



**UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE CHILE**  
**FACULTAD DE CIENCIA**  
**DEPARTAMENTO DE FÍSICA**

***PREPARACIÓN Y PROPIEDADES ELECTROQUÍMICAS DE  
ÓXIDOS COMO ELECTRODOS NEGATIVOS EN UNA  
BATERÍA DE NIQUEL - METAL HIDRUDO (Ni-MH)***

***FELIPE IGNACIO ESPINOSA DÍAZ***

*Profesor Guía: Daniel Osvaldo Serafini*

**Físico**

**Santiago – Chile**

**2013**

**PREPARACIÓN Y PROPIEDADES ELECTROQUÍMICAS DE  
ÓXIDOS COMO ELECTRODOS NEGATIVOS EN UNA BATERÍA  
DE Ni-MH**

**FELIPE IGNACIO ESPINOSA DÍAZ**

**Este trabajo fue elaborado bajo la supervisión y guía del profesor Daniel Serafini, del Departamento de Física. Este trabajo es conducente al grado de ingeniero físico de la facultad de ciencias, del departamento de física de la Universidad de Santiago de Chile, y ha sido aprobado por los miembros de la comisión evaluadora siguientes: Dr. Álvaro San Martín y Dr. Loreto Troncoso.**

---

**Dr. Alvaro San Martín**

---

**Dr. Loreto Troncoso**

---

**Jefe carrera: Roberto Bernal**

---

**Guía: Daniel Serafini**



## AGRADECIMIENTOS

Quisiera agradecer con toda mi apreciación al profesor Daniel Serafini, por su ayuda, su paciencia, sus retos y bueno, lo más importante, mostrarme el camino hacia este logro (a pesar de su demora). Agradecer también a las compañeras de laboratorio Betzabé Torres, Carola y Loreto Troncoso, por la alegría, simpatía y optimismo que ponen en cada labor que realizan. A mis amigos Yuri Ravanal y Rubén Jerez y amiga Bárbara Pruneda, que trabajaron aquí con el profesor y que logramos un ambiente agradable en reunión, conversación y avance sobre nuestros temas (y uno que otro momento de ocio).

Agradecer también a muchos amigos que me ayudaron durante los seis años de ramos, ejercicios y pruebas, por su ayuda mutua y compañerismo en todo los momentos, desde los más complejos a los más extensos, horas de estudio y de sacrificio, horas hasta tarde y presentaciones. Dar gracias también a profesores que te guiaron en el camino del éxito desde el primer día y donde sólo con unos pocos se pudo entablar un buen ambiente de comunicación y hasta de amistad, más allá de notas y evaluaciones. Y también por su tiempo y ayuda a la gente auxiliar de laboratorios que nos ayudaron en la presta de materiales y equipos para cada experimento o trabajo manual. Todo se resume en que la unión hace la fuerza, muchas manos pueden terminar un gran trabajo como este.

Y por último, dar las grandes gracias a mi familia. Mis padres, que su crianza, sus consejos y sus métodos resultaron fructuosos, para mi querida nana que a veces la hice rabiarse pero ella siempre depositó su confianza en mí. Y de forma grandiosa a mi hermano Oscar, en el que confío hasta el final, esperando que esta tesis la guarde en su memoria y le sirva cuando quiera.



## Tabla de contenido

RESUMEN.....	1
1. INTRODUCCIÓN.....	3
1.1 Problema medioambiental.....	3
1.2 Baterías.....	5
1.2.1 Tipos de baterías.....	7
1.2.2 Baterías de Ni-Cd y remplazo del electrodo Cd (cadmio).....	10
1.4 Baterías Ni-MH.....	12
1.4.1 Reacciones químicas.....	12
1.4.2 Sobrecarga.....	14
1.4.3 Sobredescarga.....	15
1.4.4 Potencial y capacidad de descarga de la celda.....	17
1.4.5 Aleaciones del electrodo negativo.....	19
1.6 Aplicaciones de los sistemas M-H.....	20
1.7 Motivación.....	22
2 OBJETIVOS.....	23
2.1 Objetivo general.....	23
2.2 Objetivos específicos.....	23
3. TECNICA Y METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	24
3.1 Construcción del electrodo.....	24
3.2 Técnicas de análisis.....	24
3.2.1 Difracción de rayos X (XRD).....	24
3.2.2 Caracterización electroquímica:.....	25



3.3.3 Impedancia electroquímica:.....	26
3.3 Metodología experimental. ....	27
3.3.1 Difracción de Rayos X (XRD). ....	27
3.3.2 Ciclado de Carga y Descarga.....	28
3.3.3 Tasa de descarga o “Rate capability” . ....	29
3.3.4 Espectroscopia de Impedancia. ....	29
4. RESULTADOS Y ANALISIS DE DATOS.....	31
4.1 Caracterización estructural. ....	31
Difracción de Rayos X (XRD). ....	31
4.2 Caracterización electroquímica. ....	34
4.2.1 Ciclado de Carga y Descarga.....	34
4.2.2 Composición con níquel y sin níquel. ....	36
4.2.3 Tasa de descarga o “Rate Capability” . ....	40
4.2.4 Medidas de impedancia espectroscópica.....	42
5. CONCLUSIONES. ....	48
6. BIBLIOGRAFIA. ....	50
ANEXOS.....	A
ANEXO 1. Metodología instrumental.....	A
I. Difracción de Rayos X (XRD). ....	A
II. Ciclado de Carga y Descarga.....	B
III. Tasa de descarga o “Rate capability” . ....	C
IV. Espectroscopía de impedancia. ....	D



## Índice de Tablas:

Tabla 1: Características de los distintos tipos de baterías. ....	8
Tabla 2: Comparaciones sobre una batería Ni-Cd y una Ni-MH. ....	11
Tabla 3: Electrodo negativo usado en baterías, y valores de capacidad cercanos <sup>5,</sup> .....	16
Tabla 4: Parámetros utilizados para el estudio mediante Espectroscopía de Impedancia. ....	30
Tabla 5: Sistema cristalino, grupo espacial y estructura, por difracción de rayos X (XRD). ....	33
Tabla 6: Fases encontradas sobre el material activo de trabajo (cobalto y hierro). ....	33
Tabla 7: Capacidad de descarga máxima $C_d$ y ciclo de ocurrencia de los electrodos. ....	36
Tabla 8: Capacidad de descarga máxima $C_d$ y ciclo de ocurrencia de los electrodos de hierro y cobalto, electrodos con y sin níquel. ....	38

## Índice de Figuras:

Figura 1: Densidad de energía para varios tipos de baterías. ....	6
Figura 2: Esquema de carga y descarga en una batería de Ni-MH .....	14
Figura 3: Esquema mostrativo sobre los hidruros obtenidos en aleaciones y complejos. ....	21
Figura 4: Esquema de electrodo utilizado y electrodo de trabajo fabricado. ....	24
Figura 5: Difractómetro Shimadzu XRD-600. A) Interior, B) Exterior. ....	25
Figura 6: Galvanostato/Potenciostato multicanal, Arbin Instrument, modelo MSTAT. ....	26
Figura 7: Galvanostato/Potenciostato monocanal, AUTOLAB, modelo PGSTAT. ....	27
Figura 8: Muestra preparada para realizar la difracción de rayos X (XRD). ....	28



Figura 9: Celda de laboratorio para estudio de electrodos de batería, para ciclado de carga y descarga, e impedancia compleja.....	29
Figura 10: Patrón de difracción del óxido de cobalto. ....	31
Figura 11: Patrón de difracción del óxido de hierro.....	32
Figura 12: Capacidad de descarga del óxido de cobalto. Se hizo otro electrodo de cobalto, pero con distinto prensado inicial (1,5 Toneladas). ....	34
Figura 13: Capacidad de descarga del óxido de hierro. La línea punteada indica cuando el electrodo fue reprensado (100 mg, completado 38 ciclos). ....	35
Figura 14: Capacidad de descarga del electrodo de cobalto, aleaciones con y sin níquel. ....	37
Figura 15: Capacidad de descarga del electrodo de hierro, aleaciones con y sin níquel. ....	37
Figura 16: Sobrepotencial sobre la capacidad de descarga del óxido de cobalto para aleación sin níquel (50-50-100) y con níquel (50-150).....	39
Figura 17: Sobrepotencial sobre la capacidad de descarga del óxido de hierro para aleación sin níquel (50-50-100) y con níquel (50-150).....	40
Figura 18: Capacidad de descarga en los primeros 5 ciclos (activación), para todas las corrientes aplicadas en la medición.....	41
Figura 19: Evaluación de la capacidad de descarga sobre las corrientes de descarga para cada ciclo. Esto es el “Rate Capability” o tasa de descarga. ....	41
Figura 20: <i>Plateau</i> obtenido para el voltaje durante una descarga del electrodo de $\text{Co}_3\text{O}_4$ . ....	43
Figura 21: Impedancia espectroscópica de impedancia del electrodo de $\text{Co}_3\text{O}_4$ . ....	43
Figura 22: <i>Plateau</i> obtenido para el voltaje durante una descarga del electrodo de $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . ....	44
Figura 23: Impedancia espectroscópica del primer plateau, para el electrodo de $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . ....	45



Figura 24: Impedancia espectroscópica del segundo <i>plateau</i> para el electrodo de $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . .....	45
Figura 25: Impedancia espectroscópica de los dos <i>plateau</i> del electrodo de $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . .....	46
Figura 26: Relación gráfica de la ley de Bragg (geometría Bragg-Brentano).....	B
Figura 27: Bosquejo ejemplo y ecuaciones ligadas a un sistema eléctrico, modelado por impedancia (transporte). .....	F



## RESUMEN.

En esta tesis se planteó el estudio del almacenamiento de hidrógeno y su comportamiento como electrodo negativo en una celda electroquímica usando óxidos de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , como materiales activos en una batería de Ni-MH.

En primer lugar, mediante análisis de difracción de rayos X, se obtuvieron los picos característicos de los óxidos de cobalto y hierro respectivamente ( $\text{Co}_3\text{O}_4$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Estos se analizaron como polvo previo a la construcción de electrodos para verificar la correspondencia del óxido en cuestión. Luego se analizó con la técnica de DRX un porcentaje de muestra de cada electrodo cargado, para observar posibles variaciones en los difractogramas, encontrándose que el óxido de cobalto no presentó variaciones en sus picos, mientras el óxido de hierro arrojó modificaciones tanto en las intensidades y posiciones de los picos.

En segundo lugar se analizaron los electrodos anteriores por ciclos de carga y descarga, con  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  como material activo. Los resultados arrojaron que la capacidad de descarga medida,  $C_d$ , para el óxido de cobalto bordeó los 230 mAh/g, mientras el óxido de hierro alcanzó alrededor de 500 mAh/g.

Se incluyó como análisis la capacidad de descarga para composiciones con y sin níquel, y la tasa de descarga ó *rate capability*. La conclusión fue un aumento en los valores de capacidad para ambos electrodos, y la disminución de la pérdida de capacidad al avanzar los ciclos. Respecto de la tasa de descarga, para descargas entre 1 y 2 mA se obtienen valores de capacidad de 600 mAh/g, pero una baja pronunciada de la curva de capacidad, mientras que entre descargas de 7 a 10 mA, la capacidad no sobrepasa los 450 mAh/g.

Finalmente en tercer lugar, se realizó una caracterización eléctrica, estudiando el mecanismo de transporte y difusión en ambos electrodos. En el electrodo de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  se tiene un proceso difusivo de desorción de hidrógeno superficial hacia



el medio, mientras que el electrodo de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  presenta modificación estructural en primera instancia, pasando de magnética a hemática, para posteriormente realizar el proceso difusivo, concluyendo que el óxido de hierro es un potencial electrodo negativo, superior al óxido de cobalto, en una batería de Ni-MH.



# 1. INTRODUCCIÓN.

## 1.1 Problema medioambiental.

Desde principios de la civilización se han buscado continuamente fuentes de energía que proporcionen un aumento del bienestar, comenzando por los combustibles fósiles hasta llegar a energía nuclear, energía solar, entre otros.

La crisis petrolera desde los años setenta ha incrementado los esfuerzos medio ambientales, intensificando la búsqueda y desarrollo de nuevas formas de producir y almacenar energía, de forma económicamente competitiva y disminuyendo el impacto ambiental. Actualmente, las reservas de combustibles fósiles se agotan irremediablemente y cada vez más crece la contaminación ambiental y calentamiento global, producto de acumulación de CO<sub>2</sub> y otros agentes nocivos<sup>1</sup>.

Debido a los problemas anteriormente mencionados, se hace imperante contar con fuentes nuevas de energía, principalmente renovables y no contaminantes. Dentro de éstas, el hidrógeno como vector energético, surge como una buena elección, basado en su energía y almacenamiento, bajo condiciones de seguridad aceptables. Las baterías y celdas de combustible se incluyen como formas de energía electroquímica.

El desarrollo e investigación que conlleva este tipo de energía moderna busca una fuente de alternativa por el remplazo dado el inevitable fin de combustibles fósiles y limitada primacía, regida como fuente principal energética<sup>2</sup>.

---

<sup>1</sup> *Propiedades electroquímicas de aleaciones formadoras de hidruros, utilizadas en baterías secundarias.* Daniel Serafini, Centro Atómico Bariloche, Argentina. Revista Virtual Materia, Volumen 4, N° 1, 2001.

<sup>2</sup> *Electrodeposición y caracterización de láminas de Cu<sub>2</sub>O. Aplicación como electrodos de baterías de ión-litio.* Shanti Bijani Chiuro. Universidad de Málaga, Málaga, 2007.



El hidrógeno es un vector energético debido a que no es una fuente primaria de energía, por lo que es necesario realizar otro tipo de procesos para su obtención. Es un buen candidato como opción de energía, debido a que posee una alta razón energía/masa, es uno de los elementos más abundante en el planeta y la energía química de su oxidación puede ser convertida directamente en electricidad, energía térmica y/o mecánica, donde el residuo del proceso es  $H_2O$ , o sea, un elemento natural. Puede obtenerse como reformado de hidrocarburo, ataque de metales o por la electrólisis de agua.

Menos del 1% del hidrógeno en el planeta se encuentra en estado molecular. La mayor proporción, enlazado químicamente en  $H_2O$ , por tanto, la producción de hidrógeno será renovable, sólo si la fuente primaria de energía utilizada para su generación lo es también (por ejemplo la fotoelectricidad, geoelectricidad o hidroelectricidad entre otras). La electrólisis del agua arroja una eficiencia entre 70 y 75% y energía obtenida del  $H_2$  es alrededor de  $120 \text{ kJ/g}$ , superior al gas natural,  $40 \text{ kJ/g}^3$ . Además, recientemente se ha empezado a desarrollar una tecnología basada en pilas de combustibles, en las que se transforma la energía química, almacenada en el enlace H-H de la molécula  $H_2$ , en energía eléctrica y vapor de agua<sup>4</sup>

Algunas aplicaciones son: almacenamiento en baterías, uso en vehículos híbridos, procesos térmicos para aleaciones de alta impureza, estabilidad cíclica, bombas, contenedores y motores de calor, separación de isotopos H y  $H_2$ , catálisis química, producción de imanes permanentes, síntesis de amoniaco y más<sup>6</sup>, cada una con sus correspondientes formas de elaboración y cuidado.

---

<sup>3</sup> G. Estay, *Síntesis y caracterización mediante aleación mecánica del sistema formadores de hidruros  $Mg_2Ni_{1-x}Co_x$* , Tesis de Ingeniería en Física, 2008, USACH.

<sup>4</sup> *El hidrógeno: Un vector energético no contaminante para automoción*. J. L. G. Hierro, L. Gomez y M. A. Peña. Instituto de Catálisis y Petróleo química, CSIC, Cantoblanco, Madrid, España.



Las formas más eficientes son celdas de baterías o celdas de combustible, donde este último, el combustible y oxidante se obtienen del entorno.

Una de las áreas más estudiadas en el desarrollo del hidrógeno como combustible o vector de energía es la de los almacenadores de hidrógeno y entre ellos, los que juegan un papel preponderante los metales, metales de transición y aleaciones metálicas.

## 1.2 Baterías

Una celda o batería es un dispositivo que convierte la energía química en energía eléctrica por medio de reacciones electroquímicas de oxidación-reducción (redox). En un sistema recargable, el dispositivo es posteriormente cargado, pudiendo repetir este proceso un determinado número de veces. Este tipo de reacciones involucran la transferencia de electrones desde un material a otro a través de un circuito eléctrico. Puesto que una batería convierte electroquímicamente energía química en energía eléctrica, la eficiencia no está limitada por el ciclo de Carnot, pudiéndose obtener eficiencias mucho mayores.

La tecnología electroquímica tiene como principal objeto el desarrollo de dos tipos de procesos: la electrólisis y el almacenamiento y conversión de la energía química en electricidad. En los procesos galvánicos se produce una reacción catalítica heterogénea mediante una fuente de energía externa.

Los sistemas electroquímicos deben cumplir una serie de propiedades y requisitos, tales como: elevado potencial, bajas sobretensiones catódicas y anódicas, baja caída óhmica en el electrolito, larga vida, mínima autonomía y energía, entre otras clasificaciones<sup>5</sup>.

---

<sup>5</sup> Descargas en pilas electroquímicas. Análisis comparativo de la capacidad de carga, de la energía y de la eficiencia energética. Universidad Politécnica de Valencia, Valencia.



Existen las baterías primarias y las secundarias. Las primarias sólo pueden ser descargadas una sola vez, y las secundarias pueden descargarse y cargarse un determinado número de veces (lo que se conoce como baterías recargables). Dependiendo de su composición (aleaciones, elementos químicos, estructura, corrosión, etcétera), algunas de éstas varían los ciclos de vida por cada carga y descarga, el tiempo de carga, tolerancia a la sobrecarga/sobredescarga y densidad de energía<sup>7</sup>.

Existen diferentes tipos de baterías secundarias, tales como las de plomo-ácido, níquel-cadmio (Ni-Cd), níquel metal hidruro y las de Ion-litio. En la Figura 1 se muestra las diferencias de estas baterías con respecto a su densidad de energía y tamaño.

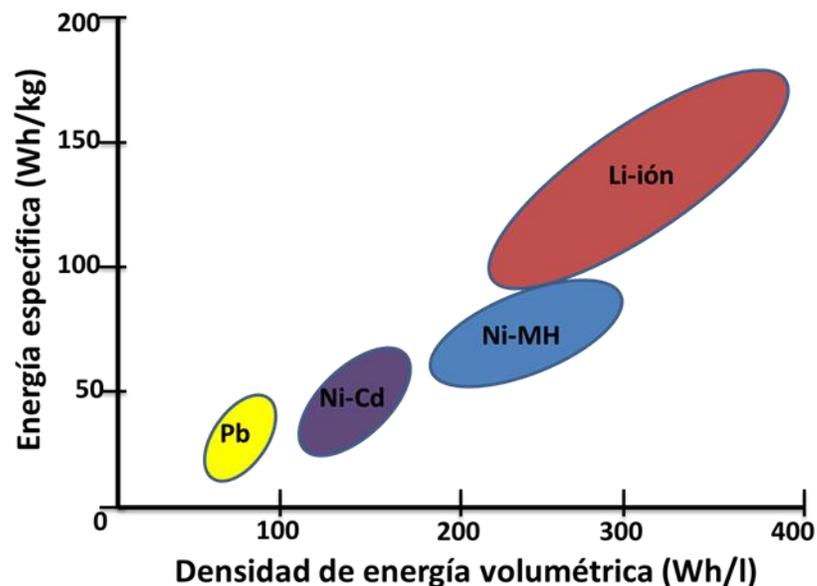


Figura 1: Densidad de energía para varios tipos de baterías.<sup>6</sup>

Como se observa en la Figura 1, las baterías de Ion-litio son las que poseen mayor densidad de energía por masa, lo que las convierte en la principal fuente

<sup>6</sup> [https://www.nipron.co.jp/english/product\\_info/encyclopedia/5\\_3.htm](https://www.nipron.co.jp/english/product_info/encyclopedia/5_3.htm)



energética de aparatos electrónicos portátiles, gracias a que pueden almacenar más energía por unidad de volumen o peso que las baterías tipo níquel-metal hidruro, níquel-cadmio y baterías de plomo-ácido.

Algunas de las más conocidas aplicaciones, son:

- Disponibilidad de energía de emergencia ante la falta de suministros de la fuente principal.
- Posibilidad de utilización de aparatos electrónicos portátiles.
- Suministros de energía a los vehículos para sus componentes eléctricos o bien simplemente para su movimiento.
- Regulación de la demanda de energía en centrales eléctricas y otras.

### **1.2.1 Tipos de baterías**

Para lograr una óptima utilización de las mismas, es necesario conocer los requerimientos del equipo al cual se desee administrar energía eléctrica y, lo más importante, conocer las ventajas y desventajas de cada batería. En un principio, cada batería está fabricada para responder a la función que le fue prestada. Hoy en día sin embargo, los materiales y el proceso de construcción de éstas son más eficientes, menos contaminantes y mayormente rendidores. En la Tabla 1 se resumen las principales características de varios tipos de baterías, comenzando por las de plomo hasta litio-polímero.



Tabla 1: Características de los distintos tipos de baterías<sup>7</sup>.

Batería	Costo	Peso	Temperatura (°C)	Ciclo de vida (cargas y descargas)	Voltaje por celda (V)	Tiempo de carga (h)
plomo	Bajo	Muy Pesada	-65 a 80	300	2.0	8 – 16
Ni-Cd	Bajo	Pesada	-20 a 65	500	1.2	10 – 14
Ni-MH	Medio	Moderada	-10 a 65	500	1.2	2 – 4
Ion-litio	Alto	Ligera	-20 a 60	500	3.7	2 – 4
Litio polímero	Muy Alto	Ligera	-20 a 60	500	3.7	1 – 2

A continuación se describirán los tipos más conocidos de baterías y sus principios activos como principales aplicaciones<sup>8</sup>:

- **Baterías de plomo:** está constituida por dos electrodos de plomo, de manera que cuando el aparato está descargado, se encuentra en forma de sulfato de plomo (II) ( $\text{PbSO}_4$ ) incrustado en una matriz de plomo metálico (Pb); el electrolito es una disolución de ácido sulfúrico. Este tipo de acumulador se sigue usando en automóviles.
- **Baterías alcalinas:** también denominadas *hierro-níquel*, sus electrodos son láminas de acero en forma de rejilla con paneles rellenos de óxido níqueloso (NiO), que constituyen el electrodo positivo, y de óxido ferroso (FeO), el negativo, estando formado el electrolito por una disolución de hidróxido de potasio (KOH). Durante la carga se produce un proceso de oxidación anódica y otro de reducción catódica, transformándose el óxido níqueloso en níquelico y el óxido ferroso en hierro metálico. Esta reacción se produce en sentido inverso durante la descarga.
- **Baterías Ni-Cd:** fueron inventadas por Waldemar Jungner en 1899, pero no se popularizaron hasta mediados del siglo XX, siendo utilizadas en dispositivos que requieran alta densidad de energía, largos ciclos de vida

<sup>7</sup> T. Minami; *Solid State ionics for batteries*; Springer-Verlag Tokyo, 2005.

<sup>8</sup> T.R. Crompton; *Battery Reference Book*; 3<sup>rd</sup> Edition, Newnes, 2000.



y elevadas velocidades de descargas. Utiliza un cátodo de hidróxido de níquel ( $\text{Ni(OH)}_2$ ) y un ánodo de un compuesto de cadmio. El electrolito es de KOH. Esta configuración de materiales permite recargar la batería una vez esté agotada, para su reutilización.

- **Baterías de Ni-MH:** sólo se diferencian de las baterías de Ni-Cd por el ánodo que usan, que está compuesto por una aleación metálica, la cual debe poder hidrurarse (adsorción y desorción de H). Estas baterías se alzaron fuertemente durante los años 80 para suplir los problemas que presentaron las de Ni-Cd. Al reemplazar el electrodo de Cd, resultaron ser no tóxicas y menos pesadas por la fenomenología descrita.
- **Baterías de Ion-litio:** Estas baterías están formadas por un ánodo de grafito y un cátodo, cualquier tipo de estos: óxido de cobalto, óxido de manganeso o  $\text{LiFePO}_4$ . Estas baterías se popularizaron durante los años 90 y desplazaron a las de Ni-MH debido a su alto potencial por celda (3,7 V). Este hecho las convierte en dispositivos más convenientes para aplicaciones portátiles, ya que triplican la potencia de las baterías de Ni-MH (1,2 V). De peso ligero, pero con un costo elevado, no admiten sobredescargas, por lo que suelen llevar acopladas un circuito electrónico adicional para conocer el estado de la batería y evitar así tanto la excesiva carga, como la descarga completa. Además conllevan un altísimo costo de fabricación.
- **Baterías de polímero de litio:** son una variación de las baterías de Li-ion. Sus características son muy similares, pero permiten una mayor densidad de energía, así como una tasa de descarga ( $T_d$ ) bastante superior. Tienen un tamaño más reducido respecto a las de otros componentes.
- **Pilas de combustible:** no se trata de un acumulador propiamente dicho, aunque sí convierte energía química en energía eléctrica y es recargable.



Funciona con hidrógeno. Otros combustibles como el metano o metanol son usados para obtener hidrógeno. Son recargable y limpias.

### **1.2.2 Baterías de Ni-Cd y remplazo del electrodo Cd (cadmio).**

El tema de las baterías tiene gran importancia, ya sea por almacenar energía para luego ser usada en materia electrónica, operación de maquinarias o aparatos de utilización personal como celulares, computadores, microelectrónica o aparatos vanguardistas.

Las baterías preferentes usadas (comercialmente) son las de electrodos de níquel-cadmio (Ni-Cd). Estas baterías fueron de gran expansión comercial y elaboración durante los años 1970 y 1980. Esta baterías presentaban largos ciclos de vida (entre 400 y 600), un potencial por celda entre 1,2 y 1,7 V, pueden soportar una variación de temperatura entre -20 y 60°C, de ser baratas y de poco costo de fabricación. Sin embargo, debido a la toxicidad del Cd, leyes antipolución (contaminación y cuidado del ambiente) y demandas de fuentes de energía de alto rendimiento<sup>1,9</sup>, se ha hecho imperante el remplazo de este electrodo, pero manteniendo la estructura de la batería.

La solución para los parámetros anteriores, fue el desarrollo de las baterías de níquel e hidruro metálico (Ni-MH). Este tipo de electrodo presenta mejores características que en su propio lugar el cadmio, y por ende son muy buenas para el ambiente, la salud y los efectos que se produzcan. Las Ni-MH presentan algunas ventajas como buena densidad de energía (sobre 100 Wh/kg), largos ciclos de vida (sobre 500 ciclos), pero lo más importante radica en la tolerancia a la sobrecarga y sobredescarga, menos costosas de fabricar, menor peso y en amplia mayoría, el no necesitar de normas o parámetros para los aspectos de transporte y almacenamiento.

---

<sup>9</sup> *Preparación, caracterización y estudio de aleaciones utilizadas en baterías de níquel e hidruro metálico.* 2<sup>do</sup> Encuentro de Jóvenes Investigadores de Ciencia y Tecnología de Materiales, Misiones, 2008.



En la Tabla 2 se muestran características sobre las baterías de Ni-Cd y Ni-MH. En ella se hace una comparación sin considerar análisis más profundos o caracterizaciones sobre su composición, sino básicamente su utilidad, elementos y costos, toxicidad y rendimiento.

**Tabla 2: Comparaciones sobre una batería Ni-Cd<sup>10</sup> y una Ni-MH<sup>11</sup>.**

	Batería Ni-Cd	Batería Ni-MH
Densidad de energía (Wh/Kg)	40	60-100
Densidad volumétrica (Wh/L)	100	140
Tensión nominal (V)	1,2	1,3 (1,2)
Ciclos de vida	1000-1500	500-800
Autodescarga (%/mes)	15	20
Ciclo de descarga máxima (N°)	10	3
Tensión de carga (V)	1,5	1,5
Tiempo de carga (h)	3	3
Rango de temperatura (°C)	-20 y 60	-10 y 60
Costo	Barato	Normal (Medio)
Peso	Pesada	Moderada
Contaminante	Si	No

Uno de los principales problemas es el sobrecalentamiento que sufren. Por culpa de aquellos elementos, estas han reventado, explotado o provocado incendios, puesto que los problemas que tiene es que se requiere de un control, tanto de almacenamiento como transporte, además de la sustancia explosiva que consta de una elaboración compleja, y una elevada contaminación en la atmósfera<sup>12</sup>.

Hoy en día se fabrican baterías menos reactivas como las de cadmio o plomo, tratando de conservar la cantidad de energía que hace que cumplan su función, o también, se constituyen baterías con elementos como el hidrógeno u óxidos

<sup>10</sup> [http://batteryuniversity.com/learn/article/charging\\_nickel\\_based\\_batteries](http://batteryuniversity.com/learn/article/charging_nickel_based_batteries) *Charging Nickel-Cadmium.*

<sup>11</sup> [http://batteryuniversity.com/learn/article/charging\\_nickel\\_metal\\_hydride](http://batteryuniversity.com/learn/article/charging_nickel_metal_hydride). *Charging Nickel-Metal-Hydride.*

<sup>12</sup> *Lithium Ion Rechargeable Batteries; Materials, Technology and New Applications.* Kazunori Ozawa, Editorial Wiley-VCH. Capítulo 1: Conceptos Generales.



como fuentes energéticas más seguras y menos riesgosas. Así mismo, se ha regulado el tema de los elementos contaminantes.

En los últimos años se han realizado varias investigaciones en la tecnología de las baterías de Ni-MH, como la obtención de una buena densidad de energía (sobre los 100 Wh/kg), largos ciclos de vida (sobre 500 ciclos) y tolerancia a la sobrecarga/sobredescarga. Económicamente hablando son más baratas de fabricar y se consideran respetuosas con el medio ambiente al poseer muy poca cantidad de metales tóxicos en su interior<sup>13,14</sup>. Estos avances han permitido su amplia aplicación en algunos dispositivos electrónicos inalámbricos (como cámaras fotográficas y grabadoras) y en vehículos híbridos y eléctricos (como el Toyota Prius, vehículo híbrido que utiliza baterías de Ni-MH).

#### **1.4 Baterías Ni-MH.**

Las baterías de Ni-MH almacenan hidrógeno y sirve para producir energía eléctrica por energía electroquímica. Su principal noción es que uno de los electrodos almacene hidrógeno y durante el proceso de descarga este se libere como energía para producir electricidad. A continuación se darán nociones de los sistemas basados en el comportamiento MH, más algunos aspectos termodinámicos y cinéticos (características fisicoquímicas) y algunas aplicaciones que presenten cada una de las aleaciones que se formen<sup>1,15</sup>.

##### **1.4.1 Reacciones químicas.**

El material activo del electrodo positivo de las baterías de Ni-MH, en el estado de carga, es de Ni(OH)<sub>2</sub>. El material activo del negativo, en el estado de carga, es el hidrógeno en forma de hidruro metálico (MH). Esta aleación metálica es

---

<sup>13</sup> Ying T.-K, Gao X.-P, Hu W.-K, Wu F, Noréus, *Int J Hydrogen Energy*, 31 (2006) 525

<sup>14</sup> Tatsumisago M, Wakihara M, Iwakura C, Kohjiya S, Tanaka, *I. Solid State Ionics for batteries*, 1st ed. Japan: Springer Verlag; 2005.

<sup>15</sup> Revista EMISA. *Baterías de níquel cadmio con placas de bolsas*. Características Generales.



capaz de sufrir una reacción reversible de absorción-desorción de hidrógeno según la batería se está cargando o descargando.

Una solución acuosa de KOH es el componente del electrolito. Una mínima cantidad de electrolito se utiliza en las celdas selladas, con la mayor parte del líquido absorbida por el separador y los electrodos. Esto facilita la difusión de oxígeno hacia el electrodo negativo en la reacción de recombinación de oxígeno al final de la carga, como se verá más adelante. Se trata esencialmente de una celda de construcción en seco, siendo capaz de operar en cualquier posición.

En el proceso de carga de una celda de Ni-MH se produce, en el electrodo positivo, la combinación de  $\text{Ni(OH)}_2$  con un oxidrilo ( $\text{OH}^-$ ) del electrolito, generándose oxihidróxido de níquel ( $\text{NiOOH}$ ), agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ) y un electrón ( $e^-$ ). En la aleación metálica (M) del electrodo negativo, el agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ) del electrolito y un electrón ( $e^-$ ) reaccionan para producir el hidruro metálico (MH) en el electrodo negativo y el  $\text{OH}^-$  en el electrolito. En las ecuaciones (1.1) y (1.2) se muestran las reacciones químicas reversibles de carga y descarga que suceden en el electrodo positivo y negativo respectivamente, y la ecuación (1.3) la reacción global de la celda<sup>16</sup> ( $\rightarrow$ : carga;  $\leftarrow$ : descarga).



Cuando se descarga una celda de Ni-MH, las reacciones químicas son a la inversa de lo que ocurre en la carga. El hidrógeno almacenado en la aleación metálica del electrodo negativo se libera en el electrolito para formar  $\text{H}_2\text{O}$ .

<sup>16</sup> [http://www.hardinenergy.com/pdfs/3 Nickel Metal Hydride.pdf](http://www.hardinenergy.com/pdfs/3%20Nickel%20Metal%20Hydride.pdf)



Asimismo, el agua libera un ion de hidrógeno que es absorbido por el electrodo positivo formando  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ .

La Figura 2 muestra esquemáticamente las reacciones que ocurren en la carga y descarga de una celda de Ni-MH. La carga cuando las flechas apuntan hacia la derecha, mientras en la descarga las flechas apuntan hacia la izquierda.

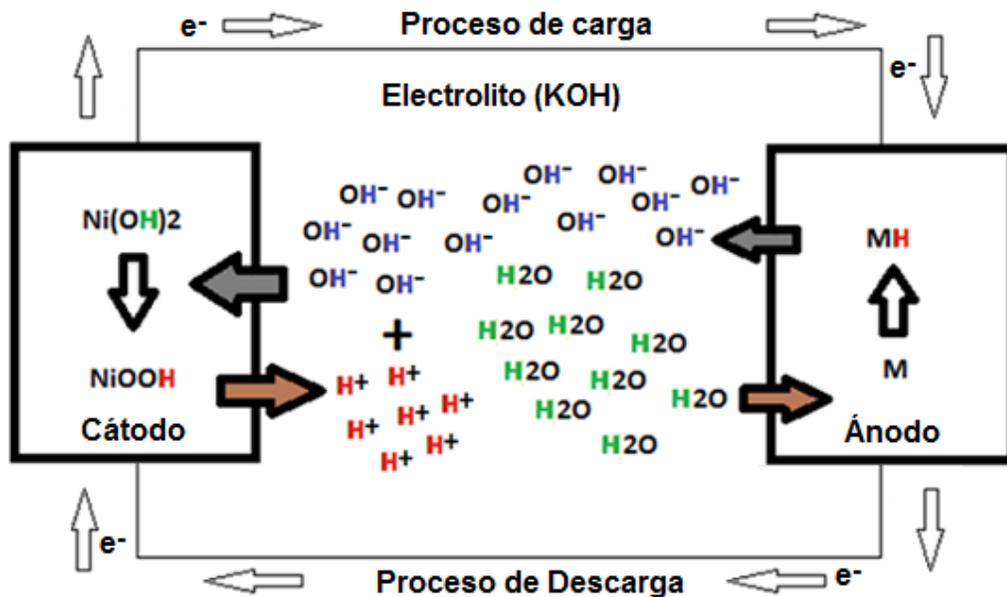


Figura 2: Esquema de carga y descarga en una batería de Ni-MH<sup>17</sup>

#### 1.4.2 Sobrecarga.

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



<sup>17</sup> *Metal Hydrides for NiMH Battery Applications*. Dhanesh Chandra, Wen-Ming Chien and Anjali Talekar, Material Matters Volume 6, Art. 2. University of Nevada.



El oxígeno difunde a través del separador hasta el electrodo negativo, donde se recombina con el hidrógeno almacenado para formar exceso de  $H_2O$  en el electrolito. Esta reacción también descarga el electrodo negativo (1.5). Si la recombinación de oxígeno se produce a un ritmo más lento que la velocidad con que evoluciona desde el electrodo positivo, el resultado es una acumulación en exceso de oxígeno (gas), resultando en un aumento de la presión en el interior de la celda<sup>18</sup>.

### **1.4.3 Sobredescarga.**

Hay dos fases a lo largo de la sobredescarga de una celda de Ni-MH. La primera fase implica que el material activo del electrodo positivo se agote totalmente y se genere hidrógeno gaseoso. Dado que el electrodo negativo tiene más material activo (hidruro metálico), tiene la capacidad de absorber parte del gas de hidrógeno desarrollado por el electrodo positivo. Todo el hidrógeno no absorbido por el electrodo negativo comienza a acumularse en las celdas generando presión. La segunda fase comienza cuando se agota totalmente el material activo del electrodo negativo. Una vez que ambos electrodos están completamente agotados, el electrodo negativo absorbe oxígeno resultando en una pérdida de capacidad utilizable<sup>18</sup>.

La elección del electrodo negativo es de suma importancia en las baterías de Ni-MH, puesto que se reúnen algunos factores para el uso que se les pretende dar, entre ellos: estabilidad térmica, densidad de energía, alta capacidad, ciclos de vida largos y cinética (química) de carga y descarga. En la Tabla 3 se muestran las capacidades promedio que tienen distintos electrodos negativos.



Tabla 3: Electrodoos negativos usados en baterías, y valores de capacidad cercanos<sup>5,18,19</sup>.

Electrodoos Negativos	Capacidad [mAh/g]
AB <sub>5</sub>	200-300
AB <sub>2</sub>	> AB <sub>5</sub> (400)
AB	200
A <sub>2</sub> B	300 - 500
Base de Mg	600

La disolución de H en los sitios intersticiales de la red metálica y la formación de fases de hidruro afectan las propiedades de metal original e inducen una gran variedad de fenómenos, como los siguientes:

- **Diagrama de fases:** las interacciones M-H y H-H crean de una variedad de fases, como función de la temperatura y la concentración (Diagrama T-x), produciendo transiciones de fases.
- **Estructura cristalina:** con la entrada de hidrógeno, la red se expandirá y por ende cambia la estructura. Reducción de simetría y se forman una capa de H, ocurriendo transiciones de fase tipo orden-desorden, con defectos en la red que actúan y difunden.
- **Dinámica del hidrógeno:** los átomos de H vibran en las posiciones que se hallan, realizan movimientos locales y difunden a nivel macroscópico (podemos ver el efecto de difusión). Por tal movilidad los átomos se reordenan, al mismo tiempo que se generan gradientes de concentración por procesos, mecánicos, magnéticos, temperatura, etcétera.

Otros con importante análisis son las propiedades electrónicas y magnéticas, cohesión y superficie que ocurran en el sistema MH<sup>20</sup>.

<sup>18</sup> G. Deng: *Electrochimica Acta* 55, 2010.

<sup>19</sup> Lu, W.: *International Journal of Hydrogen Energy* 33, 2006.

<sup>20</sup> *Desarrollo de nuevas técnicas neutrónicas para el estudio experimental del sistema metal-hidrógeno*. Javier Santisteban. Universidad Nacional de Cuyo, Uruguay, 1998.



#### 1.4.4 Potencial y capacidad de descarga de la celda.

El potencial de celda y la capacidad teórica dependen de los materiales con que están formados el cátodo y el ánodo. Cuando ocurre una reacción química, la reducción de la energía libre del sistema está expresada por la ecuación (1.6):

$$\Delta G^0 = -nFE^0 \quad (1.6)$$

La energía libre del sistema se relaciona con  $F$  que es la constante de Faraday (96487 Coulomb),  $n$  es el número de electrones involucrados en la reacción estequiométrica y  $E^0$  es el potencial estándar, en voltios. El potencial estándar de una celda está determinado por el tipo de materiales activos presentes en una celda y se puede calcular sumando los potenciales estándares de cada electrodo, de los datos de energía libre o los obtenidos experimentalmente. Para el caso de una batería de Ni-MH, los potenciales estándares de cada electrodo y de la celda son los siguientes<sup>21</sup>:

- Potencial de oxidación del ánodo: 0,83 V.
- Potencial de reducción del cátodo: 0,52 V.
- Potencial global de celda: 1,35 V.

La capacidad teórica de una celda está determinada por el tipo y la cantidad de material activo de la celda. Ésta expresa la cantidad total de electricidad involucrada en la reacción química y se define en términos de Coulombs o Ampere-hora. Teóricamente 1 gramo de peso equivalente de material entregará 96.487 Coulomb o 26,8 Ah. En una batería de Ni-MH, el electrodo positivo está formado por  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  e involucra sólo un electrón en la reacción de descarga, por lo que la capacidad teórica es 289 mAh/g<sup>22</sup>.

---

<sup>21</sup> Diego J. Cuscueta, *Elaboración, caracterización e hidruración de materiales para electrodos negativos de baterías*, Tesis de carrera de doctorado en ciencias de la ingeniería, 2010, San Carlos de Bariloche.

<sup>22</sup> N. Kuriyama, T. Sakai, H. Miyamura, H. Tanaka, H. Ishikawa, I. Uehara. Hydrogen storage alloys for nickel/metal-hydride battery. *Vacuum* 47 (1996) 889-892.



Sería deseable que durante la descarga de la celda, toda la energía disponible sea convertida en energía eléctrica útil. Sin embargo, cuando una corriente de descarga  $I$  pasa a través de los electrodos se producen pérdidas debido a la polarización que acompaña a las reacciones electroquímicas. Estas incluyen:

- La polarización de activación de la reacción electroquímica en la superficie del electrodo.
- La polarización de concentración que surge de las diferencias de concentración entre los reactivos y productos en la superficie del electrodo y el seno de la aleación, resultado de la transferencia de masa.

Estos efectos de polarización consumen parte de la energía, por lo que no toda la energía almacenada en los electrodos es convertida en energía eléctrica útil. En principio, la polarización de activación y la polarización de concentración pueden ser calculadas a partir de varias ecuaciones teóricas.

Otro factor importante que afecta fuertemente al rendimiento de una celda o la capacidad a elevadas tasas de descarga, es la impedancia interna de la misma. Esto causa una caída de tensión durante la operación, que también consume en forma de calor una parte de la energía útil. La caída de tensión debido a la impedancia interna normalmente se conoce como “polarización óhmica” o caída  $IR$  y es proporcional a la corriente drenada por el sistema. Estas resistencias son óhmicas en su naturaleza y siguen la ley de Ohm, con una relación lineal entre la caída de corriente y tensión.

La capacidad de carga teórica de una especie electroactiva que se descarga totalmente en una pila viene dado por la expresión:

$$C \cdot t = xnF \quad (1.7)$$

donde  $x$  representa la cantidad de moles del material activo y  $n$  el número de electrones que participan en la reacción. Esta expresión define la cantidad total



de electricidad involucrada en la reacción química y se define en términos de coulombs o ampere-hora. La ecuación (1.7) en términos de mAh/g, sería:

$$C = \frac{nF}{3,6 \cdot W_m} \text{ [mAh/g]} \quad (1.8)$$

donde  $W_m$  es el peso fórmula de la aleación. En el caso de las aleaciones formadoras de hidruros, cada ion  $H^+$  que entra o sale del material equivale a un electrón,  $n$ .<sup>1</sup>

La capacidad práctica de los electrodos se obtiene multiplicando el tiempo en que tarda la descarga del electrodo de trabajo,  $t$ , por la corriente de descarga utilizada,  $I_d$ , sobre la cantidad de material activo  $m$ , según la ecuación (1.9):

$$C = \frac{(t_2 - t_1) \cdot I_d}{m} \text{ [mAh/g]} \quad (1.9)$$

En donde  $(t_2 - t_1)$  corresponde al tiempo de descarga total.

#### 1.4.5 Aleaciones del electrodo negativo.

Un componente clave de las celdas de Ni-MH es la composición de la aleación metálica para el almacenamiento de hidrógeno. La composición de la aleación está formulada para obtener un material que es estable a lo largo de un gran número de ciclos de carga y descarga. Otras importantes propiedades son:

- Buen almacenamiento de hidrógeno para alcanzar una alta densidad de energía y elevada capacidad de la batería.
- Propiedades termodinámicas adecuadas para absorción/desorción reversibles.
- Baja presión de equilibrio de hidrógeno.
- Alta reactividad electroquímica
- Propiedades cinéticas de hidruración favorables.



- Alta resistencia a la oxidación.
- La estabilidad con repetidos ciclos de carga y descarga.

Las baterías de Ni-MH poseen una tecnología en que el material activo del electrodo negativo es una aleación formada por muchos elementos diferentes y donde la fórmula de la aleación varía en forma significativa. La utilización electroquímica de aleaciones hidrurables en los ánodos en baterías Ni-MH requiere de ciertos atributos, como la capacidad de almacenamiento de hidrógeno, el metal adecuado a la fuerza de ligadura del hidrógeno, actividad catalítica y cinética de descarga aceptables, y resistencia a la oxidación/corrosión para un prolongado ciclo de vida<sup>23</sup>.

En lo que respecta a la utilización de las aleaciones para la fabricación comercial de electrodos de hidruro metálico, su construcción se ve facilitada porque el polvo del material activo en sí es conductor. Sin embargo, debido a la desintegración que sufre el material, siempre se requiere de un mecanismo enfocado en actuar como soporte mecánico, asegurando el contacto eléctrico.

### **1.6 Aplicaciones de los sistemas M-H.**

Algunos ejemplos de los usos tradicionales de los hidruros metálicos son: Procesos de recubrimiento y soldadura de alta temperatura, como generadores de hidrógeno para globos meteorológicos, preparación de polvos metálicos por decrepitación, variadas aplicaciones en la industria nuclear donde se utilizan como moderadores de neutrones, separación y almacenamiento de isótopos, almacenamiento y transporte de energía, celdas del combustible y más. Los hidruros metálicos se pueden utilizar en sistemas de compresión de hidrógeno, bombas de calor para la respuesta en presión de los sistemas MH a la

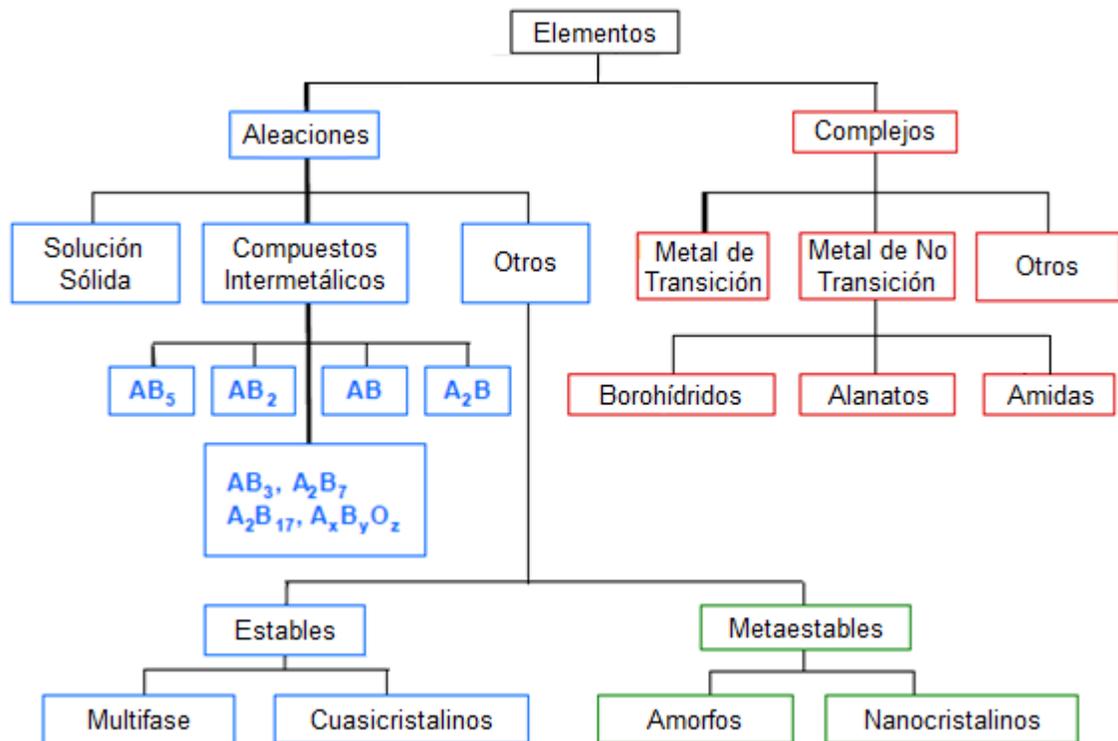
---

<sup>23</sup> J.J. Reilly, G.D. Adzic, J.R. Johnson, T. Vogt, S. Mukerjee, J. McBreen. The correlation between composition and electrochemical properties of metal hydride electrodes. J. Alloys Compound, 1999.



temperatura, estos se usarían en artefactos de control<sup>24</sup>. Los problemas que le rodean principalmente son la factibilidad económica de su implementación y competencia con fuentes energéticas (ganancias y densidad energética).

En la Figura 3 se muestra un esquema ilustrativo sobre los elementos sobre hidruros, sean estos para aleaciones o complejos.



**Figura 3: Esquema mostrativo sobre los hidruros obtenidos en aleaciones y complejos.**

En temas de almacenamiento de hidrógeno ha atraído una considerable atención debido a su alto potencial para su aplicación en baterías recargables y vehículos a base de hidrógeno. Es así como en los últimos años se han desarrollado muchos estudios teóricos y experimentales usando estructuras de

<sup>24</sup> Lynch, F. E.: *Metal Hydride Practical Applications*. J. Less Com. Metals, 1991.



carbón (nanotubos, fibras y carbones molidos mecánicamente) como potenciales adsorbentes de hidrógeno.<sup>25</sup>

## 1.7 Motivación

Un motivo para estudiar este tema se basa en la conducción protónica. Este fenómeno permite un mejor transporte y difusión en la celda electroquímica del hidrógeno, generando una mayor facilidad para el proceso de descarga para la conveniente utilización de energía eléctrica posterior.

El hidrógeno proveniente del electrolito llega al cátodo en protones, los cuales posteriormente son adsorbidos en el electrodo de trabajo, el óxido en cuestión, para que en el proceso de descarga de la batería, difundan y se transporten hacia el contraelectrodo. En una comparación sencilla, una batería de níquel-ferro presentaba problemas con el movimiento de cargas, generando una baja efectividad de la celda como tal, mientras que con los óxidos, la difusividad mejora, arrojando mejores resultados de capacidad de descarga y efectividad de la celda al usarse.

---

<sup>25</sup> *Evaluación de la adsorción de hidrógeno por técnicas electroquímicas sobre carbón activado modificado con Ni por molienda mecánica.* Universidad Tecnológica de Pereira, Pereira, Colombia, 2007.



## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo general.

Estudiar el almacenamiento de hidrógeno y su comportamiento como electrodo negativo en una celda electroquímica usando óxidos de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , como materiales activos en una batería de Ni-MH.

### 2.2 Objetivos específicos.

1. Mediante difracción de rayos X, analizar y considerar posibles cambios de estructura, y obtener los parámetros estructurales de los óxidos de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , antes y después de la formación de electrodos.
2. Mediante proceso de carga y descarga electroquímica, observar el comportamiento de la batería y medir la capacidad de descarga  $C_d$  de cada una de ellas.
3. Realizar una descripción por impedancia compleja de los mecanismos de transporte y difusión ocurridos en la celda electroquímica.



### 3. TECNICA Y METODOLOGIA EXPERIMENTAL.

#### 3.1 Construcción del electrodo.

La fabricación de los electrodos de trabajo consistió en la mezcla del óxido como material activo con níquel y carbón-téflon (ó carbón teflonado) que actúa como conductor eléctrico y soporte mecánico. Esta combinación se mezcla en un mortero, a molienda manual por espacio de tiempo entre 25 a 30 minutos. Posteriormente se colocó esta combinación sobre una matriz cilíndrica en conjunto a una malla de Ni conectada a un alambre de Ni, aplicando una determinada presión sobre el conjunto. El resultado es un electrodo cilíndrico, el cual se muestra en la Figura 4.

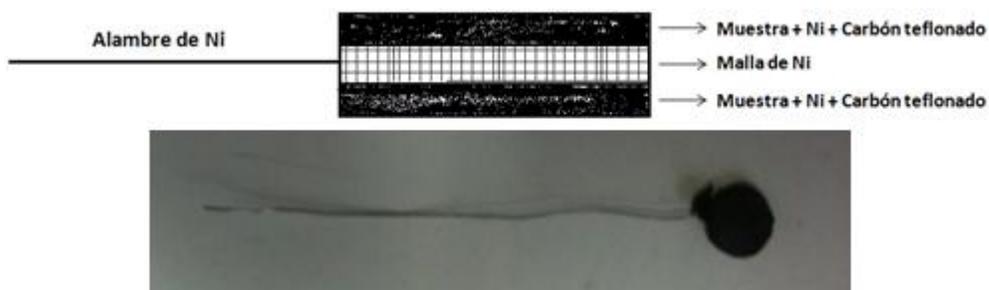


Figura 4: Esquema de electrodo utilizado y electrodo de trabajo fabricado.

#### 3.2 Técnicas de análisis.

##### 3.2.1 Difracción de rayos X (XRD)

En este trabajo se utilizó el difractómetro de rayos X Shimadzu XRD 6000 controlado por el software XRD-6000 con radiación  $K_{\alpha 1}$  y  $K_{\alpha 2}$  de Cu ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) en configuración Bragg-Brentano con un detector sensible a la posición. Los difractogramas se realizaron para valores entre  $10^\circ$  y  $90^\circ$  en pasos de  $0.05^\circ$  con tiempos de conteo de 1 *seg/paso* para difractogramas que se estudiaron en



detalle (para la caracterización estructural). La cantidad de muestra varió en torno a los 20 mg por óxido. Para el difractómetro, los datos se recogen a través de un computador conectado al difractómetro, procesando sus datos por medio del programa High ScorePlus para el background y picos de intensidad.

El difractómetro usado se observa mediante la Figura 5.

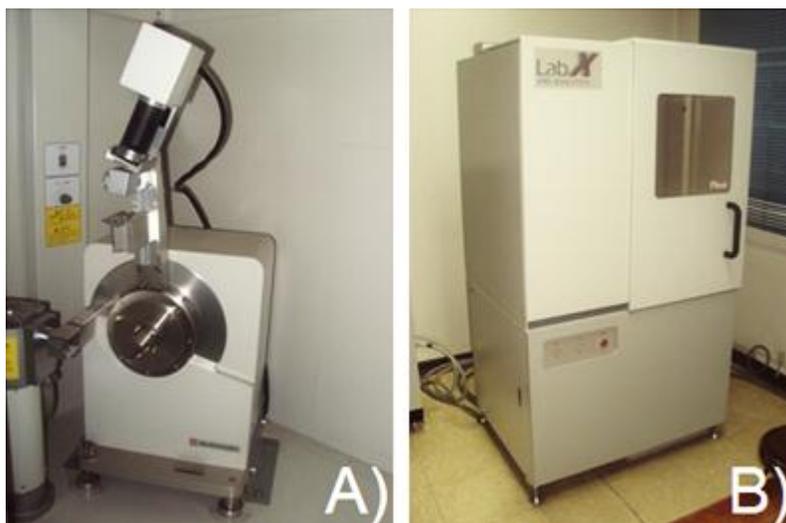


Figura 5: Difractómetro Shimadzu XRD-600. A) Interior, B) Exterior.

### 3.2.2 Caracterización electroquímica:

Para la caracterización electroquímica de las aleaciones desarrolladas y su posible aplicación en una batería de Ni-MH, se busca que una batería tenga la mayor capacidad de carga eléctrica con el menor peso y volumen posible. Un estudio factible es analizar la capacidad en ciclos de carga y descarga.

Para las medidas electroquímicas se utilizó un galvanostato/potenciostato marca Arbin Instruments, modelo MSTAT controlado por el software MITS Pro, el cual cuenta con 16 canales independientes. Es capaz de utilizar corrientes hasta 100 mA y rangos de potencial entre -10 a 10 V. La Figura 6 muestra el generador previamente descrito.



**Figura 6: Galvanostato/Potenciostato multicanal, Arbin Instrument, modelo MSTAT.**

Para la caracterización del compuesto como electrodo negativo se utilizaron celdas de laboratorio preparadas para trabajar con tres electrodos: el electrodo de trabajo (ET), en donde ocurre la reacción de interés, el electrodo de referencia (ER), con un potencial constante y conocido y el contraelectrodo (CE), el cual es un electrodo no polarizable que está acoplado al electrodo de trabajo. Como electrolito se utilizó una disolución de KOH.

### **3.3.3 Impedancia electroquímica:**

Para las medidas se utilizó un equipo AUTOLAB con un potenciostato PSTAT30 y un analizador de frecuencias FRA2 de la marca Eco Chemie B.V. el cual se controla mediante un computador. El equipo presenta una salida de corriente máxima de 250 mA y un voltaje máximo de salida de 100 V. El rango de frecuencias de medida es de 1 MHz a 1  $\mu$ Hz, con una amplitud de señal en el rango de 0.2 mV a 0.35 V. El instrumento utilizado para esta técnica de análisis se muestra en la Figura 7.

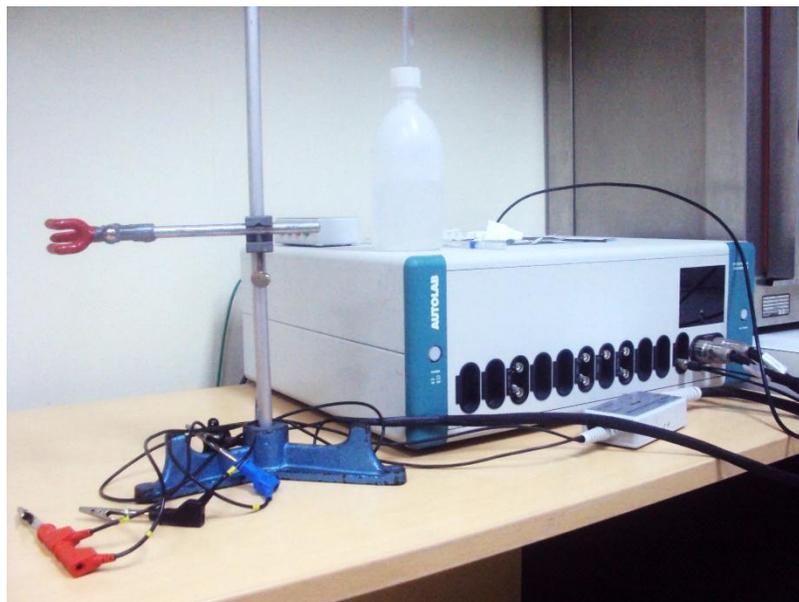


Figura 7: Galvanostato/Potenciostato monocanal, AUTOLAB, modelo PGSTAT.

### 3.3 Metodología experimental.

#### 3.3.1 Difracción de Rayos X (XRD).

La caracterización estructural se llevó a cabo mediante las técnicas de Difracción de Rayos X. Para ello, se realizaron dos partes. En la primera, se mide sólo la muestra a usarse, en poca cantidad, la cual debe cubrir completamente la cinta. La segunda parte consiste en sacar un trozo del electrodo ya usado. Los pasos realizados fueron:

- Medición de paso temporal cada 1 seg., cada  $0,5^\circ$  en  $2\theta$ .
- Intervalo de detección:  $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ .
- Muestra sobre una lámina de vidrio, encima de cinta doble faz, en polvillo recubriendo toda la cinta, con tal que el haz incida sobre ella.

La Figura 8 ejemplifica una muestra para la difracción de rayos x (XRD).



**Figura 8: Muestra preparada para realizar la difracción de rayos X (XRD).**

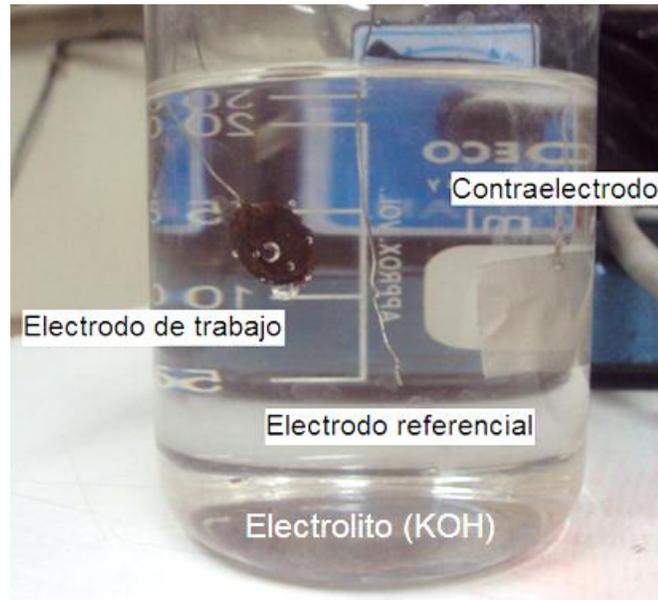
### **3.3.2 Ciclado de Carga y Descarga.**

Para las medidas electroquímicas se utilizó el galvanostato/potenciostato marca Arbin Instruments, modelo MSTAT. Para los estudios realizados en la presente tesis, se estandarizó el proceso a realizar cargas a corriente constante, baja tasa de carga y un período de tiempo según sea la capacidad de descarga definida. El proceso llevado a cabo consiste en los siguientes pasos:

- Electrodo de 400 mg: 100 mg de muestra, 100 mg de Ni y 200 mg de carbón-teflón.
- Prensados durante unos segundos a 1 tonelada.
- Corriente de carga: 15 mA, durante 4 horas.
- Corriente de descarga: 5 mA, hasta -0,4 V.

El tiempo de reposo entre carga y descarga fue de 5 *min*.

La Figura 9 muestra la celda, junto con la indicación de los electrodos y electrolito usado. La configuración habitual es con tres electrodos: Un contraelectrodo de malla de níquel (Ni); Electrodo de referencia de Ni; y KOH 6 M como electrolito (250 ml solución, 98 gr de KOH).



**Figura 9: Celda de laboratorio para estudio de electrodos de batería, para ciclado de carga y descarga, e impedancia compleja.**

### **3.3.3 Tasa de descarga o “Rate capability”.**

Se realizaron las siguientes mediciones:

- $I_d$ : corriente de descarga = {1,2,3,5,7,10} mA, hasta -0,4 V.
- $I_c$ : corriente de carga de 15 mA, durante 4 horas.
- Electrodo de 200 mg (50 mg  $Fe_2O_3$ , 50 mg Ni y 100 mg carbón.-teflón).

### **3.3.4 Espectroscopia de Impedancia.**

Se grafica la curva de potencial v/s tiempo de descarga para un proceso de carga del electrodo, para los electrodos de cobalto y hierro ( $Co_3O_4$  y  $Fe_2O_3$ ).

Se realizaron medidas de impedancia compleja en donde se registran los *plateaus* para poder evaluar la interface electrodo-electrolito (donde sucede lo que describe tal curva) con las siguientes condiciones para cada electrodo.



**Tabla 4: Parámetros utilizados para el estudio mediante Espectroscopía de Impedancia.**

Frecuencia inicial (Hz)	1.000.000
Frecuencia Final (Hz)	0,0001
Número de puntos (Cant)	120
Amplitud (r.m.s.)	0,01 V

Se realizaron estas medidas para los electrodos de cobalto y hierro respectivo.



## 4. RESULTADOS Y ANALISIS DE DATOS.

### 4.1 Caracterización estructural.

Se realizó difracción de rayos X para la obtención de difractogramas. Primero fue sobre la muestra original (óxido de cobalto y óxido de hierro) y al electrodo cargado, con el objeto de observar y analizar posibles cambios en la estructura de red. Las Figuras 10 y 11 muestran los patrones de difracción obtenidos para el óxido de cobalto y óxido de hierro respectivamente.

### Difracción de Rayos X (XRD).

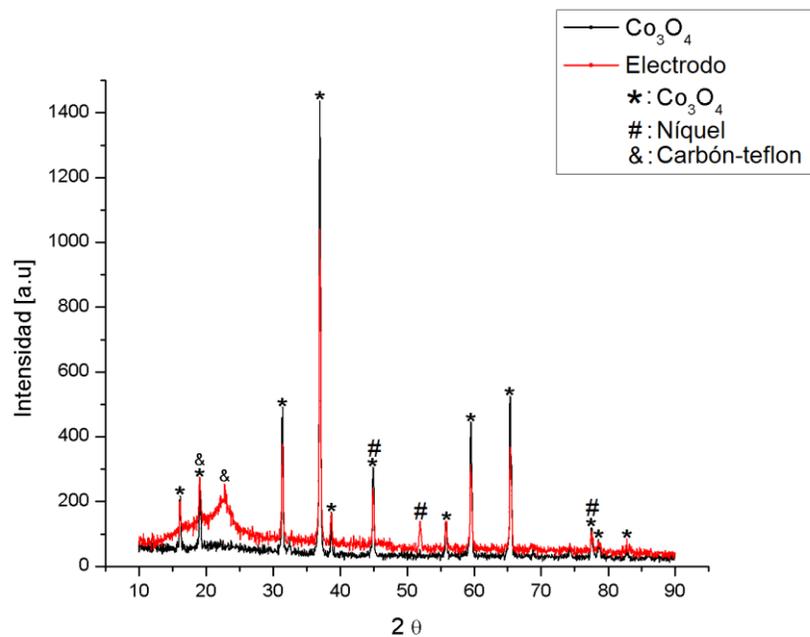


Figura 10: Patrón de difracción del óxido de cobalto.

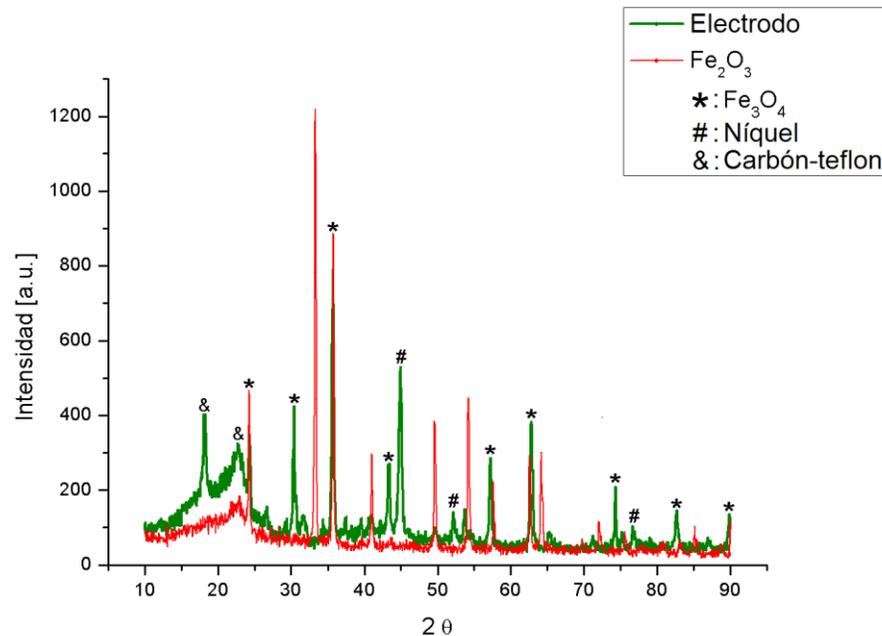


Figura 11: Patrón de difracción del óxido de hierro.

De las Figuras 10 y 11 podemos recabar lo siguiente:

- El electrodo de óxido de cobalto analizado después del proceso de carga, no presentó variación en la estructura de red. Los picos obtenidos coinciden en la posición angular, sólo variando en intensidad.
- El electrodo de óxido de hierro presentó picos en distintos lugares sobre la muestra de polvillo inicial, después del proceso de carga. Tales picos responden a una transformación del hierro, magnetita, convirtiéndose a la hematita precedente, es decir,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ .
- El níquel y carbón-teflon no afectan las mediciones de difracción, ya que sus picos están definidos. Para el Carbón-teflon son  $18^\circ$  y  $23^\circ$ , mientras que el níquel son  $45^\circ$ ,  $52^\circ$  y  $77^\circ$ , aproximadamente.



En la Tabla 5 se muestra el sistema cristalino, grupo espacial y estructura arrojada por XRD, como muestra y luego cargado como parte de la composición del electrodo.

**Tabla 5: Sistema cristalino, grupo espacial y estructura, por difracción de rayos X (XRD).**

	Óxidos	Sistema	Grupo Espacial	Estructura
<b>Muestra</b>	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Cúbico	Fd-3m	--
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Romboédrico	R-3c / R-3	--
<b>Electrodo Cargado</b>	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Cúbico	Fd-3m	--
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> → FeFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Cúbico	Fd-3m	Inversa

Se observa que la estructura en el óxido de cobalto siempre es cúbica, sin variación por lo demás. En el óxido de hierro, la estructura cambió de un sistema romboédrico a uno cúbico, teniendo como consecuencia un aumento de un 32% de volumen por gramo. Además, el óxido pasó de tener carga +2 a +3, por lo que la hematita se convirtió en magnetita.

En la Tabla 6 se muestran las características estructurales obtenidas.

**Tabla 6: Fases encontradas sobre el material activo de trabajo (cobalto y hierro).**

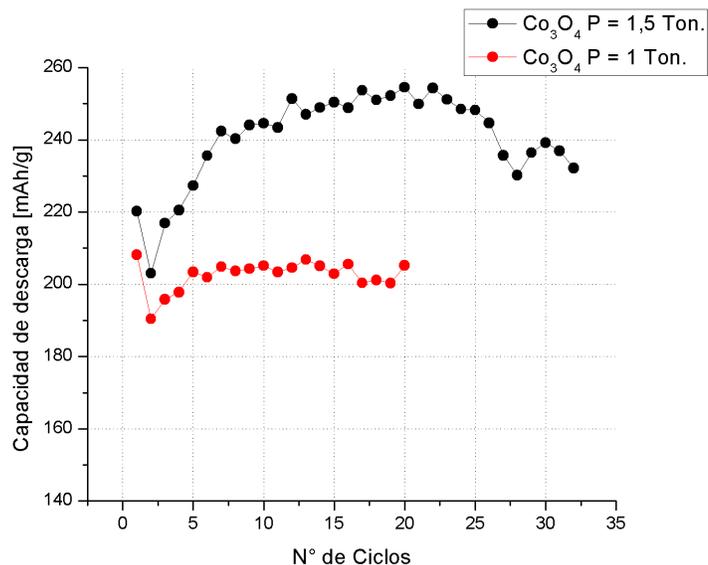
Nombre	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Hematita Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Magnetita Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
<b>Estructura</b>	Cubica	Romboedrica	Cubica
<b>a(Å)</b>	8,065	5,038	8,394
<b>b(Å)</b>	8,065	5,038	8,394
<b>c(Å)</b>	8,065	13,772	8,394
<b>Volumen (Å<sup>3</sup>)</b>	524,58	302,72	591,44



## 4.2 Caracterización electroquímica.

### 4.2.1 Ciclado de Carga y Descarga.

Se hicieron procesos de carga y descarga galvanostática para los electrodos de óxido de cobalto y óxido de hierro. Con esto se obtuvo la capacidad de descarga máxima para cada medición hecha y el ciclo donde se obtuvo. Además se describe la curva característica para cada electrodo. La Figura 12 muestra la capacidad de descarga del óxido de cobalto.



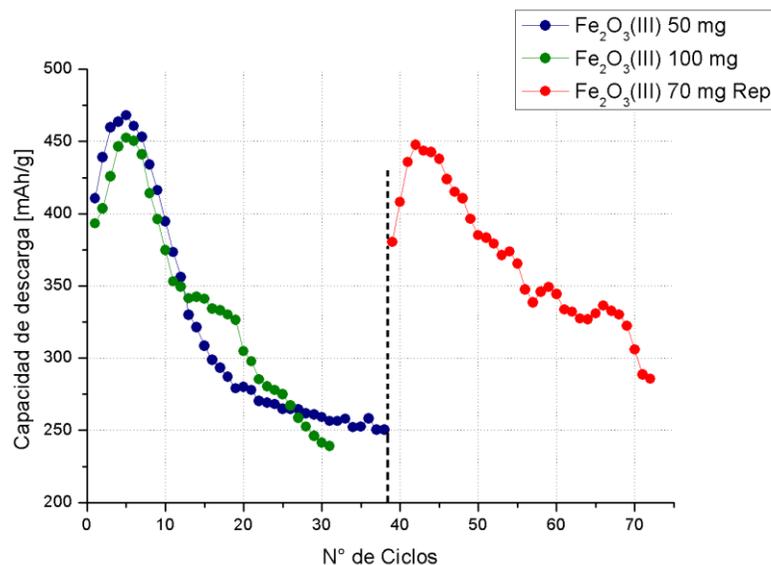
**Figura 12: Capacidad de descarga del óxido de cobalto. Se hizo otro electrodo de cobalto, pero con distinto prensado inicial (1,5 Toneladas).**

- El electrodo de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  arroja un rango entre 200 y 205 mAh/g para el prensado a 1 tonelada, mientras que para el prensado a 1,5 toneladas y, en un proceso más trabajado de aleación, se tienen valores sobre los 240 mAh/g. El óxido de cobalto no presenta problemas de pulverización serios como el hierro pero sí alto rompimiento superficial, al cabo que en pocos ciclos, depositándose una buena parte del material en el fondo.



El tema de prensado es importante como se ve en el gráfico anterior, el primer electrodo fue prensado a 1 tonelada, pero el segundo electrodo fue a 1,5 tonelada. El prensado a 1,5 arrojo mayor capacidad de descarga. También hubo menos rupturas superficiales y problemas de decrepitación. Por último, el ciclo de máxima capacidad también cambia, ya que en el electrodo prensado a 1 tonelada es al primer ciclo, mientras en 1,5 toneladas sucede en el vigésimo.

A continuación se analizó el electrodo de óxido de hierro. La Figura 13 muestra la capacidad de descarga para electrodos de 50 y 100 mg de material activo, y uno de 70 mg, reprensando el electrodo de 100 mg.



**Figura 13: Capacidad de descarga del óxido de hierro. La línea punteada indica cuando el electrodo fue reprensado (100 mg, completado 38 ciclos).**

- El óxido de hierro registra un valor inicial sobre el valor 400 mAh/g para el caso de 50 mg de material activo, hasta llegar cerca de los 470 mAh/g. En el caso de 100 mg se obtuvo una capacidad menor, comenzado por encima de los 400 mAh/g hasta alrededor de los 450 mAh/g.



- Posteriormente se reprensó el electrodo de 100 mg de material activo, el cuál después de sufrir desgaste y rupturas, arrojó en la balanza un peso de 285 mg de composición, por lo que el material activo aproximado fue de 70 mg. El resultado fue similar al electrodo precedente, con una curva de similares características y capacidad de descarga parecida.

En los tres casos el comportamiento consta de un período de activación de 5 ciclos (4 para el reprensado de hierro), para luego la pendiente comenzar a descender. Al reprensar se vuelve a una condición inicial del electrodo.

En la Tabla 7 se muestran los valores obtenidos para la máxima capacidad de descarga de los electrodos usados y el ciclo donde se obtuvo tal valor.

**Tabla 7: Capacidad de descarga máxima  $C_d$  y ciclo de ocurrencia de los electrodos.**

		$Co_3O_4$	$Fe_2O_3$
<b>Prensado 1 T</b>	Ciclo	1	5 (50-100 mg)
	Cd máx. [mAh/g]	208,167	468,133 (50) 452,6 (100)
<b>Reprensado</b>	Ciclo	20	4 (70mg)
	Cd máx. [mAh/g]	254,569	447,611 (70)

El electrodo de cobalto tiene un máximo valor entre 208 para el primer caso y más de 250 mAh/g para el reprensado. El electrodo de hierro, presenta una capacidad sobre los 450 mAh/g en promedio. Se aprecia que los valores encontrados en el cobalto son la mitad que el hierro.

#### **4.2.2 Composición con níquel y sin níquel.**

Se realizaron mediciones de carga y descarga en los electrodos de óxido de cobalto y de hierro. Se construyeron dos electrodos, uno para cada óxido, donde en la composición se excluía el níquel. En las Figuras 14 y 15 se



muestran los resultados obtenidos, comparando mediciones sobre electrodos con níquel y los obtenidos sin níquel.

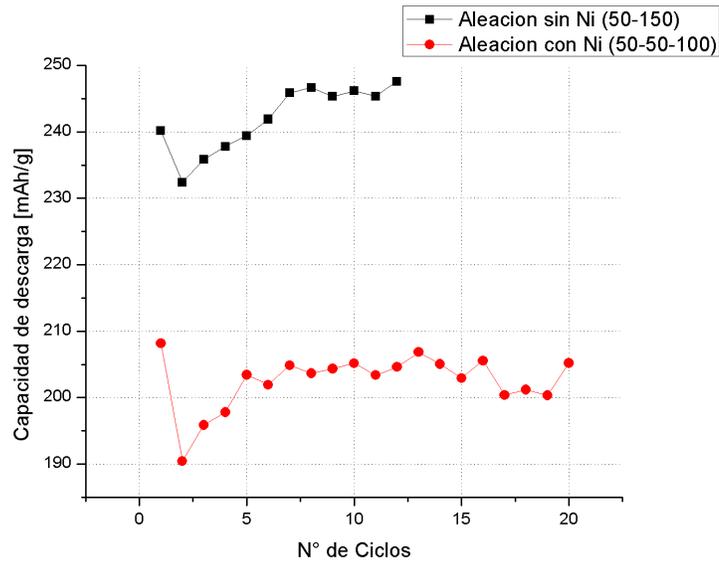


Figura 14: Capacidad de descarga del electrodo de cobalto, aleaciones con y sin níquel.

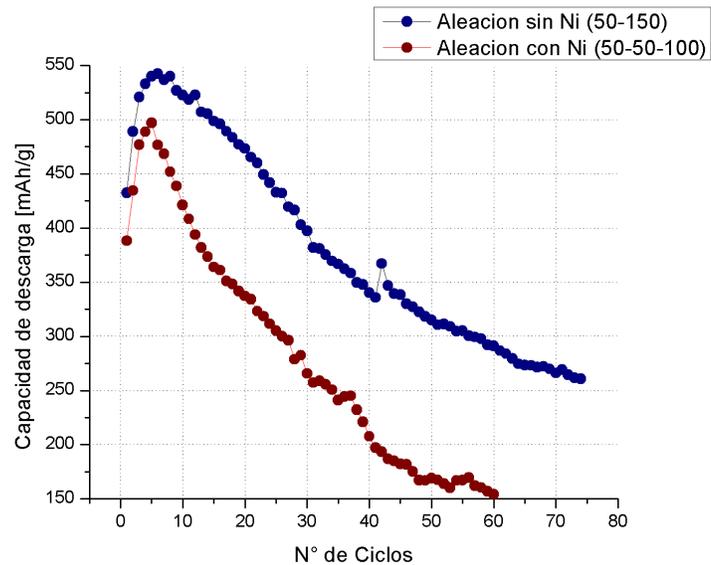


Figura 15: Capacidad de descarga del electrodo de hierro, aleaciones con y sin níquel.



- La exclusión de níquel en la composición de ambos electrodos muestra una mayor capacidad de descarga, gracias a la mayor adsorción de hidrógeno. En el óxido de cobalto se tiene una curva de similares características a la composición con níquel, mientras en el óxido de hierro se tiene una pendiente menos pronunciada y, como se aprecia de la Figura 15, una mayor capacidad de descarga por sobre la muestra con níquel. Esto se debería a que los sobrepotenciales son mayores, por lo que los Plateau tienen una mayor pendiente. A esto le debemos sumar que la cantidad de carbón-teflón usada como soporte contra las fracturas arrojaría una mejor capacidad y menores rupturas superficiales, y que además, incrementaron el valor de la máxima capacidad en la activación, generando las curvas en las gráficas antes mostradas.

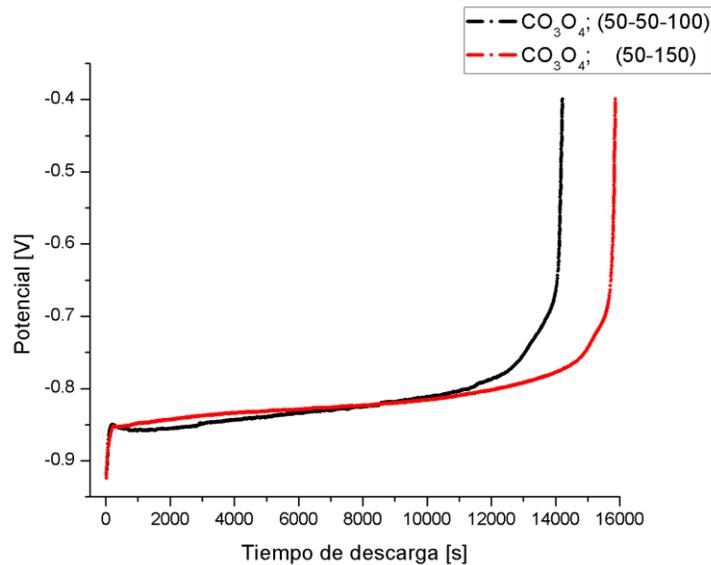
En la Tabla 8 se muestran los valores obtenidos de los electrodos de hierro mezclado con y sin níquel. Se muestra el ciclo donde se obtuvo la mayor capacidad de descarga y su valor, donde esta fue superior en el electrodo sin níquel en su composición, por sobre aquel que lo contenía.

**Tabla 8: Capacidad de descarga máxima Cd y ciclo de ocurrencia de los electrodos de hierro y cobalto, electrodos con y sin níquel.**

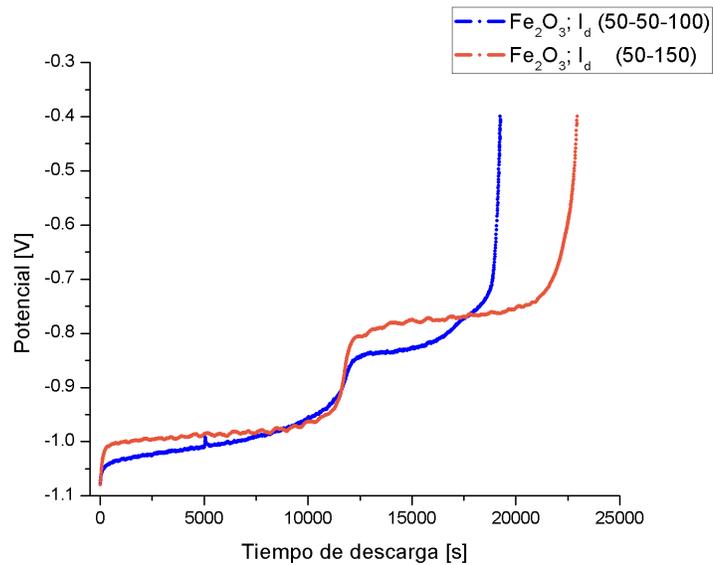
$\text{Co}_3\text{O}_4$	Sin Ni	Con Ni	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Sin Ni	Con Ni
Ciclo	12	1	Ciclo	6	5
Cd máx. [mAh/g]	247,61	208,17	Cd máx. [mAh/g]	542,47	497,1



La ecuación (1.2) se ve representada en las curvas obtenidas en las Figuras 16 y 17, sin embargo la forma en la que estas curvas se dibujan responde a un potencial de reacción, distintos para cada electrodo medido. Para el caso del electrodo de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  se ve una curva definida partiendo de un potencial hasta llegar a corte definido arriba. En el electrodo de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  se ve lo mismo, pero con la diferencia de la curva en este caso se aprecian 2 plateau, pero de similares características. Esto sucede porque ocurren dos procesos electroquímicos a diferentes potenciales de reacción. El tramo de curva, plano denominada *plateau* del electrodo no sufre variación.



**Figura 16: Sobrepotencial sobre la capacidad de descarga del óxido de cobalto para aleación sin níquel (50-50-100) y con níquel (50-150).**



**Figura 17: Sobrepotencial sobre la capacidad de descarga del óxido de hierro para aleación sin níquel (50-50-100) y con níquel (50-150).**

#### **4.2.3 Tasa de descarga o “Rate Capability”.**

Para saber cuánta capacidad de descarga puede entregar la celda en el periodo de una hora se realizó el estudio de la influencia de la corriente de descarga,  $I_d$ , en el sistema. Las  $I_d$  fueron de 1 mA, 2 mA, 3 mA, 5 mA, 7 mA y 10 mA.

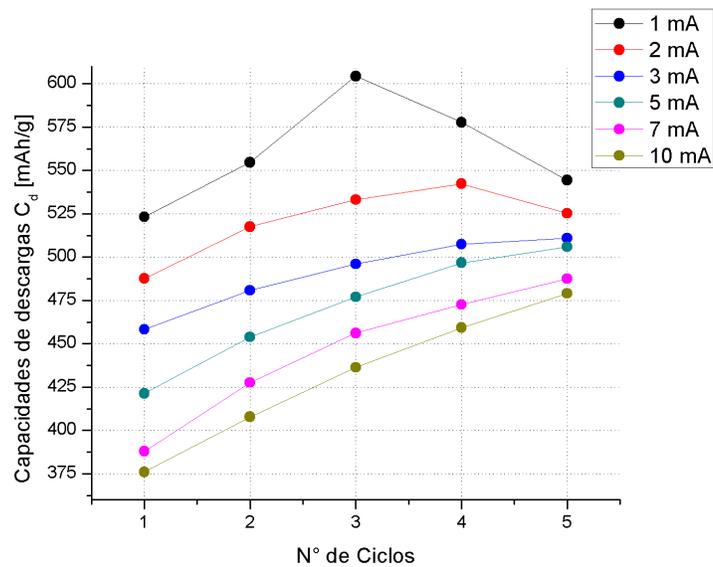


Figura 18: Capacidad de descarga en los primeros 5 ciclos (activación), para todas las corrientes aplicadas en la medición.

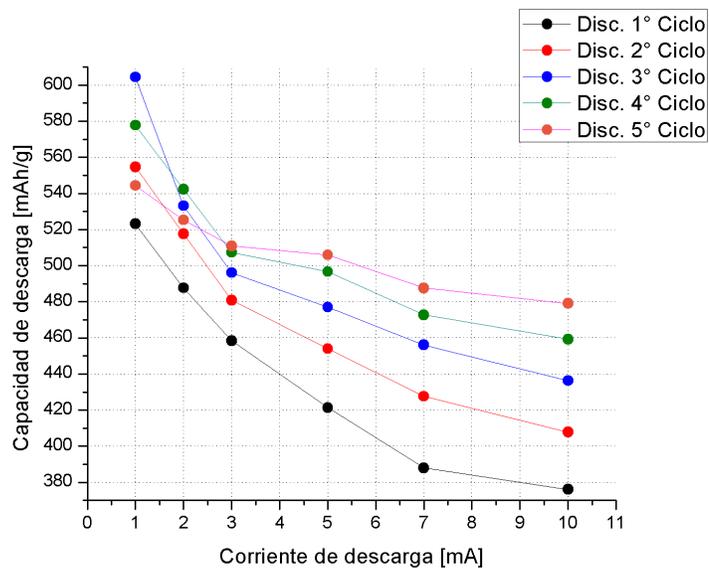


Figura 19: Evaluación de la capacidad de descarga sobre las corrientes de descarga para cada ciclo. Esto es el “Rate Capability” o tasa de descarga.



La figura 18 nos muestra que los mejores valores de capacidad se obtienen para las corrientes de 5 mA o menores, ya que en el quinto o ciclo e incluso antes ya superan los 500 mAh/g y por enorme valor en las dos primeras (con la corriente de 1 mA se obtuvo una capacidad sobre los 600 mAh/g). La Figura 19 nos revela que las corrientes de descarga más propicias y adecuadas están entre los 3 y 5 mA, ya que existe una relación más uniforme entre capacidad de descarga y corriente de descarga. Para las corrientes altas (7 y 10 mA) el electrodo no llega al valor esperado. De aquí entonces desprendemos que el rango medio, 3 y 5 mA, provoca un ritmo de descarga regular y constante, mientras que para las descargas a menor corriente, 1 y 2 mA puede provocar una baja acelerada de la capacidad y para las altas (7 y 10 mA) el electrodo no alcanza su mayor capacidad y no se aprovecha al máximo.

Si bien la corriente de descarga utilizada permite obtener mejores valores de capacidad de descarga, cabe destacar que la realización de los electrodos es a través de un método físico y no químico, teniendo un margen de error en los valores de capacidad de descarga; es por esta razón es que el estudio se realizó reprensando los mismos electrodos cada vez que se cambiaba la corriente de descarga para asegurar medir en las mismas condiciones.

#### **4.2.4 Medidas de impedancia espectroscópica.**

Se realizaron mediciones de impedancia espectroscópica para observar por separado los procesos que ocurren al interior del electrodo y en la interfase electrodo-electrolito al momento de involucrar una fuente de energía externa. Para esto se emplearon las mismas celdas electroquímicas anteriores. Para ello se utilizaron los parámetros dados en la Tabla 4. La Figura 20 describe el plateau que se observa en el proceso de descarga de la batería de cobalto.

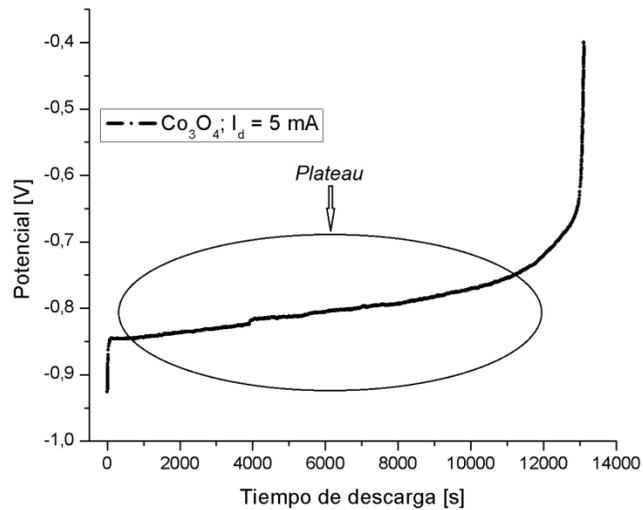


Figura 20: *Plateau* obtenido para el voltaje durante una descarga del electrodo de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

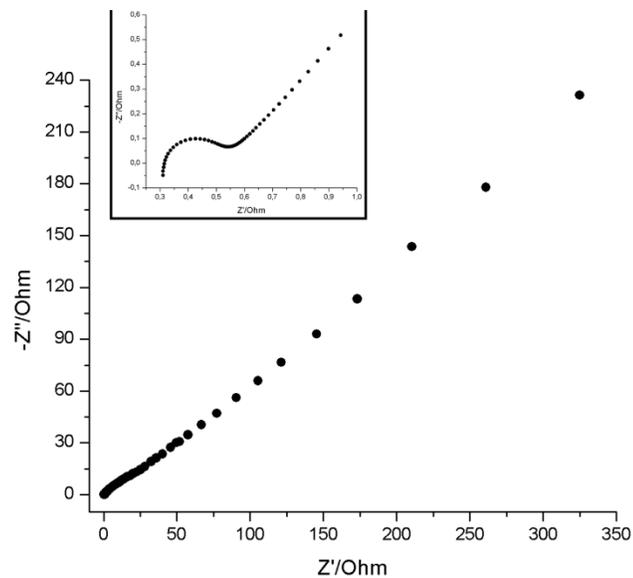


Figura 21: Impedancia espectroscópica de impedancia del electrodo de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

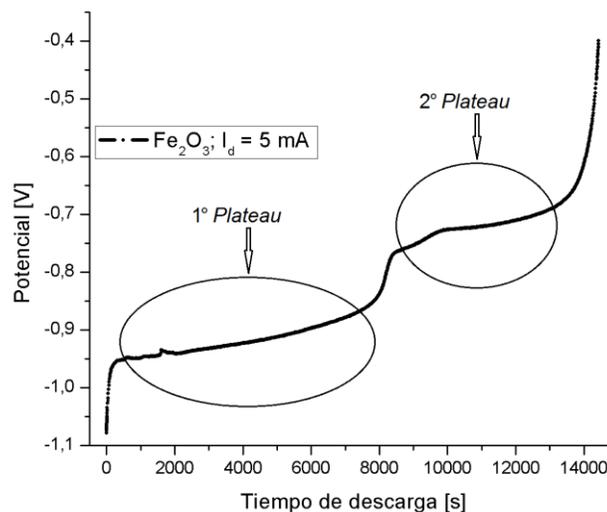
En la rama de altas frecuencias para este *plateau*, se observa un arco que responde al proceso faradaico que ocurre en el electrodo de trabajo, es decir, reacciones químicas y transferencias de electrones a través de la interface



electrodo-solución. Esto corresponde al arco descrito en el zoom, arriba de la gráfica general de la Figura 21.

Una vez pasada esta etapa, para bajas frecuencias aparece el proceso no faradaico, representado por una recta, la cual no tiene que ver con la transferencia de carga a través de la interface. Corresponde a un proceso difusivo de la desorción de hidrógeno, es decir, el hidrógeno adsorbido durante el proceso de carga sale de la superficie hacia el medio conductor. No hay evento relacionado a un cambio de red o transformación, sólo un proceso de desorción. Al no haber un cambio de red, el electrodo no sufre severos daños.

A continuación se muestra el caso del electrodo de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . En la Figura 22 se observan los dos plateau que ocurren en el proceso de descarga de la batería de hierro.



**Figura 22: Plateau obtenido para el voltaje durante una descarga del electrodo de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .**

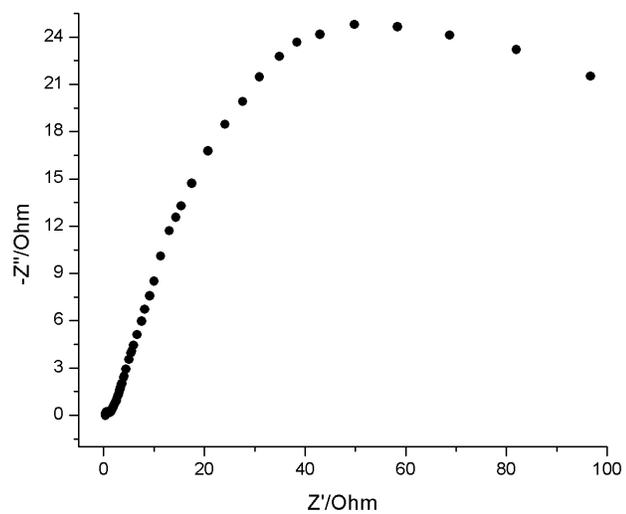


Figura 23: Impedancia espectroscópica del primer plateau, para el electrodo de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

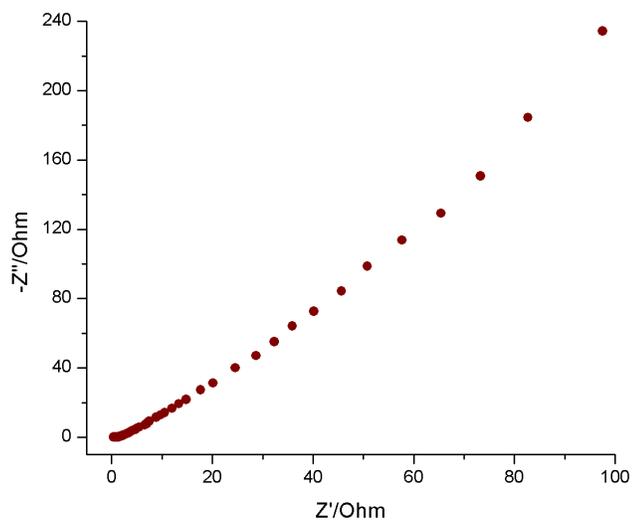
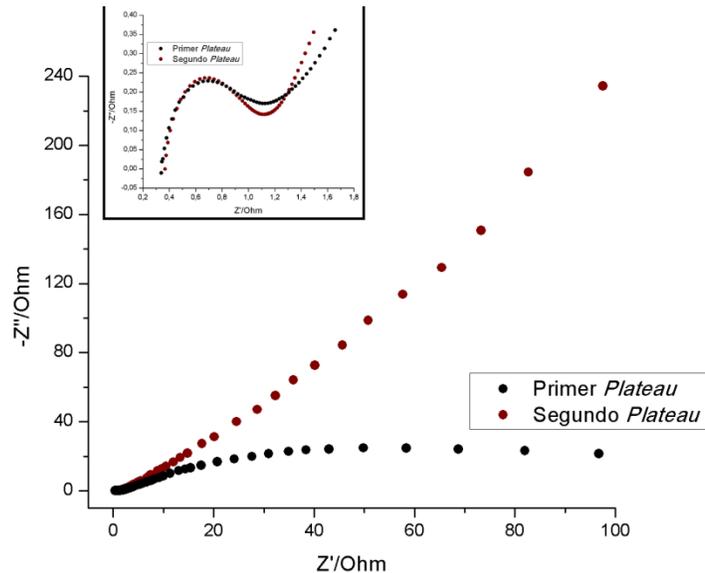


Figura 24: Impedancia espectroscópica del segundo *plateau* para el electrodo de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Figura 25: Impedancia espectroscópica de los dos *plateau* del electrodo de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .**

Al igual que el electrodo de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , en la rama de altas frecuencias para los dos *plateau* se observa un arco, derivado de antes, un proceso faradaico que ocurre en el electrodo mismo, con la salvedad sólo de los valores que toma este arco y la diferencia en la longitud de este, pero la respuesta es la misma.

Pero en la rama dirigida hacia las frecuencias bajas ocurren dos fenómenos distintos. Para el primer *plateau* se observa un nuevo arco, esta vez más grande y más ancho que su antecesor. Esto responde a un primer proceso difusivo, difusión finita de Warburg, que ocurre a  $45^\circ$  sobre la horizontal. En el segundo *plateau*, reaparece el proceso no faradaico, representado por una recta. Este proceso, similar al anterior, representa el proceso difusivo de la desorción del hidrógeno intercalado durante la carga. Esto además permite deducir que en el proceso de carga, hematita se convierte en magnetita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y en la descarga se produce el proceso inverso ( $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$ ), donde ocurre el fenómeno difusivo. La transformación ocurre durante el segundo *plateau*. Esto se observa en la Figura 23 y Figura 24.



Resumiendo, y mediante la Figura 25, el primer plato representa el cambio de fase de la estructura, regresión de magnetita (espinela) a hematita, en el cual estaría también involucrada la difusión de  $H_2$ , ya que este cambio de fase por sí sólo no explica la obtención de la mitad de la capacidad de descarga medida, mientras el segundo representa la total desorción de hidrógeno del sistema. La primera difusión es elevada y se denomina de Warburg, mientras la segunda, con el electrodo ya convertido en hematita es una difusión más resistiva.

Esto nos arroja una importante noción. El tiempo de descarga del óxido de hierro aproximadamente, es el doble al de cobalto y la espectroscopia nos permite revelar ese detalle, que la mitad del tiempo el óxido de hierro se convierte de magnetita a hematita y la otra mitad es sólo desorción. De allí que la capacidad de descarga del  $Fe_2O_3$  sea el doble o más que la del  $Co_3O_4$ .

Cabe señalar que en ambas mediciones se aprecian semicírculos atribuibles al proceso faradaico que ocurre al interior de la celda, es decir, a la transferencia de cargas entre el electrodo y la disolución (oxidaciones y reducciones).



## 5. CONCLUSIONES.

- Se obtuvieron patrones de difracción similares, sobre picos y valor de intensidad para el óxido de cobalto y hierro, describiendo una estructura cúbica de éste. En el óxido de hierro en cambio, se reveló una variación en el patrón de difracción, lo que mostro un cambio de fase de este, pasando de hemática a magnetita, y pasando de una estructura principal romboédrica a una cúbica, dando un aumento del 32% del volumen por gramo. La contracción y expansión que sufre el electrodo de trabajo provoca que la capacidad de descarga se vea disminuida a medida que transcurren los ciclos de carga y descarga, ocasionando que el contacto con la malla de níquel, como colector de corriente no sea la óptima.
- Se analizaron las capacidades de descarga de los electrodos de cobalto y hierro. En el primer caso, se obtuvo una capacidad promedio de 250 mAh/g, mientras en el segundo bordearon los 500 mAh/g. Sólo se diferenciaron por factores sistemáticos y de preparación del electrodo, donde se obtienen por este último, mejores resultados para un electrodo sin mezcla de Ni a aquel que lo incluía, arrojando una duración más larga y una pendiente menos pronunciada, menor desgaste y mayor optimización de la batería en términos generales.
- De acuerdo al estudio de *rate capability* realizado al óxido de hierro, se encontró que la capacidad de descarga es inversamente proporcional a la corriente de descarga. Las condiciones óptimas para la descarga, llevando a un comportamiento más parejo y regular del electrodo se obtienen para las corrientes de descarga entre 3 y 5 mA. Con 1 y 2 mA el mayor desgaste se hacía los primeros ciclos, mientras que con 7 y 10 mA no alcanza el máximo de capacidad esperado.
- De las mediciones de impedancia se puede decir que en electrodo de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  la impedancia mostró fenómenos de desorción, la salida de  $\text{H}_2$



desde la superficie. En el electrodo de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  se muestra un fenómeno de cambio de red, magnetita pasando a hematita (regresión después de la descarga) y el fenómeno de la desorción de  $\text{H}_2$ , en dos *plateau*. Esto es, a altas frecuencias se observa un proceso faradaico (reacciones redox), mientras a bajas frecuencias los procesos observados corresponden a procesos difusivos (transferencia de masa); difusión de Warburg finita para el primer *plateau* y difusión bastante más resistiva para el segundo. En este punto ya se tiene nuevamente hematita en el electrodo, por ello la primera difusión es elevada, la segunda es resistiva.



## 6. BIBLIOGRAFIA.

- [1] *Propiedades electroquímicas de aleaciones formadoras de hidruros, utilizadas en baterías secundarias*. Daniel Serafini, Centro Atómico Bariloche, Argentina. Revista Virtual Materia, Volumen 4, N° 1, 2001.
- [2] *Electrodeposición y caracterización de láminas de  $Cu_2O$ . Aplicación como electrodos de baterías de ión-litio*. Shanti Bijani Chiuro. Universidad de Málaga, Málaga, 2007.
- [3] *El hidrógeno: Un vector energético no contaminante para automoción*. J. L. G. Hierro, L. Gomez y M. A. Peña. Instituto de Catálisis y Petróleo Química, CSIC, Cantoblanco, Madrid, España.
- [4] G. Estay, *Síntesis y caracterización mediante aleación mecánica del sistema formadores de hidruros  $Mg_2Ni_{1-x}Co_x$* , Tesis de Ingeniería en Física, 2008, USACH.
- [5] *Descargas en pilas electroquímicas. Análisis comparativo de la capacidad de carga, de la energía y de la eficiencia energética*. Universidad Politécnica de Valencia, Valencia.
- [6] [https://www.nipron.co.jp/english/product\\_info/encyclopedia/5\\_3.htm](https://www.nipron.co.jp/english/product_info/encyclopedia/5_3.htm)
- [7] T. Minami; *Solid State Ionics for Batteries*; Springer-Verlag Tokyo, 2005.
- [8] T.R. Crompton; *Battery Reference Book*; 3<sup>rd</sup> Edition, Newnes, 2000.
- [9] *Preparación, caracterización y estudio de aleaciones utilizadas en baterías de níquel e hidruro metálico*. 2<sup>do</sup> Encuentro de Jóvenes Investigadores de Ciencia y Tecnología de Materiales, Misiones, 2008.
- [10] [http://batteryuniversity.com/learn/article/charging\\_nickel\\_based\\_batteries](http://batteryuniversity.com/learn/article/charging_nickel_based_batteries)  
*Charging Nickel Cadmium.*



- [11] [http://batteryuniversity.com/learn/article/charging\\_nickel\\_metal\\_hydride](http://batteryuniversity.com/learn/article/charging_nickel_metal_hydride).  
*Charging Nickel-Metal-Hydride*.
- [12] *Lithium Ion Rechargeable Batteries; Materials, Technology and New Applications*. Kazunori Ozawa, Editorial Wiley-VCH. Capítulo 1: Conceptos Generales.
- [13] Ying T.-K, Gao X.-P, Hu W.-K, Wu F, Noréus, *Int J Hydrogen Energy*, 31 (2006) 525
- [14] Tatsumisago M, Wakihara M, Iwakura C, Kohjiya S, Tanaka, *I. Solid State Ionics for batteries*, 1st ed. Japan: Springer Verlag; 2005.
- [15] Revista EMISA. *Baterías de níquel cadmio con placas de bolsas*. Características Generales.
- [16] [http://www.hardinenergy.com/pdfs/3 Nickel Metal Hydride.pdf](http://www.hardinenergy.com/pdfs/3%20Nickel%20Metal%20Hydride.pdf)
- [17] *Metal Hydrides for NiMH Battery Applications*. Dhanesh Chandra, Wen-Ming Chien and Anjali Talekar, Material Matters Volume 6, Art. 2. University of Nevada.
- [18] G. Deng: *Electrochimica Acta* 55, 2010.
- [19] Lu, W.: *International Journal of Hydrogen Energy* 33, 2006.
- [20] *Desarrollo de nuevas técnicas neutrónicas para el estudio experimental del sistema metal-hidrógeno*. Javier Santisteban. Universidad Nacional de Cuyo, Uruguay, 1998.
- [21] Diego J. Cuscueta, *Elaboración, caracterización e hidruración de materiales para electrodos negativos de baterías*, Tesis de carrera de doctorado en ciencias de la ingeniería, 2010, San Carlos de Bariloche.



- [22] N. Kuriyama, T. Sakai, H. Miyamura, H. Tanaka, H. Ishikawa, I. Uehara. Hydrogen storage alloys for nickel/metal-hydride battery. *Vacuum* 47 (1996) 889-892.
- [23] J.J. Reilly, G.D. Adzic, J.R. Johnson, T. Vogt, S. Mukerjee, J. McBreen. The correlation between composition and electrochemical properties of metal hydride electrodes. *J. Alloys Compound*, 1999.
- [24] Lynch, F. E.: *Metal Hydride Practical Applications*. J. Less Com. Metals, 1991.
- [25] *Evaluación de la adsorción de hidrógeno por técnicas electroquímicas sobre carbón activado modificado con Ni por molienda mecánica*. Universidad Tecnológica de Pereira, Pereira, Colombia, 2007.
- [26] B. D. Cullity. *Elements of x-ray diffraction*, 2<sup>da</sup> Edition, Addison-Wesley, 1978.
- [27] *Impedance Spectroscopy, Theory Experiment and Applications*, Barsoukov and Ross McDonald, 2<sup>o</sup> edition.
- [28] *The corrosion behavior of AB<sub>5</sub> type hydride electrode in alkaline electrolyte solutions*. Ch. Wang, M. Marrero-Rivera, D. Serafini, S. Srinivasan, M. Soriaga.



## ANEXOS.

### ANEXO 1. Metodología instrumental.

#### I. Difracción de Rayos X (XRD).

Los rayos-X son una forma de radiación electromagnética de elevada energía y pequeña longitud de onda ( $\lambda \sim 1.5 \text{ \AA}$ ), del orden de los espacios interatómicos de los sólidos. Esta técnica puede ser usada para identificar las fases presentes en la muestra, desde el material inicial hasta el producto terminado.

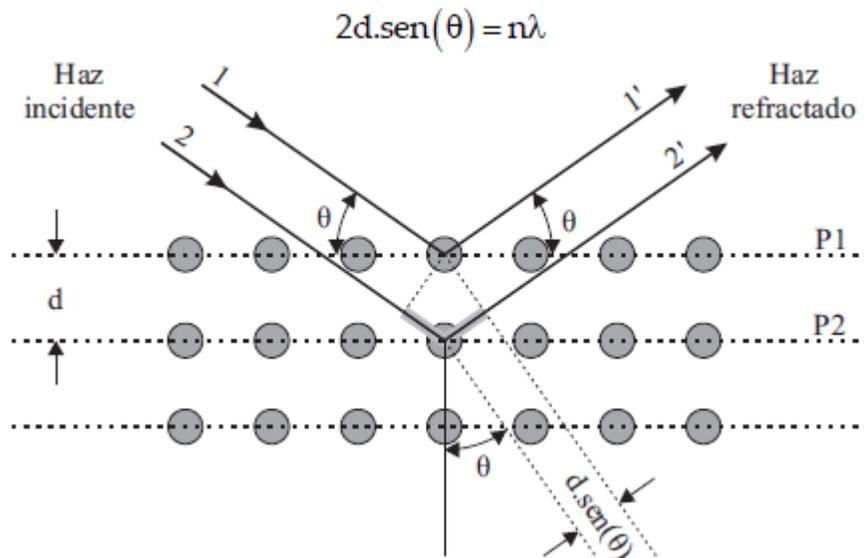
La difracción de rayos X es una técnica que consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre el material a estudiar. Variando el ángulo de incidencia del haz sobre la superficie del cristal se producen interferencias constructivas y destructivas que dan lugar a un patrón de intensidad, propio de la estructura cristalina del material. Estos patrones se interpretan aplicando la ley de Bragg<sup>26</sup>.

$$2d\sin(\theta) = n\lambda \quad (\text{A.1})$$

La ecuación (A.1) dice que, si se consideran dos rayos X paralelos, 1 y 2, incidiendo con un ángulo  $\theta$  en un par de planos paralelos P1 y P2, separados por un espacio interplanar  $d$ , el rayo reflejado tendrá intensidad máxima si las ondas representadas por 1' y 2' están en fase. Entonces, para que esto se cumpla, la diferencia en la longitud del camino entre 1-1' y 2-2', que no es otra que  $2d\sin(\theta)$  debe ser un número entero  $n$  de longitudes de onda  $\lambda$ , donde el ánodo de cobre  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ . Esto se muestra gráficamente por la Figura 33.

---

<sup>26</sup> B. D. Cullity. *Elements of x-ray diffraction*, 2<sup>da</sup> Edition, Addison-Wesley, 1978.



**Figura 26: Relación gráfica de la ley de Bragg (geometría Bragg-Brentano).**

De la ley de Bragg se puede deducir que los valores posibles de  $\theta$  donde se tienen reflexiones están determinados por las dimensiones de la celda unidad y la longitud de onda del haz. Las mayores limitaciones de la técnica se deben a la necesidad de trabajar con sistemas cristalinos, por lo que no es aplicable a disoluciones, a sistemas amorfos o gases.

## **II. Ciclado de Carga y Descarga.**

Una de las técnicas más utilizadas para caracterizar una batería es la del ciclado de carga y descarga, la cual se basa en cargar y descargar por completo una batería, controlando las condiciones experimentales.

Para el proceso en cuestión, se fija la corriente de carga en un determinado tiempo y la descarga se controla determinando un potencial de corte, con una corriente de descarga constante. Para la carga, la corriente se estipula calculando un 20% adicional de la capacidad de descarga teórica, con el fin de asegurar que se cargue completamente. El voltaje de finalización de la



descarga en cambio, se elige una vez que el proceso electroquímico de deshidruración del material haya tomado lugar, es decir, se elige en base a la observación directa del comportamiento que muestre la celda. Siendo más claros, una vez que se inicia el proceso de descarga, se puede ver que este generalmente ocurre a un voltaje constante en el tiempo y una vez que éste cambie notoriamente implica que la batería ha terminado la descarga.

El hidrógeno que entra o sale del material se toma como un electrón, es decir, H tiene carga -1. Después que se ha cargado por completo el electrodo, la capacidad de descarga del hidruro  $MH_x$  será:

$$C_d = \frac{x \cdot F}{3,6 \cdot Wm} \text{ (mAh/g)} \quad (\text{A.2})$$

donde  $F$  es la constante de Faraday ( $F = 96.485,342 \text{ sA/mol}$ ) y  $Wm$  es el peso fórmula de la aleación (en  $g/mol$ ). La variable  $x$  está referida a la cantidad de hidrógeno (electrones) que están en el electrodo y saldrán por la descarga<sup>1,7</sup>.

Las condiciones experimentales de las medidas electroquímicas para los electrodos siguientes, se plantearon de la siguiente forma. Suponiendo que la máxima capacidad de descarga que se pueda obtener sea de  $600 \text{ mAhg}^{-1}$  utilizando una corriente de carga  $I_c=15 \text{ mA}$ :

$$\frac{600 \text{ mAhg}^{-1}}{15 \text{ mA}} = 40 \frac{\text{h}}{\text{g}} \quad (\text{A.3})$$

Por lo tanto, para 0.1 gr de muestra se necesitan al menos 4 horas de carga (a temperatura ambiente).

### III. Tasa de descarga o “Rate capability”.

Es otra técnica que brinda información importante del desempeño del material estudiado, de acuerdo a la variación de la capacidad en función de la corriente



de descarga. La capacidad de descarga de una celda expresa la cantidad total de electricidad involucrada en la reacción química, y se puede definir como:

$$C_d = I_d \cdot t_d \quad (\text{A.4})$$

Ordenando la ecuación (A.3), la corriente de descarga queda:

$$I_d = C_d / t_d \quad (\text{A.5})$$

Análogamente, se puede interpretar la tasa de descarga como la corriente de descarga que resulta de la relación entre la capacidad nominal y un determinado tiempo de descarga.

#### IV. Espectroscopía de impedancia.

Es una técnica electroquímica de corriente alterna que proporciona gran información acerca de la cinética y de los mecanismos de reacción que suceden en una muestra. Se utilizan señales de pequeña amplitud en un amplio rango de frecuencias, originando perturbaciones mínimas en el sistema. El estudio de los procesos resistivos se realiza a través de la aplicación de una señal sinusoidal de frecuencia variable del tipo  $V(\omega)$ . Esta variación de potencial hace que el campo eléctrico cambie de dirección constantemente, registrando la respuesta del sistema en forma de intensidad de la misma frecuencia  $I(\omega)$ , con un desfase de  $\theta(\omega)$  entre la corriente y el voltaje<sup>27</sup>.

Por definición, la impedancia se obtiene como el cociente entre el voltaje y la corriente:

$$Z \psi = \frac{V \psi}{I \psi} \quad (\text{A.6})$$

---

<sup>27</sup> *Impedance Spectroscopy, Theory Experiment and Applications*, Barsoukov and Ross McDonald, 2° edition.



Debido a que el voltaje aplicado es una señal de corriente alterna, el resultado de la impedancia es un número complejo que depende de la frecuencia, y que puede ser expresado como:

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + iZ''(\omega) \quad (\text{A.7})$$

El módulo de la impedancia se expresa como:

$$|Z(\omega)| = \sqrt{(Z'(\omega))^2 + (Z''(\omega))^2} \quad (\text{A.8})$$

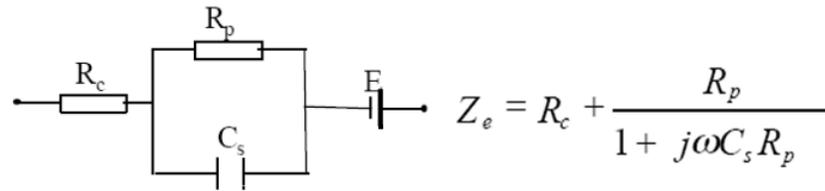
y el ángulo de desfase como:

$$\tan \theta(\omega) = \frac{Z''(\omega)}{Z'(\omega)} \quad (\text{A.9})$$

Los espectros de impedancia se pueden representar de dos maneras distintas: mediante el diagrama de Nyquist, que representa la componente imaginaria  $iZ''(\omega)$ , frente a la real  $Z'(\omega)$ , para cada frecuencia y el diagrama de Bode, el cual representa el módulo de la impedancia  $|Z(\omega)|$ , y el ángulo de desfase  $\theta(\omega)$  en función de la frecuencia. Las dos representaciones entregan la misma información, sin embargo, una representación puede ser más útil que la otra a la hora de resolver detalles específicos de manera certera. La impedancia de electrodo puede ser modelada como la suma de una resistencia de contacto y una impedancia electroquímica. La resistencia de contacto viene dada por la dificultad que opone el terreno al paso de corriente en las proximidades del electrodo, lo que presenta la interfaz entre electrodo y electrolito<sup>28</sup>.

---

<sup>28</sup> *The corrosion behavior of AB<sub>5</sub> type hydride electrode in alkaline electrolyte solutions.* Ch. Wang, M. Marrero-Rivera, D. Serafini, S. Srinivasan, M. Soriaga.



**Figura 27: Bosquejo ejemplo y ecuaciones ligadas a un sistema eléctrico, modelado por impedancia (transporte).**

La Figura 34 es un modelo simplificado que, además, incluye la resistencia de contacto y el potencial  $E$  generado en la interfaz electrodo-electrolito.  $C_s$  es la capacidad de la superficie del electrodo,  $R_p$  es una resistencia. La impedancia equivalente es sin considerar el potencial  $E$ . A frecuencias altas el condensador  $C_s$  presenta baja impedancia, y la impedancia de electrodo será  $R_c$ .