estados Unidos, demostró que los niveles de los elementos químicos basados en La, Ce, Pr, Nd, Ni, Co, Al, Mn, disueltos en el electrolito no fueron detectados, o se encontraban por debajo de 0.1 ppm, que es el nivel de resolución confiable de la técnica.

El resultado de la composición residual para el EHM tipo laminar, utilizando ICP, indicó que después de 350 ciclos el electrolito contenía 6.31ppm de Al y 0.15ppm de Ni, los otros elementos no fueron detectados. Estos resultados permiten concluir que la presencia de PTFE como ligante evita la degradación del material activo que forma el electrodo y mejora sus propiedades de absorción y transferencia de carga, observándose una mayor capacidad específica y tiempo de vida.

La Figura 4.3 muestra el comportamiento de la capacidad específica del EHM tipo pastilla para diversas densidades de corriente de descarga, desde 1 hasta 6 constantes de carga (6C). Los experimentos fueron llevados a cabo a 300 K. En la Fig. 4.3 se observa que la capacidad específica disminuye a medida que aumenta la corriente de descarga. Principalmente este comportamiento se asocia a la baja actividad electrocatalítica de la aleación multicomponente. La presencia del Ni como aditivo y un adecuado contacto eléctrico entre las partículas del material activo y el aditivo, ayudó a que ese cambio en la capacidad de descarga no fuera mayor al 15% para una corriente de descarga de 6C. Los sistemas convencionales de baterías de Pb-ácido, presentan un cambio del orden de 3% en su capacidad específica para 6C de descarga, por lo que el sistema de hidruros metálicos que se investigó en este trabajo, se encuentra limitado para sustituir directamente ese tipo de baterías. Sin embargo, estos electrodos presentan una mejor respuesta que la capacidad de descarga de las baterías comerciales de hidruros metálicos a 1.2V y basadas en LaNi_5 las cuales son manufacturadas por Energizer²⁰, típicamente estas baterías pierden una capacidad específica del 20 % para una corriente de descarga de 4C.

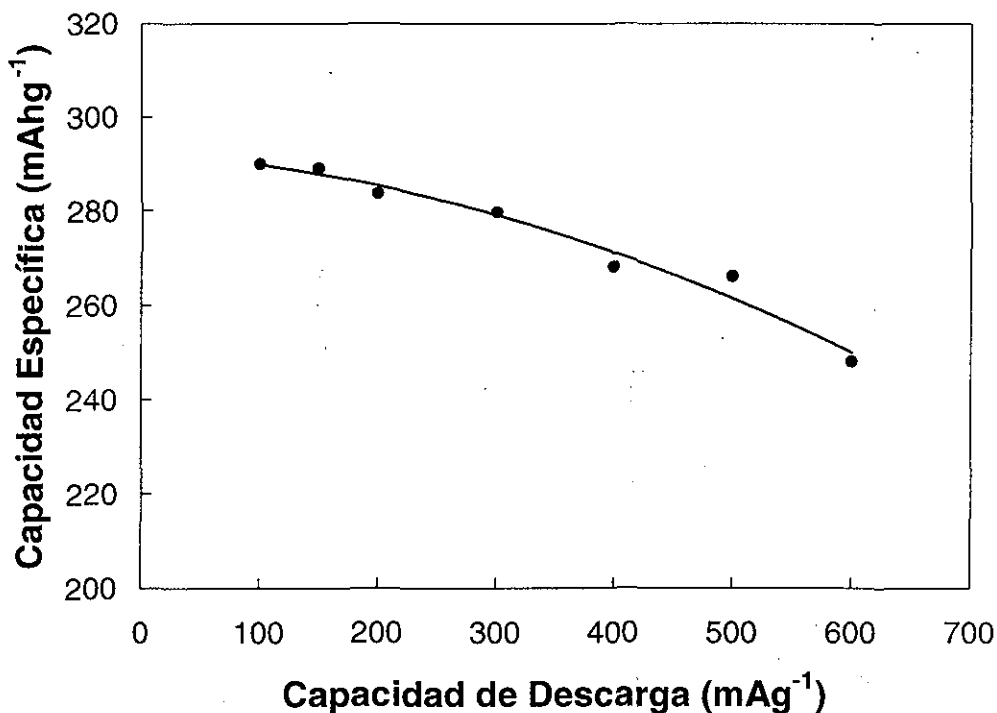


Figura 4.3. Capacidad de descarga típica de un EHM tipo pastilla

La Figura 4.4 muestra la capacidad específica del EHM tipo laminar para densidades de corriente de descarga de 1 a 6C a 300K. La disminución en la capacidad alcanzó 20% para 6C. Este resultado permite considerar que la ausencia de ligante en este electrodo, disminuye el grado de compactación y por consiguiente el transporte de hidrógeno a través de las partículas del material activo que forman al electrodo. Un proceso intermedio de formación de estados adsorbidos en la frontera del área activa superficial está asociado a la cinética de reacción del electrodo que puede limitar en mayor medida la capacidad de descarga de este electrodo. El valor óptimo de la capacidad de descarga fue encontrado en 100 mA g⁻¹ y que corresponde a la constante de carga utilizada para estos electrodos.

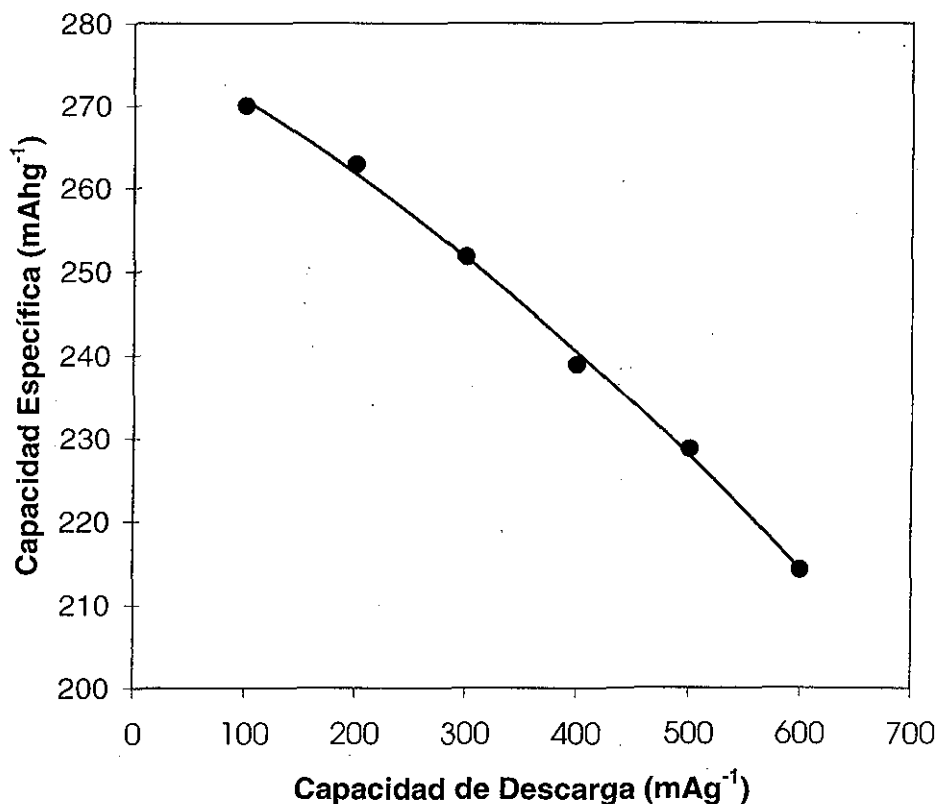


Figura 4.4. Capacidad de descarga de un EHM tipo laminar.

La Figura 4.5 muestra el comportamiento de la capacidad específica del EHM tipo pastilla respecto a la temperatura de la celda, utilizando el valor óptimo de la capacidad de descarga (100 mA g⁻¹), es decir 1C. La carga y descarga del electrodo se realizó a la misma temperatura. El intervalo de análisis de la temperatura fue establecido de 273 a 335 K debido a la presencia de un electrolito acuoso. Para temperaturas cercanas a 335 K, se observaron en el potencial de equilibrio medido, fluctuaciones mayores a la condición establecida como la variación máxima de 1 mV min⁻¹, para la adquisición del potencial de equilibrio.

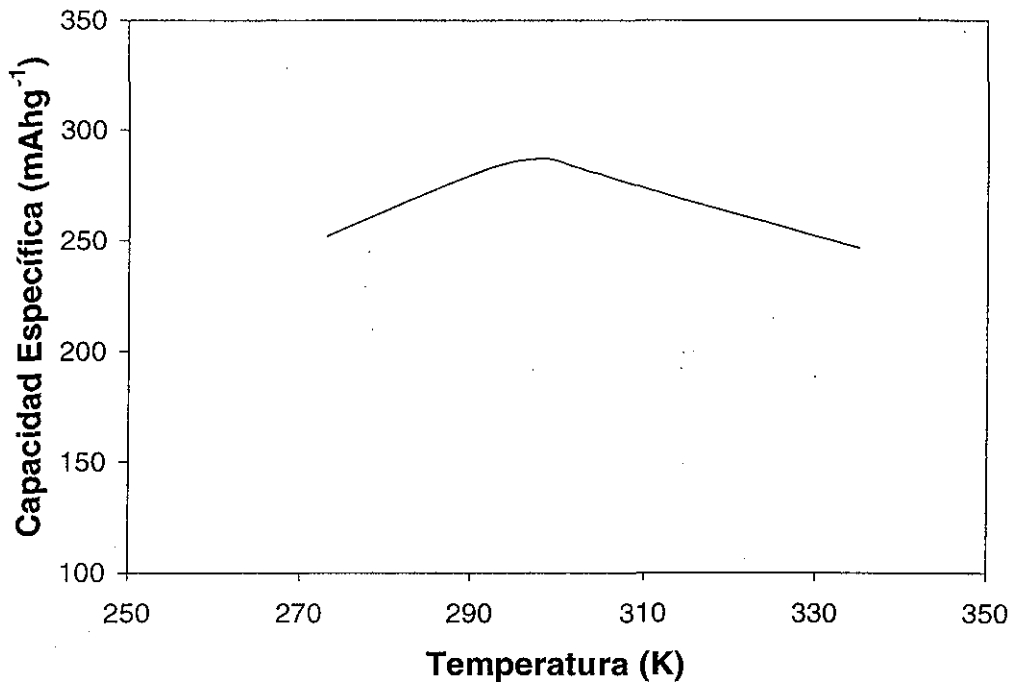


Figura 4.5. Comportamiento típico de un EHM tipo pastilla para diversas temperaturas de carga/descarga.

En los resultados mostrados en la Fig. 4.5, se observa un incremento en la capacidad específica del electrodo a medida que se incrementa la temperatura desde 273 K, alcanzando un máximo a 298 K. A medida que la temperatura se incrementa aún más hasta alcanzar 335 K, la capacidad específica disminuye. Este fenómeno se explicó entendiendo a la reacción de formación de hidruro como exotérmica, si se desprecian los efectos de memoria o la histéresis de absorción/desorción de hidrógeno en el material multicomponente, entonces la cantidad de hidrógeno absorbido debe ser la misma cantidad que se libere, a la misma temperatura⁶⁸. Sin embargo los cambios en la entalpía o entropía para la ΔT que se está investigando ($\Delta T=62K$), pueden no ser considerables. Esta aseveración está soportada en el resultado del sistema sólido-gas que se obtuvo del estudio TCP que se le realizó al material multicomponente. El

comportamiento de la capacidad específica respecto a la temperatura no puede explicarse con la argumentación anterior sin considerar el cambio en la conductividad que experimenta el electrolito a medida que aumenta la temperatura (Fig. 4.6).

La conductividad más alta del KOH a 6M se obtiene a aproximadamente 300 K, así mismo para temperaturas más elevadas, la conductividad del electrolito disminuye ligeramente. Este resultado permite asociar la disminución de la capacidad específica del electrodo en el intervalo comprendido $300 \leq T(K) \leq 335$, como función del cambio de conductividad en el electrolito utilizado. La temperatura adecuada para utilizar este sistema resulta ser alrededor de 300 K o temperatura ambiente.

La Fig. 4.7 muestra la misma tendencia en los resultados para el electrodo laminar. La disminución pronunciada en la capacidad específica del electrodo en el intervalo de temperatura $300 \leq T(K) \leq 335$ se asocia a las propiedades de absorción de hidrógeno que presenta este electrodo y de la posible presencia de la reacción de desprendimiento de hidrógeno como producto de los estados adsorbidos.

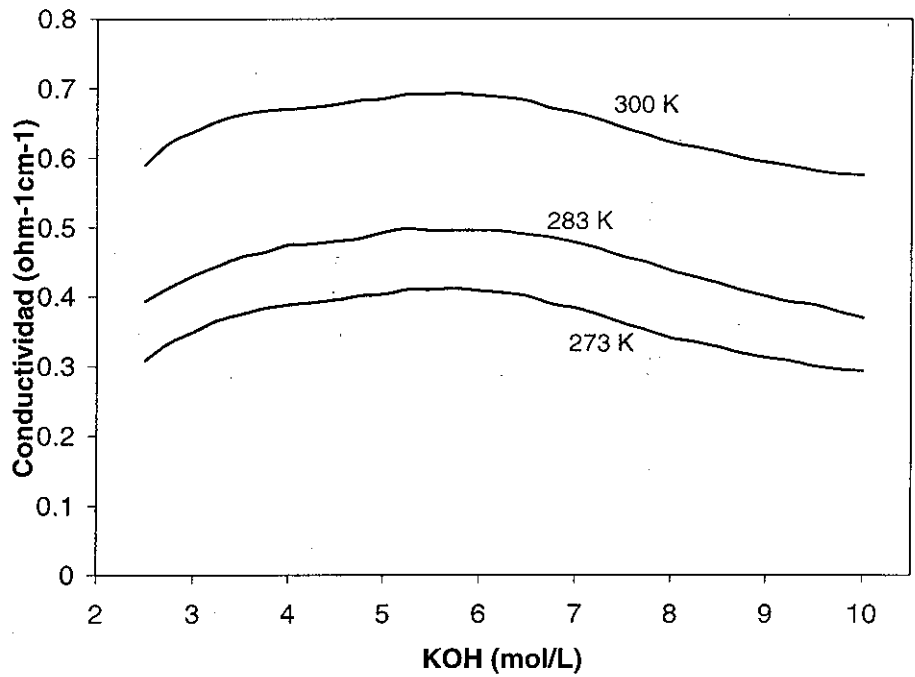


Figura 4.6. Curva de conductividad del electrolito KOH en solución.

LIBRO CON
FALLA DE ORIGEN

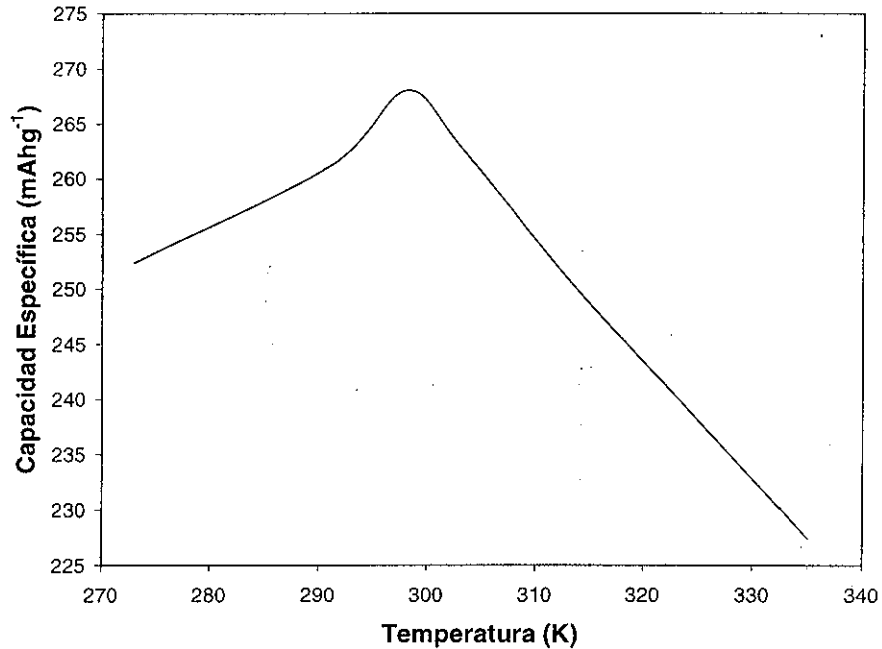


Figura 4.7. Comportamiento de un EHM tipo laminar para diversas temperaturas de carga/descarga.

Al comportamiento de la capacidad específica de los EHM como función del tiempo, bajo condiciones de circuito abierto en la celda electroquímica, se le denomina medición de la autodescarga. La disminución en la capacidad específica por este efecto se le denomina capacidad residual. Los resultados se obtuvieron utilizando la celda electroquímica abierta a temperatura ambiente. El potencial a circuito abierto fue medido entre el electrodo de trabajo (EHM) y el electrodo de referencia. Una celda electroquímica simuló el funcionamiento de una batería de hidruros metálicos, con la estructura: electrodo de hidruro metálico/hoja de polipropileno/electrodo de Ni(OH)₂.

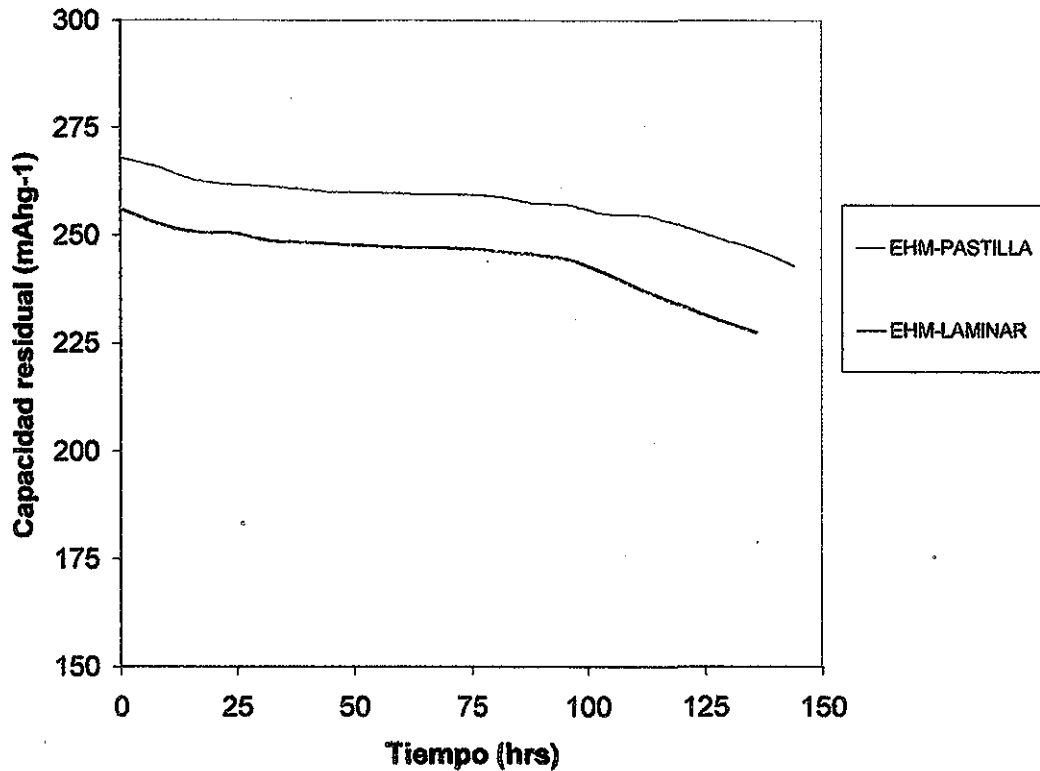


Figura 4.8. Característica de autodescarga de los EHM tipo pastilla y laminar.

Los resultados de la autodescarga de los electrodos se muestra en la Figura 4.8. El potencial a circuito abierto fue medido cada 8 horas durante 6 días. El EHM tipo pastilla inició con una capacidad residual de 268 mAhg⁻¹ y por efecto de la autodescarga disminuyó a 243 mAhg⁻¹. Presentando una relación de autodescarga del 9.3%.

En el EHM tipo laminar se midió una capacidad residual inicial de 256 mAhg⁻¹ y durante el tiempo de experimentación la capacidad disminuyó a 225 mAhg⁻¹, presentando una relación de autodescarga de 11.9%.

El decaimiento de la capacidad residual en los electrodos está asociado al cambio en el SOC, el cual no tiene un comportamiento lineal

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

de acuerdo a la ec. 3.32. De los resultados anteriores se obtiene que dentro de los primeros 6 días de medición de la capacidad residual para los dos tipos de electrodos, la autodescarga promedio por día es menor al 2% que ha sido adoptado como adecuado para las baterías de hidruros metálicos⁶⁰. El porcentaje promedio obtenido de la autodescarga, permite considerar que para la caracterización electroquímica de los electrodos en estado estable mediante EIS, la capacidad específica de los electrodos se mantiene constante en lo que se llevan a cabo los experimentos⁶⁸. Fue posible observar que el estado de carga de los electrodos es estable. Esto se debe a que la presión de equilibrio de hidrógeno del material multicomponente, como se discutió anteriormente, es menor a 1 atm. por lo que el proceso de autodesorción no ocurre rápidamente.

La Figura 4.9 muestra los voltamperogramas cíclicos de un EHM tipo pastilla parcialmente cargado, para altas velocidades de barrido de potencial ($> 50 \text{ mVseg}^{-1}$), de donde fue posible estimar la capacidad coulombica sobre la superficie del electrodo (Fig. 4.10). El estudio del mecanismo de reacción superficial en el proceso de descarga de un EHM, se llevó a cabo con la medición de la capacidad coulombica de descarga, $Q(v)$, como función del sobrepotencial aplicado, E .

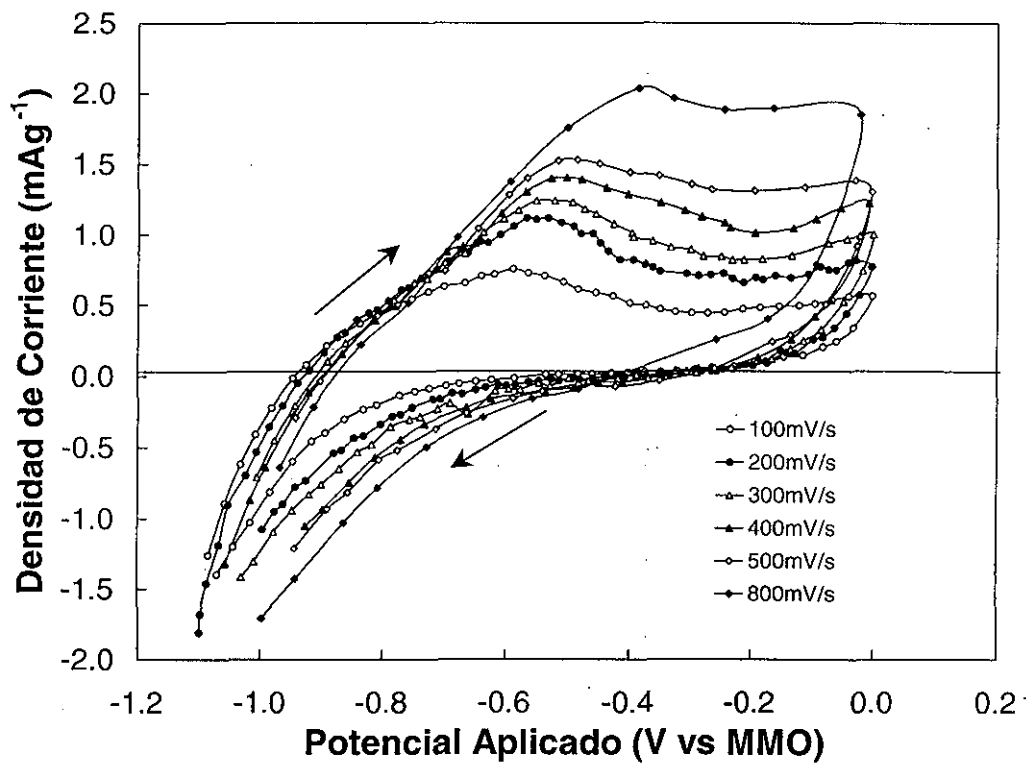


Figura 4.9. Voltamograma del sistema EHM tipo pastilla/electrolito.

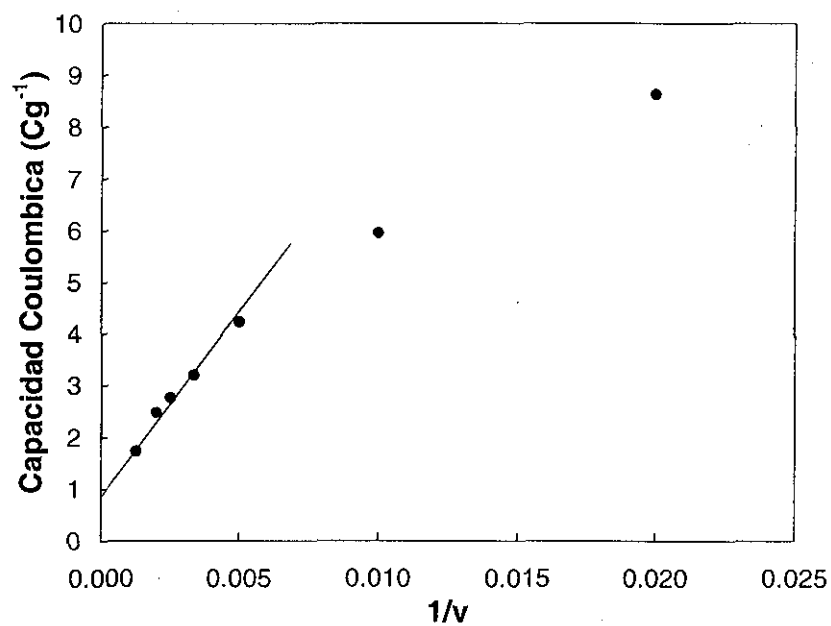


Figura 4.10. Estimación de la capacidad coulombica en el área activa superficial del EHM tipo laminar.

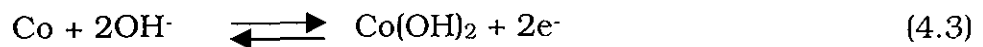
La Figura 4.9 muestra la gráfica de potencial vs densidad de corriente para altas velocidades de barrido de $100 \leq v(\text{mVseg}^{-1}) \leq 800$, en el intervalo de sobrepotencial aplicado de $-1.1 \leq V \text{ vs MMO} \leq 0$. Se observa que una zona de potencia plana en la dirección anódica se forma en el intervalo: $0.4 \leq V(\text{volts}) \text{ vs MMO} \leq -0.1$, y se incrementa a medida que aumenta la velocidad de barrido, mientras que la corriente catódica en esos mismos niveles de potencial se considera nula. La falta de simetría entre la corriente anódica y catódica en el intervalo $-0.6 \leq V(\text{volts}) \text{ vs MMO} \leq 0$, indica la presencia de un proceso de oxidación de especies (desorción), sin observarse un pico de reducción (adsorción) de las mismas. Una superficie rica en Ni sobre el EHM permite que la adsorción de hidrógeno sea rápida y no alcance a ser detectada como una corriente catódica. Esto permite que la difusión del hidrógeno adsorbido (MH_{ads}) para formar el hidruro (MH_{abs}) es rápida, cosa que no ocurre en el proceso contrario. Este mismo comportamiento ha sido observado por Xue et al^{69,70}, para aleaciones basadas en La-Ni, donde la superficie es rica en Ni. De lo anterior, es posible asociar los siguientes mecanismos de reacción a los electrodos de hidruros metálicos tipo pastilla:



El mecanismo (4.1) corresponde al proceso reversible de la reacción electroquímica de adsorción/desorción del hidrógeno. La reacción (4.2) corresponde a la formación del hidruro.

El valor del pico de corriente está influenciado por la velocidad de barrido y por la concentración de hidrógeno liberado por el electrodo. Este pico de corriente aparece a los -0.6 V vs MMO para bajas velocidades de

barrido de potencial, asociándose al proceso de desorción de hidrógeno en la superficie del electrodo. Este valor de potencial fue fijado como el valor de descarga máxima en los estudios de carga/descarga de los electrodos desarrollados, debido a que de la investigación realizada por Kim et al⁷¹, se considera que a potenciales cercanos a -0.65 V vs MMO la presencia del pico que aparece en la dirección anódica puede estar asociada a la oxidación del Co en solución alcalina para formar Co(OH)_2 , a través de la ec. 4.3⁷²:



seguida de una segunda oxidación, para formar CoOOH , a potenciales más positivos. La formación de CoOOH es un proceso irreversible que afecta las propiedades superficiales del electrodo.

Debido a la química compleja del material multicomponente presente en el electrodo de hidruro metálico que se utiliza en este trabajo, además de ser considerado un electrodo poroso, puede ocurrir que más de un proceso electroquímico se lleve a cabo a potenciales más positivos de -0.6 V vs MMO.

De la Fig. 4.9, se puede considerar que la desorción de hidrógeno ocurre a potenciales más positivos que -0.8 V vs MMO en dirección anódica. En este sistema, el par redox de la reacción de hidruro es fuertemente afectado, además de lo anterior, por la reacción de desprendimiento de hidrógeno que ocurre a potenciales cercanos a -1.1 V vs MMO, por lo que no se alcanza a observar una región donde ocurre la adsorción.

Los resultados de la voltametría cíclica del EHM tipo pastilla (Fig. 4.9.) involucran tres componentes:

- 1) La capacidad de concentración, Q_C , debida a la cantidad de hidrógeno absorbido en el electrodo. La densidad de corriente de polarización se obtiene a bajas velocidades de barrido de potencial (Polarización Anódica).
- 2) La capacidad de activación, Q_A , se obtiene de la reacción de activación. La densidad de corriente depende de la velocidad de barrido de potencial.
- 3) La capacidad superficial, Q_S , debido a la superficie cubierta de hidrógeno está asociada a la cantidad de hidrógeno que puede cubrir el área activa superficial del electrodo. Esta capacidad no depende de la velocidad de barrido de potencial, debido a que su velocidad de reacción se considera muy rápida.

La capacidad coulombica de descarga del electrodo puede ser analizada por separado, considerando a las capacidades de concentración y de activación como procesos acoplados y a la capacidad superficial como independiente de la velocidad de barrido en una voltametría, esto es:

$$Q(v) = Q_C(v) + Q_A(v) + Q_S. \quad (4.4)$$

Q_S puede ser expresado como

$$Q_S = nFA\theta, \quad (4.5)$$

donde A es el área efectiva de reacción sobre la superficie del electrodo y θ es la superficie cubierta de hidrógeno.

La densidad de corriente anódica resulta principalmente de la reacción de activación que ocurre a altas velocidades de barrido de potencial. Para esa condición, la difusión de hidrógeno desde el estado

absorbido hacia el adsorbido en la superficie del electrodo, se considera que no participa en la densidad de corriente anódica observada. La capacidad que resulta de la superficie cubierta de hidrógeno, puede ser detectada a muy elevadas velocidades de barrido⁷³. La capacidad coulombica vs la velocidad de barrido de potencial, en el periodo de polarización se muestra en la Figura 4.10.

Se utilizaron altas velocidades de barrido para estimar la contribución de la superficie cubierta de hidrógeno. El electrodo fue cargado al 100% antes de cada corrida experimental, utilizando la constante de carga de $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$. Los experimentos se realizaron a 300 K. La voltametría cíclica se efectuó después que las condiciones de potencial a circuito abierto fueron satisfechas.

La contribución por transporte de carga y masa se observa a velocidades de barrido menores a $300 \text{ mV} \cdot \text{seg}^{-1}$. La capacidad asociada a la superficie cubierta de hidrógeno, en la Fig. 4.10, se calculó extrapolando a cero la gráfica de la capacidad coulombica vs el inverso de la velocidad de barrido, obteniendo un valor estimado de $0.9 \text{ C} \cdot \text{g}^{-1}$. Considerando un valor típico de la superficie cubierta de hidrógeno⁷⁴ de $1.16 \times 10^{-3} \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$ para un electrodo basado en La-Ni. El área efectiva de reacción fue calculado en $770 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Una mayor área efectiva favorece el funcionamiento del EHM.

Por otra parte, el área efectiva superficial de la aleación multicomponente fue calculado en $183 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ mediante el método BET, realizado en un *Autosorb-3B Quantachrome*. Este valor resultó ser 4 veces menos que el calculado por el método electroquímico. La diferencia radica en que el área efectiva de reacción considera al electrodo ya activado, formado por el material activo, aditivo, ligante y substrato, en tanto que el área efectiva obtenida mediante BET es únicamente de la aleación multicomponente.

IV.2.2. Polarización lineal de los electrodos de hidruros metálicos

El mecanismo de activación mediante ciclos de carga/descarga de hidrógeno, involucra el proceso de difusión de hidrógeno en el interior de la matriz de la aleación de hidruro metálico, así como las propiedades electrocinéticas del área activa superficial del electrodo.

De acuerdo a la ec. (4.6), en donde la presión de equilibrio de hidrógeno puede ser calculada a partir del potencial de equilibrio del EHM.

$$E_{eq} = E_0 - \frac{RT}{2F} \ln(P_{H_2}) \quad (4.6)$$

El potencial de equilibrio del electrodo a diferentes concentraciones de hidrógeno fue medido con el potencióstato Solartron y una interfase de cómputo. La densidad de corriente de intercambio del EHM fue calculada a partir de la curva experimental de polarización lineal. El cambio de potencial aplicado no fue mayor a 4 mV respecto al potencial a circuito abierto medido, permitiendo asegurar la linealidad de la respuesta. La figura 4.11 muestra la respuesta lineal del potencial como función de la corriente de polarización. La densidad de corriente de intercambio se obtuvo utilizando la pendiente de la gráfica de potencial vs densidad de corriente. La polarización lineal favorece la reacción sobre el área activa del electrodo y es reversible para las reacciones redox del hidrógeno sobre la superficie.

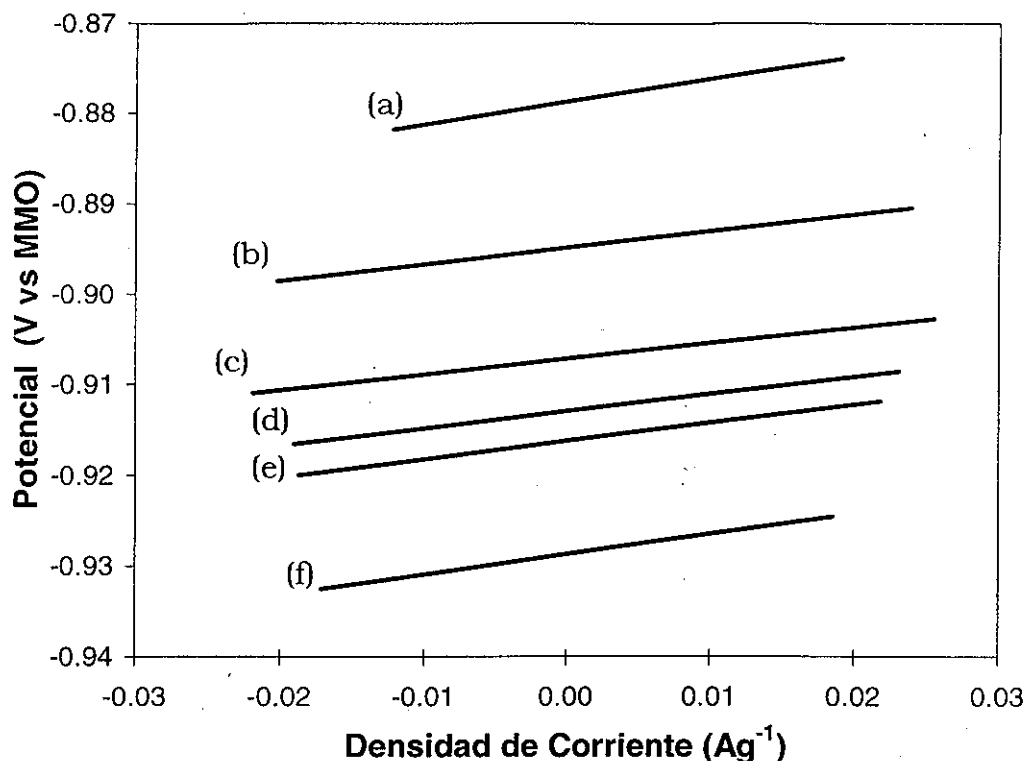


Figura 4.11. Polarización lineal del proceso de carga/descarga del EHM tipo pastilla.
 (a) 15 mAhg⁻¹, (b) 49 mAhg⁻¹, (c) 121 mAhg⁻¹, (d) 193 mAhg⁻¹,
 (e) 229 mAhg⁻¹, (f) 265 mAhg⁻¹.

La densidad de corriente de intercambio y la presión de equilibrio de hidrógeno, calculadas ambas como función del estado de carga del electrodo, se muestran en la Figura 4.12. Se observa que la presión de equilibrio de hidrógeno del material $MmNi_{5-x}M_x$ utilizado es menor a 1 atm a 300 K.

La densidad de corriente de intercambio refleja la reacción de transferencia de carga en la intercara formada entre el área activa superficial del electrodo y el electrolito, y se encuentra expresada de la siguiente manera¹⁵:

$$i_0 = F A k_+^0 C_{H_2O} (1 - \theta) \exp\left[-\frac{\alpha F}{RT} (E_{eq} - E_0)\right] = F A k_-^0 C_{OH^-} \theta \exp\left[\frac{(1 - \alpha) F}{RT} (E_{eq} - E_0)\right] \quad (4.7)$$

A representa el área efectiva superficial del electrodo (cm^2g^{-1}) donde la reacción electroquímica toma lugar, k_+^0 y k_-^0 son las constantes de las velocidades de reacción (cms^{-1}) para la reacción de reducción y de oxidación respectivamente. $C_{\text{H}_2\text{O}}$ y C_{OH^-} corresponden a la concentración de H_2O y OH^- sobre el electrodo (molcm^{-3}), θ es la fracción de la superficie cubierta de hidrógeno en el área superficial de reacción, efectiva de la aleación absorbente de hidrógeno con referencia al estado actual de carga del electrodo, α es el coeficiente de transferencia de carga.

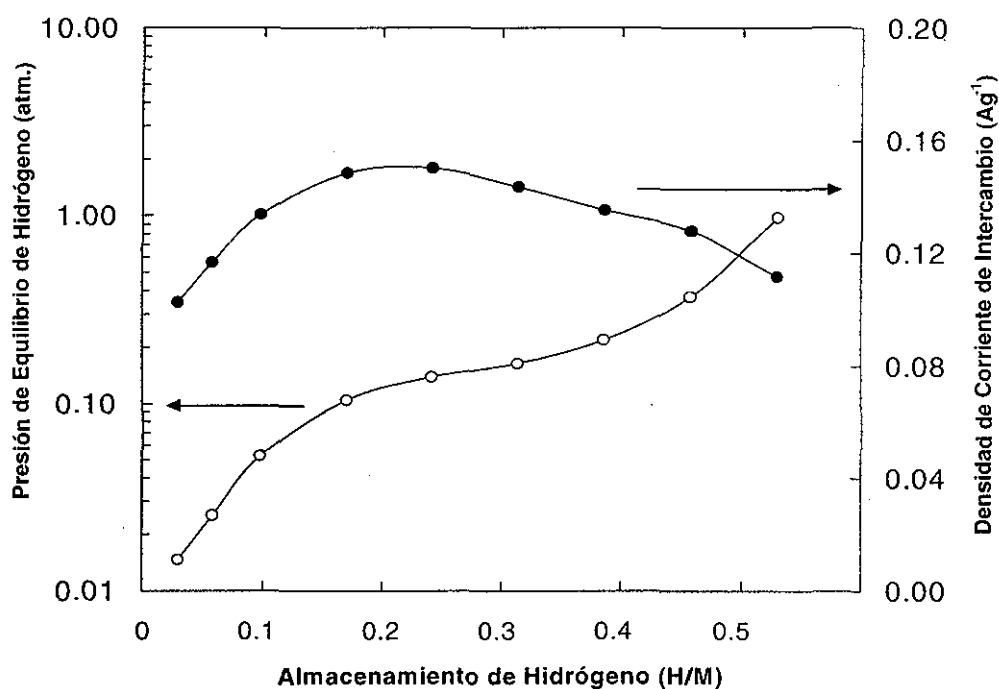


Figura 4.12. Comportamiento de la densidad de corriente de intercambio y la presión de hidrógeno como función del estado de carga.

Considerando que el potencial de equilibrio (E_{eq}) es dependiente de la presión de equilibrio para la disociación de hidrógeno (P_{H_2}), la densidad de corriente de intercambio puede ser expresada como¹⁶:

$$i_0 = F A k_+^0 C_{\text{H}_2\text{O}} (1 - \theta) P_{\text{H}_2}^{\frac{\alpha}{2}} = F A k_-^0 C_{\text{OH}^-} \theta P_{\text{H}_2}^{\frac{1-\alpha}{2}} \quad (4.8)$$

Los resultados mostrados en la figura 4.12 indican que el sistema electroquímico formado por estos EHM está determinado por la presión de equilibrio de forma que:

- 1) La presión de equilibrio de hidrógeno en la aleación debe ser menor a 1 atm. Sin embargo, una presión de equilibrio mucho menor a 1 atm, indica que existe una energía de enlace covalente entre el hidrógeno y los elementos metálicos de la red cristalina, evitando que las reacciones redox del hidrógeno se vean favorecidas.
- 2) Una presión de hidrógeno cercana a 1 atm favorece la reacción de adsorción del hidrógeno y está asociada a una energía de enlace débil del enlace covalente entre el átomo de hidrógeno y la red cristalina metálica.
- 3) Cuando se tienen presiones de equilibrio mucho mayores a 1 atm, ocurre la reacción de desprendimiento de hidrógeno, produciendo hidrógeno atómico.

Esta última característica se debe evitar en un sistema electroquímico de almacenamiento de hidrógeno en metales. De la ec. (4.8) asimismo, la densidad de corriente de intercambio depende de las constantes de reacción y de la superficie cubierta de hidrógeno en la matriz activa.

IV.2.3. Polarización anódica de los electrodos de hidruros metálicos

La corriente de polarización anódica para el EHM en el proceso de descarga del hidrógeno, está asociada a las reacciones de transferencia de carga a través de la intercara electrodo/electrolito. El hidrógeno adsorbido

en la superficie activa del electrodo durante el proceso de polarización anódica reacciona con los iones OH^- presentes en el electrolito. En tanto que el hidrógeno que se encuentra absorbido en el seno de la aleación metálica, se difunde hacia la superficie de la aleación, de acuerdo al gradiente de concentración, compensando a la cantidad de hidrógeno que reacciona en la superficie del electrodo. De esta manera, el proceso de polarización involucra el proceso de difusión de hidrógeno desde la matriz formada por la estructura cristalina hacia la superficie del electrodo.

La utilización de bajas velocidades de barrido de potencial en la polarización anódica, permite que el hidrógeno absorbido en la matriz de la aleación metálica tenga el suficiente tiempo para difundirse hacia el área activa superficial del electrodo, permitiendo de esta forma participar en la reacción de transferencia de carga del sistema (proceso faradaico). La corriente resultante que atraviesa la intercara como resultado de la polarización anódica para bajas velocidades de barrido de potencial, se debe a los átomos de hidrógeno adsorbidos en el electrodo que se han difundido desde la matriz activa hacia la superficie y que participan en la reacción electroquímica. En tanto que para altas velocidades de barrido ($> 200 \text{ mVs}^{-1}$), la corriente anódica no faradaica que resulta de la polarización se encuentra asociada al movimiento transitorio de las cargas eléctricas espaciales que componen la doble capa de Helmholtz, así como de las especies que se encuentran adsorbidas en la superficie activa del electrodo.

Las curvas de polarización anódicas utilizando velocidades de barrido de potencial desde 0.5 mVs^{-1} hasta 200 mVs^{-1} se muestran en la figura 4.13. En cada caso, las curvas de polarización se midieron cuando el estado de carga del electrodo tipo pastilla era del 100%. Para un sobrepotencial determinado, la corriente anódica aumenta a medida que se incrementa la velocidad de barrido, debido a que la capa difusa de

hidrogeno disminuye en la superficie, estableciéndose una recombinación en la intercara de las especies adsorbidas en la superficie del electrodo; observándose un incremento en la corriente anódica. Este proceso se encuentra controlado por la reacción de transferencia de carga hasta que se ve limitado por el transporte de masa en el sistema, alcanzándose el pico de corriente que se observa en las curvas de polarización anódica, posterior a ello, la corriente se ve disminuida a medida que el sobrepotencial es más electropositivo, esto se debe a que las especies electroactivas sobre la superficie del electrodo se van agotando.

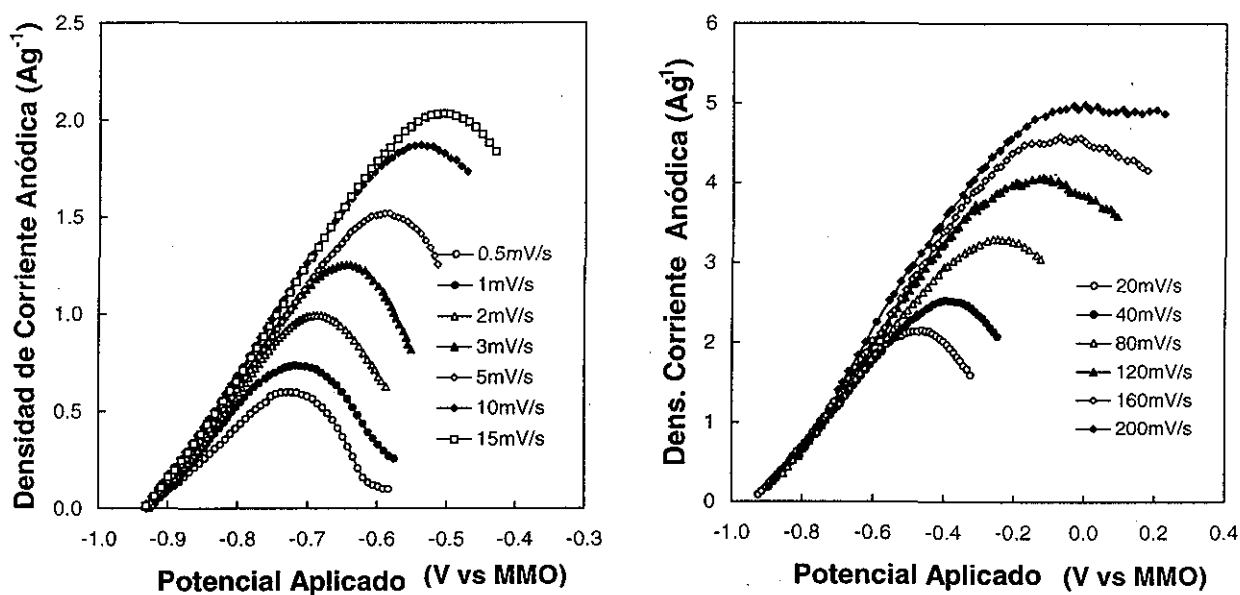


Figura 4.13. Polarización anódica del EHM tipo pastilla para diferentes velocidades de barrido

El pico de corriente obtenido de la polarización anódica proporciona información relevante cuando se expresa en términos de la velocidad de barrido. La figura 4.14 muestra la respuesta del pico de corriente obtenida de la polarización anódica como función de la velocidad de barrido. El comportamiento lineal del pico de corriente se verifica cuando la velocidad

de barrido se escribe como raíz cuadrada. En ambos casos, para velocidades de barrido desde 0.5 mVs^{-1} hasta 5 mVs^{-1} y desde 40 mVs^{-1} hasta 200 mVs^{-1} , el pico de corriente es directamente proporcional a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido. Para las velocidades de barrido menores a 5 mVs^{-1} , la reacción de transferencia de carga debido a la reacción redox del hidrógeno es reversible. A velocidades de barrido mayores a 40 mVs^{-1} , la reacción de transferencia de carga sobre la superficie del electrodo es un proceso irreversible.

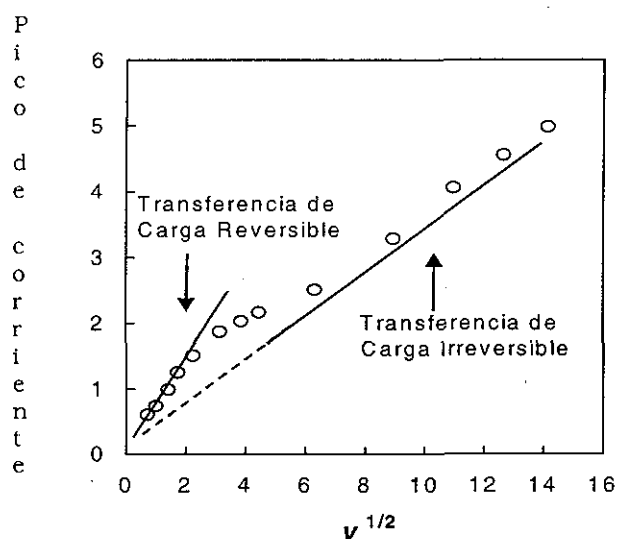


Figura 4.14. Curva del pico de corriente de la polarización anódica

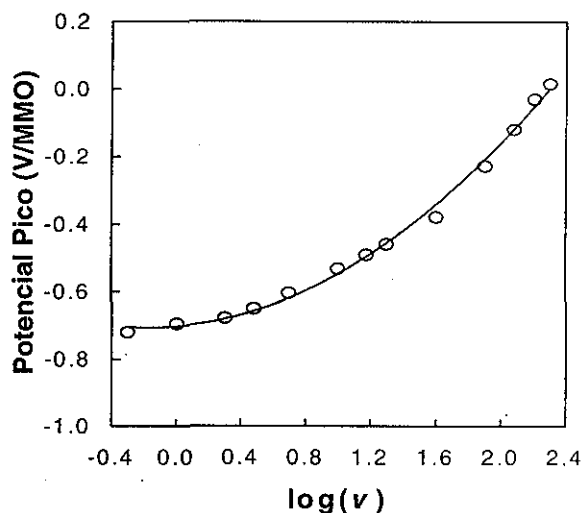


Figura 4.15. Relación del potencial pico respecto al barrido de potencial.

Una reacción de transferencia de carga es reversible, cuando el potencial de pico, nombrado así al potencial en donde se localiza el pico de corriente de la polarización anódica, es independiente de la velocidad de barrido⁷⁴. En tanto que para una reacción de transferencia de carga irreversible, el potencial de pico es dependiente de la velocidad de barrido.

Un tratamiento adecuado para determinar el tipo de transferencia de carga que ocurre sobre la superficie del EHM, se establece a partir de

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

la relación que existe entre el potencial de pico vs el logaritmo del barrido de potencial. Lo anterior se muestra en la figura 4.15. Para un barrido de potencial de hasta 3 mVseg⁻¹, el potencial de pico se mantiene casi constante. Esto permite asegurar que la reacción de transferencia de carga es reversible a bajas velocidades de barrido de potencial. Sin embargo a barridos de potencial mayores, el potencial de pico se incrementa en igual forma. Entonces ocurre que la reacción de transferencia de carga sobre la superficie del electrodo, es irreversible para velocidades de barrido de potencial elevados (> 3 mVseg⁻¹).

Entre los factores que pueden afectar la caracterización por polarización anódica se encuentra la pulverización de la matriz activa La-Ni, un inadecuado contacto óhmico entre las áreas activas superficiales de las partículas que forman al EHM, así la inestabilidad del electrolito. La contribución de estos factores es difícil de cuantificar por métodos transitorios de caracterización electroquímica.

Las expresiones del pico de corriente obtenidas de la polarización anódica, para la reacción de transferencia de carga reversible, en el EHM tipo pastilla, se expresan como sigue⁵⁹:

$$i_p = 0.4463nFAC_0 \left(\frac{nF}{RT} \right)^{1/2} D^{1/2} v^{1/2} \quad (4.9)$$

Para una reacción de transferencia de carga irreversible, se expresa:

$$i_p = 0.4958nFAC_0 \left(\frac{\alpha nF}{RT} \right)^{1/2} D^{1/2} v^{1/2} \quad (4.10)$$

donde i_p corresponde al pico de corriente (Agr⁻¹), C_0 es la concentración inicial de hidrógeno (molcm⁻³), D es el coeficiente de difusión de hidrógeno (cm²seg⁻¹).

En las ecs. 4.9 y 4.10, el área efectiva superficial de reacción que corresponde al electrodo se considera igual al área específica superficial obtenida del estudio BET, para los polvos de la aleación activa, $183 \text{ cm}^2\text{seg}^{-1}$. Utilizando la ec. 4.9, es posible calcular el coeficiente de difusión de hidrógeno, D , a partir de las siguientes consideraciones: la concentración de hidrógeno (C_0) es de 0.063 molcm^{-3} , la velocidad de barrido de potencial es de 1 mVseg^{-1} para garantizar el comportamiento reversible de la reacción, en donde se obtuvo pico de corriente de 0.7 Ag^{-1} . El experimento fue realizado a 300 K .

El valor de D , se obtuvo de la ec. 4.7:

$$D = \frac{RT[i_p]^2}{[(0.4463)nFAC_0]^2 nFv} = 5.13 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ seg}^{-1} \quad (4.11)$$

El valor obtenido de D , se encuentra dentro del intervalo reportado para aleaciones absorbentes de hidrógeno del tipo AB_5^{74} , por lo que los valores de los parámetros utilizados son adecuados.

A partir de la Fig. 4.14, se calcularon las pendientes del pico de corriente vs la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, para las reacciones de transferencia de carga reversible e irreversible, 0.61 y 0.32 , respectivamente. La diferencia obtenida en los dos valores de pendiente está asociada al valor del coeficiente de transferencia de carga (α), que se obtiene al utilizar la ec. 4.10, tomando en cuenta la pendiente de la reacción de transferencia de carga irreversible¹³, de la forma

$$\alpha = \frac{i_p^2 RT}{Dv(0.4958nFAC_0)^2 nF} = 0.25 \quad (4.12)$$

El valor calculado para α es de 0.25. Este valor del coeficiente afecta la transferencia de carga a través de la intercara electrodo/electrolito para elevadas velocidades de barrido, en donde las propiedades electrocinéticas para la reacción redox del hidrógeno no son iguales en un sentido que en el otro. Esto permite asimismo reforzar las aseveraciones que se hicieron cuando se discutió los resultados de la voltametría cíclica. Debido a que la reacción de transferencia de carga se encuentra limitada por la difusión de hidrógeno desde el interior del electrodo hacia su superficie activa, así como el transporte eléctrico se encuentra limitado entre las partículas del hidruro metálico debido a la presencia del PTFE. El resultado obtenido del coeficiente de transferencia de carga permite explicar el comportamiento de la capacidad de descarga que se mostró anteriormente para los dos tipos de electrodos estudiados en esta tesis. El valor obtenido para el coeficiente de transferencia de carga en este EHM, se encuentra de acuerdo con los valores reportados para los electrodos basados en LaNi_5 , es decir, $0.2 \leq \alpha \leq 0.49$. El valor obtenido para el coeficiente de transferencia de carga, es cercano al obtenido de las reacciones de transferencia de carga cuasi-reversibles donde los valores del pico de corriente controlan el mecanismo de reacción, esto es $\alpha = 0.29$.

La reacción de transferencia de carga que ocurre en la superficie del electrodo, depende del transporte electrónico, así como de la conductividad superficial entre las partículas que lo componen. Un débil contacto entre las partículas conduce a una disminución en el área efectiva superficial. Esto permite asegurar que los resultados de la polarización anódica están asociados a la técnica experimental de preparación de los electrodos, así como del ligante y aditivo utilizados. Es por ello que se asocia directamente a la capacidad de descarga del electrodo con el área efectiva superficial en donde se lleva a cabo la reacción de transferencia de carga.

IV.2.4. Caracterización de los electrodos por espectroscopía de impedancia electroquímica

La investigación de la reacción de transferencia de carga es parte importante del funcionamiento cinético del electrodo de hidruro metálico en un sistema electroquímico. Normalmente, el estudio del mecanismo de reacción para la absorción/desorción de hidrógeno electroquímicamente requiere de un sistema estable que permita asegurar las condiciones de equilibrio, logrando obtener información acerca de la densidad de corriente de intercambio que caracteriza eléctricamente a la intercara electrodo/electrolito. La carga/descarga del EHM es función de la capacidad para transferir electrones del conductor electrónico al iónico y este proceso se denomina la cinética de la reacción de transferencia de carga en la superficie activa de la aleación absorbente de hidrógeno, la cual puede obtenerse de la respuesta de la caracterización por EIS en la región de frecuencias bajas. Los resultados obtenidos de los estudios de estado transitorio (polarización anódica) y los análisis de pseudo-estado estacionario (polarización lineal), se encuentran en concordancia con los resultados obtenidos de la EIS y que se presentan a continuación. Esta parte de la investigación permitió obtener información acerca de la cinética llevada a cabo en las dos geometrías propuestas en este trabajo, así como en presencia o ausencia del ligante, por lo que se utilizaron electrodos laminares y tipo pastilla para este estudio.

IV.2.4.1. Sistema electroquímico electrodo tipo pastilla/electrolito

Los electrodos utilizados para este estudio, mostraron ser estables en los diversos estados de carga investigados. Esta consideración debe ser garantizada en los estudios de impedancia. Se utilizó una señal senoidal de excitación de 5 mV_p, variando la frecuencia en el intervalo de $0.01 \leq$

$f(\text{Hz}) \leq 10000$ y en todos los casos, se consideran las mismas condiciones experimentales. Todos los datos de impedancia que se obtuvieron fueron reproducibles. Los estudios de EIS fueron llevados a cabo en una celda electroquímica de tres compartimentos, utilizando un potenciostato/galvanostato EG&G VoltaMaster4, un electrolito de 6M KOH, un electrodo de Pt como contraelectrodo y un electrodo de referencia de MMO. Los experimentos fueron realizados a temperatura ambiente. El modelo teórico del circuito equivalente eléctrico se obtuvo analizando los procesos electroquímicos asociados al espectro de impedancia de la intercara EHM/electrolito. Dicho modelo eléctrico de la intercara se expresó como la función de transferencia sistema lineal. Posteriormente se utilizó el simulador electrónico PSpice para calcular los parámetros que se asocian a la impedancia electroquímica. Un algoritmo típico de mínimos cuadrados permitió obtener el mejor ajuste del modelo a la respuesta experimental.

La figura 4.16, muestra los espectros de impedancia para un EHM tipo pastilla. La densidad de corriente de carga en todos los casos fue de 100 mA g^{-1} . El estado de carga de los electrodos se estableció como una relación lineal del potencial de equilibrio, considerando -0.60 V vs MMO como 0% SOC y -0.90 V vs MMO como el 100% SOC. La Fig. 4.16, muestra la respuesta del electrodo para cuatro SOC, los cuales permiten conocer la cinética del electrodo para diversos valores de hidrógeno absorbido.

La forma observada de estos diagramas de Nyquist, corresponde a la forma característica de los electrodos con geometría plana, con alto grado de compactación en donde sólo la superficie del electrodo se considera como la región activa para la reacción de transferencia de carga. Un semicírculo bien definido en la región de frecuencias bajas, es bien descrito por el modelo teórico propuesto, en donde se considera que la

reacción de hidruro se lleva a cabo a partir de procesos intermedios entre los que se encuentran la reacción de transferencia de carga en la superficie del electrodo, la difusión de hidrógeno en el material multicomponente, así como el transporte iónico en el electrolito y el transporte electrónico en la fase sólida del electrodo.

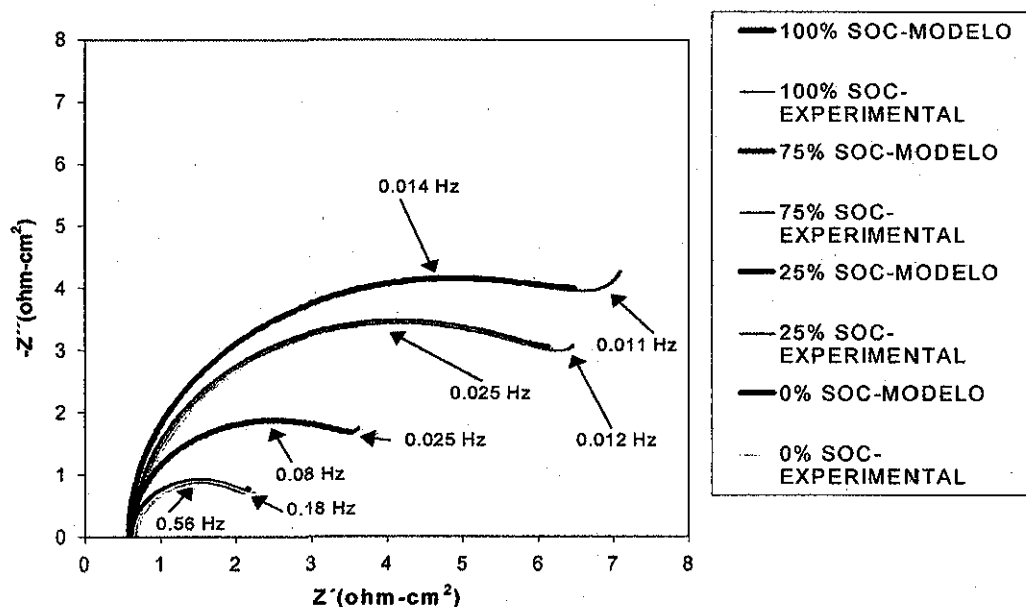


Figura 4.16. Espectro teórico y experimental de impedancias electroquímicas de un EHM tipo pastilla para diversos estados de carga.

El modelo teórico de Randles-Ershler que permitió modelar los resultados experimentales, se obtuvo tomando en cuenta las consideraciones generales del modelo eléctrico equivalente para un sistema electroquímico (ecs 3.33-3.38).

Para poder interpretar y analizar los resultados experimentales, fue necesario expresar el modelo de Randles-Ershler como función de la reacción de hidruro⁶⁰. Considerando que el grado de cubierta de hidrógeno adsorbido sobre la superficie del electrodo es:

$$\theta = \frac{A_{ads}}{A^0} \quad (4.13)$$

donde A_{ads} denota la concentración superficial de hidrógeno adsorbido y A^0 es la máxima cantidad de hidrógeno que puede ser adsorbida sobre la superficie.

La densidad de corriente debida al proceso de transferencia de carga, puede ser expresada por la ecuación de Butler-Volmer, considerando la diferencia entre la densidad de corriente en el sentido de la reducción electroquímica (\vec{j}) y la de la oxidación (\overleftarrow{j}), de la forma:

$$i = \vec{j} - \overleftarrow{j} = nF \left[k_f C_{H_2O} (1-\theta) \exp\left(\frac{-\alpha nF}{RT} \varphi\right) - k_b C_{OH^-} \theta \exp\left(\frac{\beta nF}{RT} \varphi\right) \right] \quad (4.14)$$

Se asume que las limitaciones por difusión en el electrolito son despreciables debido a las altas concentraciones de H_2O y OH^- en la superficie del electrodo.

Se considera que la densidad de corriente es función tanto de la fracción de la superficie cubierta de hidrógeno (θ), como del potencial electródico (φ). Además, es posible establecer que en cualquier estudio de impedancia de corriente alterna, las variables de entrada al sistema se encuentran formadas por una componente de estado estable (\bar{i} , $\bar{\theta}$, $\bar{\varphi}$), montada sobre una alterna (\tilde{i} , $\tilde{\theta}$, $\tilde{\varphi}$).

Después de derivar respecto al tiempo la ec. 4.14 y estableciendo que el cambio de \tilde{i} , $\tilde{\theta}$, $\tilde{\varphi}$, ocurre a las mismas frecuencias, expresados a través de la ec. de Euler, se obtiene que

$$\bar{\tau} = - \left(\frac{\vec{i}}{1-\theta} + \frac{\overleftarrow{i}}{\theta} \right) \bar{\theta} - \frac{nF}{RT} \left(\alpha \vec{i} + \beta \overleftarrow{i} \right) \bar{\phi} \quad (4.15)$$

De acuerdo a su definición, la impedancia de la intercara EHM/electrolito se puede expresar como:

$$Z = - \frac{\bar{\phi}}{\bar{i}} \quad (4.16)$$

Considerando la forma de la ec. 4.16, la ec. 4.15 se escribe de la forma:

$$Z = \frac{RT}{nF \left(\alpha \vec{i} + \beta \overleftarrow{i} \right)} + \frac{RT}{nF \left(\alpha \vec{i} + \beta \overleftarrow{i} \right)} \left(\frac{\vec{i}}{(1-\theta)} + \frac{\overleftarrow{i}}{\theta} \right) \frac{\bar{\theta}}{\bar{i}} \quad (4.17)$$

La ec. 4.17 describe los componentes del modelo propuesto para el sistema electroquímico formado por el EHM tipo pastilla y el electrolito concentrado, cuyos resultados experimentales se muestran en la Fig. 4.16. La impedancia de este sistema se encuentra formada por dos procesos que ocurren simultáneamente: la impedancia debida al proceso faradaico (Z_f) y otra asociada a los procesos intermedios que ocurren en la superficie y que se llevan a cabo en serie (Z_{sf}). En general el sistema se escribe como:

$$Z = Z_f + Z_{sf} \quad (4.18)$$

donde

$$Z_f = \frac{RT}{nF \left(\alpha \vec{i} + \beta \overleftarrow{i} \right)} = R_{ct}, \text{ además,} \quad (4.19)$$

$$Z_{sf} = \frac{RT}{nF \left(\alpha \vec{i} + \beta \overleftarrow{i} \right)} \left(\frac{\vec{i}}{(1-\theta)} + \frac{\overleftarrow{i}}{\theta} \right) \frac{\bar{\theta}}{\bar{i}} \quad (4.20)$$

R_{ct} representa la resistencia de transferencia de carga, la cual expresa la cinética de reacción (ec. 3.35).

La impedancia de reacción en la superficie del electrodo (Z_{sf}), se puede conocer si se toma en cuenta la ecuación de transición de fase (ec. 3.38). Al introducir la componente alterna del potencial de excitación se obtiene que Z_{sf} se expresa como

$$Z_{sf} = \frac{1}{j\omega C_{sf}} \quad (4.21)$$

donde C_{sf} representa a la pseudo capacitancia que se establece en el EHM debido a la reacción superficial. En el equilibrio, C_{sf} , representa la capacitancia superficial de la forma:

$$C_{sf} = \frac{nF}{RT} \theta(1-\theta)(k_2 + k_{-2}C_{MH,vol} + nFA^0) \quad (4.22)$$

La ec. 4.18 se utilizó para modelar la impedancia del sistema EHM/electrolito experimental. El circuito equivalente propuesto permite explicar que el sistema electroquímico formado por el EHM tipo pastilla/electrolito, para cada estado de carga, se encuentra formado por una resistencia de polarización o de transferencia de carga, una capacitancia propia de la doble capa y una pseudo-capacitancia debida a la reacción superficial. Los resultados de la simulación del modelo se presentan en la Fig. 4.16, obteniendo un adecuado ajuste. Los procesos de difusión en el electrolito así como en la fase sólida del electrodo no son considerados en el modelo.

La densidad de corriente de intercambio (I_0) se encuentra asociada a la R_{ct} de la forma

$$I_0 = \frac{RT}{nFR_{ct}} \quad (4.23)$$

En la Tabla 9 se muestran los valores obtenidos del modelo de la intercara: EHM tipo pastilla y el electrolito para diversos estados de carga, así como la densidad de corriente de intercambio en cada caso.

Tabla 9 Característica electrocinética de la intercara EHM tipo pastilla/6M KOH, para diversos estados de carga.

SOC (%)	R_s (Ωcm^2)	C_{dl} (Fcm^{-2})	R_{ct} (Ωcm^2)	C_{sf} (Fcm^{-2})	I_0 (mAg^{-1})
0	0.64	0.16	1.76	3.26	14
25	0.61	0.5	3.71	6.82	6.96
75	0.65	0.82	6.87	11.74	3.76
100	0.58	1.4	8.18	15	3.15

Los valores obtenidos para la C_{dl} se encuentran en el intervalo de los valores reportados para procesos electroquímicos. A medida que el estado de carga del electrodo se incrementa, C_{sf} se incrementa, indicando que la reacción superficial se incrementa a medida que se tiene mayor cantidad de hidrógeno absorbido en el material. La I_0 disminuye a medida que el estado de carga se incrementa, esto está asociado al cambio que presenta la resistencia de polarización a medida que existe mayor contenido de hidrógeno en el material. Los resultados permiten inferir que la reacción de hidruro se lleva a cabo en la región de la combinación de fases ($\alpha+\beta$), en donde el proceso de intercambio de hidrógeno del estado adsorbido al adsorbido se considera que ocurre de forma rápida por lo que no se alcanza a observar en el estudio de EIS.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

IV.2.4.2 Sistema electroquímico electrodo tipo laminar/electrolito

El estudio de los electrodos tipo laminar permitió obtener información acerca de la importancia que tiene la geometría y la técnica de preparación, así como la ausencia del ligante en el funcionamiento del EHM. Los resultados obtenidos de la investigación de la capacidad específica de descarga de este tipo de electrodos para diferentes condiciones de funcionamiento, junto con el estudio de EIS, ofrecen información novedosa para interpretar el proceso electrocinético de absorción de hidrógeno en este tipo de sistemas electroquímicos.

Las condiciones experimentales para obtener la caracterización de EIS del EHM tipo laminar, fueron las mismas a las utilizadas para los electrodos tipo pastilla.

La Figura 4.17 muestra los espectros de impedancia del EHM tipo laminar para diferentes estados de carga. La forma de los espectros corresponden a un sistema mucho más complejo que en el caso del electrodo tipo pastilla. Lo anterior se basa en los resultados del modelo eléctrico equivalente para este sistema y que se muestran también en la Fig. 4.17. De acuerdo al espectro de impedancias del EHM tipo laminar se considera que existen tres procesos acoplados que pueden estar ocurriendo al mismo tiempo:

- a) la reacción de transferencia de carga, proceso faradaico,
- b) la transferencia de hidrógeno de los estados absorbidos a los adsorbidos (proceso típico de los electrodos porosos con geometría cilíndrica⁶¹ y
- c) el mecanismo de reacción superficial.

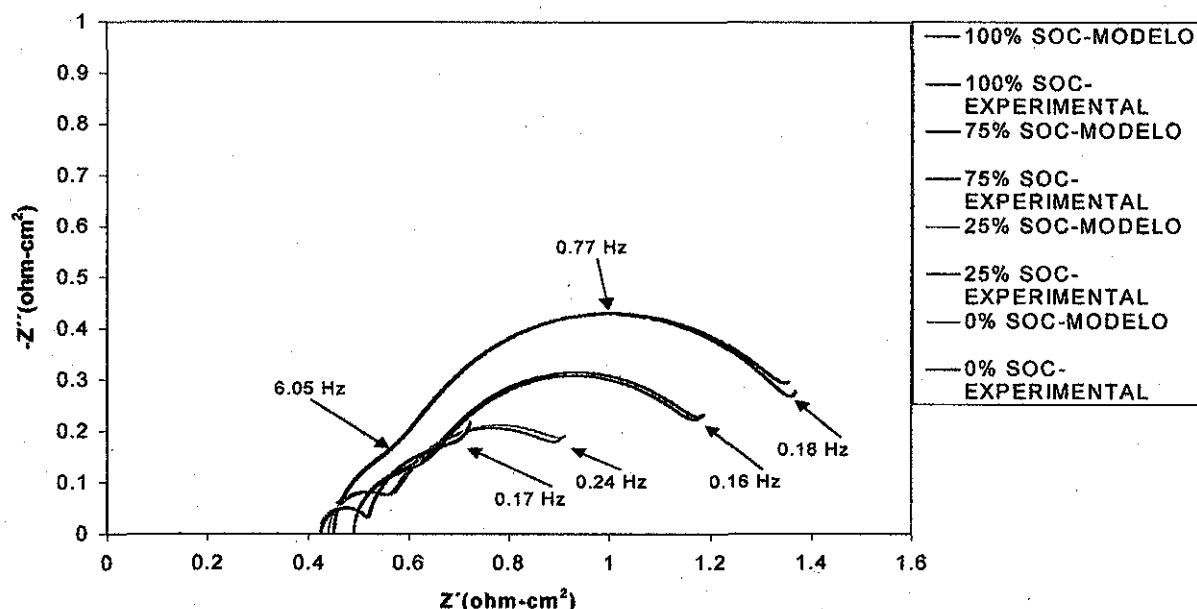


Figura 4.17. Espectro teórico y experimental de impedancias electroquímicas de un EHM tipo laminar para diversos estados de carga.

Los resultados del modelo teórico del circuito eléctrico equivalente, utilizado para estudiar la intercara de este sistema se muestran en la Fig. 4.17 y pueden ser explicados en términos del circuito de Randles-modificado. Los procesos que ocurren en este electrodo fueron propuestos a partir de los espectros de impedancia experimental. La interpretación de los resultados estuvo asociada a las características propias del modelo utilizado.

Las respuestas espectrales de impedancia de los electrodos porosos de hidruros metálicos, obtenidas del diagrama de Nyquist, son características de la existencia de dos o tres semicírculos a lo largo de todo el intervalo de frecuencias. El tamaño y definición de cada uno de ellos está asociado principalmente a la velocidad de la reacción de transferencia de carga y a la difusión de hidrógeno, existiendo en este caso más de un proceso de relajación distinto. Este concepto fue considerado para proponer el circuito eléctrico Randles-modificado como el mecanismo

posible de ocurrir en el electrodo tipo laminar. De los resultados experimentales se observó que dos semicírculos aparecen en el intervalo de bajas frecuencias; donde las relajaciones a bajas frecuencias representan el proceso de transferencia de carga en la intercara electrodo/electrolito, así como la reacción de transición superficial de las especies adsorbidas. Las limitaciones del sistema debido a la difusión de especies en el electrolito o de hidrógeno en el volumen del electrodo son despreciables si se considera un electrodo en la fase hidruro y un electrolito concentrado.

Las consideraciones electroquímicas de los elementos que forman el modelo de Randles-modificado, están basadas igualmente en las ecs. 3.33-3.38, por lo que la impedancia de la intercara electrodo/electrolito puede expresarse como las ecs. 4.18-4.20. Sin embargo, el efecto debido a la transferencia de hidrógeno del estado absorbido al adsorbido, involucra que la reacción presentada en la ec. 3.36 se lleve a cabo, para ello se considera que el proceso de absorción corresponde a la cinética de primer orden, con lo que se puede expresar:

$$i - k_2 n F \theta (1 - x_s) + k_{-2} n F x_s (1 - \theta) = n F \Gamma \frac{d\theta}{dt} \quad (4.24)$$

donde Γ representa la cantidad máxima de hidrógeno que puede ser adsorbida sobre la superficie.

Considerando que el sistema se encuentra en presencia de una señal alterna, el medio de almacenamiento de hidrógeno con geometría esférica, llega a presentar un flujo difusivo de hidrógeno, J , que es proporcional a la concentración de hidrógeno sobre la superficie. La componente alterna del flujo, J , en la superficie del electrodo puede expresarse como:

$$J = \tilde{C}_s f(j\omega, D)_{sp} \quad (4.25)$$



en donde el subíndice *sp*, representa un sistema esférico con transformación de fase.

El parámetro $f(j\omega, D)$ es la función que define al electrodo con una sola fase y la simetría esférica fue deducida por Jacobsen y West⁷⁵:

$$f(j\omega, D)_s = \frac{\sqrt{j\omega D}}{\tanh\left\{r_0\sqrt{\frac{j\omega}{D}}\right\}} - \frac{D}{r_0} \quad (4.26)$$

donde r_0 es el radio promedio de las partículas esféricas del metal que componen al electrodo, D es el coeficiente de difusión de hidrógeno en el hidruro metálico.

Considerando la resistencia óhmica de la solución, R_s , y la capacitancia de la doble capa, C_{dl} , la impedancia total de este tipo de intercara está representada por el circuito Randles-modificado.

$$Z_t = R_s + [C_{dl} \parallel (R_{ct} + (C_{ad} \parallel (R_{ab} + Z_{di})))] \quad (4.27)$$

La impedancia difusiva, Z_{di} , queda definida como:

$$Z_{di} = \frac{\sigma}{f(j\omega, D)} \quad (4.28)$$

donde σ es proporcional a las proporciones de k_{-1}/k_1 y k_{-2}/k_2 .

Los resultados del modelo teórico del circuito Randles-modificado, que se presentan en la Fig. 4.17, y que describen los resultados experimentales permite asegurar que la reacción de hidruro se lleva a cabo en el sistema de forma acoplada al proceso de transferencia de hidrógeno del estado absorbido al adsorbido (efecto de adsorción) y de la difusión de hidrógeno. El efecto de adsorción se hace más importante a medida que el electrodo es más poroso, este efecto no fue observado en el electrodo tipo pastilla. Así mismo el electrodo tipo laminar no posee ligante alguno, por lo que el área activa superficial de las partículas que forman al electrodo se

ve incrementado, mejorando las condiciones de adsorción del electrodo. El modelo representado en la ec. 4.27, fue utilizado para explicar los resultados experimentales obtenidos de este electrodo. Los valores de los elementos que forman el circuito equivalente, con los cuales se logró el mejor ajuste se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10. Característica electrocinética de la intercara EHM tipo laminar/6M KOH, para diversos estados de carga.

SOC (%)	R_s (Ωcm^2)	C_{dl} (Fcm^{-2})	R_{ct} (Ωcm^2)	C_{ad} (Fcm^{-2})	R_{ab} (Ωcm^2)	Z_{di} (Fcm^{-2})	I_0 (mAg^{-1})
0	0.42	0.040	0.10	1.34	0.32	6.32	250.5
25	0.44	0.042	0.16	0.478	0.39	6.66	161.5
75	0.49	0.069	0.243	0.28	0.52	7.22	106.3
100	0.45	0.076	0.30	0.21	0.69	8.14	86.0

El estudio electrocinético del EHM tipo laminar permitió investigar las características electroquímicas de absorción de hidrógeno en electrodos que no utilizan ligante. Los valores calculados de C_{dl} corresponden a procesos electroquímicos. El semicírculo que aparece a frecuencias más altas para los estados de carga de 0 y 25%, y que corresponde de acuerdo a la ec. 4.27, a la transición de hidrógeno del estado absorbido al adsorbido, se hace más significativo en los estados de carga 75 y 100%. Lo anterior permite asegurar que los tres procesos electroquímicos están ocurriendo simultáneamente, la reacción de transferencia de carga, el proceso de adsorción y la difusión de hidrógeno. Este proceso complejo fue posible estudiarlo utilizando el modelo de Randles-modificado. El valor de C_{ad} disminuye a medida que aumenta el SOC, pero Z_{di} , modelado como un elemento capacitivo, aumenta a medida que aumenta el SOC. Este resultado puede explicarse si se considera que el coeficiente de difusión del hidrógeno varía como función del estado de carga, o bien que la presión de

equilibrio de hidrógeno local, se encuentre muy cercano a 1 atm, permitiendo que la reacción de desprendimiento de hidrógeno compita con la reacción de hidruro, disminuyendo la cantidad de hidrógeno adsorbido en el área activa del electrodo. La consideración de estos dos factores debe tomarse en cuenta para efectuar futuros estudios. Este cambio en los valores de C_{ad} y Z_{di} no permite describir los valores del diagrama de Nyquist, obtenidos a frecuencias cercanas a 0.01 Hz, viéndose limitado el modelo. Sin embargo los puntos de relajación e inflexión que representan a los diversos procesos electroquímicos que se llevan a cabo en el sistema electrodo/electrolito, tanto en el caso de los EHM tipo pastilla, como los laminares fueron descritos por los diversos modelos utilizados.

IV.2.5 Resultados del modelo electroquímico del potencial de equilibrio

La descarga electroquímica del EHM tipo pastilla en modo galvanostático fue investigada utilizando el modelo electroquímico descrito por la ec. 3.29. El modelo permite asimismo, estimar la influencia de la temperatura en el intervalo de 295 a 323 K, para la absorción de hidrógeno en el electrodo. Este intervalo fue seleccionado porque se considera el rango típico de operación de una batería de hidruros metálicos de electrolito acuoso.

El proceso de descarga se llevó a cabo en la celda electroquímica de tres compartimentos. La capacidad electroquímica del electrodo positivo de níquel fue mayor que la del electrodo negativo de trabajo. Las curvas del potencial de equilibrio y de la capacidad específica de descarga se midieron utilizando el potencióstato/galvanostato Solartron 1285.

El potencial de equilibrio fue medido en todo el proceso de descarga utilizando una densidad de corriente de 100 mA g^{-1} hasta el potencial de

descarga máxima de -0.6 V vs MMO . Para el proceso de carga se aplicó una densidad de corriente de 100 mA g^{-1} alcanzando el potencial de equilibrio máximo de -0.91 V vs MMO . El potencial de equilibrio se midió después de que las variaciones en el potencial se encontraran del orden de 1 mV min^{-1} .

Los valores medidos para diversas temperaturas de operación, del potencial de equilibrio durante la descarga como función de la concentración de hidrógeno se muestran en la figura 4.18.

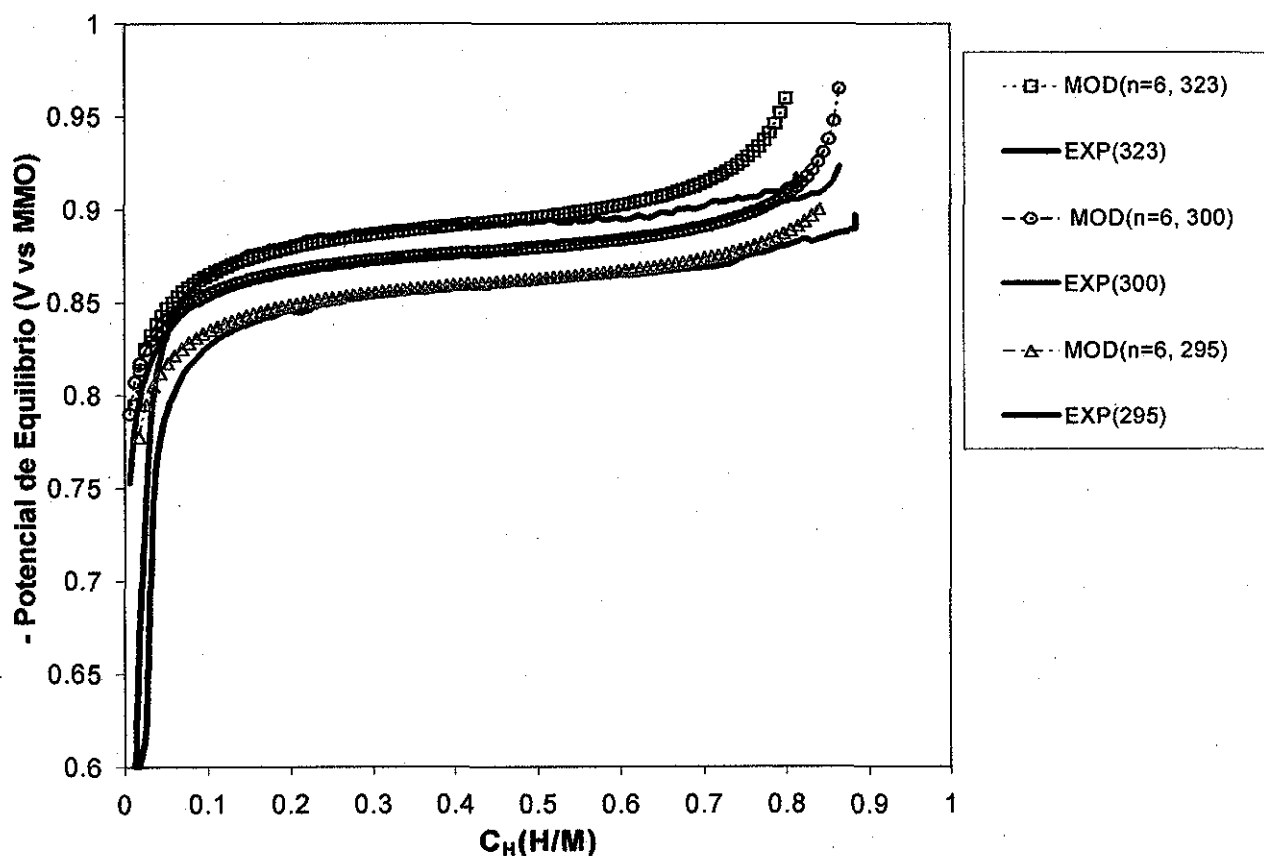


Figura 4.18. Medición en la descarga del potencial de equilibrio de un EHM tipo pastilla, para diversas temperaturas.

Los resultados teóricos del modelo electroquímico (3.29), se muestran en líneas discontinuas en la fig. 4.18, el método tradicional de mínimos cuadrados se utilizó para obtener el mejor ajuste desde los datos de origen y las consideraciones del modelo. Los parámetros calculados de C_{max} , B y γ , se muestran en la Tabla 11.

Tabla 11. Valores obtenidos de la descarga galvanostática de un EHM tipo pastilla para diferentes temperaturas.

Temperatura (K)	Q(mAhg ⁻¹)	Potencial de equilibrio/MMO	n (mínimo)	Cmax(H/M)/ P _{H2} (atm)	B(Volts)	γ (Volts)
295	287.0	-0.928	5	0.87/1.81	-0.915	-0.112
300	286.1	-0.931	5	0.88/1.92	-1.01	-0.112
323	260.3	-0.923	4	0.81/1.95	-1.02	-0.018

Los resultados presentados en la Tabla 11 muestran que la capacidad específica del electrodo es función de la temperatura, como ya se discutió anteriormente. El potencial de equilibrio depende de la temperatura, así como del SOC del hidrógeno absorbido en la aleación, de acuerdo a lo descrito en la ec. 3.32 El número mínimo de átomos de hidrógeno, absorbidos en la aleación, que se consideran en el modelo electroquímico es de 4 y 5 átomos de hidrógeno por moles de $MmNi_{5-x}M_x$, considerando que la máxima estructura en fase- β del sistema AB_5 es AB_5-H_6 , o bien, $MmNi_{5-x}M_x-H_6$. El sistema se considera completamente activado y la presencia de 4 o 5 átomos de hidrógeno absorbidos en el material se encuentra muy cercano al valor teórico máximo de 6²⁷. Este resultado permite considerar como adecuada la composición estequiométrica del material multicomponente, considerando el número de átomos que se

absorben por unidad de estructura, así como del estudio teórico reportado por Geng et al¹⁵.

Los resultados obtenidos en la presente investigación, permiten proponer un estudio posterior que logre obtener la composición óptima del material multicomponente $MmNi_{5-x}M_x$ para alcanzar la máxima capacidad de absorción de hidrógeno.

El parámetro B, utilizado en este modelo, disminuye con el aumento en la temperatura y puede ser estimado como:

$$B \approx -0.00375T + 0.19125 \quad (4.29)$$

El parámetro γ , respecto al cambio de temperatura puede ser estimado como:

$$\gamma \approx 0.00335T - 1.1023 \quad (4.30)$$

Para temperaturas cercanas a 300 K, el término γC_H , sólo depende de la concentración y la reacción electroquímica (ec. 4.6) puede ser considerada para la descarga de hidrógeno en el electrodo.

Los parámetros C_{max} , B y γ , expresados en la ec. 3.29, pueden utilizarse para ajustar teóricamente la curva del potencial de equilibrio en descarga y así conocer el estado actual de concentración de hidrógeno absorbido en el electrodo. Cualquier ΔT , afecta el comportamiento en la descarga del electrodo. Para minimizar los efectos de la temperatura y los errores en el análisis de resultados, la temperatura de carga del electrodo fue la misma que para la descarga. El modelo permite explicar el comportamiento del potencial de equilibrio como función del estado actual de carga (C_H) y de la temperatura. Para temperaturas alrededor de 300 K, es posible ajustar el modelo al potencial de equilibrio experimental en el intervalo $0.1 \leq C_H \leq 0.7$. Sin embargo, para 323 K, el intervalo de ajuste

óptimo se reduce a $0.1 \leq C_H \leq 0.45$. El cambio que se obtuvo en dicho intervalo se considera función de la temperatura.

Del modelo propuesto, B es independiente de la concentración de hidrógeno en el electrodo, pero es una función lineal de la temperatura, permitiendo obtener el potencial de equilibrio en un 80% del valor experimental, para valores cercanos a 300 K. De los resultados obtenidos, se tiene que γC_H , es un término que contribuye a la pendiente del potencial de equilibrio y depende del estado actual de carga del electrodo, así como de la temperatura y de acuerdo a la definición del modelo (Figura 3.2), se puede entender como la diferencia entre el potencial medido y el potencial de la reacción en la superficie del electrodo entre las especies H^+ y OH^- .

Cuando la temperatura de la celda se incrementa hasta 323 K, se observan ligeras perturbaciones en el potencial de equilibrio del electrodo y es entonces donde el ajuste con el modelo electroquímico es del 40%.

Debido a que el término B está asociado a las energías de activación y a las constantes de reacción, la temperatura afecta la oxidación electroquímica del hidrógeno en la superficie del electrodo, altera el equilibrio de los procesos de reacción electroquímicos, observado en la pendiente del potencial de descarga como función de la concentración a 323 K. El modelo en este caso permite justificar el comportamiento del potencial de equilibrio a esta temperatura.

CONCLUSIONES

Las conclusiones del presente proyecto de investigación son las siguientes:

- El material multicomponente $MmNi_{5-x}M_x$ estudiado en esta tesis:



se utilizó como la matriz activa para la obtención de los electrodos de hidruro metálico con dos diferentes geometrías: electrodos tipo pastilla y electrodos tipo laminar. La capacidad específica medida para los electrodos tipo pastilla y electrodos tipo laminar fueron de 288 y 271 $mAhg^{-1}$, respectivamente. Los electrodos elaborados mostraron una capacidad específica mayor que la reportada para los electrodos basados en $LaNi_5$, 260 $mAhg^{-1}$. Los valores de la capacidad específica medida, correspondieron a electrodos completamente activados.

- La preparación de electrodos con diferentes geometrías permitió investigar la contribución del PTFE a la reacción de transferencia de carga.
- Los electrodos tipo pastilla se prepararon utilizando al material multicomponente como la aleación activa, Ni en polvo como aditivo y PTFE como ligante. En tanto que los electrodos tipo laminar se prepararon utilizando el material multicomponente, Ni en polvo y un tratamiento térmico en una atmósfera inerte.
- Los electrodos tipo pastilla mostraron una capacidad específica más alta y un mayor tiempo de vida en comparación con los electrodos tipo laminar. Este resultado permitió justificar la utilización del PTFE en la elaboración de los electrodos.

- Los electrodos tipo pastilla conservaron una capacidad específica alrededor de 260 mAhg^{-1} después de 350 ciclos, y el 80% de la capacidad específica inicial para una descarga de 6C. Estas características permiten proponer a los electrodos tipo pastilla desarrollados en este trabajo de investigación como sustitutos directos de los electrodos de hidruros metálicos basados en LaNi_5 en baterías comerciales. Con ello se lograría mejorar las características funcionales de estos sistemas de almacenamiento de energía.
- En esta tesis se propuso una novedosa metodología para la caracterización electroquímica de electrodos de hidruros metálicos. La utilización combinada de la polarización anódica, la polarización lineal y la espectroscopía de impedancia electroquímica permitió cuantificar los parámetros electroquímicos que controlan el funcionamiento de los EHM, tales como la densidad de corriente de intercambio, la resistencia de transferencia de carga y el factor de simetría.
- La polarización de los electrodos tipo pastilla, demostró que el mecanismo electroquímico de $\text{MH}_{\text{ads}} \longrightarrow \text{MH}_{\text{abs}}$ es más rápido que para el proceso de $\text{MH}_{\text{abs}} \longrightarrow \text{MH}_{\text{ads}}$, debido principalmente a la superficie rica en Ni. Esto permitió explicar el comportamiento de la capacidad de descarga para 6C.
- La caracterización por espectroscopía de impedancia que se realizó a los dos tipos de electrodos desarrollados indicó que el mecanismo de reacción electroquímica en el EHM tipo pastilla como función del estado de carga, está formado por dos procesos cinéticos que ocurren simultáneamente: el proceso de transferencia de carga y el proceso de reacción superficial. Estos procesos combinados permiten que el electrodo alcance una capacidad específica elevada. Por otra parte, para el EHM tipo laminar, el mecanismo de reacción electroquímica está formado por tres procesos que ocurren simultáneamente: el proceso de transferencia de carga, la reacción de transición del hidrógeno desde los estados absorbidos hacia la superficie o viceversa, y el proceso de

reacción superficial. La reacción de transición del hidrógeno puede llegar a favorecer la reacción de desprendimiento del hidrógeno, observándose una capacidad específica menor que en el caso del electrodo tipo pastilla.

- En esta tesis fue posible establecer el potencial de equilibrio de un electrodo tipo pastilla como función del estado de carga. Se estudió el comportamiento de la capacidad específica respecto a la temperatura, se observó que la oxidación electroquímica del hidrógeno en la superficie del electrodo se ve afectado por la temperatura. Se calculó el número mínimo de átomos de hidrógeno absorbidos en la estructura cristalina para los electrodos activados.
- Como un trabajo futuro se propone el desarrollo de una batería experimental con los electrodos tipo pastilla obtenidos en este proyecto de investigación, de forma que sea posible estudiar las características funcionales del electrodo positivo para tener mayor información de las baterías de hidruros metálicos. Así mismo se requiere optimizar la composición de la aleación multicomponente $MmNi_{5-x}M_x$ utilizada para elaborar las BHM, de forma que éstas mejoren su capacidad de descarga y puedan llegar a ser consideradas como sustitutas directas de las baterías convencionales de plomo-ácido.

BIBLIOGRAFÍA

1. K. Nakatsuka, M. Yoshino, H. Yukawa, and M. Morinaga, *J. Alloys and Comp.*, **1999**, 293-295, 222.
2. H. Yukawa, Y. Takahashi, M. Morinaga, *Intermetallics*, **1996**, 4, S215.
3. Y. Takahashi, H. Yukawa, M. Morinaga, *J. Alloys and Comp.* **1996**, 242, 98.
4. M. Gupta, *J. Less-Common Met.*, **1987**, 130, 219.
5. M. Gupta, E. Belin, L. Schlapbach, *J. Less-Common Met.*, **1984**, 103, 389.
6. M. Gupta, *J. Materials Science Forum*, **1988**, 13, 77.
7. S.A. Gamboa, P.J. Sebastian, J. A. Chavez and A.M. Hermann, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2000**, 25, 239.
8. M. Viitanen, *J. Electrochem. Soc.*, **1993**, 140, 936.
9. J. Newman, *Electrochemical Systems*, Prentice Hall, Englewood, NJ, **1991**.
10. J. Newman and W. Tiedemann, *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, 144, 3081.
11. H. Yayama, K. Koroki, K. Hirakawa and A. Tomokiyo, *J. Appl. Phys.*, **1984**, 23, 1619.
12. M. Ciureanu, Q. Yang, D.H. Ryan and J.O. Ström-Olsen, *J. Electrochem. Soc.*, **1994**, 141, 2430.
13. G. Zheng, B.N. Popov and R.E. White, *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, 143, 435.
14. P.J. Sebastian and S.A. Gamboa, *Chemical Industry*, **2001**, 55, 541.

15. M. Geng, J. Han, F. Feng and D. Northwood; *Int. J. Hydrogen Energy*, **1998**, 23, 1055.
16. M. Geng, J. Han, F. Feng and D.O. Northwood, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2000**, 25, 203.
17. C. Iwakura, M. Matssuoka, K. Asasi and T. Kohno, *J. Power Sources*, **1992**, 38, 335.
18. B. Paxton, J. Newman, *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, 144, 3818.
19. J. Heikonen, K. Vourilehto and T. Noponen, *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, 143, 3972.
20. Energizer, *Battery application Manual*, Eveready Battery Company, Inc., **2001**.
21. A.K. Shukla and S.K. Martha, *Resonance*, **2001**, 6, 52.
22. S. Rodrigues, N. Munichandraiah and A.K. Shukla, *Proc. Indian Acad. Sci., Chem. Sci.*, **2001**, 113, 527.
23. T. Sakai, H. Miyamura, N. Kuriyama, A. Kato, K. Oguro and H. Ishikawa, *J. Less-Common Metals*, **1990**, 159, 127.
24. T. Sakai, T. Iwaki, Z. Ye and D. Norus, *J. Electrochem. Soc.*, **1995**, 142, 4040.
25. A. Visintin, C.A. Tori, G. Garaventa and W.E. Triaca, *J. Electrochem. Soc.*, **1998**, 145, 4169.
26. L. Schlapbach, *Hydrogen in intermetallic Compounds II*, Topics in Applied Physics, **1992**, 67, 1.
27. J.J. Willems, *Philips J. Res.*, Suppl. 1, **1984**, 39, 1.
28. T. Markin, N. Bridger, R. Bennett and R. Dell, *28th Power Sources Sym.*, AC, **1978**, 136.
29. T. Markin, and R. Dell, *J. Electroanal. Chem.*, **1981**, 118, 217.

30. T. Sakai, H. Ishikawa, K. Oguro and H. Yoneyama, *J. Electrochem. Soc.*, **1987**, 134, 558.
31. C. Iwakura, M. Matsuoka and T. Kohno, *J. Electrochem. Soc.*, **1994**, 141, 2306.
32. T. Sakai, H. Yoshinaga, H. Migamura, N. Kurigama and H. Ishikawa, *J. Alloys and Comp.*, **1992**, 180, 37.
33. X. Wang and S. Suda, *J. Alloys and Comp.*, **1993**, 194, 73.
34. T. Kohno, S. Tsuruta and M. Kanda, *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, 143, L198.
35. T. Sakai, T. Hazama and H. Ishikawa, *Proc. 7th Meeting of the Rare Earth Society*, Kyoto, **1989**, 88.
36. F. Meli, A. Zuttel and L. Schlapbach, *J. Alloy and Comp.*, **1993**, 202, 81.
37. J.S. Yu, S.M. Lee, k. Cho and J. Youg, *J. Electrochem. Soc.*, **2000**, 147, 2013.
38. M.S. Wu, Y.Y. Wang and Ch.Ch. Wan, *J. Electrochem. Soc.*, **2000**, 147, 4065.
39. T. Sakai, T. Hazama, H. Miyamura, N. Kuriyama, A. Kato and H. Ishikawa, *J. Less-Common Met.*, **1991**, 172-174, 1175.
40. G.D. Adzic, J.R. Johnson, J.J. Reilly, J. McBreen and S. Srinivasan, *J. Electrochem. Soc.*, **1995**, 142, 3249.
41. W. Metzger, R. Westfall and A. Hermann, *Int. J. Hydrogen Energy*, **1998**, 23, 1179.
42. A. Hermann, Metal-Hydride Batteries, *Notas del Seminario en el CIE-UNAM*, **1998**.
43. Y. Fukai, *The Metal-Hydrogen system*, Spring-Verlag, NY, Cap 1, **1993**.

44. K. Kosuge, *Chemistry of non-stoichiometric compounds*, Oxford Univ. Press, NY, **1995**.
45. T.B. Massalski (ed.): *Metal Hydrides*, Academic, NY, **1968**.
46. J.J. Reilly, R.H. Wiswall: *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 1678.
47. H.H. Law, B. Vyas, S.M. Zahurak and G.W. Kammlott, *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, 143, 2596.
48. S. Corré, D. Fruchart and G. Adachi, *J. Alloys and Comp.*, **1998**, 264, 164.
49. Rhodia Inc, *Rare earth and Gallium*, Manual Técnico, N.J., **1999**.
50. S.A. Gamboa, P.J. Sebastian, M. Geng & D. Northwood, *Inter. J. Hydrogen Energy*, **2001**, 26, 1319.
51. Solartron Instruments, *Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response Analysis*, Technical Report 004, Paris, **1984**.
52. D. Yan and W. Cui, *J. Alloys Comp.*, **1999**, 293-295, 780.
53. M. Ikoma, S. Yuasa, K. Yuasa, S. Kaida, I. Matsumoto and C. Iwakura, *J. Alloys Comp.*, **1998**, 267, 252.
54. C. Iwakura, T. Asaoka, H. Yoneyama, T. Sakai, H. Ishikawa and K. Oguro, *Nippon Kagaku Kaishi*, **1988**, 1988, 1482.
55. F. Feng, X. Ping, Z. Zhou, M. Geng, J. Han and D.O. Northwood, *Int. J. Hydrogen Energy*, **1998**, 23, 599.
56. G.J. Leigh, Ed, *Nomenclature of Inorganic Chemistry*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, **1990**.
57. Q.M. Yang, M. Ciureanu, D.H. Ryan and J.O. Ström-Olsen, *J. Electrochem. Soc.*, **1994**, 141, 2108.
58. H. Yayama, K. Hirakawa, and A. Tomokiyo, *Technology Report*, **1985**, 58, 139.

59. A.J. Bard and L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, John Wiley and Sons; NY, Cap. 6, **1980**.
60. W. Zhang, M.P.S. Kunar, S. Srinivasan and H.J. Ploehn, *J. Electrochem. Soc.*, **1995**, 142, 2935.
61. Ch. Wang, *J. Electrochem. Soc.*, **1998**, 145, 1801.
62. C. Lim and S.I. Pyun, *Electrochim. Acta*, **1993**, 38, 2645.
63. N. Kuriyama, T. Sakai, H. Miyamura, I. Vehara, H. Ishikawa and T. Iwasaki, *J. Electrochem. Soc.*, **1992**, 139, 172.
64. N. Kuriyama, T. Sakai, H. Miyamura, I. Vehara, H. Ishikawa and T. Iwasaki, *J. Alloys Compd.*, **1993**, 192, 161.
65. D. Báez-López, *Análisis de Circuitos por Computadora usando PSpice*, Alfaomega, México, **1994**.
66. R. De Levie, *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Vol. 6, P. Delahay, Ed., John Wiley & Sons, Inc., NY, **1967**.
67. C. Lim and S.I. Pyun, *Electrochim. Acta*, **1994**, 39, 363.
68. S.A. Gamboa and P.J. Sebastian, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2001**, 26, 117.
69. Q. Xue, G. Xueping, C. Jiansheng, Y. Huatang and S. Deying, *Proc. Hydrogen Energy Progress XIII*, Edit. Z.Q. Mao and T.N. Veziroglu, **2000**, 13, 960.
70. M.Geng, F. Feng, S.A. Gamboa, P.J. Sebastian, A.J. Matchett and D.O. Northwood, *J. Power Sources*, **2001**, 96, 90.
71. H.S. Kim, M. Nishizawa and I. Uchida, *Electrochim. Acta*, **1999**, 45, 483.
72. B.S. Haran, B.N. Popov and R.E. White, *J. Electrochem. Soc.*, **1998**, 145, 3000.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

73. S.A. Gamboa, P.J. Sebastian, F. Feng, M. Geng and D.O. Northwood, *J. Electrochem. Soc.*, **2002**, 149, A137.
74. M. Geng, F. Feng, P.J. Sebastian, A.J. Matchett and D.O. Northwood, *Int.J. Hydrogen Energy*, **2000**, 26, 165.
75. T. Jacobsen and K. West, *Electrochim. Acta*, **1995**, 40, 255.
76. H. Gerischer, D.M. Kolb, and J.K. Saas, *Adv. Phys.*, **1978**, 27, 437.
77. C.H. Bamford and R.G. Compton, Eds., *Chemical Kinetics*, Elsevier Sci. Pub., NY, **1986**.
78. J.P. Badiali, M.L. Rosinberg and J. Goodisman, *J. Electroanal. Chem.*, **1983**, 150, 25.
79. Y.A. Myarnlin and Y.V. Pleskov, *The Electrochemistry of Semiconductors*, Plenum Press, NY, **1969**.
80. H. Gerischer, *Semiconductor Electrode Reactions in Adv. Electrochem., Electrochem. Eng.*, **1961**, 1, 139.
81. R. Parsons, in J. Bockris, B. Conway and E. Yeager (Eds.), *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Vol. 1, Plenum Press, NY, **1980**.
82. D.L. Chapman, *Philos. Mag.*, **1913**, 25, 475.
83. P. Debye and E. Hückel, *Phys. Z.*, **1923**, 24, 185.
84. Y.V. Pleskov, and A. Filinovskii, *The Rotating Disc Electrode*, Consultants Bureau, NY, **1976**.
85. J.O'M. Bockris, and G. Razumney, *Fundamental Aspects of Electrocrystallization*, Plenum Press, NY, **1967**.
86. E. Bosco, and S. Rangarajan, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1981**, 77, 483.
87. T. Budevski and W.J. Lorenz, (Eds), *Electrochim. Acta*, **1983**, 28, 865.

88. C. Gabrielli, *Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response analysis*, Solartron Electronic Group, , UK, **1980**.
89. D.D. Macdonald and M.C.H. McKubre, *Electrochemical Impedance Techniques in Corrosion Science*, ASTM Spec. Tech. Publ. STP, **1981**, 727.
90. M.C.H. McKubre and D.D. Macdonald, *Electronic Instrumentation for Electrochemical studies*, In A Comprehensive Treatise of Electrochemistry, J. O'M. Bockris, B.E. Conway and E. Yeager, eds, Plenum, NY, **1984**.
91. S. Goldman, *Transformation Calculus and Electrical Transients*, Prentice-hall, Englewood Cliffs, NY, **1950**.
92. R. Varma, J.R. Selma, eds, *Techniques for Characterization of Electrodes and Electrochemical Processes*, Wiley Interscience Pub., NY, Cap. 6, **1991**.
93. C. Deslouis, I. Epelboin, M. Keddam, and J.C. Lestrade, *J. Electroanal. Chem.*, **1970**, 28, 57.
94. I. Epelboin and R. Wiart, *J. Electrochem. Soc.*, **1971**, 118, 1577.

ANEXO A.

FUNDAMENTOS ELECTROQUÍMICOS PARA LA ABSORCIÓN DE HIDRÓGENO EN METALES

A.1. La unión electrodo/electrolito

La región formada entre el electrodo y el electrolito se llama la intercara electroquímica y es el lugar donde se llevan a cabo las reacciones electrónicas heterogéneas, la estructura y propiedades eléctricas que presenta la intercara son relevantes para el estudio de la cinética. La cinética electródica se considera como el cambio que ocurre de un transporte electrónico a uno iónico o viceversa, en una intercara electroquímica⁷⁶. El contacto de las dos fases tales como el electrodo (en la mayoría de los casos un conductor electrónico) y un electrolito en solución (conductor iónico), determina el transporte eléctrico a través del sistema.

La intercara electroquímica tiene una capacitancia eléctrica de un valor muy elevado ($\sim 10^{-5} \text{ Fcm}^{-2}$) comparada con la formada en el sistema sólido-gas, debido a la existencia de una carga espacial iónica localizada a una distancia cercana de la superficie del electrodo⁷⁷.

La condición de equilibrio entre las dos fases, conteniendo partículas cargadas, en contacto unas con otras está dada por:

$$\mu_i^E = \mu_i^S \quad (\text{A.1})$$

donde μ_i es el potencial electroquímico de las especies i , en cada fase: sobre el electrodo, E, y en la solución del electrolito, S.

El potencial electroquímico puede ser separado en dos contribuciones, la química y la eléctrica, de la forma:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \cdot \ln a_i + z_i F \phi^a \quad (\text{A.2})$$

donde μ_i^0 es el potencial químico estándar, a_i es la actividad, z_i es la carga eléctrica de la especie i , ϕ^α es el potencial eléctrico interior de la fase α . Debido a que el potencial químico de las partículas cargadas (electrones y iones, respectivamente), no es generalmente el mismo en las dos fases que componen la intercara, se establece una diferencia de potencial eléctrico de la forma:

$$\Delta\phi = \phi_m - \phi_s \quad (\text{A.3})$$

y un exceso de cargas eléctricas de signo opuesto se acumulan en ambos lados de la intercara, generando lo que se conoce como la doble capa eléctrica.

En los metales, la concentración de electrones libres resulta elevada, por lo que el exceso de carga es confinado a una región muy cercana a la superficie del material, dentro de distancias atómicas⁷⁸. En los semiconductores por su parte, debido a su menor densidad de portadores de carga, puede ser encontrada una región de carga espacial distribuida⁷⁹.

Un número determinado de cargas de signo contrario a las que se acumulan en la superficie del metal (contracarga), se agrupan en el lado del electrolito dentro de una región determinada. La diferencia de potencial que se establece en la intercara electrodo/electrolito, ocurre en un espacio próximo, limitado por la distancia mínima de acercamiento de los iones solvatados, como consecuencia de sus radios atómicos de longitud finita.

Esta contracarga se puede acumular desde el lado del electrolito, que forma parte de la intercara, mediante interacciones coulómbicas, así como específicamente por la adsorción de iones y dipolos, ello también llega a ocurrir en el interior del electrolito, especialmente para bajas concentraciones iónicas⁸⁰. De lo anterior se deriva el modelo simplificado de Gouy-Chapman-Stern-Grahame (GCSG) que es adecuado para

propósitos de análisis de la cinética electroquímica de metales inmersos en electrolitos acuosos⁸¹.

En ausencia de la adsorción específica de aniones, el modelo GCSG considera a la doble capa eléctrica como dos capacitores de placa plana que se encuentran actuando en serie y que corresponden respectivamente a dos regiones del electrolito adyacentes al electrodo:

- (a) Una capa compacta interior (próxima a la superficie del metal) formada por moléculas del disolvente, así como de iones inmóviles atraídos por fuerzas coulombicas. Esta capa forma el plano interior de Helmholtz. La adsorción específica de los aniones sobre la superficie del electrodo puede ocurrir en esta región mediante el acoplamiento de los orbitales electrónicos con el metal.
- (b) Una región difusa exterior (próxima al electrolito en solución) de iones atraídos coulombicamente en movimiento térmico que completan la contracarga del electrodo.

De acuerdo a este modelo, la capacitancia diferencial en la intercara del electrodo/electrolito, como función del potencial, puede ser descrita en términos de la capacitancia de la capa interior, C_H , y la capacitancia de la capa difusa, C_d .

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_d} \quad (\text{A.4})$$

La capa difusa fue descrita en la teoría de Gouy-Chapman en 1913⁸² y ella se encuentra basada en las mismas ecuaciones de la teoría de Debye-Hückel de 1923 para los electrolitos, las cuales describen el potencial electrostático alrededor de un ion, inmerso en una atmósfera iónica⁸³.

A.2 Reacciones electródicas

Las reacciones electródicas se llevan a cabo en la intercara electrodo/electrolito y su cinética de reacción proporciona el vínculo entre los dos tipos de conducción: electrónica en el electrodo y iónica en el electrolito. Al igual que en los procesos químicos heterogéneos, las reacciones electródicas pueden ser activadas térmicamente, sin embargo la velocidad de reacción se encuentra fuertemente influenciada por el campo eléctrico aplicado al sistema, así como de la presencia y características del disolvente y de las especies iónicas.

La corriente eléctrica que fluye a través del circuito externo de una celda electroquímica, contiene información acerca del flujo de cargas eléctricas que se relacionan con la cantidad de material transformado en las reacciones electroquímicas que ocurren en la intercara. La corriente eléctrica es el resultado de la velocidad de reacción quien a su vez está controlada por la diferencia de potencial eléctrico aplicado en el sistema.

Las reacciones electródicas son procesos químicos heterogéneos que involucran uno o más procedimientos con transferencia de carga a través de la intercara electroquímica o desde el electrodo. La diferencia con otras reacciones químicas heterogéneas es que la cinética de reacción no solamente depende de la concentración de las especies reactantes y de la temperatura, sino que ellos son fuertemente influenciados por el gradiente del potencial eléctrico aplicado a la intercara. Las reacciones electródicas pueden incluir procedimientos elementales que involucran la transferencia de electrones, de iones, así como de procesos independientes del potencial. Como las reacciones electroquímicas son procesos heterogéneos, sus velocidades de reacción tienen unidades de (ms^{-1}).

Se puede considerar la reacción electroquímica⁵⁹



donde O es la especie oxidada y R es la especie reducida, presentes en el electrolito, n es el número de electrones transferidos desde el electrodo, e es la carga eléctrica. El cambio en la energía libre estándar, para la reacción completa del hidrógeno:



es:

$$- \Delta G^0 = nFE^0 = RT \ln K_{eq} \quad (A.7)$$

donde E^0 es el potencial estándar del par O/R respecto al electrodo de hidrógeno (SHE, por sus siglas en inglés) y K_{eq} es la constante de equilibrio para la reacción (A.6). Además, la dependencia del potencial del electrodo sobre las actividades de O y R, en el equilibrio, pueden ser descritas por la ecuación de Nernst:

$$E_e = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_o}{a_R} \right) \quad (A.8)$$

donde las actividades de O y R son denotadas por a_o y a_R , respectivamente. El uso de potenciales formales de equilibrio, es más conveniente⁸⁴, en función de que resulta más simple hablar en términos de concentración en lugar de actividades de las especies, que se utilizan en expresiones electrocinéticas.

El electrolito consiste de iones cargados positiva y negativamente, inmersos en un medio dieléctrico, conocido como disolvente. Usualmente, el electrolito es menos conductor que los metales, pero él es la fuente o sumidero de iones, así como el medio donde la reacción toma lugar. El electrolito puede llegar a ser un reactante o un producto de la reacción si se logra la descomposición del disolvente, como es el caso de la reacción de absorción o liberación de hidrógeno que se trata en esta tesis, donde las especies H^+ se obtienen de la electrólisis del agua, así como también se

puede obtener hidrógeno y oxígeno molecular, como ocurre en un electrolizador.

En el electrodo, la presencia de una adsorción específica de corto alcance, favorece fuertes interacciones debido al traslape de orbitales electrónicos entre las especies adsorbidas, el electrodo y la presencia de especies iónicas o dipolos en el electrolito.

El electrodo de referencia es importante en el estudio de la cinética electroquímica, debido a la imposibilidad que existe de medir de forma absoluta los parámetros cinéticos electroquímicos que se llevan a cabo en la media celda.

El potencial del electrodo de trabajo se mide respecto al tercer electrodo, el de referencia. La consideración que prevalece es que la diferencia de potencial que se establece entre el electrodo de referencia y la solución se mantiene constante e independiente de los otros procesos que toman lugar en la celda.

En el estado inicial el sistema electrodo/electrolito es inestable, se pueden observar corrientes eléctricas transitorias que corresponden a procesos interfaciales en donde no se alcanza ningún cambio químico producto de ella, a esto se le conoce como proceso *no Faradaico*. Cuando el potencial aplicado se incrementa, la descomposición del disolvente puede comenzar a ocurrir, ocasionando cambios químicos netos en la región cercana a la superficie del electrodo. Si los agentes reductores u oxidantes están presentes en la solución y pueden interaccionar con el electrodo, entonces es factible que se genere un flujo de corriente para algún valor bajo de voltaje. Tales sustancias en el electrolito actúan como combustible en la intercara, proporcionando transformaciones electroquímicas con el consecuente resultado de originar un flujo neto de

electrones (corriente eléctrica) a través de un circuito externo. Las reacciones que producen un cambio químico neto, en la intercara, son llamadas reacciones *Faradaicas*, normalmente estos procesos multi-procedimentales, llevan consigo un transporte de masa de los reactantes y productos hacia (o desde) la superficie del electrodo, ocasionando cambios químicos en su superficie.

Debido a las diferentes conductividades que presentan las dos fases, el electrodo y el electrolito, las reacciones electródicas proporcionan un flujo continuo de electricidad en la intercara. Esto involucra la formación de una barrera de potencial para el transporte de electricidad.

La relación entre la cantidad total de electricidad, Q , y el número de moles de cada reactante o producto, transformado químicamente, fue establecido por Faraday, de la forma⁵⁹

$$Q = nFN \quad (\text{A.9})$$

Donde n es el número de unidades de carga eléctrica transferido por molécula, N es el número de moles, Q es la cantidad total de electricidad que atraviesa el circuito externo.

La derivada respecto al tiempo de la ec. (A.9) expresa la relación entre la velocidad de una reacción electródica y la densidad de corriente promedio, j .

$$j = nF \frac{dN}{dt} \quad (\text{A.10})$$

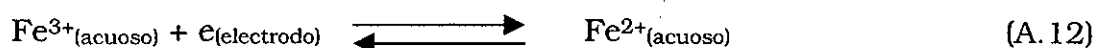
Debido a la naturaleza heterogénea de los procesos electródicos, la densidad de corriente promedio está relacionada con el flujo de corriente total que atraviesa la intercara electródica de la forma:

$$I = jA \quad (\text{A.11})$$

donde A corresponde a la geometría del electrodo o su área proyectada.

A.2.1 Tipos de reacciones electródicas

Las reacciones electroquímicas más simples, son las que conllevan a un intercambio de electrones a través de la intercara mediante el cambio directo de los estados de oxidación; esto ocurre principalmente para los iones de los metales de transición que se encuentran en el electrolito en contacto con la superficie del electrodo. El electrodo en este caso es únicamente la fuente o sumidero de electrones. Como ejemplo de la transferencia simple de un electrón está



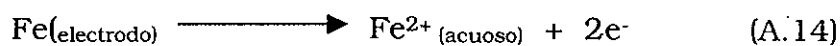
La ec. (A.12) es una analogía de una reacción redox homogénea, tal como



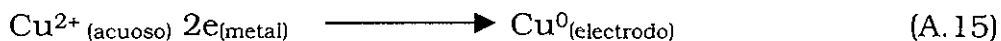
En el caso de las reacciones homogéneas, la transferencia electrónica toma lugar entre dos iones en solución.

Al igual que en el caso homogéneo, las reacciones electródicas redox heterogéneas, involucran una reorganización química de coordinación entre los iones participantes, esto último es lo que determina la cinética de todo el proceso de transferencia electrónica, porque en sí, la transición electrónica se lleva a cabo de forma muy rápida.

Otro tipo de reacción electródica con transporte de carga es la reacción de transferencia de ion, en donde la carga eléctrica es transferida mediante el movimiento de un ion a través de la doble capa. Estas reacciones son típicas de la disolución de metales y del electrodeposición. Como ejemplo de estas reacciones se tienen:

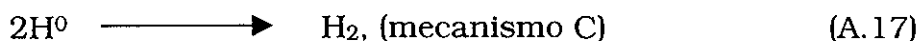


La reacción anterior constituye un importante proceso anódico para estudios de corrosión. En tanto que el electrodeposición de un metal como el cobre por ejemplo, a partir de sus iones en solución,



se puede llevar a cabo sobre un electrodo de cobre o sobre otro sustrato. Para estos dos últimos casos de reacciones electrónicas asociadas a la formación o disolución de una nueva fase condensada de materia, a través de un proceso electroquímico con la incorporación o disolución de átomos desde la red cristalina del material, usualmente requieren de otras etapas en adición al proceso de transferencia de electrones o iones. Esto es, la formación o disolución de una nueva fase durante una reacción electrónica tal como el electrodeposición metálica, formación de óxidos mediante reacción anódica, precipitación de una sal insoluble, etc., involucran procesos superficiales asociados a la transferencia de carga⁸⁵⁻⁸⁷.

Una reacción electroquímica completa puede involucrar una secuencia de diferentes procesos químicos y de transferencia de carga, así como alguna de las secuencias mecanísticas típicas de reacción tales como electroquímica-química (EC), química-electroquímica-química (CEC), electroquímica-química-electroquímica (ECE), etc. Por ejemplo, la reacción de Tafel para la evolución de hidrógeno es un mecanismo EC, en donde la reacción (A.16) ocurre dos veces cada vez que la reacción se lleva a cabo, esto es:



ANEXO B

TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS DE CARACTERIZACIÓN DE ELECTRODOS

B.1. Técnica voltamperométrica de estado transitorio

Existen dos tipos de técnicas experimentales basadas en un cambio de voltaje, a una velocidad constante v (mVseg^{-1}), la voltametría lineal (VL) y la voltametría cíclica (VC). A diferencia de la técnica de espectroscopía de impedancia, en donde una pequeña señal periódica de voltaje es impuesta al sistema, permitiendo analizar la respuesta electroquímica. En la VL o VC, un cambio gradual de potencial periódico es adicionado al sistema. En la VL, se utiliza una rampa de potencial entre dos límites conocidos, a una velocidad constante v , permitiendo que la corriente resultante de la excitación sea medida. Una voltametría lineal se representa como la gráfica de la corriente vs el potencial dependiente del tiempo. En la VC es exactamente el mismo caso que en la VL, excepto en que el potencial se aplica en forma cíclica, una o más veces, entre los dos límites escogidos para tal estudio, Midiendo en cada caso la corriente resultante del sistema excitado. En este trabajo la VL está asociada a la polarización anódica del electrodo.

Las técnicas de voltametría lineal y cíclica establecen las siguientes condiciones:

- a) En el tiempo $t = 0$, la superficie del electrodo está cubierta al máximo de especies de forma oxidada, O .
- b) La reacción electroquímica se representa como:



y es lo suficientemente rápida como para mantener un comportamiento Nernstiano (reversible) en cada punto del barrido de potencial en una

VL o VC. Las concentraciones de O y R en la proximidad del electrodo obedecen la ecuación de Nernst.

- c) Las especies oxidadas y reducidas son adsorbidas en la superficie activa del electrodo y tienen la misma entalpía de adsorción.
- d) El electrolito actúa como un conductor iónico.

La forma de los voltamperogramas puede ser entendida a través del siguiente tratamiento. Primeramente se considera una exploración catódica en la VC, esto implica que las reacciones electroquímicas sean escritas como en el inciso (b). Si E_i es el potencial inicial, en el cual esencialmente solo O está presente sobre la superficie, el potencial para cualquier tiempo t está dado como:

$$E = E_i + vt \tag{B.2}$$

donde v es la velocidad de barrido, dE/dt . Despreciando las actividades de las especies en la superficie, E puede ser expresado aproximadamente en términos de la ecuación de Nernst:

$$E = E_0 + [RT/(nF)] \ln[\theta_{ox}/\theta_{red}] \tag{B.3}$$

Donde θ_{ox} y θ_{red} son los niveles cubiertos en la superficie de las especies oxidadas y reducidas en cualquier tiempo t . Estableciendo que $\theta_{red} = (1 - \theta_{ox})$, se tiene:

$$E = E_0 + [RT/(nF)] \ln[\theta_{ox}/(1-\theta_{ox})] \tag{B.4}$$

De la ec. (B.4) se observa que $E = E_0$ cuando $\theta_{ox} = 1/2$

Diferenciando la ec. (B.4), se tiene

$$\begin{aligned} dE/d\theta_{ox} &= [RT/nF][1/\theta_{ox} + 1/(1-\theta_{ox})] , \\ &= [RT/nF][(\theta_{ox}(1-\theta_{ox}))^{-1}] , \\ d\theta_{ox}/dE &= [nF/RT][\theta_{ox}(1-\theta_{ox})] \end{aligned} \tag{B.5}$$

De acuerdo a la ley de Faraday de la electrólisis, la carga eléctrica, Q , que pasa en cualquier tiempo t , es la corriente, I , medida en amperes.



multiplicada por el tiempo, t , en segundos. En términos de la superficie cubierta se tiene:

$$Q = N_T n e_0 (1 - \theta_{OX}) \quad (B.6)$$

donde N_T es el número total de especies O y R presentes sobre la superficie del electrodo de trabajo; e_0 es la carga electrónica. Por otra parte:

$$Q = \int_0^t I dt \text{ y}$$

$$dQ/dt = I = -N_T n e_0 (d\theta_{OX}/dt), \text{ o bien}$$

$$dQ = I dt = -N_T n e_0 d\theta_{OX} \quad (B.7)$$

El signo negativo corresponde a una corriente catódica, indicando que un proceso de reducción se está llevando a cabo. De la ec. (B.5) y (B.7), se puede escribir como

$$d\theta/dE = (d\theta/dt)/(dE/dt),$$

obteniendo:

$$I = -[n^2 F v N_T e_0 / RT] [\theta_{OX} (1 - \theta_{OX})] \quad (B.8)$$

Diferenciando la ec.(B.8) para encontrar la posición máxima o mínima y el valor del pico de corriente:

$$dI/d\theta_{OX} = -[n^2 F v N_T e_0 / RT] [1 - 2\theta_{OX}] \quad (B.9)$$

La ec.(B.9) muestra que el cambio de corriente es nulo cuando $\theta_{OX} = 1/2$, esto es cuando $E = E_0$. Sustituyendo el valor de $\theta_{OX} = 1/2$ en la ec. (B.8), se obtiene el pico de corriente, I_p , de la forma:

$$I_p = -[n^2 F N_T e_0 v / 4RT] \quad (B.10)$$

De esta forma se establece que la corriente es directamente proporcional a la velocidad de barrido y una gráfica de I_p vs v , permite conocer la cantidad total de especies, N_T , presentes en la superficie. Para incrementar I_p y así modificar la sensibilidad de la técnica, solamente es necesario incrementar la velocidad de barrido. Esta es una aportación interesante de la técnica de voltametría sea lineal o cíclica, ya que con ella es posible detectar extremadamente bajas cantidades de especies electroactivas. Sin embargo esta característica le hace una técnica sujeta a posibles errores de

medición, ya que la técnica permite analizar de forma sensible la presencia de reactantes en solución, sin embargo las impurezas pueden afectar de forma importante los resultados, por lo que la utilización de electrolitos puros debe ser una de las variables controladas para realizar las diversas técnicas de voltametría. De la ec. (B.4) se tiene que:

$$\theta_{ox}/(1-\theta_{ox}) = \exp[nf(E-E_0)] \quad (B.11)$$

La ec. (B.11) puede expresarse como:

$$\theta_{ox} = \exp[nf(E-E_0)]/(1+\exp[nf(E-E_0)]) \quad (B.12)$$

Sustituyendo la ecuación (B.12) en la ecuación (B.8) y haciendo $\xi = \exp[nf(E-E_0)]$, se tiene:

$$I = -[\xi/(1+\xi)^2]vn^2fN_Te_0 \quad (B.13)$$

En donde la ec. (B.13) representa el barrido de potencial catódico en la VC.

Para una reacción Nernstiana ideal, los picos de corriente originados por los barridos de potencial en dirección anódico y catódico, aparecerán en el mismo lugar, e igual a E_0 . El grosor del pico anódico o catódico formado, en su altura media, $\Delta E_{1/2}$, puede ser estimado al sustituir I por $I_p/2 = -[n^2fN_Te_0v/8]$, en la ec. (B.8) y obteniendo los dos valores posibles para θ . Utilizando además, la ec. (B.4) se puede obtener el valor de $\Delta E_{1/2}$, $0.06/n$ V, a 298 K. En la práctica, $\Delta E_{1/2}$ nunca es menor a este valor ideal, para la interacción de especies adsorbidas.

El parámetro más importante medido de forma experimental en este tipo de estudio, es la carga total que pasa durante la reducción, Q_T , establecido de la forma:

$$Q_T = \int_0^{t_{max}} I dt \quad (B.14)$$

De la ec. (B.2), se tiene que $dE = vdt$; $E = E_i$, para $t = 0$, en tanto que $E = E_f$ cuando $t = t_{max}$, por lo que:

$$Q_T = [1/\nu] \int_{E_i}^{E_f} IdE \quad (B.15)$$

La integral es justamente el área, A, definida por la voltametría cíclica, así que:

$$\nu Q = A \quad (B.16)$$

La definición de la ec. (B.16) indica la relación que existe entre el barrido de potencial y el método de medición de la voltametría. La ec. (B.16) muestra que para incrementar el área medida bajo el espectro del voltamograma simplemente se requiere aumentar la velocidad de barrido de potencial. *Esto será aplicable en la medida en que la cinética de la reacción de transferencia electrónica sea lo suficientemente rápida.*

El significado ideal de la utilización de la voltametría lineal o cíclica, en sistemas electrodo/electrolito, es para determinar los potenciales en los cuales se lleva a cabo el umbral o intervalo en donde ocurre la reacción. Es en ese momento donde resulta adecuado utilizar cualquier otra técnica *in situ*, que proporcione mayor información acerca de la identidad de las especies presentes, el sitio que ellas ocupan en la superficie, la capacidad para intercambiar cargas eléctricas, etc.

La información proporcionada por la voltametría para el estudio de la adsorción que se lleva a cabo sobre la superficie de los electrodos, puede ser englobada como:

- 1) La presencia de adsorción sobre la superficie del electrodo, con una alta sensibilidad de lectura.
- 2) El potencial en donde ocurre la adsorción, si el proceso es dependiente del potencial aplicado.

3) La cubierta fraccional debida a las especies adsorbidas sobre la superficie del electrodo.

4) El número de los distintos adsorbatos.

De esta forma la voltametría es usualmente la predecesora de otras técnicas capaces de proporcionar información más detallada. Sin embargo, la importancia de esta técnica no debe ser desestimada; porque es generalmente la primer técnica experimental que se le aplica a un nuevo sistema electroquímico.

B.2. Técnica de estado estacionario basada en espectroscopía de impedancia

El proceso de transferencia de carga en cualquier intercara electroquímica, es el resultado de la sucesión de uno o más fenómenos acoplados:

- Transporte de especies reactivas a través de la solución, algunas veces asociadas con reacciones químicas de los productos.
- Adsorción de especies reactivas en la superficie del electrodo.
- Reacciones químicas y electroquímicas en la intercara.

La adsorción y las reacciones electródicas toman lugar sobre la superficie del electrodo, en tanto que el transporte de masa es un fenómeno de fase homogénea que tiene que ser cuidadosamente controlado. El trabajo consiste en utilizar una técnica disponible que permita tratar estos fenómenos de forma separada.

El uso de las funciones eléctricas permite realizar un estudio de la cinética en la intercara, en donde se puede entender y separar, el acoplamiento de los fenómenos elementales, al controlar las condiciones de reacción en cada caso. Es factible habilitar los procesos mono-electrónicos en el mecanismo de reacción, de forma que sean distinguidos;

así como lograr cuantificar las reacciones intermedias no estables, involucradas en estas reacciones. Si estas técnicas no permiten una identificación real de los enlaces y de las reacciones intermedias desde un punto de vista químico, ellas proporcionan información acerca de la cinética de los mecanismos de reacción que gobiernan el funcionamiento de la intercara electroquímica y alguna caracterización de sus procesos intermedios.

B.2.1 Aplicaciones de la espectroscopía de impedancia en la ciencia de materiales

La espectroscopía de impedancia electroquímica o EIS, es una técnica utilizada para el estudio de sistemas electroquímicos⁸⁸⁻⁹⁰. EIS es una técnica esencialmente de estado estacionario, que es capaz de acceder a fenómenos, donde los tiempos de relajación cambian 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, en el intervalo de frecuencias de 10^6 a 10^{-4} Hz.

B.2.2 Fundamentos teóricos

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

$$H(s) = \frac{V(s)}{I(s)} \quad (\text{B.17})$$

donde S es la variable de Laplace, en el dominio de la frecuencia, V(s) e I(s) son las transformadas de Laplace de las señales de voltaje y de la corriente dependientes del tiempo, respectivamente⁹¹. En términos de una excitación sinusoidal, la función de transferencia llega a ser

$$H(j\omega) = \frac{F\{V(t)\}}{F\{I(t)\}} = \frac{V(j\omega)}{I(j\omega)} \quad (\text{B.18})$$

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 ec (B.18), es lineal, causal y estable durante el tiempo de muestreo, la función de transferencia puede ser identificada como una impedancia, $Z(j\omega)$. $Z(j\omega)$ es una magnitud vectorial que 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 electroquímica⁹². 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:

$$Z(j\omega) = Z' - jZ'' \quad (\text{B.19})$$

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

$$|Z(j\omega)| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (\text{B.20})$$

$$\phi = \tan^{-1} \left(\frac{Z''}{Z'} \right) \quad (\text{B.21})$$

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

$$Z(j\omega) = |Z| e^{j\phi} \quad (\text{B.22})$$

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

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El formalismo matemático equivalente a una impedancia compleja, está dada por las ecuaciones (B.19) y (B.22), que 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).

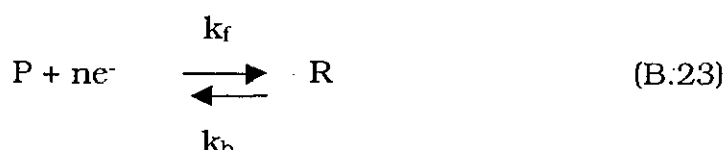
Cada uno de los tratamientos ofrecen diversas ventajas específicas. El plano complejo frecuentemente es más útil para el análisis de mecanismos, porque el número de relajaciones y sus implicaciones (por ejemplo: difusión planar versus difusión en poros) son normalmente más aparentes. En tanto que el plano de Bode emplea a la frecuencia como la variable independiente, de 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 son útiles y deben utilizarse juntos para comprender cualquier análisis de impedancias.

B.2.3 Procesos de transferencia de carga electrodo/electrolito

Muchos procesos electroquímicos están controlados cinéticamente por la transferencia de carga en la intercara electrodo/electrolito, o por el transporte de reactantes (por ejemplo, iones de oxígeno, hidrógeno), o sus productos desde la superficie. En algunos casos, las especies que se difunden hacia el exterior del electrodo son los pares redox conjugados del reactante. Por tanto, resulta aparente que tanto el proceso de transferencia de carga como el de transporte de masa, pueden tener un efecto significativo sobre algunos procesos electroquímicos, tales como la velocidad de corrosión de metales en medios condensados, entre otros procesos¹¹³. En fechas recientes, tanto los procesos difusivos como las

reacciones de transferencia de carga han sido estudiados mediante EIS. A continuación se trata un fenómeno de cinética de reacción, asociado al estudio de la impedancia electroquímica.

Considerando el caso de un reactivo catódico, P, y sus productos conjugados, R, participando en una reacción de un sólo electrón, en la superficie de un metal



donde k_f y k_b son las velocidades de reacción constantes dependiente del potencial para la dirección directa y reversa, respectivamente. La difusión de estas especies, cerca de la superficie del metal, en ausencia de la electromigración y convección, se describe a partir de la segunda ley de Fick, de la forma.

$$\frac{\partial C_P}{\partial t} = D_P \frac{\partial^2 C_P}{\partial x^2} \quad (\text{B.24})$$

$$\frac{\partial C_R}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 C_R}{\partial x^2} \quad (\text{B.25})$$

donde D_P y D_R son las difusividades, y x es la distancia desde la superficie. Las ecuaciones (B.24) y (B.25) deben ser resueltas, sujetándolas a apropiadas condiciones iniciales y de frontera:

$$\begin{aligned} t=0, x>0: C_P=C_P^b, C_R=C_R^b, \\ t>0, x \rightarrow \infty: C_P \rightarrow C_P^b, C_R \rightarrow C_R^b, \end{aligned} \quad (\text{B.26})$$

$$t > 0, x = 0: \frac{I}{nFA} = D_P \frac{\partial C_P}{\partial x}$$

Por condición de equilibrio:

$$D_P \frac{\partial C_P}{\partial x} + D_R \frac{\partial C_R}{\partial x} = 0 \quad (\text{B.27})$$

Donde I es la corriente, A es el área superficial. C_P^b y C_R^b designan la concentración de P y R en el volumen de la solución, respectivamente. La transformación de las ecuaciones (B.24) y (B.25) en el espacio de Laplace se expresa como

$$D_P \frac{d^2 \bar{C}_P}{dx^2} - s \bar{C}_P + C_P^b = 0 \quad (\text{B.28})$$

$$D_R \frac{d^2 \bar{C}_R}{dx^2} - s \bar{C}_R + C_R^b = 0 \quad (\text{B.29})$$

Las soluciones de las expresiones anteriores pueden ser escritas como

$$\bar{C}_P = \frac{C_P^b}{s} + [\bar{C}_P(x=0) - \frac{C_P^b}{s}] \exp(-\alpha_P x) \quad (\text{B.30})$$

$$\bar{C}_R = \frac{C_R^b}{s} + [\bar{C}_R(x=0) - \frac{C_R^b}{s}] \exp(-\alpha_R x) \quad (\text{B.31})$$

Donde s , es la variable de Laplace, $\alpha_P = (s/D_P)^{1/2}$, $\alpha_R = (s/D_R)^{1/2}$. Las variables con barra, representan las transformadas en el dominio de Laplace. Diferenciando \bar{C}_P y \bar{C}_R respecto a x en $x=0$ y sustituyendo estos resultados en la transformada de Laplace de la expresión de corriente (ec. B.26), se obtiene la concentración superficial:

$$\bar{C}_P(x=0) = \frac{C_P^b}{s} - \frac{\bar{I}}{nFAD_P^{1/2} s^{1/2}} \quad (\text{B.32})$$

$$\overline{C}_R(x=0) = \frac{C_R^b}{s} - \frac{\overline{I}}{nFAD_R^{1/2}s^{1/2}} \quad (\text{B.33})$$

La corriente eléctrica asociada a la reacción de la ecuación (B.23), puede escribirse en términos del potencial aplicado como:

$$I = nFAk_{sr}[C_P(x=0)\exp(-b(E-E^0))-C_R(x=0)\exp(a(E-E^0))] \quad (\text{B.34})$$

donde E^0 es el potencial estándar, k_{sr} es la constante de reacción estándar, a y b son las constantes inversas de Tafel.

Para asegurar la permanencia de la linealidad (para la función de transferencia, o sea la impedancia), es necesario utilizar una pequeña perturbación de la forma

$$E(t) = E_i + \Delta E(t) \quad (\text{B.35})$$

donde E_i es una constante y ΔE es una señal donde sus términos exponenciales pueden ser linealizados. Por tanto, la corriente se expresa como

$$I = nFAk_{sr}[C_P(x=0)[1-b\Delta E]\exp[-b(E_i-E^0)] - C_R(x=0)[1+a\Delta E]\exp[a(E_i-E^0)]] \quad (\text{B.36})$$

De acuerdo a la ec. (B.36), la corriente es función de tres variables: $C_P(x=0)$, $C_R(x=0)$, y el potencial de perturbación ΔE . Por tanto, el cambio en I, se debe a cualquier cambio arbitrario en cualquiera de sus variables, o en todas, de modo que I se puede escribir como una diferencial total (en el plano de Laplace):

$$\overline{dI} = \left(\frac{\partial I}{\partial E} \right)_{C_P, C_R} \overline{dE} + \left(\frac{\partial I}{\partial C_P} \right)_{E, C_R} \overline{dC_P} + \left(\frac{\partial I}{\partial C_R} \right)_{E, C_P} \overline{dC_R} \quad (\text{B.37})$$

Dividiendo la ec. (B.37) entre \overline{dE} y estableciendo la impedancia faradaica como³⁴

$$Z_f = \frac{\overline{dE}}{\overline{dI}} \quad (\text{B.38})$$

se obtiene:

$$\frac{1}{Z_f} = \left(\frac{\partial I}{\partial E} \right)_{C_P, C_R} + \left(\frac{\partial I}{\partial C_P} \right)_{E, C_R} \frac{d\overline{C_P}}{dE} + \left(\frac{\partial I}{\partial C_R} \right)_{E, C_P} \frac{d\overline{C_R}}{dE} \quad (\text{B.39})$$

Por otra parte, se puede representar Z_f , de acuerdo a la resistencia de transferencia de carga, Θ , de la forma:

$$Z_f = \Theta + \left(\frac{\beta}{nFAD_P^{1/2}} - \frac{\gamma}{nFAD_R^{1/2}} \right) s^{-1/2} \quad (\text{B.40})$$

Bajo condiciones de estado estable, utilizando una perturbación sinusoidal, la impedancia en el dominio de la frecuencia se obtiene al sustituir $s=j\omega$. Utilizando el Teorema de Demoivre ($j^{-1/2}=(1-j)/2^{1/2}$), se tiene

$$Z_f = \Theta + \frac{\frac{\beta}{D_P^{1/2}} - \frac{\gamma}{D_R^{1/2}}}{nFA\sqrt{2}} (1-j)\omega^{-1/2} \quad (\text{B.41})$$

o en una forma más simplificada:

$$Z_f = \Theta + \sigma\omega^{-1/2} - j\sigma\omega^{-1/2} \quad (\text{B.42})$$

Los dos últimos términos de la ec. (B.42) corresponden a la impedancia clásica de Warburg, para una difusión semi-infinita. Así mismo, se muestra que la resistencia de transferencia de carga, (Θ), está en serie con la impedancia de Warburg. Debido a que el proceso difusional es considerado sólo en la intercara del sistema (donde la transferencia de carga ocurre), estos dos elementos de impedancia que forman Z_f , deben estar en paralelo con la capacitancia de la doble capa, y ellos a su vez, se encuentran en serie con cualquier resistencia no compensada entre la intercara y el electrodo de referencia, tal como se ilustra en la figura B.1.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

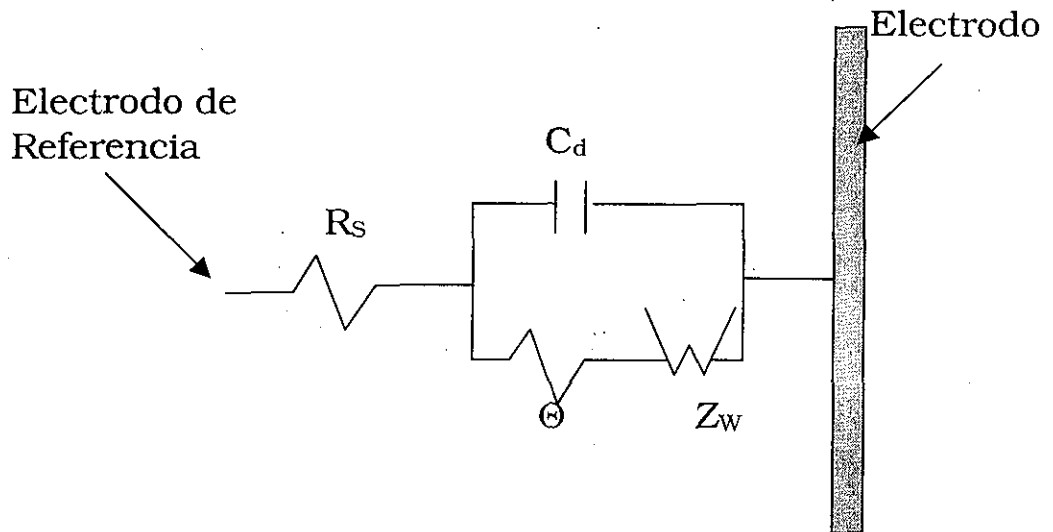


Figura B.1 Circuito eléctrico equivalente para una reacción de transferencia de carga de una sola etapa en una superficie planar. Donde C_d =capacitancia de la doble capa; Θ =resistencia de transferencia de carga; Z_w =impedancia de Warburg; R_s =resistencia de la solución entre la superficie del electrodo y el electrodo de referencia.

De acuerdo con el circuito equivalente mostrado en la fig. B.1, la impedancia total está dada por

$$Z = Z' + jZ'' \quad (\text{B.43})$$

donde

$$Z' = R_s + \frac{\Theta + \sigma\omega^{-1/2}}{(1 + \sigma\omega^{1/2}C_d)^2 + \omega^2 C_d^2 (\Theta + \sigma\omega^{-1/2})^2} \quad (\text{B.44})$$

$$Z'' = \frac{-(\omega C_d \Theta + \sigma\omega^{-1/2})^2 + \sigma\omega^{-1/2}(1 + \sigma C_d \omega^{1/2})}{(1 + \sigma\omega^{1/2}C_d)^2 + \omega^2 C_d^2 (\Theta + \sigma\omega^{-1/2})^2} \quad (\text{B.45})$$

La representación de la impedancia, Z , en el plano complejo tiene básicamente dos comportamientos, a bajas y a altas frecuencias. A bajas frecuencias ($\omega \rightarrow 0$), las componentes real e imaginarias se reducen a

$$Z'(\omega \rightarrow 0) = R_s + \Theta + \sigma\omega^{-1/2} \quad (\text{B.46})$$

$$Z''(\omega \rightarrow 0) = -2\sigma^2 C_d - \sigma\omega^{-1/2} \quad (\text{B.47})$$

demostrando con ello que la gráfica de $-Z''$ contra Z' , debe ser una línea recta de pendiente 45° .

Por otra parte, el comportamiento de la ec. (B.44) a altas frecuencias es

$$Z'(\omega \rightarrow \infty) = R_s + \frac{\Theta}{1 + \omega^2 C_d \Theta^2} \quad (\text{B.48})$$

$$Z''(\omega \rightarrow \infty) = -\frac{\omega C_d \Theta^2}{1 + \omega^2 C_d^2 \Theta^2} \quad (\text{B.49})$$

después de realizar las consideraciones en frecuencia, se puede escribir:

$$\left[Z'(\omega \rightarrow 0) - R_s - \frac{\Theta}{2} \right]^2 + [Z''(\omega \rightarrow 0)]^2 = \frac{\Theta^2}{4} \quad (\text{B.50})$$

Así, la impedancia a altas frecuencias describe un semicírculo en el plano complejo de diámetro

$$\Theta = \left(\frac{\partial I}{\partial E} \right)_{C_p}^{-1} \quad (\text{B.51})$$

Para una reacción en el potencial de equilibrio, donde las características corriente/voltaje puedan ser descritas por la expresión de Butler-Volmer (equivalente a la ec. (B.34):

$$I = I_0 \left(e^{-b(E-E_e)} - e^{a(E-E_e)} \right) \quad (\text{B.52})$$

donde I_0 es la densidad de corriente de intercambio, E_e es el potencial de equilibrio. La ec. (B.52), proporciona el vínculo entre EIS y el análisis cinético electroquímico⁹². Una expresión más complicada resulta cuando $E \neq E_e$, este caso es indicado para derivar las constantes de Tafel, asociadas

a la densidad de corriente de intercambio; con ello se obtiene el complemento de los parámetros cinéticos para las reacciones cuasi-reversibles de transferencia de carga. Normalmente las reacciones electroquímicas se estudian en condiciones de difusión semi-infinita, en donde es común utilizar alguna forma de convección (burbujeo de gas, agitación, disco rotatorio, cilindro rotante, etc.), consiguiendo con ello reproducibilidad o supresión del efecto difusivo. En estos casos, la condición de frontera para $t > 0$, $x \rightarrow \infty$, debe ser modificada:

$$t > 0, x = \delta_N: C_P = C^{b_P}, C_R = C^{b_R},$$

$$t > 0, x < \delta_N: C_i(x) = C_i(x=0) + [C^{b_i} - C_i(x=0)]x/\delta_N$$

y la solución de la ecuación de difusión, de forma análoga a la obtenida anteriormente se tiene⁹³:

$$Z_f = \Theta \left\{ 1 + \frac{k_f \tanh[\delta_N (j\omega/D_P)^{1/2}]}{(j\omega D_P)^{1/2}} + \frac{k_b \tanh[\delta_N (j\omega/D_R)^{1/2}]}{(j\omega D_R)^{1/2}} \right\} \quad (\text{B.53})$$

donde δ_N es el espesor de la capa de difusión de Nernst, el cual está definido por las propiedades hidrodinámicas del sistema. Cuando $\delta_N \rightarrow \infty$, la ec. (B.53) no cumple con las condiciones de la difusión semi-infinita. En tanto que cuando $\omega \rightarrow \infty$, en el límite de la alta frecuencia, se obtiene la ec. (B.50). A frecuencias intermedias (4-20 kHz), el lugar geométrico de la impedancia tiene la forma de una línea recta con pendiente de 45° , que para propósitos prácticos, no se distingue del caso de la difusión semi-infinita⁹². Sin embargo, a más bajas frecuencias, se hace más grande la desviación en ambos comportamientos, debido a los cambios que sufre el espesor de la capa de difusión de corriente alterna (c.a.) a medida que se aproxima a la dimensión de la capa de Nernst. Esto es, la distancia desde la superficie del electrodo, en donde la concentración de iones está sujeta a la existencia de una onda oscilante de voltaje. En el límite de impedancias bajas, la impedancia interseca el eje real en

$$R_d = \frac{\Theta k_f \delta_N}{D_p} \quad (\text{B.54})$$

La utilización de la impedancia electroquímica es factible de utilizarse en procesos más complicados, donde los reactantes o los productos, están acoplados a reacciones químicas que ocurren en la solución⁹⁰. Estos modelos más complicados son de gran relevancia porque muchas reacciones de interés en la ciencia de la corrosión, involucran reacciones químicas acopladas. Por ejemplo, la reducción de oxígeno en solución acuosa⁹⁴ procede vía la formación de peróxido de hidrógeno, parte de ese peróxido, subsecuentemente llega a ser reducido a agua. La formación de peróxido es un ejemplo de una reacción electro-catalítica-química, que involucra tanto la regeneración catalítica del oxígeno, como una reacción química acoplada.