



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS  
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

**UNIDAD QUERETARO**

**ESTUDIO DE UN NANOMATERIAL BASE TiFe, COMO  
ELECTRODO EN BATERÍAS RECARGABLES TIPO NiMH,  
OBTENIDO POR ALEADO MECÁNICO DE ALTA ENERGÍA**

Tesis que presenta

**Ing. Israel López Báez**

para obtener el Grado de

**Maestro en Ciencias**

en la Especialidad de

**Materiales**

Director de la Tesis: *Dr. Francisco Javier Espinoza Beltrán*

**CINVESTAV  
IPN  
ADQUISICION  
DE LIBROS**

Santiago de Querétaro, Qro.

Junio del 2005

**CINVESTAV I.P.N.  
SECCION DE INFORMACION  
Y DOCUMENTACION**

CLASIF.: TA404.2 .L67 2005  
ADQUIS.: SSI-061  
FECHA: 29 MAYO 2006  
PROCED.: VAN. - 2006  
\$ \_\_\_\_\_

I.D. 124607-2001

## AGRADECIMIENTOS

*A mi familia que siempre me ha apoyado en toda mi formación académica.*

A todo el personal del CINVESTAV Unidad-Querétaro, por brindarme su apoyo en la realización de mis experimentos y en mi formación académica.

A la M.C. Guadalupe Barreiro Rodríguez, por ser la principal persona que me introdujo en el campo de la Electroquímica.

Al CONACyT, por su apoyo económico que me permitió seguir estudiando y terminar la maestría en Ciencia de los Materiales. Mi número de registro es 182738.

## Resumen

Se desarrollan electrodos tipo A-B (A: Ti; B: Fe, Co, Ni) a partir de aleaciones nanoestructuradas para baterías recargables también llamadas secundarias. El propósito del empleo de un nanomaterial como electrodo, es aprovechar el empleo de una aleación metálica en forma de polvo, la cual tiene una superficie muy grande debido al tamaño nanométrico de los granos, todo esto permite hacer más eficientes los procesos electroquímicos.

La metodología que se emplea para el desarrollo de estos materiales consiste en: a) emplear el aleado mecánico de alta energía, debido a que es muy práctico y podemos obtener un nanomaterial; b) examinar sus características fisicoquímicas (morfología, composición); c) determinar el comportamiento de absorción/desorción de Hidrógeno; y d) evaluar sus características de rendimiento como electrodos hidrurados en una celda electrolítica.

Esta investigación presenta el trabajo realizado sobre la modificación del tipo de aleaciones descritas anteriormente, mediante una variación en composición, sustitución parcial o adición de otros elementos. El objetivo de la modificación es aprender sobre la cinética de las reacciones de absorción/desorción de Hidrógeno, y tener un antecedente para la optimización de una celda electrolítica o alguna posible aplicación como almacenamiento de Hidrógeno. Los resultados de la investigación, hasta ahora, demuestran que: las aleaciones con apropiadas cantidades de substitutos o elementos aditivos, mejoran las reacciones de absorción/desorción de Hidrógeno para las aplicaciones en celdas electrolíticas.

## **Abstract**

Electrodes type A-B (A: Ti; B: Fe, Co, Ni) starting from nanostructured alloys for rechargeable batteries also secondary cells are developed. The purpose of the employment of a nanomaterial as electrode, is to take advantage of the use of a metallic alloy in powder form, which has a very big surface due to the nanometric size of the grains, all these features allow making more efficient the electrochemical processes.

The methodology that is used for the development of these materials consists in: a) to use high energy mechanic alloying, because it is very practice and able way to obtain a nanomaterial; b) to examine their physiochemical characteristics (morphology, composition); c) to determine the Hydrogen absorption/desorption behavior; and d) to evaluate their performance characteristics as hydride electrodes in an electrolytic cell.

This investigation presents the work carried out on the modification of the type of alloys described previously, by means of a compositional variation, partial substitution or addition of other elements. The objective of the modification is to learn about the Hydrogen absorption/desorption reactions kinetic, and to have an antecedent for the optimization of an electrolytic cell or some possible application as Hydrogen storage. The results of the investigation, to date, demonstrate that: the alloys with appropriate amounts of substituent or additive elements improve the Hydrogen absorption/desorption reactions for the applications in electrolytic cells.

# CONTENIDO

Agradecimientos al CONACYT	I
Resumen	II
Contenido	IV
Lista de tablas	VI
Lista de figuras	VII
Nomenclatura	X
<b>1 INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
1.1 Antecedentes del tema de investigación	1
1.2 Motivación y objetivos de la tesis	3
1.3 Estructura de la tesis	7
<b>2 FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN</b>	<b>9</b>
2.1 El aleado mecánico	9
2.2 Difracción de rayos X	13
2.3 Microscopia electrónica de barrido	16
2.4 Baterías recargables tipo NiMH	18
2.5 Técnicas de caracterización de baterías	24
2.6 Caracterización termodinámica de los procesos de absorción/desorción de Hidrógeno	40
<b>3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</b>	<b>42</b>
3.1 Preparación de aleaciones de Ti-Fe-Co-Ni	42
3.1.1 Molienda de los polvos.	43
3.1.2 Tratamiento térmico	47
3.1.3 Caracterización de los polvos.	48
3.1.4 Fabricación de pastillas	48
3.2 Diseño y construcción de una batería recargable prototipo	49
3.2.1 Caracterización del electrodo.	52

<b>4 RESULTADOS EXPERIMENTALES</b>	.57
4.1 Aleaciones de Ti-Fe-Ni	.57
4.1.1 Nomenclatura de las muestras	.57
4.1.2 Difracción de rayos X. Fases presentes, constante de red, y tamaño de grano	.58
4.1.3 Microscopia electrónica de barrido. Tamaño de aglomerados. Composición química EDS	.68
4.2 Propiedades eléctricas del electrodo en estudio	.70
<b>5 CONCLUSIONES</b>	.80
<b>PERSPECTIVAS</b>	.81
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	.82

## Lista de tablas

**Tabla 2.1.** Clases y Materiales de Hidruro de Metal [12].

**Tabla 3.1.** Tamaño de partícula y pureza empleado inicialmente.

**Tabla 3.2.** Características del Potenciostato Universal PGZ301.

**Tabla 4.1.** Parámetros estructurales y capacidades de descarga para materiales tipo  $\text{TiFe}_{1-x}\text{Ni}_x$

**Tabla 4.2.** Nomenclatura de las muestras analizadas.

**Tabla 4.3.** Parámetros de red y tipo de estructura de los elementos químicos contenidos en los sistemas a estudio [38].

**Tabla 4.4.** Parámetros estructurales de los materiales estudiados.

**Tabla 4.5.** Parámetros de red y tipo de estructura de las aleaciones obtenidas por fundición [39].

**Tabla 4.6.** Composición Química medida por EDS (M) y estequiométrica (E).

**Tabla 4.7.** Capacidades de descarga para los materiales nanocristalinos.

**Tabla 4.8.** Datos obtenidos desde mediciones de Voltametría Cíclica.

## Lista de figuras

- Figura 1.1.** Batería para celular, NiMH de 3.6 V.
- Figura 1.2.** Aplicaciones en autos eléctricos, Batería de NiMH de 144 V (120 celdas de 1.2 V).
- Figura 1.3.** Estructura esquemática del electrodo de NiMH.
- Figura 1.4.** Esquema de una batería NiMH.
- Figura 2.1.** Material obtenido por aleado mecánico de alta energía, base Ti.
- Figura 2.2.** Distribución del tamaño de partícula causado por la tendencia de pequeñas partículas a soldarse entre ellas y grandes partículas a fracturarse bajo condiciones de estado estable [7].
- Figura 2.3.** Colisión entre la bola-polvo-bola de la mezcla en polvo durante la molienda mecánica.
- Figura 2.4.** Elementos de molienda: Tipo de vial y medio de molienda.
- Figura 2.5.** a) Geometría de la difracción de rayos X, b) relación entre el diámetro de la difracción (D) y el ángulo de dispersión ( $2\theta$ ).
- Figura 2.6.** Esquema de una batería primaria y secundaria. Es el mismo principio para una batería primaria y secundaria en descarga.
- Figura 2.7.** Diagrama de transporte de las distintas especies que intervienen en las reacciones.
- Figura 2.8.** Diagrama de un sistema electroquímico para electrólisis.
- Figura 2.9.** Representación esquemática de la doble capa eléctrica del modelo de Bockris, Devanathan y Muller.
- Figura 2.10.** Se muestran los diagramas de perturbación así como la respuesta obtenida a las perturbaciones.
- Figura 3.1.** Caja de guantes empleada para el control de contaminación atmosférica en los polvos sujetos a molienda mecánica.
- Figura 3.2.** Molino SPEX 8000, se puede observar el tamaño de este molino.
- Figura 3.3.** Tipo de vial utilizado en todo el proceso de molienda.

- Figura 3.4.** Morfología de los dos tipos de pastillas empleadas, se puede observar que la pastilla de la izquierda correspondiente al electrodo metálico y tiene problemas de compactación.
- Figura 3.5.** Corte transversal de la celda electroanalítica, se muestra la distribución de los diferentes componentes empleados para soportar el material sintetizado.
- Figura 3.6.** Celda electroanalítica, se muestra el arreglo de los tres electrodos empleados.
- Figura 3.7.** Electrodo de referencia Hg/HgO, 1M de pin poroso.
- Figura 3.8.** Principio de una celda electroquímica a potencial controlado
- Figura 3.9.** Circuito eléctrico para la carga/descarga de la celda electrolítica. Se utilizo en los inicios de la activación y posteriormente únicamente para la carga.
- Figura 4.1.** Difractogramas teóricos de los elementos químicos Ti, Fe, Co, y Ni ( $\lambda = 1.540562$ ). En la parte superior de cada pico de difracción se observa: el plano cristalográfico, su ángulo de localización y su porcentaje de intensidad (100% el de mayor intensidad, para cada caso particular)
- Figura 4.2.** Elementos químicos correspondientes a los picos de difracción de los polvos iniciales de la muestras M\_a y M\_d.
- Figura 4.3.** Difractograma de la muestra M\_a, mostrando en el inciso a) los polvos iniciales, b) inmediatamente después de la molienda, c) con tratamiento térmico a 500 °C por 1 h.
- Figura 4.4.** Difractograma de la muestra M\_b, mostrando en el inciso a) los polvos iniciales, b) inmediatamente después de la molienda, c) con tratamiento térmico a 500 °C por 1 h.
- Figura 4.5.** Difractograma de la muestra M\_c, mostrando en el inciso a) los polvos iniciales, b) inmediatamente después de la molienda, c) con tratamiento térmico a 500 °C por 1 h.

- Figura 4.6.** Difractograma de la muestra M\_d, mostrando en el inciso a) los polvos iniciales, b) inmediatamente después de la molienda, c) con tratamiento térmico a 500 °C por 1 h.
- Figura 4.7.** Difractogramas teóricos de los sistemas binarios TiNi, TiFe y TiCo obtenidos con ayuda del software “Carine”
- Figura 4.8.** Identificación de la aleación correspondiente a la muestra M\_c después del tratamiento térmico. Se observan los picos de difracción de los sistemas TiNi, TiFe y TiCo.
- Figura 4.9.** Evolución de la muestra M\_c para la obtención de una fase amorfa, la caracterización se realizó a intervalos de 4 h.
- Figura 4.10.** Comparación de difractogramas de la muestra M\_a; a) no hidrurizada (inmediatamente después del tratamiento térmico, y b) hidrurizada (tratamiento electroquímico).
- Figura 4.11.** Micrografías de la muestra M\_b (superiores), y M\_d (inferiores) inmediatamente después de la molienda mecánica.
- Figura 4.12.** Gráfica cualitativa de la activación galvanostática a  $\pm 1$  mA en los primeros ciclos de carga/descarga del material sintetizado.
- Figura 4.13.** Gráfica cualitativa de la activación galvanostática entre  $\pm 3$  y  $\pm 5$  mA, para los ciclos de carga/descarga del material sintetizado.
- Figura 4.14.** Gráfica cualitativa de la activación galvanostática a  $\pm 10$  mA, para los ciclos de carga/descarga del material sintetizado.
- Figura 4.15.** Curvas de descarga electroquímica. Una curva corresponde a la muestra M\_a (color rojo) y la otra a la muestra M\_d (color azul), a una temperatura de 25°C.
- Figura 4.16.** Curva de descarga electroquímica corresponde a la muestra M\_b (color azul), utilizando un nuevo separador (filtro de aire), a una temperatura de 25°C.
- Figura 4.17.** Voltagrama cíclico de la muestra M\_a.
- Figura 4.18.** Voltagrama cíclico de la muestra M\_d.

## Nomenclatura:

MA	Aleado Mecánico
NiMH	Hidruro de Níquel Metal
M	Aleación metálica
MH	Hidruro de Metal
Celda botón	Una celda de corte transversal circular en el cual la altura total es menor que el diámetro.
Ni(OH) <sub>2</sub>	Hidróxido de Níquel
NiOOH	Oxihidróxido de Níquel
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
Mischmetal	Es una mezcla de “tierras raras” y otros metales
E <sup>0</sup>	Potencial estándar
BPR	Razón peso Bola-Polvo
CV	Voltimetría Cíclica
KOH	Hidróxido de Potasio (Potasa cáustica)
NHE	Electrodo Normal de Hidrógeno
EDS	Espectroscopia de Energía Dispersiva
Batería de Hidróxido de Níquel/Hidrógeno	Las aleaciones de Níquel pueden reversiblemente disolver o soltar Hidrógeno proporcionalmente debido a cambios en la presión y temperatura. El Hidrógeno es almacenado en la celda Ni-H a alta presión.

# 1 INTRODUCCIÓN

## 1.1 Antecedentes del tema de investigación

El desarrollo tecnológico de las últimas décadas ha generado una creciente necesidad de fuentes de energía portátiles, recargables y con bajos niveles de contaminación. Las baterías alcalinas recargables de Hidruro de Níquel Metal (NiMH) intervienen en el mercado de la electrónica, la telefonía celular y otros, reemplazando a las de Níquel-Cadmio, debido a los buenos desempeños alcanzados. Los materiales utilizados formadores de hidruros son de varios tipos y la ciencia de materiales juega un rol importante en el desarrollo de las aleaciones conocidas y la búsqueda de nuevos materiales de menor costo y mejor desempeño.

Las baterías recargables han sido desarrolladas durante los últimos 20 años, especialmente ligadas a su utilización en la microelectrónica, computadoras, telefonía celular (Fig. 1.1), etc. Actualmente, los desarrollos alcanzados en estas baterías permiten pensar en aplicaciones de mayor potencia, como sistemas auxiliares para autos eléctricos (Fig. 1.2), sistemas híbridos de generación-almacenamiento, etc. [1].



Figura 1.1. Batería para celular, NiMH de 3.6 V.

Las baterías comerciales fueron basadas originalmente en el sistema Níquel-Cadmio, en un medio de Hidróxido de Potasio concentrado. Debido a la toxicidad del Cadmio, se comenzaron trabajos destinados a reemplazar el ánodo de estas baterías, conservando el resto de la estructura que ya había sido convenientemente desarrollada.

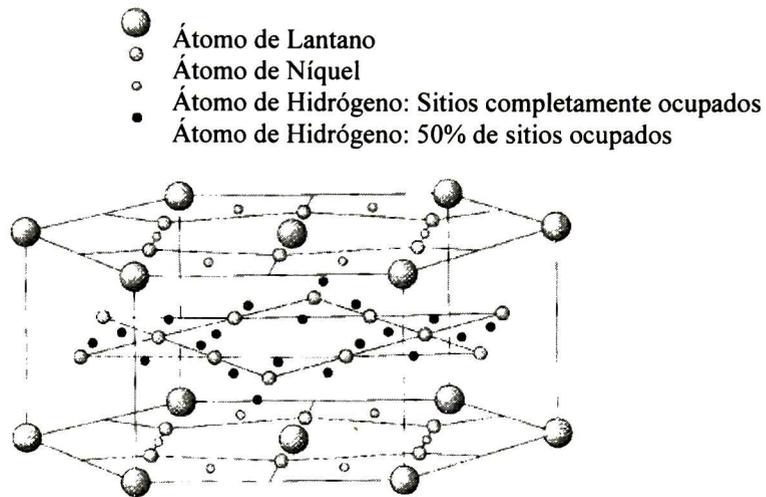


**Figura 1.2.** Aplicaciones en autos eléctricos, Batería de NiMH de 144 V (120 celdas de 1.2 V)

A partir de la crisis petrolera de los 70's y los esfuerzos ambientalistas de las últimas dos décadas, se intensificó la búsqueda y el desarrollo de nuevas formas de producir y almacenar energía, de manera económicamente competitiva y disminuyendo el impacto ambiental. A partir de la década del 70, científicos de Phillips Research propusieron el primer electrodo base hidruro como reemplazante del electrodo de Cadmio [1].

En este sentido, el Hidrógeno surge como una posible alternativa, se han realizado muchos esfuerzos destinados a su utilización como vector de energía y su almacenamiento en condiciones aceptables de seguridad. Existen diferentes métodos de producción de Hidrógeno: a partir de combustibles fósiles que producen grandes cantidades de contaminantes, y a partir de energías renovables.

Como el Hidrógeno tiene excelentes propiedades de transporte y almacenamiento (comparado con la electricidad), y como además puede ser convertido eficientemente en otras formas secundarias de energías. El almacenamiento de Hidrógeno puede efectuarse en estado gaseoso (generalmente en altas presiones), en estado líquido (a muy bajas temperaturas, aprox. 20 K), o en estado sólido en forma de hidruros metálicos (a presiones bajas). Según de que aplicación se trate, cada una de las distintas formas de almacenamiento será más o menos conveniente.



**Figura 1.3.** Estructura esquemática del electrodo de NiMH.

Una de las vías propuestas para el almacenamiento de Hidrógeno, es en forma de hidruros. Muchos metales forman este tipo de compuestos, esencialmente por la posibilidad del átomo de Hidrógeno de ocupar sitios intersticiales en redes metálicas, debido a su reducido tamaño (Fig. 1.3). En algunos hidruros, la densidad volumétrica de Hidrógeno es mayor que en el Hidrógeno líquido, y las condiciones de seguridad de almacenamiento son satisfactorias.

## 1.2 Motivación y objetivos de la tesis

La batería NiMH ha penetrado en la tecnología de hoy, impulsando a teléfonos celulares y vehículos eléctricos híbridos. La batería NiMH comenzó su vida como una evolución de la batería de Hidrógeno Níquel (Ni-H) usada en aplicaciones

aeroespaciales. A causa de su excepcional vida al ciclado y razonable energía específica, las baterías de Hidrógeno Níquel eran atractivas por sus aplicaciones aeroespaciales; sin embargo las baterías de Ni-H tienen una eficacia volumétrica pobre y requieren tanques de gas Hidrógeno comprimido y catalizadores de Platino. Las baterías de NiMH son el resultado de configurar una batería que usa materiales que almacenan Hidrógeno en forma de hidruro metal en uno de los electrodos de la batería.

La batería de Hidruro Níquel Metal tiene las siguientes ventajas: a) el voltaje de la celda es casi el mismo que el de la batería de Ni-Cd, b) la celda puede ser cargada y descargada a altas razones y a bajas temperaturas, c) sus densidades de energía, en términos de peso o volumen, son mejores que aquellas para las baterías de Níquel-Cadmio. La figura 1.4 muestra una relación de material utilizado en una batería real.

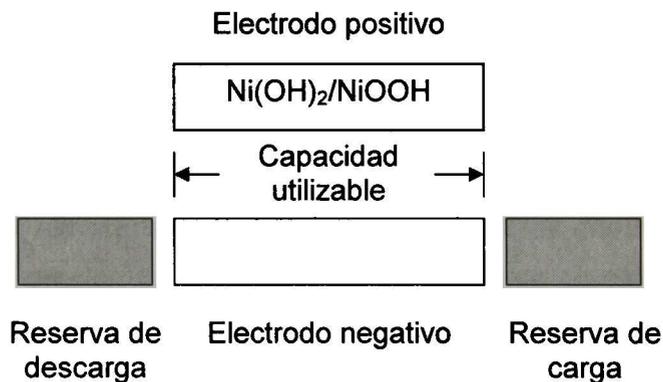


Figura 1.4. Esquema de una batería NiMH.

El interés en aleaciones para el almacenaje de Hidrógeno en baterías Ni-H, y particularmente, en NiMH está ganando ímpetu debido a su alto rendimiento en las características de estas baterías, respecto a la eficiencia de energía, densidad de energía, alta razón en capacidad de carga/descarga y vida al ciclado. Estudios anteriores han mostrado que la alta razón de auto-descarga en baterías de Ni-H es debida a la reducción directa del Oxihidróxido de Níquel a Óxido de Níquel [2-5]. En estas baterías, el Hidrógeno es almacenado como un gas comprimido y

debido a la alta presión de Hidrógeno, la razón de transporte al electrodo de Óxido de Níquel es bastante rápida. A fin de aclarar el mecanismo de reacción de auto-descarga y de encontrar métodos para su inhibición, se usaron técnicas de microcalorimetría y electroquímicas [6]. Estos estudios mostraron que la razón de auto-descarga es proporcional a la presión de Hidrógeno en la batería y a la actividad del Oxihidróxido de Níquel.

Se incorporaron varios tipos de inhibidores potenciales al electrodo de Óxido de Níquel, durante su fabricación o adicionados al electrolito, con el fin de aclarar sus efectos sobre la razón de auto-descarga. Aunque algunos aditivos tales como Plomo, Cobalto, y Cadmio mostraron tener algún efecto, la razón de auto-descarga no pudo reducirse significativamente. Así, este trabajo mostró que el único camino para el cual la auto-descarga podría ser reducida era bajando la presión de Hidrógeno en el contenedor.

No es factible bajar la presión en el contenedor, porque esto aumentaría el peso y el volumen de la batería de Ni-H; así, se pensó que una manera sería usar hidruros para el almacenaje de Hidrógeno en baterías de Ni-H. Usando esta aproximación, la presión de Hidrógeno podría reducirse considerablemente y así disminuir la razón de auto-descarga. La ventaja consiste en que el Hidrógeno almacenado como hidruros requiere un volumen bastante más pequeño que el Hidrógeno almacenado como gas comprimido; como consecuencia, podría haber también un embalaje más denso y, de ahí, una mejora en la dirección térmica de esta batería.

Durante los últimos quince años, hubo un gran incentivo para desarrollar baterías NiMH. El uso de NiMH, en vez de baterías de Ni-H, puede reducir el peso y así incrementar la energía específica; sin embargo, el ímpetu principal para desarrollar baterías NiMH es debido a las legislaciones inminentes para reducir la producción de baterías de Níquel-Cadmio.

La aplicación de la aleación de TiFe policristalina tipo AB en baterías ha sido limitada por la pobre cinética de absorción/desorción en adición a un procedimiento complicado de activación. El componente B realiza varias funciones: a) podría desempeñar un papel catalítico aumentando las características de absorción/desorción de Hidrógeno; b) puede alterar las presiones de equilibrio para la absorción/desorción de Hidrógeno y aumentarlo o bajarlo a niveles deseados, y c) podría añadir también la estabilidad de las aleaciones porque algunos de los componentes A podrían ser fácilmente oxidados.

Los tipos de aleación AB tiene una estructura cúbica, una sustitución parcial o una pequeña adición de otro elemento altera las características de absorción/desorción de Hidrógeno de estas aleaciones. Los papeles de estos componentes o aditivos podrían ser: a) aumentar o disminuir las constantes de red del cristal, la cual cambia la presión de equilibrio para la absorción/desorción de Hidrógeno; b) disminuir la histéresis durante la absorción/desorción de Hidrógeno; c) catalizar las reacciones de absorción/desorción de Hidrógeno, y d) mejorar la estabilidad de estas aleaciones previniendo la formación de óxido sobre uno o varios de los componentes [6].

### ***OBJETIVO GENERAL***

Obtener un nanomaterial que funcione como electrodo negativo en una batería secundaria; caracterizarlo y conocer su desempeño como electrodo y acumulador de Hidrógeno.

### ***OBJETIVOS ESPECIFICOS***

1. Obtener una aleación para el electrodo negativo de una batería recargable por Aleado Mecánico (base Ti-Fe).
2. Desarrollar un prototipo funcional de una batería secundaria.

3. Interpretación de propiedades electroquímicas de la batería prototipo.
4. Implementación de la metodología para la caracterización de baterías recargables.

### **1.3 Estructura de la tesis**

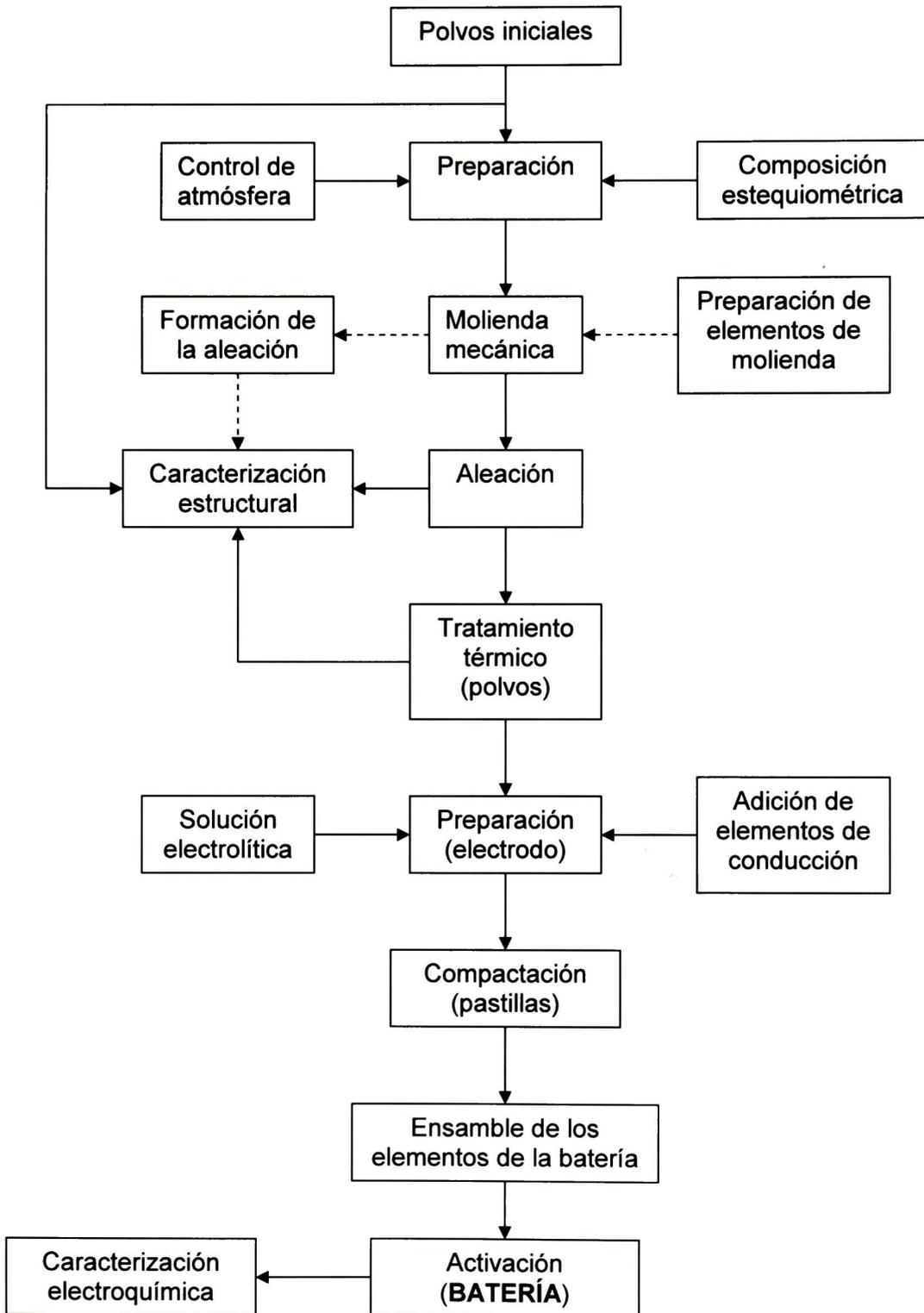
La presente tesis esta dividida en cinco capítulos, el primero de ellos trata acerca de los antecedentes de las pilas recargables, como también del porque es importante mejorar y/o reemplazar los sistemas actuales. El estado actual de esta forma de almacenar energía es muy importante en el desarrollo tecnológico hoy en día. También se mencionan los objetivos que nos marcan la dirección de nuestra investigación así como el alcance de la misma.

En el segundo capítulo se presenta el fundamento de la batería así como las reacciones más importantes que se llevan a cabo, se explica brevemente el fundamento de los aparatos para caracterizar las muestras. Una introducción a la electroquímica que es muy importante en las reacciones que se dan en los electrodos y en sus inmediaciones, razón del porque se presenta también como parte de este capítulo.

Se describe la metodología empleada para la elaboración de los electrodos y la manera de preparar las muestras, así como las características de los equipos y algunos accesorios que tienen gran importancia en la obtención de los resultados y/o material de trabajo. Los resultados son analizados en la parte final de la tesis, estos datos indican si los objetivos se cumplieron satisfactoriamente. También se discuten las conclusiones que arrojó esta investigación.

A continuación se presenta un diagrama acerca de la metodología para la obtención de una batería tipo NiMH, el cual nos da una idea del amplio trabajo realizado. Este diagrama inicia con los polvos iniciales, ilustra toda la preparación de estos polvos, las etapas de caracterización y la manera en como estos polvos van siendo tratados hasta obtener un material electrodico.

## Metodología para la obtención de una batería recargable tipo NiMH

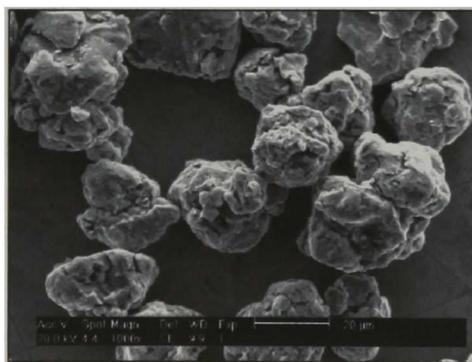


## 2 FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

### 2.1 El aleado mecánico

El aleado mecánico (MA) es un proceso que involucra la repetida deformación, fractura y soldadura continua de partículas al estar sujetas a una molienda constante, además de que por esta técnica se obtienen aleaciones en estado sólido. El aleado mecánico es una técnica novedosa con la cual se obtienen materiales avanzados con propiedades inusuales, debido al enfriamiento microestructural a que son llevados los polvos de elementos metálicos, no metálicos o compuestos, en la cual ocurre una combinación atómica hasta obtener una aleación verdadera de los compuestos.

El proceso de MA fue desarrollado en los años 60's buscando producir una dispersión de óxidos en superaleaciones base Hierro y Níquel con el fin de aumentar su resistencia mecánica a altas temperaturas. Se han obtenido aleaciones en base Aluminio, Titanio (Fig. 2.1), Silicio, Molibdeno, Níquel entre otros; incluyendo los intermetálicos del sistema Ni-Al, así como en sistemas binarios Al-Zr, Fe-Al o en sistemas ternarios Al-Ti-Co [7].

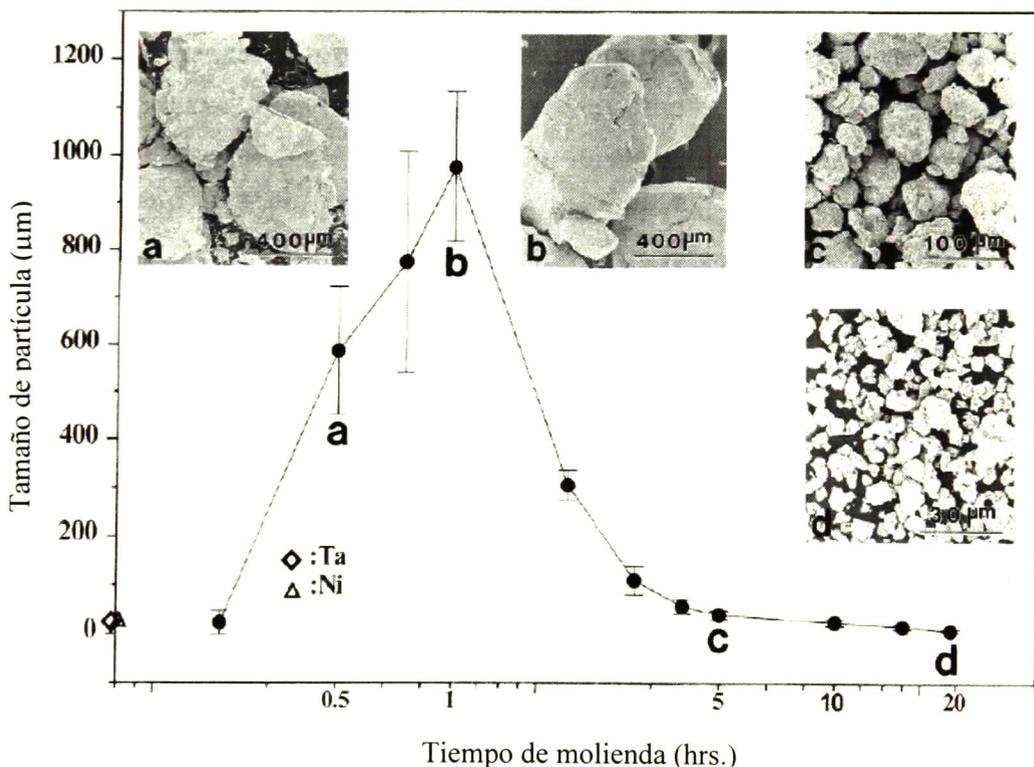


**Figura 2.1.** Material obtenido por aleado mecánico de alta energía, base Ti.

El MA es un método para fabricar aleaciones con un tamaño de grano nanométrico. La fabricación de las aleaciones por aleado mecánico tiene ventajas importantes sobre otros métodos o procesos como son:

1. La molienda permite obtener una aleación a niveles atómicos, debido al fenómeno de difusión.
2. Se obtienen aleaciones con una baja contaminación de Oxígeno e Hierro.
3. Se obtiene un producto con tamaño de grano nanométrico que beneficia al proceso de sinterización.
4. Se forman por energía mecánica, por lo tanto su mezcla no tiene problemas de diferencia en densidad o temperaturas de fusión.
5. No se presentan segregaciones microscópicas de elementos o fases.

El MA es la formación de aleaciones mediante el uso de una fuerza externa, es decir la combinación a nivel atómico de dos o más metales sólidos, se realiza por la acción de una fuerza compresiva; a diferencia del aleado convencional que se realiza mediante la mezcla de los metales fundidos en un crisol [7].

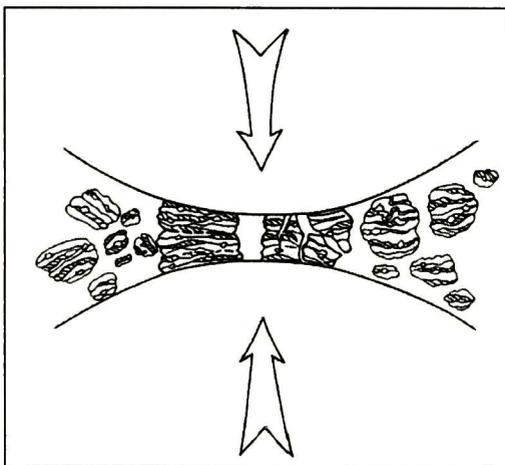


**Figura 2.2.** Distribución del tamaño de partícula causado por la tendencia de pequeñas partículas a soldarse entre ellas y grandes partículas a fracturarse bajo condiciones de estado estable [7].

En la práctica, el MA se consigue mezclando polvos muy finos de diferentes metales. La mezcla es introducida en un molino de alta energía, donde las partículas en polvo se comprimen unas con otras, hasta que prácticamente se sueldan, obteniendo una combinación a escala atómica (Fig. 2.2). El polvo aleado mecánicamente, puede entonces ser moldeado y tratado térmicamente para producir piezas útiles, o bien, puede ser usado como recubrimiento, catalizador o conductor.

Cabe destacar que este proceso requiere de equipos e instalaciones de menor costo que una fundición y como no es necesaria la utilización de altas temperaturas, es más seguro y menos contaminante, aunque este limitado a producir bajos volúmenes. Los materiales que se producen por MA terminaron siendo nuevos materiales con una estructura nanocristalina, con interesantes propiedades [7].

El proceso involucra la repetida deformación, fractura y soldadura continua de las partículas al estar sujetas a una molienda constante, hasta llevarlas a tamaños submicrométricos propiciando la aleación de elementos a niveles atómicos (Fig. 2.3). Se logra mediante la utilización de una variedad de elementos de molienda (bolas, barras, rodillos, etc.). En la figura 2.4 se muestra el medio de molienda



**Figura 2.3.** Colisión entre la bola-polvo-bola de la mezcla en polvo durante la molienda mecánica.

para propósitos de investigación, estos medios de molienda son usados en molinos tales como agitadores, planetarios, atricionadores, etc. La molienda puede efectuarse en diferentes atmósferas.

Resumiendo el aleado mecánico, éste se caracteriza generalmente por obtener una aleación microestructuralmente homogénea y alcanzar tamaños de grano del orden de nanómetros, los cuales repercuten en las propiedades mecánicas del producto [7].

Elementos de molienda:

1. Tipo de molienda (molino horizontal de bolas, molino atricionador, etc.).
2. Tipo de medios de molienda (acero al carbono, acero inoxidable, entre otros).
3. Intensidad de molienda (de alta o baja energía)
4. Atmósfera de molienda (gas inerte, reductor, oxidante).
5. Pureza de los polvos.
6. Tiempo de molienda.
7. Temperatura de molienda.
8. Capacidad del equipo de molienda.
9. Propiedades de los polvos.
10. Cantidad de polvo a moler (relación másica bolas/polvo).



**Figura 2.4.** Elementos de molienda: Tipo de vial y medio de molienda.

## 2.2 Difracción de rayos X

Los rayos X se sitúan dentro de los ensayos no destructivos, ya que al material que se le aplica este método no sufre ningún tipo de variación en su estructura. Es una técnica por excelencia para el estudio de materiales sólidos que presentan estado cristalino. Permite determinar las especies presentes en la muestra, así como la caracterización de los cristales y, en el caso de la difracción de polvo, determinar los tamaños de partícula.

Los rayos X son una radiación electromagnética cuya longitud de onda esta comprendida entre  $10^{-7}$  y  $10^{-11}$  m, que se encuentra entre la radiación UV y los rayos  $\gamma$ . Las propiedades más importantes de esta radiación fueron descritas por Röntgen en 1896, pero no fue hasta principios del siglo pasado que Von Laue (1912) y Bragg (1913) demostraron que los cristales, debido a su orientación regular, podían difractar los rayos X dispersados por todos los elementos que los constituyen, según unas direcciones determinadas.

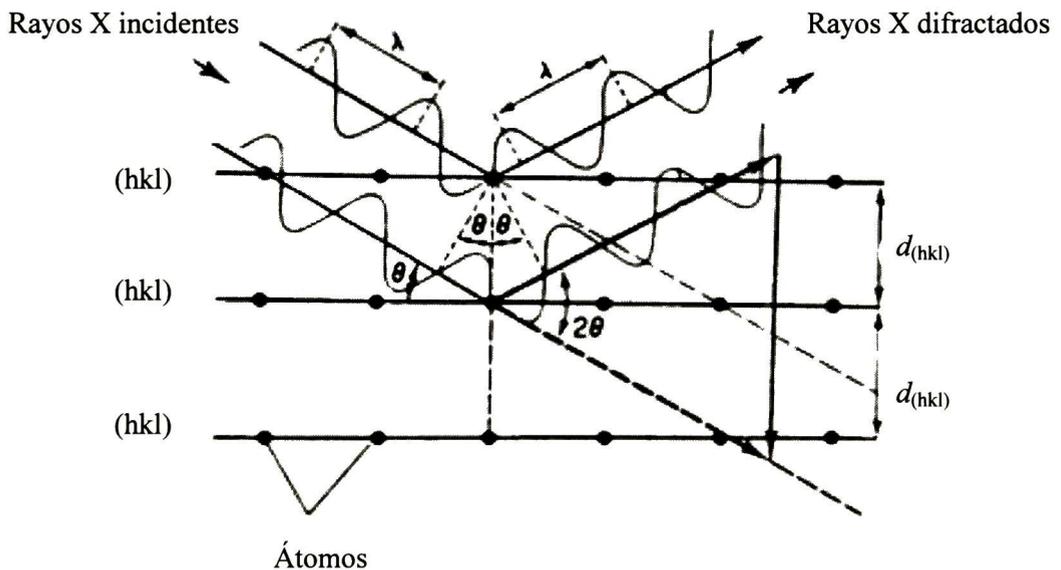
Esta técnica permite obtener el patrón de difracción del material y el ordenamiento de sus átomos en el espacio mediante el análisis de Fourier. Aunque es aplicable a muestras sólidas, líquidas o gaseosas, en el campo de los polímeros su uso está restringido casi completamente a la determinación del ordenamiento atómico en la parte sólida cristalina, es decir, regularmente ordenado como mínimo en una de las tres direcciones del espacio.

Cuando los electrones emitidos por un filamento a elevada temperatura se aceleran por una alta diferencia de potencial y se hacen incidir sobre un ánodo metálico, de forma que las capas más internas de los átomos que lo constituyen puedan producir transiciones. Normalmente se utiliza un ánodo de Cobre y se obtiene un espectro de rayos X formado por una banda ancha responsable de la radiación blanca y unas líneas características ( $\text{CuK}_\alpha$  y  $\text{CuK}_\beta$ ) que se pueden separar mediante filtros adecuados [8].

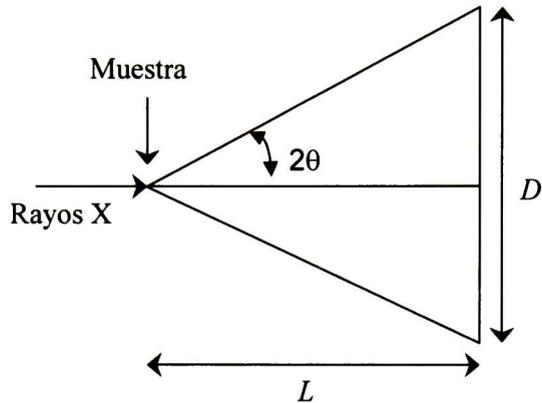
La difracción de rayos X sigue el principio de Huygens, donde cada rendija presente en el cristal actúa como un nuevo foco emisor de ondas que interfieren constructiva o destructivamente para producir la difracción. Únicamente se produce interferencia constructiva cuando se cumple la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (1)$$

donde  $d_{hkl}$  es el espaciado de los planos de Miller,  $\theta$  el ángulo de incidencia o reflexión,  $n$  el número de orden y  $\lambda$  la longitud de onda de la radiación utilizada (Fig. 2.5). El conjunto de espaciados cristalográficos permite determinar la celda unitaria determinada por los parámetros  $a$ ,  $b$ ,  $c$  y los ángulos existentes entre ellos  $\alpha$ ,  $\beta$ , y  $\gamma$ . Esta celda representa la unidad más pequeña que refleja la simetría del cristal [8].



a)



b)

$$\tan 2\theta = D/2L$$

**Figura 2.5.** a) Geometría de la difracción de rayos X, b) relación entre el diámetro de la difracción ( $D$ ) y el ángulo de dispersión ( $2\theta$ ).

La identificación de la fase usando difracción de rayos X (XRD), depende principalmente de las posiciones de los picos en un perfil de difracción y algunos se extienden sobre las intensidades relativas de estos picos. Sin embargo, la forma de los picos contiene información adicional y valiosa. Particularmente, la forma del ancho del pico es una medida de la amplitud de oscilaciones térmicas de los átomos en sus sitios de red regular. Esto puede ser una medida de vacancia y concentraciones de impureza e incluso deformación plástica, cualquier factor del cual resulte en una distribución de  $d$ -espaciamientos.

El tamaño de cristal puede también ser causa del ancho del pico. La conocida ecuación de Scherrer, explica el ensanchamiento del pico en términos de la divergencia del haz incidente, el cual hace esto posible para satisfacer la condición de Bragg para planos de difracción no adyacentes. Una vez que los efectos del instrumento han sido excluidos (ancho instrumental,  $\text{CuK}\beta$ , etc.), el tamaño de cristal es fácilmente calculado como una función del ancho del pico, la posición del pico y la longitud de onda [9].

La ecuación de Scherrer, que relaciona el diámetro de la partícula cristalina con la anchura de pico del patrón de difracción de rayos X:

$$B_{hkl} = \frac{k\lambda}{D \cos \theta} \quad (2)$$

donde  $B$  es la anchura del pico,  $\lambda$  es la longitud de onda empleada,  $D$  es el diámetro de la partícula,  $k$  es un parámetro dependiente de la morfología que es aproximadamente 0.9 y  $\cos \theta$  es el valor para la difracción de la reflexión  $hkl$  considerada [9].

### 2.3 Microscopia electrónica de barrido

La microscopia electrónica de barrido (SEM) es una herramienta de gran utilidad para estudiar materiales a una escala muy pequeña. El rango de tamaños observables por el microscopio electrónico (entre unos pocos milímetros y unos pocos nanómetros) se sitúa entre las posibilidades del microscopio óptico y las del microscopio de fuerza atómica, siendo el instrumento adecuado para estudiar la microestructura de materiales naturales, cerámicos y metálicos, la porosidad de plásticos y materiales poliméricos, y las distintas fases e interfases de materiales compuestos.

Mediante la microscopia electrónica se pueden estudiar todo tipo de materiales sólidos. Las muestras no conductoras se recubren con una delgada capa de oro (metalización) o carbono para hacerlas conductoras. También existen diversas estrategias para estudiar materiales con un alto contenido de líquido, como la desecación por punto crítico o trabajar a presión variable a baja temperatura habitualmente utilizados para el estudio de muestras biológicas [10].

El instrumento permite hacer distintos tipos de estudios, a continuación se mencionan algunos de estos:

1) La imagen de electrones secundarios es una fotografía de la muestra en tres dimensiones, tal y como se vería al observarla desde el cañón de electrones iluminándola desde la posición del detector de electrones secundarios. Este tipo de imagen permite estudiar tamaños y formas de granos o partículas, recubrimientos o poros en cualquier tipo de material, estudio de segregaciones y defectos microscópicos, identificación de materiales a través de su microestructura, forma y tamaño, estudios de corrosión, degradación por fatiga, o cualquier otro deterioro que suponga una pérdida de material o desarrollo de microgrietas, etc.

2) La imagen de electrones retrodispersados, da información sobre el tipo de átomos que se encuentra en la superficie de la muestra, ya que los elementos pesados (alto número atómico) aparecen en tonos más claros y los elementos ligeros en tonos más oscuros. Es una forma fácil y rápida de estudiar segregaciones en aleaciones metálicas, sistemas de partículas dispersos, etc.

El microscopio electrónico de barrido forma una imagen con los electrones secundarios que se generan en la interacción de la radiación electrónica con una capa superficial y fina de la muestra mediante un proceso de rastreo [10].

Una analogía simple que describe perfectamente el mecanismo de operación del microscopio electrónico de barrido es una habitación completamente oscura en donde se sitúa un exposímetro y una luz flash que va iluminando las paredes de manera continua y sistemática. El exposímetro mide la luz reflejada señalando máximos para las zonas blancas y lisas, y mínimos para las oscuras y rugosas. El registro del exposímetro para toda la habitación proporciona el mapa de la pared. En el caso de una muestra observada con SEM las áreas oscuras corresponden a las zonas de baja reflectividad y las rugosas a las de relieves superficiales. Podemos tener un contraste composicional, dependiendo de la composición química de la muestra, o un contraste topográfico, dependiendo de la morfología superficial de la muestra.

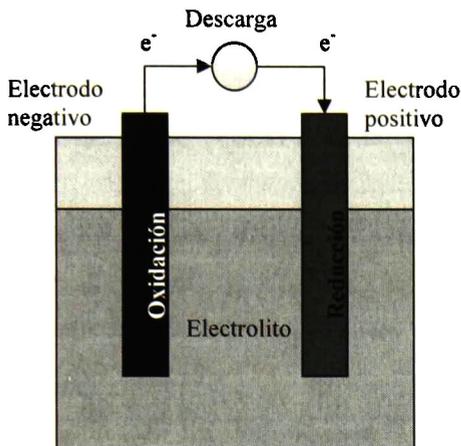
La resolución espacial de una observación por SEM viene dada por el área de la muestra reflejante, y depende del grado de interacción de la radiación con la muestra. Esta interacción genera electrones reflejados (secundarios o elásticos) que son atraídos por un detector para dar las imágenes topográficas.

La simplicidad en la preparación de muestras para SEM es quizás la principal ventaja que ofrece esta técnica. El hecho de que la observación de la muestra se haga punto a punto, permite la utilización de muestras de cualquier tamaño y forma, y da lugar a una gran profundidad de campo [10].

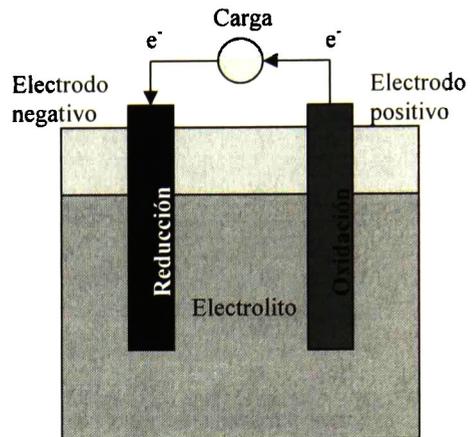
## **2.4 Baterías recargables tipo NiMH**

Una batería es un transductor de energía que convierte la energía química en energía eléctrica, por medio de una reacción electroquímica de oxidación-reducción. Su unidad básica es la celda. Una batería normalmente está formada por una o más celdas conectadas en serie o paralelo. Una celda se compone básicamente de tres partes: el electrodo negativo, el electrodo positivo y la solución electrolítica. Los métodos químicos y los materiales con los cuales se fabrican estos tres elementos identifican a los tipos de baterías.

Las baterías se clasifican en primarias y secundarias; las baterías primarias son aquellas que no son recargables y se pueden usar una sola vez hasta su descarga. Se caracterizan fundamentalmente por su gran densidad de energía para ritmos de descarga bajos o moderados, y no necesitan mantenimiento. Las baterías secundarias por su parte, son aquellas que son recargables; tienen generalmente menor densidad de potencia y admiten un mayor ritmo de descarga que las primarias, aunque su densidad de energía y retención de carga son generalmente inferiores a las primeras (Fig. 2.6). Dentro de las baterías secundarias se destacan las de Níquel-Cadmio, las selladas de Plomo-Ácido, las de Hidruro de Níquel-Metal y varios tipos de baterías de Litio entre las que se encuentran las de Litio-Polímero, las de Litio-ion y las de Litio-Metal, entre otras [11].



Celda primaria o secundaria en descarga



Celda secundaria en carga

**Figura 2.6.** Esquema de una batería primaria y secundaria. Es el mismo principio para una batería primaria y secundaria en descarga.

Las bases de la aplicación de las baterías secundarias de hidruro de metal o recargables ha sido establecido por lo menos desde hace 100 años. Tomás Graham empezó primeramente a observar la reacción reversible de absorción/desorción de Hidrógeno en Paladio [2]. El encontró que cuando se aplica una corriente al Paladio y luego ésta es revertida, el Hidrógeno es absorbido y luego desorbido del metal.

Las baterías de Níquel-Cadmio son las más comunes, pero por su contenido de Cadmio éstas están siendo reemplazadas por baterías que contienen Hidruros de Metal ( $MH_x$ ), las cuales tienen propiedades ventajosas. Los desarrollos tecnológicos recientes, en baterías de Hidruro de Metal han sido guiados por la necesidad de reemplazar el Cadmio como material anódico, debido a la contaminación. Este tipo de baterías usan el mismo material catódico  $Ni(OH)_2$  y proveen una más alta densidad de energía. Las celdas de NiMH son requeridas por tener una alta capacidad, largo tiempo de vida, bajo costo, rápida capacidad de carga/descarga y tener una buena resistencia a problemas causados por sobrecarga/sobre-descarga.

El Hidruro de Metal puede, dependiendo de su composición, almacenar entre el 1% y 7% de Hidrógeno en peso. Los materiales comerciales empleados para baterías NiMH (Tabla 2.1) almacenan entre el 1% y 2% en peso de Hidrógeno.

**Tabla 2.1.** Clases y Materiales de Hidruro de Metal [12].

<b>A<sub>x</sub>B<sub>y</sub> Clase (Base)</b>	<b>Componentes</b>	<b>Capacidad de Almacenamiento (mA/g)</b>	<b>Comentarios</b>
AB <sub>5</sub> (LaNi <sub>5</sub> )	A: Mischmetal, La, Ce, Ti B: Ni, Co, Mn, Al	300	Más comúnmente para aplicaciones de baterías
AB <sub>2</sub> (TiNi <sub>2</sub> )	A: V, Ti B: Zr, Ni (+Cr, Co, Fe, Mn)	400	Base de “aleaciones de multi-componentes” usados en algunos sistemas de baterías NiMH
AB (ZrNi)	A: Zr, Ti B: Ni, Fe, Cr, V		Usado en los primeros desarrollos de almacenamiento de Hidrógeno
A <sub>2</sub> B (Ti <sub>2</sub> Ni)	A: Mg, Ti B: Ni		

La cantidad de carga eléctrica transferida en una reacción electroquímica:



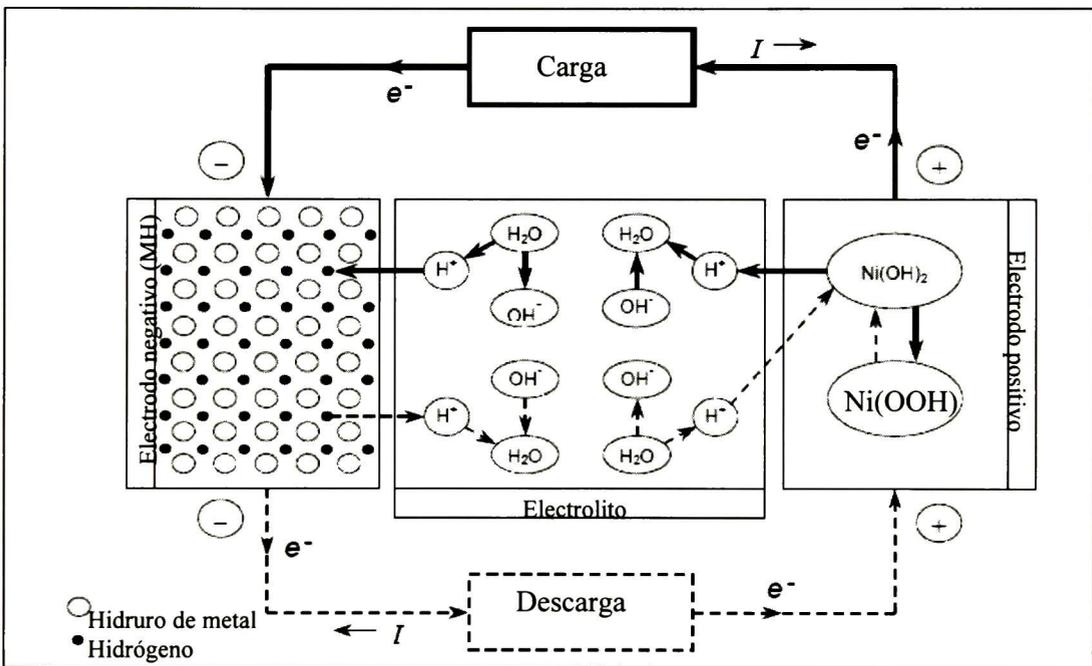
es dada por la ley de Faraday

$$Q = zF \frac{m}{M} \quad (4)$$

donde  $m$  es la masa de la sustancia que experimenta la reacción química,  $M$  es la masa molar de la sustancia,  $F$  es la constante de Faraday, 96487 coulombs por equivalente o 26.8 Ah/equiv., y  $z$  es el número de equivalentes por mol de reactante (o electrones por molécula).

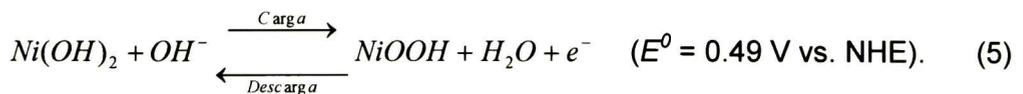
La dirección de la transferencia de carga depende de si el material electrodo está siendo oxidado (dando electrones) o reducido (recibiendo electrones). Si toma lugar una reacción de reducción, el electrodo es referido como un cátodo; si toma lugar una reacción de oxidación, el electrodo es un ánodo. Así, el electrodo negativo de una celda recargable es un ánodo durante la descarga, y actúa como un cátodo durante la recarga. Correspondientemente, el electrodo positivo es un cátodo durante la descarga, y actúa como un ánodo durante la recarga [13].

El electrodo positivo ( $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ) es el material activo que se descarga y es oxidado para convertirse en  $\text{NiOOH}$ . Las reacciones básicas de los electrodos en baterías NiMH son mostradas abajo.

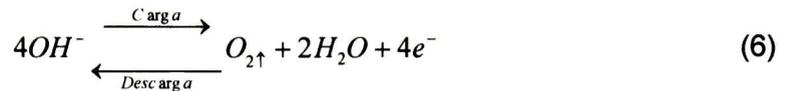


**Figura 2.7.** Diagrama de transporte de las distintas especies que intervienen en las reacciones.

- Electrodo positivo (Fig. 2.7)



Competiendo con la reacción de carga, se tiene la evolución de Oxígeno (ecuación 6). Para la descarga, el Oxígeno tiene que viajar del electrodo negativo al positivo.

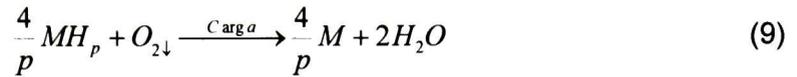
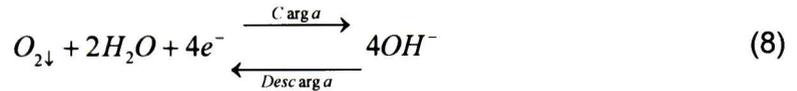


El grado de ausencia de la reacción 6 determina en gran parte la eficiencia de la carga. Generalmente, se observa que la eficiencia de la carga incrementa con el decremento de la temperatura y viceversa. Esto es porque la evolución del potencial de Oxígeno varía más con la temperatura que el potencial de la reacción 5 [11]. Generalmente, en los inicios de carga, la reacción 5 es altamente preferida sobre la reacción 6, pero como el estado de carga se incrementa con el sobrepotencial de carga aplicado, la reacción de evolución de Oxígeno se transforma más significativamente. Si la carga continúa después de que la mayoría del Hidróxido de Níquel haya sido oxidado, la reacción 6 será una reacción de sobrecarga y una gran cantidad de burbujas aparecerán en la superficie del electrodo.

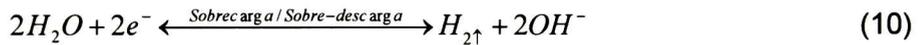
- Electrodo negativo



Donde  $p$  es el orden de la reacción del átomo de Hidrógeno en el electrodo negativo. Como se menciona antes, los diseñadores de celdas típicamente selladas ponen más material activo negativo (MH) que material activo positivo para conservar presiones de Hidrógeno bajas y ayudar a recombinar la generación de gas Oxígeno durante la sobrecarga, esta recombinación esta dada por la reacción química 9 [14,15].



Estas dos reacciones requieren del transporte de gas Oxígeno desde el electrodo positivo al electrodo negativo a través del separador para la sobrecarga. La combinación de la reacción 6, 7. y 9 no da ningún cambio electroquímico en la celda. Idealmente, la reacción 9 se da fácilmente y previene el aumento de gas Oxígeno como también previene al electrodo negativo seguir con la hidrurización cuando es fuertemente cargado, lo que resultaría en un incremento de gas Hidrógeno, el cual se generaría mediante la electrólisis del agua durante la carga (ecuación 10).



Para que la reacción 10 sea reversible necesita que el gas Hidrógeno liberado en uno de los electrodos llegue al otro a través del Electrolito. Esta reacción también se presenta en el electrodo positivo cuando existe una sobre-descarga. Sin embargo, si la reacción 6 durante la sobrecarga produce gas Oxígeno a más altas razones que el que la reacción 9 pueda consumir, entonces la presión de la celda se incrementara. Esto puede accionar el sistema de ventilación de la celda, dando por resultado una falla permanente en la celda [15].

La reacción 10 es una alternativa electroquímica para reaccionar con la 7. Esta reacción no es únicamente de sobrecarga, pero puede ser común durante la carga a altas razones debido a las limitaciones de difusión de Hidrógeno atómico absorbido en volumen de ciertos hidruros de metal [14]. En una celda abierta no hay transporte de gas Hidrógeno y Oxígeno de un electrodo a otro, por lo que las reacciones reversibles con esta limitante no se dan.

## 2.5 Técnicas de caracterización de baterías

Los **procesos de reacción** son todo el conjunto de eventos que ocurren antes, durante y después de imponer una perturbación de tipo eléctrico.

De los procesos de reacción el evento principal es la reacción electroquímica y la magnitud de su respuesta dependerá de la magnitud de los demás eventos que acompañan a la reacción electroquímica. Éstos eventos transcurren durante la imposición de la perturbación, y dependiendo del tiempo y la manera en que se mantiene ésta. Unos eventos predominarán antes, después o durante la reacción electroquímica y al cesar la perturbación se alcanza un nuevo estado de equilibrio.

De acuerdo al tipo de perturbación que se imponga será el tipo de respuesta que se manifestará (y el tipo de información que se obtendrá para caracterizar a las moléculas, las reacciones del electrodo, su concentración, etc.) Si la perturbación es imponiendo una diferencia de potencial se obtendrá una corriente de electrólisis, si la perturbación que se impone es una corriente constante la respuesta se manifestará por medio de un cambio de potencial en la interfase conductor - disolución.

En general, el tipo de imposición más usado es de potencial, ya que históricamente fue más fácil el diseño de circuitos que mantuvieran una diferencia de potencial controlada, en vez de mantener una corriente controlada. Las técnicas electroquímicas pueden dividirse de acuerdo en la manera en que se realizan las mediciones [16, 17]. Algunas de estas mediciones son:

- *Potenciométricas*; es un técnica estática ( $i = 0$ ), donde la información que se obtiene es debida al potencial de un electrodo indicador. Este potencial se establece en condiciones de equilibrio.

- *Potenciostática o de Potencial Controlado*; en esta técnica las condiciones no están en equilibrio; se basan en condiciones dinámicas y por lo tanto dependen del tiempo. En ésta se provoca una perturbación generando reacciones redox (reducción – oxidación), provocando una transferencia de electrones en el electrodo al cual se impone el potencial. La respuesta que se obtiene debido a la transferencia de electrones es un aumento en la intensidad de corriente, este aumento dependerá de la velocidad de transferencia de electrones en la interfase metal-solución. Este tipo de técnicas se aplican a **especies electroactivas**; es decir, que puedan oxidarse y reducirse, en este caso, si hay reacción redox, pero ésta no es de carácter químico sino electroquímico. Algunas aplicaciones que tiene la electroquímica es para el estudio de mecanismos de reacción, determinación de la concentración de especies electroactivas, etc.

La reacción electroquímica es una reacción de transferencia de electrones de un par redox a otro, y esto se logra por medio de conductores eléctricos [16, 17]. Las características que tienen este tipo de reacciones son las siguientes:

- *Son reacciones en sistemas heterogéneos*: ocurren en una interfase metal disolución, donde la disolución puede ser acuosa, no acuosa, sal fundida, membranales, etc.
- *Son reacciones fuera del equilibrio*: dependen del tiempo. Las concentraciones de las especies que participan cambian con el tiempo en las cercanías de la interfase.
- *Son unidireccionales*: el intercambio de electrones va de una especie redox a otra, por medio de conductores, y fluyen del ánodo, donde una especie cede electrones (se oxida) al cátodo donde otra especie los recibe (se reduce).

- *Son compartimentalizadas*: la interfase electrodo disolución donde ocurre la reacción de interés, debe estar separada de la otra para evitar interferencias. Esto se logra utilizando membranas de vidrio poroso, geles iónicos (puentes salinos), o membranas de polímeros semipermeables. También se pueden usar microelectrodos y una gran separación entre los electrodos utilizando volúmenes grandes.

Las celdas en las que interviene una corriente de electrólisis o faradaica se conocen como celdas galvánicas y electrolíticas. Una **celda galvánica** es aquella en la que la reacción electroquímica ocurre de manera espontánea en los electrodos cuando se conectan externamente por un conductor. La energía química se transforma en energía eléctrica.

Una **celda electrolítica** es aquella en donde la reacción electroquímica se lleva a cabo mediante la imposición externa de un voltaje más grande que el potencial reversible de la celda, este tipo de reacciones se emplean para llevar a cabo reacciones químicas por medio de energía eléctrica, tales como síntesis electrolítica, electrodo refinado, etc.

Por lo tanto, para que se lleve a cabo la reacción electroquímica se debe provocar una perturbación de tipo eléctrico y como consecuencia se obtiene una respuesta también de tipo eléctrico, de donde se obtiene información que describe el comportamiento químico del compuesto analizado y los procesos de reacción que suceden en la interfase metal - solución que acompañan a la reacción.

Un sistema electroquímico se refiere a un arreglo formado por dos interfases electrodo-disolución, las cuales están compartimentalizadas. En la práctica sólo se monitorean los procesos que ocurren en una de las interfases, y es donde se encuentra el analito de interés [16,17].

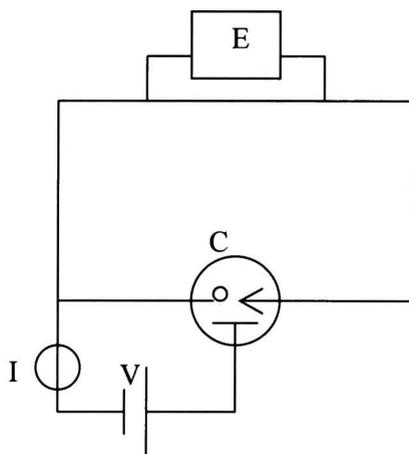
En el sistema electroquímico se utilizan tres electrodos para monitorear una reacción electroquímica: un electrodo sirve para la caracterización de la reacción electroquímica de interés, llamado electrodo de trabajo (ET); otro electrodo sirve para cerrar el circuito electroquímico, se le llama electrodo auxiliar (EA); como uno de los parámetros que se utilizan para caracterizar una reacción electroquímica es la medición del potencial que se genera en el electrodo de trabajo, es necesario colocar otro electrodo de composición constante y conocida, es decir, un electrodo de referencia (ER). El sistema electroquímico básico se muestra en figura 2.8.

C: Celda de electrólisis  $\text{---} \circ \text{ET}, \quad \text{---} \rightarrow \text{ER}, \quad \text{---} | \text{EA}$

E: Potenciómetro para medir el potencial de ET respecto a ER.

I: Microamperímetro o registrador para medir la corriente en la celda.

V: Potenciostato para imponer una diferencia de potencial constante entre ET y EA.



**Figura 2.8.** Diagrama de un sistema electroquímico para electrólisis.

A continuación se presenta un esquema fenomenológico que resume los pasos generales de una reacción electroquímica [16, 17].

Equilibrio químico,  
homogéneo o heterogéneo



Equilibrio electroquímico,  
doble capa electroquímica



No hay equilibrio, predomina  
la migración iónica



Electrolisis, despolarización  
de los electrodos



Régimen estacionario;  
hipótesis de Nernst

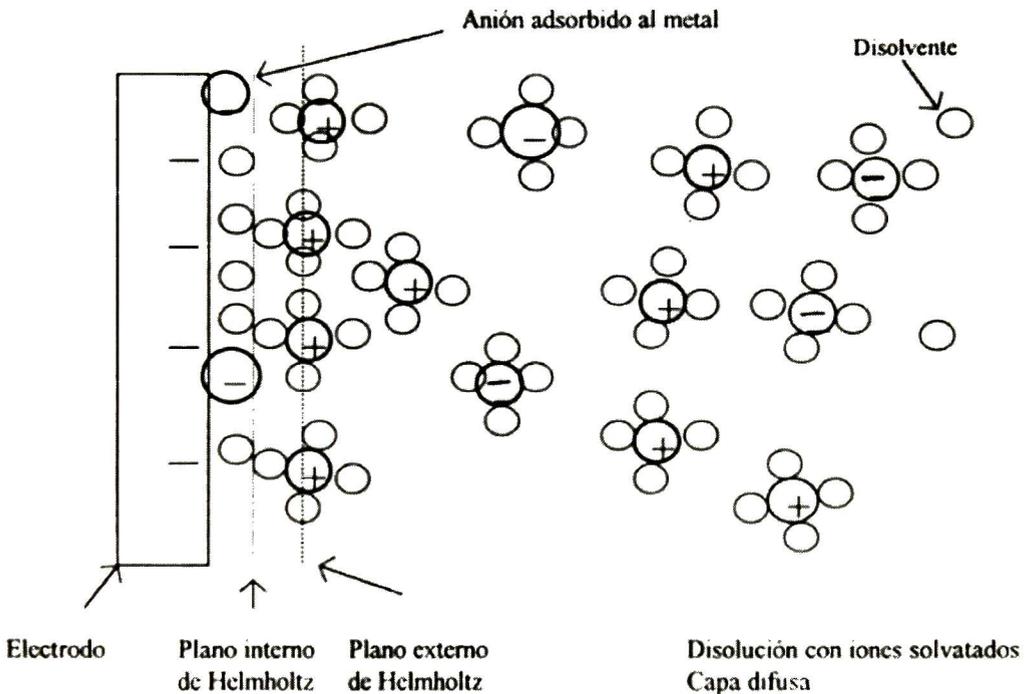


Reacciones químicas  
acopladas

- 1 La disolución está en equilibrio, no se introducen los electrodos. La concentración de la especie  $[A] = C_0$  es la misma en toda la fase
- 2 Se perturba el equilibrio químico: Se introducen los electrodos y si hay flujo espontáneo de los electrones en las interfases (pilas),  $i_{medida} = 0$ . Se establece el equilibrio químico en la interfase,  $[A] = C_0$  en la interfase como en la disolución.
- 3 Se impone un  $E_i > E_{equilibrio}$ , creando un gradiente externo de potencial entre el electrodo de trabajo y el auxiliar, esto genera un movimiento de iones en las interfases. Cada interfase se comporta como un capacitor,  $i_{medida} = i_{capacitiva}$
- 4 Cuando  $E_i \gg E_{equilibrio}$  se alcanza la suficiente energía en las interfases, hay transferencia de electrones entre iones y electrodos. La corriente aumenta rápidamente  $i_{medida} = i_{(faraadaica \text{ o de electrólisis})}$ , comienza el gradiente de concentración,  $[A]_{electrodo} < C_0$
- 5 La  $i_m$  depende de la velocidad de difusión de la especie (régimen de difusión pura), si se agita (régimen de difusión convectiva), la  $i_m$  también dependerá de la velocidad de convección. En este paso  $i_m = constante = f(C_0)$ , en un régimen de difusión convectiva.
- 6 Este paso implica la reacción química de alguna de las especies que participan en la reacción electroquímica con alguna otra especie que forme parte del medio de reacción, la cual puede reaccionar antes o después de efectuarse la reacción electroquímica.

Dado que la capa de difusión es muy importante, ya que en ella ocurre la transferencia de carga, se mencionan a continuación algunas de sus características fundamentales.

Cuando se aplica una diferencia de potencial entre los electrodos hay una polarización de éstos, donde se acumula carga en su superficie y como hay la influencia de un campo eléctrico, los iones de carga contraria a la del electrodo polarizado son atraídos hacia éste y los iones junto a la superficie del electrodo. Esta interfase se comporta como un capacitor [16, 17]. En la figura 2.9 se muestra este comportamiento.



**Figura 2.9.** Representación esquemática de la doble capa eléctrica del modelo de Bockris, Devanathan y Muller.

Las especies iónicas pueden aproximarse a una distancia  $x$  del metal, a esta distancia se le llama plano externo de Helmholtz. Se forma una capa de iones frente a la superficie polarizada del electrodo y este sistema toma el nombre de

“doble capa eléctrica” (Helmholtz fue el primero en suponer su existencia). Los iones pueden estar separados entre sí por medio de moléculas de solvatación. Las especies iónicas pueden aproximarse una distancia  $x$  al metal, a esta distancia se le llama plano externo de Helmholtz.

El modelo de la doble capa de Helmholtz, el primer trabajo es de 1850, supone la rigidez de los iones en la doble capa, mientras que Gouy (1910) y Chapman (1913) propusieron su modelo de la capa difusa, en donde los iones son considerados cargas puntuales y tienen una movilidad debido a la temperatura (movimiento térmico). Los iones van del seno de la disolución a la superficie del electrodo, los cuales son simultáneamente atraídos y rechazados en la superficie. Pero los resultados experimentales se ajustan al modelo en un intervalo pequeño.

El modelo de Stern involucra a los dos modelos, dando rigidez en la movilidad de los iones en la doble capa y dispersión en el seno de la disolución, supone que los iones pueden llegar a una distancia  $x$  del metal “plano de máxima aproximación” la cual está determinada por el radio de hidratación de los iones, por lo que se forman dos regiones, la capa compacta o de Helmholtz y la capa difusa.

Graham introduce el concepto de plano interno de máxima aproximación hasta el que pueden llegar los aniones adsorbidos. Esta distancia es menor a la de la capa de cationes los cuales se encuentran en el plano externo de Helmholtz, separados del metal por las moléculas de disolvente a los iones. El modelo de Bockris, Devanathan y Muller involucra los dipolos del disolvente y los iones adsorbidos, los cationes están separados del metal por varias capas de disolvente, no solamente por las moléculas de solvatación. Este modelo puede explicar la adsorción de algunas moléculas orgánicas.

Durante la serie de eventos que ocurren en una reacción electroquímica, los parámetros que se registran son la intensidad de corriente y la diferencia de potencial [16, 17].

Cuando se mide la diferencia de potencial no solamente se mide la que se impone entre electrodos, se miden distintos aportes:

$$\Delta E_{medido} = (E_i + E_j + IR) + E_{REF} \quad (11)$$

donde  $E_i$  es el potencial que se impone mediante un potencióstato;  $E_j$  es el potencial de unión líquida, el cual se forma cuando dos fases iónicas separadas en forma semipermeable se ponen en contacto;  $IR$  se debe al aporte en el potencial a causa de la resistencia de todo el circuito (conductores, disolución, etc.) y  $E_{REF}$  es el potencial de un electrodo de referencia, donde la composición de éste es constante y conocida, su potencial no variará al menos de manera significativa.

En la práctica los valores de  $IR$  y de  $E_j$  tienen valores muy pequeños si se usan membranas de separación adecuadas o si se usan microelectrodos y si se trabaja en presencia de sales iónicas concentradas para disminuir la resistencia de la disolución. Cuando se registra la intensidad de corriente ésta también está constituida por diferentes aportes y éstos son:

$$I_{medida} = i_{cap} + i_{faradaica} \quad (12)$$

Donde  $i_{cap}$  es la corriente capacitiva que aparece al formarse la doble capa eléctrica, y ésta siempre se forma. La  $i_{faradaica}$  es la corriente faradaica o de electrólisis, la cual es un indicativo de la velocidad de la reacción electroquímica. Esta velocidad de reacción, y por lo tanto la corriente de electrólisis depende de la forma en la que la especie llega al electrodo, de la velocidad de transferencia de el o los electrones, de las reacciones químicas acopladas que ocurren antes o después de la reacción electroquímica, de fenómenos de adsorción en la superficie del electrodo, que puede ser del medio de reacción o del compuesto estudiado [16, 17].

Los modelos que describen el **transporte de masa** son los siguientes:

- *Difusión*: es el movimiento espontáneo debido a un gradiente de concentración, la materia fluye de una región concentrada hacia otra de menor concentración para finalizar con una concentración homogénea.
- *Convección*: es el movimiento de la especies electroactivas por corrientes térmicas, por gradientes de densidad presentes en la solución, por la agitación de la solución, por un electrodo rotante, etc.
- *Migración*: las especies con carga eléctrica son transportadas a través de un campo eléctrico, el cual se forma al aplicar una diferencia de potencial.

El otro proceso de la reacción al electrodo incluye la etapa en la que la carga pasa a través de la interfase, este proceso se llama **transferencia de carga**.

En electroquímica se utilizan conceptos de reversibilidad e irreversibilidad, la reversibilidad termodinámica es aquel cambio que puede invertirse (producir un cambio de dirección) por medio de una modificación infinitesimal de una variable cuando un proceso se somete a un cambio infinitesimal que ocasiona que el sistema tenga un cambio infinitesimal, y si puede regresar a su estado original con un cambio infinitesimal de signo contrario será un proceso reversible. Si no regresa a su estado original, entonces será un proceso irreversible.

Este concepto también se aplica al caso de una reacción electroquímica, que se ve reflejada en la forma de las curvas  $i$ - $E$ , puesto que la forma ideal se encuentra en el caso reversible, las especies intercambian los electrones rápidamente, el comportamiento cinético está gobernado por movimientos de los iones hacia el electrodo (control de transporte, por ejemplo: difusión) y no aparecen parámetros cinéticos de la reacción de transferencia de carga al electrodo en el paso determinante de la reacción [16, 17].

Cuando el control cinético depende del proceso de transferencia de carga (la velocidad de transferencia de carga es más lenta que la velocidad de transporte de masa, por ejemplo: por difusión) se dice que el proceso es irreversible y no se podrá regresar a las condiciones anteriores al invertir el sentido de la perturbación.

Por otra parte, si un sistema electroquímico sigue el comportamiento de la ecuación de Nerst o una ecuación derivada de ella, se dice que la reacción electroquímica es reversible (o nerstiana).



$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{Ox}{Red} \quad (14)$$

Sin embargo, un proceso puede parecer reversible o irreversible dependiendo de que tan rápido se puedan detectar los procesos, de que tan rápida se haga la perturbación y de que tan rápido se restablezca el equilibrio [16, 17].

En cualquier reacción electroquímica se da el fenómeno de **pasividad** que se define como una condición de resistencia a la corrosión debido a la formación de películas superficiales delgadas sobre el metal, el cual queda protegido de los agentes químicos agresivos que lo rodean por esta película. Esta capa en lo general está formada por óxidos del mismo metal [18].

### **Programas de Perturbación**

Ya se ha hablado anteriormente que para que se lleve a cabo una reacción electroquímica debe provocarse una perturbación y obtener una respuesta de donde se puede obtener información que permitirá caracterizar a la reacción electroquímica. Experimentalmente se tienen varios tipos de perturbación, a continuación se mencionan algunos.

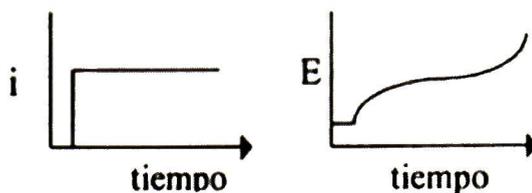
*Por imposición de una corriente constante:* en donde se obtiene como respuesta un cambio en la diferencia de potencial, el cual cambia hacia valores de potencial característicos del par redox. La concentración de la especie varía conforme ocurre la transferencia de electrones (reacción electroquímica) necesaria para mantener la intensidad de corriente constante hasta que la especie se acaba en las cercanías del electrodo. Es entonces cuando el potencial cambia hacia valores donde otra especie pueda aportar los electrones para seguir manteniendo la corriente constante.

Técnicas que involucran la *variación lineal de potencial con el tiempo ( $dE/dt$ )* y a esto se le llama comúnmente un “barrido de potencial”. La velocidad del barrido de potencial es constante (también se puede realizar un barrido de corriente). Ésta es una de las técnicas más difundidas por la información que puede aportar sobre los mecanismos de reacción de especies electroactivas. También se le llama voltamperometría o voltametría; que se puede realizar en régimen de difusión pura (sin agitar) o bien en régimen de difusión convectiva, donde se encuentra la polarografía (comúnmente se hace girando el electrodo, o manteniendo el goteo de Mercurio constante).

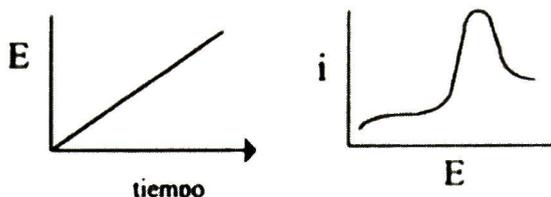
Una de las técnicas que más se emplea para estudiar mecanismos de reacción es la voltamperometría cíclica, ya que es una técnica que aporta información rápida acerca del comportamiento redox de las especies, de las reacciones químicas en que participan (mecanismos de reacción, reacciones químicas acopladas), en la determinación de parámetros termodinámicos, etc.

En la figura 2.10, se observa la señal de perturbación y la señal de respuesta del sistema en estudio, empleando las técnicas descritas anteriormente. Para la voltametría cíclica, la señal de perturbación involucra variar el potencial de un valor  $E_1$  a un valor  $E_2$  y, posteriormente, regresa al valor inicial  $E_1$  (el ciclo se puede repetir más veces) [16, 17].

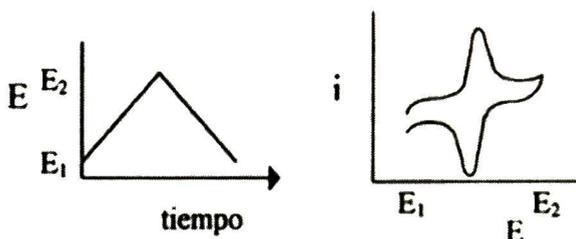
Cronopotenciometría



Voltamperometría de barrido lineal (Régimen de difusión pura)



Voltametría cíclica o de barrido triangular (Régimen difusión pura)



**Figura 2.10.** Se muestran los diagramas de perturbación así como la respuesta obtenida a las perturbaciones.

En voltametría, los efectos del potencial aplicado y el comportamiento de la corriente redox son descritos por varias leyes bien conocidas. Los controles de potencial aplicado a las concentraciones de las especies redox en la superficie del electrodo ( $C_O^0$  y  $C_R^0$ ) y la razón de la reacción ( $k^0$ ), como es descrito por las ecuaciones de Nernst o Butler-Volmer, respectivamente. En estos casos donde la difusión juega una parte del control, la corriente resultante de los procesos redox (conocidos como corriente faradaica) es relacionada al flujo de material en la interfase solución-electrodo y es descrita por la ley de Fick. La interacción entre estos procesos es responsable de las características observadas en los voltagramas obtenidos por varias técnicas [19].

Para una reacción electroquímica reversible (que es, una reacción tan rápida que el equilibrio siempre se reestablece para cualquier cambio), la cual puede ser

descrita por la ecuación 13. La aplicación de un potencial  $E$  promueve las respectivas concentraciones de  $Ox$  y  $Red$  en la superficie del electrodo (que es,  $c_O^0$  y  $c_R^0$ ) a una razón en acuerdo con la ecuación de Nernst:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_R^0}{c_O^0} \quad (15)$$

donde  $R$  es la constante molar ( $8.3144 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ),  $T$  es la temperatura absoluta (K),  $n$  es el número de transferencia de electrones,  $F$  es la constante de Faraday ( $96485 \text{ C/equiv}$ ), y  $E^0$  es el potencial de reducción estándar para la pareja redox. Si el potencial aplicado al electrodo se cambia, la razón  $c_R^0/c_O^0$  en la superficie también cambiara tanto que satisfaga la ecuación de arriba. Si el potencial se hace más negativo, la razón se hace más grande (es decir,  $Ox$  se reduce) y, por el otro lado, si el potencial es hecho más positivo la razón se hace más pequeña (es decir,  $Red$  se oxida).

Para algunas técnicas es útil el uso de la relación que une las variables para corriente, potencial y concentración, conocida como la ecuación de Butler-Volmer:

$$\frac{i}{nFA} = k^0 \{c_O^0 \exp[-\alpha\theta] - c_R^0 \exp[(1-\alpha)\theta]\} \quad (16)$$

donde  $\theta = nF(E - E^0)/RT$ ,  $k^0$  es la razón constante heterogénea,  $\alpha$  es conocida como el coeficiente de transferencia y  $A$  es el área del electrodo. Esta relación nos permite obtener valores de dos parámetros analíticos importantes,  $i$  y  $k^0$  [19].

Finalmente, en la mayoría de los casos, el flujo de corriente también depende directamente del flujo de material a la superficie del electrodo. Cuando una nueva  $Ox$  o  $Red$  es creada en la superficie, el incremento de concentración provee la fuerza para su difusión hacia la solución en volumen. Así, cuando la  $Ox$  o  $Red$  es destruida, el decremento en la concentración promueve la difusión del nuevo

material desde la solución en volumen. El gradiente de concentración resultante y el transporte de masa es descrito por la ley de Fick, en la cual los estados del flux de materia ( $\Phi$ ) es directamente proporcional al gradiente de concentración:

$$\Phi = -AD_o(\partial c_o/\partial x) \quad (17)$$

donde  $D_o$  es el coeficiente de difusión de  $Ox$  y  $x$  es la distancia desde la superficie del electrodo. Una ecuación análoga puede ser escrita para *Red*. El flux de  $Ox$  o *Red* en la superficie del electrodo controla la velocidad de reacción, y así la corriente faradaica fluye en la celda. En la solución en volumen, los gradientes de concentración son generalmente pequeños y la migración iónica lleva la mayoría de la corriente.

La corriente es una medida cuantitativa de que tan rápido una especie esta siendo reducida u oxidada en la superficie del electrodo. El valor actual de esta corriente es afectado por muchos factores adicionales, los más importantes son la concentración de las especies redox, el tamaño, la forma y material del electrodo, la resistencia de la solución, el volumen de la celda, y el número de electrones transferidos.

En adición a la difusión, el transporte de masa puede también ocurrir por migración o convección. En voltametría, el uso de un Electrolito como union a concentraciones de 100 veces la de las especies determinadas, elimina el efecto de la migración. La convección debe de ser eliminada o controlada con precisión para proveer el transporte controlado del analito al electrodo.

Muchas técnicas de voltametría tienen su propia ley y relación teórica que describe y predice con más detalle los diferentes aspectos del comportamiento  $i-E$  (tal como la forma de la curva, altura del pico, ancho, y posición). La voltametría cíclica (CV) se ha convertido en una técnica electroanalítica importante y de amplio uso en muchas áreas de la química [19].

La CV es raramente usada para determinaciones cuantitativas, pero es ampliamente usada para el estudio de procesos redox. También se usa para el entendimiento de reacciones intermedias, y para la obtención de estabilidad en productos de reacción.

Esta técnica se basa en variaciones de potencial aplicado a un electrodo de trabajo en ambas direcciones positiva y negativa (a la misma razón de barrido) mientras se monitorea la corriente. Por ejemplo, el barrido inicial podría ser en la dirección negativa al potencial. En este punto el barrido sería revertido y corrido en la dirección positiva. Dependiendo del análisis se puede realizar, un ciclo completo, un ciclo parcial, o una serie de ciclos.

Los parámetros importantes en un voltagrama cíclico son los picos de potencial ( $E_{pc}$ ,  $E_{pa}$ ) y picos de corriente ( $i_{pc}$ ,  $i_{pa}$ ) de la rama catódica y anódica, respectivamente. Si el proceso de transferencia de electrón es más rápido comparado con otros procesos (tales como difusión), se dice que la reacción es electroquímicamente reversible, y la separación del pico es

$$\Delta E_p = |E_{pa} - E_{pc}| = 2.303RT/nF \quad (18)$$

Así, para una reacción redox reversible a 25 °C con  $n$  electrones  $\Delta E_p$  debería ser  $0.0592/n$  V o alrededor de 60 mV para un electrón [19]. En la práctica este valor es difícil de obtener porque hay muchos factores tales como la resistencia de la celda. La irreversibilidad es debido a una razón de transferencia baja que resulta en  $\Delta E_p > 0.0592/n$  V.

El potencial de reducción correcto ( $E^0$ ) para una pareja reversible es dada por:

$$E^0 = \frac{E_{pc} + E_{pa}}{2} \quad (19)$$

Para una reacción reversible, la concentración es relacionada al pico de corriente por la expresión de Randles-Sevcik (a 25 °C):

$$i_p = 2.686 \times 10^5 n^{3/2} A c_0 D^{1/2} \nu^{1/2} \quad (20)$$

donde  $i_p$  el pico de corriente en Amperes,  $A$  es el área del electrodo ( $\text{cm}^2$ ),  $D$  es el coeficiente de difusión ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ),  $c_0$  es la concentración en  $\text{mol}/\text{cm}^3$ , y  $\nu$  es la razón de barrido en  $\text{V}/\text{s}$ . La CV es llevada a cabo en una solución en reposo para asegurar el control de difusión. Se usa un arreglo de tres electrodos. Son usados los electrodos de película de mercurio debido a su buen rango de potencial negativo [19].

Los principales parámetros que caracterizan a las baterías recargables son los siguientes [2]:

*Tiempo de carga rápida:* Se refiere al tiempo mínimo necesario para lograr una máxima carga de la batería. Se expresa en horas (h).

*Capacidad de corriente:* Se refiere a la cantidad de energía almacenada dentro de una celda. La capacidad de una batería se expresa en Ah. La capacidad normalmente se compara contra un tiempo de 20 h y una temperatura de 20 °C. La composición química es el factor determinante en el valor de este parámetro, pero existen factores constructivos y de uso que influyen en la capacidad de corriente de una batería [11]. Estos son:

- Dimensiones. (La capacidad se incrementa con el volumen y área de las placas)
- Ritmo de descarga. (Mientras más intensos sean los ritmos de descarga, más disminuirá la capacidad nominal de la batería con el tiempo)

- Historia de máximas descargas. (Se refiere al tiempo de uso de la batería, sobrecargas, estados de máxima descarga, cantidad de ciclos de carga y descarga, etc.)

## 2.6 Caracterización termodinámica de los procesos de absorción/desorción de Hidrógeno

La caracterización termodinámica de los procesos de absorción/desorción puede ser determinada por:

1. El cálculo de entalpía ( $\Delta H$ ) de la formación del hidruro usando modelos y ecuaciones recomendadas por Van Mal [20] y Pasturel [21].
2. La dependencia de temperatura del logaritmo de la presión de absorción/desorción de Hidrógeno usando la relación de Van't Hoff [22-25]:

$$\ln \left[ p(H_2) / p^0 \right] = \Delta H / RT - \Delta S / R \quad (21)$$

donde  $p(H_2)$  es la presión de equilibrio de Hidrógeno en la conversión de fase hidrurada  $\alpha$  a  $\beta$ , determinada desde las isothermas PCT;  $p^0$  es la presión estándar,  $R$  es la constante de gas y  $T$  es la temperatura.

3. Las curvas de carga y descarga en modo galvanostático que son los equivalentes electroquímicos de las isothermas PCT de la reacción de fase gas-sólido. De hecho hay una correlación termodinámica entre la medición de presión de equilibrio en la reacción de fase gaseosa y la medición de potencial de electrodo en una celda electroquímica.

El valor de  $E$  del electrodo de MH en solución alcalina, medido con respecto al electrodo de referencia Hg/HgO, es convertido a presión de equilibrio de

Hidrógeno, basado sobre la ecuación de Nerst. Tomando los valores de los potenciales estándar, el coeficiente de fugacidad de Hidrógeno y la actividad del agua, para el electrodo MH en KOH a 6M, 293 K bajo una presión de  $1.032 \times 10^{-5} \text{ N m}^{-2}$ , la relación entre  $E$  y  $p(H_2)$  es como sigue [22,26,27]

$$E(V_{vs} Hg/HgO) = -0.932 - 0.0296 \log p(H_2) \quad (22)$$

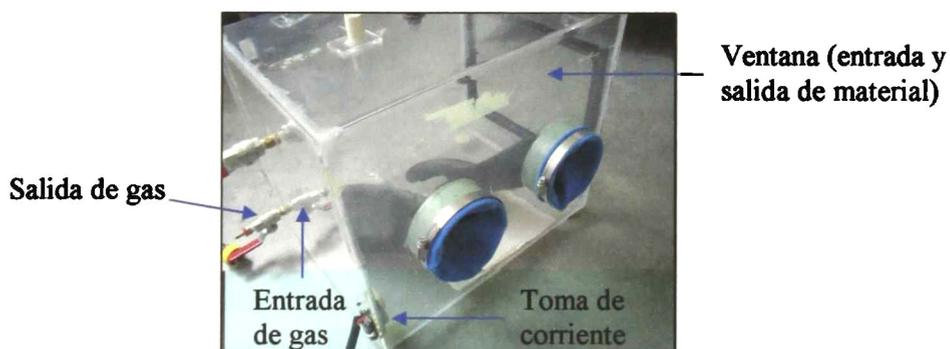
donde  $E[v]$  es el potencial del electrodo MH preparado y la  $p(H_2)$  [atm] es la presión de equilibrio de Hidrógeno. De acuerdo a esta ecuación es posible convertir el potencial medido a presión, obteniendo dependencia de la presión de equilibrio versus la cantidad de Hidrógeno absorbido o desorbido – las tan llamadas isothermas electroquímicas PCT. La correlación entre la fase gaseosa y la isoterma electroquímica es justamente buena, ambas desde el punto de vista de capacidades y presiones de Hidrógeno [27]. La desventaja de este método es que este puede ser aplicado únicamente para aleaciones de hidruro de metal que puedan ser cargadas y descargadas electroquímicamente.

4. La entalpía de la solución puede ser directamente obtenida desde la reacción de calorimetría donde los efectos de calor absorbido o desorbido son determinados cuando una pequeña cantidad de Hidrógeno es adicionado o removido de la muestras. Sin embargo este método requiere de mediciones muy sensibles.

### 3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

#### 3.1 Preparación de aleaciones base Ti-Fe-Co-Ni

El mayor efecto de la atmósfera de molienda es sobre la contaminación del polvo. Por consiguiente, los polvos son molidos en contenedores que han sido completamente evacuados o llenados con un gas inerte tal como Argón o Helio. Se ha reportado que el Nitrógeno reacciona con polvos metálicos y consecuentemente éste no puede ser usado para prevenir la contaminación durante la molienda. Es muy común usar una alta pureza de Argón como atmósfera para prevenir la oxidación y/o contaminación del polvo. Se ha observado que la oxidación puede ser evitada o minimizada generalmente en la presencia de un ambiente de Nitrógeno. Sin embargo, esto no es verdad cuando se muelen polvos reactivos como Titanio o sus polvos aleados.



**Figura 3.1.** Caja de guantes empleada para el control de contaminación atmosférica en los polvos sujetos a molienda mecánica.

Normalmente, la carga y descarga de los polvos dentro del vial se realiza dentro de una caja de guantes con atmósfera controlada (Fig. 3.1). Esta caja de guantes es evacuada repetidamente y llenada con gas argón. Algunos diseños de cajas de guantes realizan la operación de molienda dentro de la propia caja.

Se ha encontrado que la presencia de aire dentro del vial produce óxidos y nitruros en los polvos, especialmente si los polvos son reactivos en naturaleza. El tipo de atmósfera también parece tener efecto sobre la naturaleza de la fase final [7].

Todos los polvos sujetos a molienda fueron preparados en una caja de guantes con atmósfera controlada, esta atmósfera es Argón 99.98% de pureza. Dentro de la caja de guantes se colocó una balanza, el vial con el medio de molienda y los polvos respectivos.

### **3.1.1 Molienda de los polvos**

El molino utilizado es un SPEX 8000 (Fig.3.2) con las siguientes características:

- Baja capacidad – excelente para la exploración en la investigación.
- Alta energía de molienda.
- Puede ser fácilmente colocado en una caja de guantes para un proceso completamente inerte.
- Puede ser fácilmente enfriado
- Carga típica:
  - 150 g del medio de molienda (3/8" de diámetro)
  - 10-20 gramos de polvo

El material para la construcción del vial es importante debido a los impactos del medio de molienda sobre las paredes internas del vial, parte del material de las paredes será desprendido e incorporado al polvo. Esto puede contaminar el polvo o alterar la química del polvo. Si el material del vial es diferente al del polvo, éste podría ser contaminado con el material del vial. Por otro lado si los dos materiales son lo mismo, la química puede ser alterada a menos que se tomen algunas precauciones e incluir la compensación de la cantidad de material adicional incorporado en el polvo. La forma del vial también parece ser importante, especialmente el diseño interno del vial, el acabado plano en el fondo del vial parece ser mejor que el acabado redondo.

El material del vial que se utiliza para la molienda es acero, debido a que es muy factible obtenerlo y no contamina demasiado la muestra de polvo. El tamaño de partícula y pureza de cada polvo son dados en la siguiente tabla:

**Tabla 3.1.** Tamaño de partícula y pureza empleado inicialmente.

<b>Elemento</b>	<b>Tamaño de partícula <math>\mu\text{m}</math> (<math>\leq</math>)</b>	<b>% Pureza</b>
Ti	45	99.5
Fe	75	99.6
Co	37.5	99.5
Ni	75	99.9

El tiempo de molienda es el parámetro más importante. Normalmente el tiempo se escoge cuando se logra un estado estable entre la fractura y la soldadura en frío de partículas en polvo. El tiempo requerido varía dependiendo del tipo de molino usado, la intensidad de molienda, la razón peso bola-polvo (BPR), y la temperatura de molienda. Estos tiempos han sido determinados para cada combinación de los parámetros de arriba y para el sistema de polvo en particular. Pero, debe comprenderse que el nivel de contaminación se incrementa y algunas fases no deseables aparecen cuando el polvo se muele por tiempos grandes [28].

Los tipos de material más comunes usados como medio de molienda son: acero endurecido, acero para herramienta, acero al cromo endurecido, acero templado, acero inoxidable, WC-Co, y acero para rodamiento. La densidad del medio de molienda deberá ser suficientemente alta, tanto que los balines creen la suficiente fuerza de impacto sobre los polvos. Sin embargo, como en el caso del vial, algunos materiales son usados como medio de molienda y estos incluyen Cobre, Titanio, Niobio, etc. Es deseable, siempre que sea posible, tener el vial y el medio de molienda hechos del mismo material relacionado al polvo a moler para evitar contaminación.

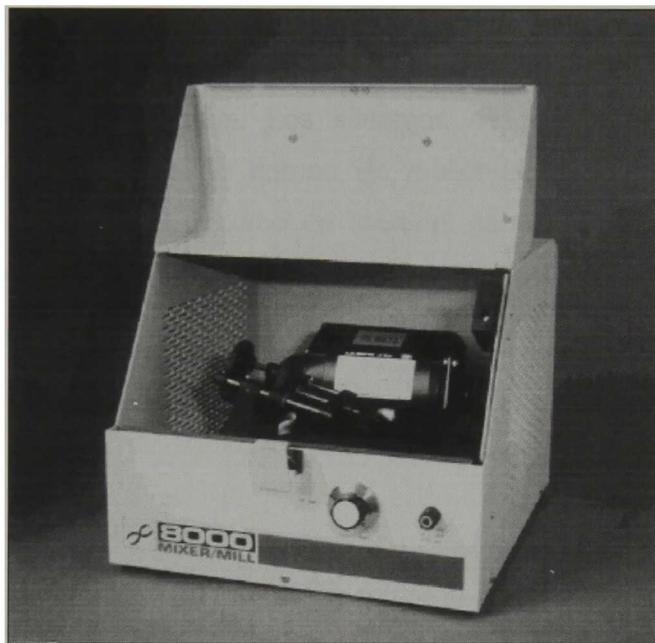
El tamaño del medio de molienda también tiene influencia sobre la eficiencia de la molienda. Generalmente se habla, de grandes tamaños (y alta densidad) de medios de molienda debido a que mientras más grandes y pesados sean los balines transferirán mayor energía de impacto a las partículas en polvo. Se ha reportado que la constitución final de los polvos es dependiente en el tamaño del medio de molienda usado.

Algunas investigaciones han reportado [29, 30] la obtención de una fase amorfa con el empleo de balines de 3/16" de diámetro, a diferencia del uso de balines de 3/4" de diámetro. Se sugiere que pequeñas bolas producen una intensa acción friccional, la cual promueve la formación de la fase amorfa. De hecho, aparece que condiciones de molienda "suaves" (pequeños tamaños de bolas, mas bajas energías, y más bajas razones de bola-polvo) parece favorecer la amorfización o la formación de una fase metaestable [31 - 34].

La BPR, algunas veces llamada razón de carga, es una importante variable en los procesos de molienda. Está se ha variado por diferentes investigadores desde valores tan bajos como 1:1 hasta valores tan altos como 220:1. Generalmente se habla, de una razón de 10:1 que es la más comúnmente usada mientras se muele el polvo a una baja capacidad de molienda tal como la que se obtiene en un molino SPEX.

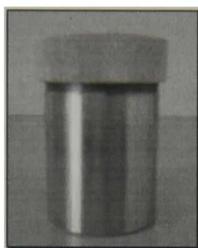
La BPR tiene un efecto significativo sobre el tiempo requerido para lograr una fase particular en el polvo en molienda. A altas BPR se requieren tiempos de molienda pequeños. A una alta BPR, se incrementa la proporción en peso de los balines, por consecuencia el número de colisiones por unidad de tiempo se incrementa. Consecuentemente más energía es transferida a las partículas en polvo, que por resultado se obtiene más rápido la aleación. Es también posible que debido a una alta energía, más calor sea generado y esto podría cambiar la constitución de los polvos. La fase amorfa formada incluso cristaliza si la temperatura se incrementa considerablemente.

Desde que ocurre la aleación de partículas en polvo debido al impacto de fuerzas ejercidas sobre ellas, es necesario que haya suficiente espacio para los balines y las partículas en polvo y así moverse libremente alrededor del vial. Por consiguiente, Es importante el volumen de llenado del vial con los polvos y los balines. Si la cantidad de balines y polvo es muy pequeña, la razón de producción es muy pequeña. Por otro lado, si la cantidad es grande, los balines no tienen suficiente espacio para moverse alrededor del interior del vial y por tanto la energía de impacto es menor.



**Figura 3.2.** Molino SPEX 8000, se puede observar el tamaño de este molino.

Debido al tipo de movimiento en el molino SPEX, al tipo de vial (Fig. 3.3) y medio de molienda, una parte del vial recibe más carga de trabajo. Esto genera un rápido incremento en la temperatura del vial, específicamente en ciertas áreas. En este trabajo, para contrarrestar este efecto de calentamiento, se colocó un ventilador, que mantiene la temperatura del vial aproximadamente entre 30 °C y 60 °C. Una consecuencia de que se incremente demasiado la temperatura es que los polvos se funden o que aparezcan otras fases no deseables, y que el tamaño de grano no sea nanocristalino.



**Figura 3.3.** Tipo de vial utilizado en todo el proceso de molienda

El primer paso fue recubrir las paredes del vial y el medio de molienda con los polvos iniciales, esto es para disminuir la contaminación por desprendimiento de material, la primer corrida de la muestra 1 sirvió para este propósito. Los polvos fueron molidos por 20 horas, con una BPR de 6:1. El diámetro del medio de molienda fue de  $\frac{1}{4}$  de pulgada. Los sistemas de polvo iniciales tienen una composición estequiométrica. El tiempo de molienda se monitoreó sobre una aleación hasta obtenerse el máximo de material aleado en un tiempo práctico, alrededor de un día. El tamaño del medio de molienda nos permite obtener un nanomaterial debido a que la energía suministrada a los polvos no es lo suficientemente alta para permitir que el material cristalice y forme grandes tamaños de grano [7].

### **3.1.2 Tratamiento térmico**

Para incrementar el área disponible para la difusión de Hidrógeno en el material activo fue necesario tratar térmicamente los polvos, la temperatura para cada muestra fue de 500 °C, temperatura que se encontró experimentalmente, únicamente fue necesario tratar las muestras por una hora. La temperatura de 500 °C se selecciono a partir de evaluar la estabilidad térmica del material en el intervalo de 100 a 700 °C en pasos de 200 °C, encontrándose que a 700 °C la muestra se oxida. El horno (mufla) fue modificado para tener una atmósfera de gas argón, que no permitiera la oxidación de la aleación, al menos hasta los 500 °C. El horno fue programado para incrementar la temperatura 10°/min., para después enfriar a temperatura ambiente, todo el proceso en atmósfera de argón.

### **3.1.3 Caracterización de los polvos**

Se realizó un microanálisis químico elemental de espectroscopia de energía dispersiva de rayos X con un equipo de la marca EDAX (parte de un microscopio electrónico de barrido). La microscopia electrónica de barrido fue realizada en el equipo Philips modelo XL 30-5. Las muestras fueron preparadas después de la molienda mecánica para esta medición. La preparación consiste en dispersar algunas partículas en etanol, para después depositarlas en un portamuestra de Aluminio. También se depositaron en un portamuestra al que se le colocó una cinta de Cobre para eliminar la posible aparición de estos dos materiales en los espectros de los polvos analizados.

Los polvos también fueron caracterizados por difracción de rayos X. La marca del equipo utilizado es Rigaku, modelo D-MAX-2100, con radiación de Cobre  $\text{Cu-K}\alpha_1$ , con parámetros de operación; 30 kV y 16 mA. La forma de preparar los polvos fue exponerlos al aire libre gradualmente para evitar la existencia de una reacción brusca al estar en contacto con el aire. Se obtuvieron difractogramas de los polvos iniciales, aleados y tratados térmicamente, y también de una muestra hidrurizada por un proceso electroquímico.

Para observar la evolución de la aleación y del proceso mismo, durante la molienda de la tercera muestra, se realizaron mediciones de difracción de rayos X cada cuatro horas de molienda.

### **3.1.4 Fabricación de pastillas**

Se fabricaron dos tipos de pastillas, una como electrodo positivo y la otra como electrodo negativo, con diámetros de 12 mm. El material activo positivo fue de 0.85 gramos con un 30 % en peso de Cobalto, mientras que el material activo negativo fue de 0.67 gramos que incluye un 10 % en peso de Níquel usado para mejorar la conducción.

El inicio de la activación consistió en mojar el material activo antes de prensarlo, con esto se logra retener un poco de electrolito en el interior del electrodo, permitiendo también lograr una mejor consistencia en la pastilla.

Los polvos fueron cargados en un dado, el cual fue sometido a una presión de 3 ton por 3 min., para el material catódico; y 15 ton por 10 min. para el material anódico.



**Figura 3.4.** Morfología de los dos tipos de pastillas empleadas, se puede observar que la pastilla de la izquierda correspondiente al electrodo metálico y tiene problemas de compactación.

En una medición electroquímica influyen mucho los problemas de prensado, ya que ocasionan que el material sintetizado mal compactado, se desprenda de aquel que tubo buena compactación. En este tipo de medición también influye la decrepitación; que se produce debido al cambio de volumen asociado al cambio de fase. El volumen de las fases hidruradas es entre 15 y 20 % mayor que el volumen de las celdas metálicas originales, lo que provoca tensiones suficientes para fracturar el material sintetizado [1].

### **3.2 Diseño y construcción de una batería recargable prototipo**

La corrosión de metales por potasa cáustica (KOH) es muy similar a la causada por la sosa cáustica. En concentraciones iguales, la potasa cáustica tiene baja viscosidad y penetra en grietas y hoyos muy pequeños más rápidamente que la sosa cáustica.

El Aluminio, Zinc, Latón, Bronce, y Cobre son todos realmente atacados por soluciones de potasa cáustica y son completamente impropios como materiales de construcción.

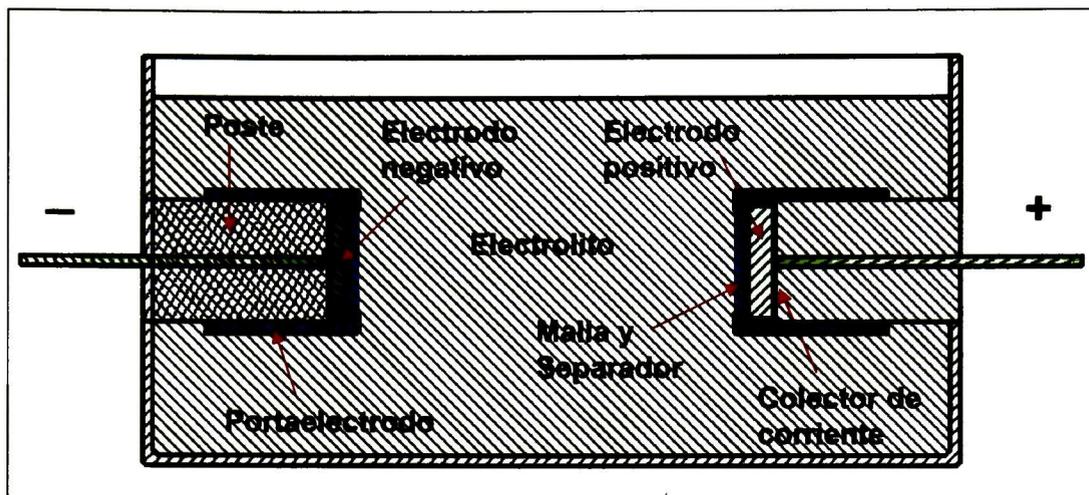
El Hierro y Acero son dos de los materiales de construcción más comúnmente usados para manejar y almacenar soluciones de potasa cáustica aunque estos metales son atacados por estas soluciones bajo condiciones de alta temperatura. Sin embargo, 45% y 50% de soluciones pueden ser manejadas con seguridad en acero alrededor de 120 °F (48.88 °C).

El Níquel resiste al ataque de soluciones de potasa cáustica mejor que la mayoría de los metales. Los equipos que emplean Níquel son a menudo usados cuando es importante la mínima contaminación de la solución por metales. El caucho ha sido usado para revestir los tanques de almacenamiento de potasa cáustica.

Sin embargo, el caucho no resiste altas temperaturas. Algunos revestimientos de tipo epóxico son referenciados debido de su larga vida y bajo costo [35].

En la figura 3.5, se muestra el corte transversal de la celda electrolítica que se utilizo para hacer mediciones electroquímicas. En este bosquejo, se observa la distribución de los diferentes componentes que integran la celda. El material electrolítico es colocado en los portaelectrodos, dicho material tiene contacto con el colector de corriente y con un separador el cual deja filtrar la solución electrolítica.

Después del separador, se coloca una malla de Níquel, la cual es soportada por el portaelectrodo como se muestra en el bosquejo. El único contacto que existe entre los electrodos es por medio de la solución electrolítica, dicho contacto permite el transporte de especies iónicas necesarias para la ocurrencia de las reacciones electroquímicas. El diseño de la celda electrolítica es a celda abierta, que significa que la solución electrolítica esta en contacto con el aire atmosférico.



**Figura 3.5.** Corte transversal de la celda electroanalítica, se muestra la distribución de los diferentes componentes empleados para soportar el material sintetizado.

La figura 3.6, muestra la celda real que se empleo para las mediciones electroquímicas. El material del separador utilizado es; tela de algodón usado como filtro de cubre-boca comercial. La malla utilizada es de Níquel, la cual no reacciona con el electrolito (extraída de una batería comercial de NiMH), y sirve para evitar que la pastilla no pierda su forma y rigidez. El separador es colocado para evitar que el material activo se desprenda entre otras cosas. Los portaelectrodos son sellados para evitar que se desprenda material activo.

La concentración del electrolito es 1 M, recomendado por el fabricante del electrodo de referencia [36]. La preparación consiste en disolver obleas de KOH en agua des-ionizada, después se desgasifica el electrolito con gas argón por 15 minutos. Este proceso sirve para remover el Oxígeno que hay en el electrolito y que pueda ser atrapado en los sitios intersticiales, al momento de que se den las reacciones electroquímicas.

El contenedor sirve para sostener los postes, sobre de los cuales ensamblan los portaelectrodos. El material seleccionado para el contenedor es un polímero (material de topper), el cual no reacciona con el electrolito y es un aislante.

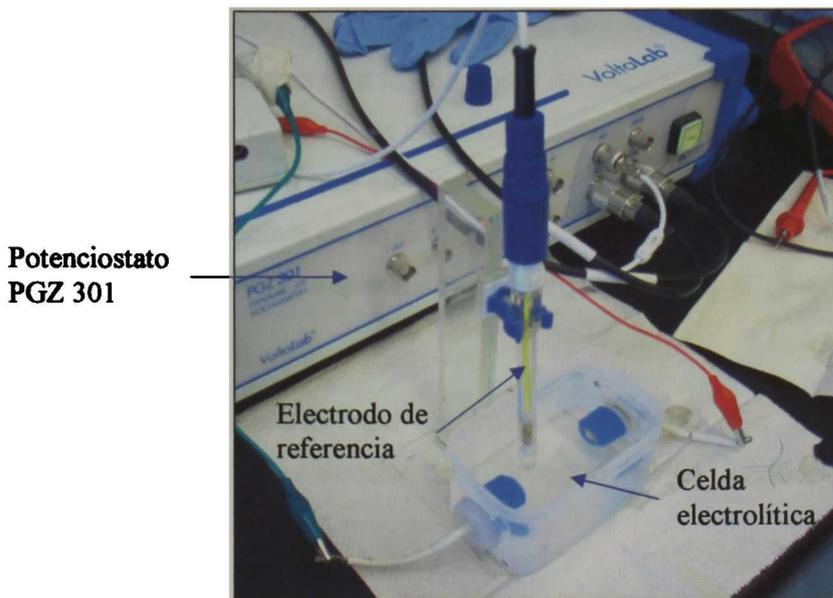


Figura 3.6. Celda electroanalítica, se muestra el arreglo de los tres electrodos empleados.

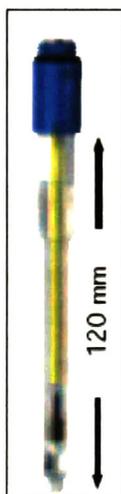
### 3.2.1 Caracterización del electrodo

Debido al tipo de caracterización electroquímica, se usa un electrodo de referencia que es acorde al electrolito y al intervalo de medición. El electrodo de referencia empleado es Hg/HgO y el potenciostato empleado es el PGZ301 (Fig. 3.6). El *electrodo de referencia* está constituido por dos sustancias que contienen una misma especie química en dos estados de oxidación diferentes. La elección de ese par de sustancias se hace de tal manera que en la solución en la cual se produce la transferencia de cargas no se modifiquen las concentraciones de las mismas.

El sistema más extensamente usado para este propósito es el de Mercurio metálico que tiene como estado de oxidación cero y el ión mercurioso proveniente de la sal cloruro mercurioso, en la cual el metal tiene un estado de oxidación de más uno. La transferencia de cargas puede hacer bien que el Mercurio metálico se oxide, o que el ión mercurioso se reduzca a Mercurio metálico. El potencial de este sistema queda determinado solamente por la concentración de los iones mercuriosos disueltos.

El electrodo indicador o de referencia es algunas veces un elemento conductor prácticamente inerte frente a los cambios en estado de oxidación que se producen en el analito. En el caso de los electrodos selectivos de iones, en lugar del proceso de oxidación-reducción que se produce en los electrodos conductores, se produce una migración selectiva de algún tipo de ión a través de una membrana colocada en el electrodo y esta separación de cargas es la que genera la diferencia de potencial.

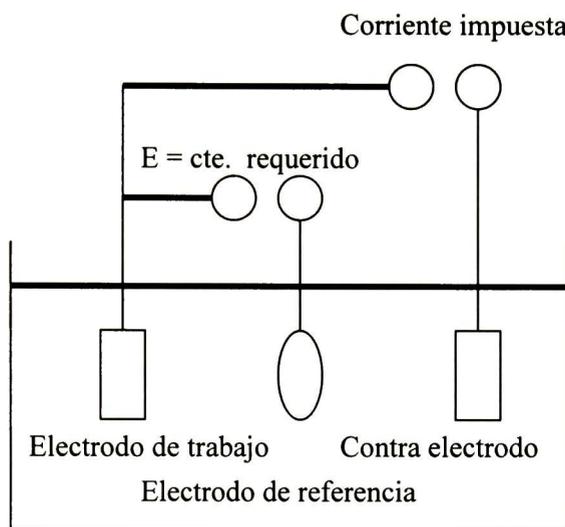
El potencial de referencia del electrodo de Hg/HgO (Fig. 3.7) es:  $E = 0.098 \text{ V}$  respecto al electrodo estándar de Hidrógeno (NHE). Todos los potenciales son referidos al NHE.



**Figura 3.7.** Electrodo de referencia Hg/HgO, 1M de pin poroso.

Los *potenciostatos* son amplificadores usados para el control de voltaje entre dos electrodos, un electrodo de trabajo y un electrodo de referencia, a un valor constante. Para mantener una diferencia de potencial entre el electrodo de referencia y el electrodo de trabajo, se introduce un tercer electrodo el cual se llama contra electrodo o electrodo auxiliar. Una corriente bastante alta con polaridad apropiada es forzada entre el electrodo de trabajo y el contra electrodo, para mantener el potencial del electrodo de trabajo a un valor constante con respecto al electrodo de referencia (Fig. 3.8).

El potenciostato tiene dos tareas: medir la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia sin polarizar el electrodo de referencia; y comparar la diferencia de potencial con un voltaje prefijo y forzar una corriente a través del contra electrodo hacia el electrodo de trabajo, para neutralizar la diferencia entre el voltaje prefijo y el potencial existente en el electrodo de trabajo.



**Figura 3.8.** Principio de una celda electroquímica a potencial controlado

El equipo con que se cuenta en el CINVESTAV Unidad-Querétaro, es un sistema VoltaLab 40 (PGZ301 & VoltaMaster 4). El cual es un sistema dinámico y combina un excelente desempeño y fácil uso. Este aparato presenta un mayor avance en el campo de la compensación de caída óhmica, ofreciendo un control en la compensación dinámica por mediciones de impedancia.

Este potenciostato es de los más sencillos de usar y más versátiles, es ideal para espectroscopia de impedancia electroquímica combinado con métodos convencionales tales como voltametría. El intervalo de potencial y corriente empleado para mediciones en la celda electrolítica, se adapta muy bien a las condiciones de trabajo del aparato. En la siguiente tabla se dan las principales características del potenciostato PGZ301:

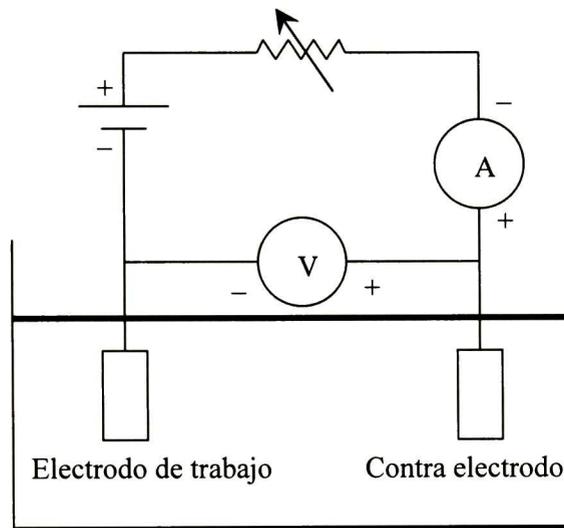
**Tabla 3.2.** Características del Potenciostato Universal PGZ301

<b>Voltametría</b>	
Máximo voltaje suministrado	±30 V
Corriente de salida máxima	±1 A
Voltaje de polarización máximo	±15 V
Mejor resolución en la medida de corriente	30 pA
Mejor resolución en la medida del potencial	60 μV
<b>Desempeño de Barrido</b>	
Periodo de medición	500 μs
Razón de escaneado máximo	20 V/s
<b>Impedancia electroquímica</b>	
Frecuencia Max.	100 kHz
Frecuencia Min.	1 mHz
<b>General</b>	
Suministro de Voltaje	115/230 Vac +15-18% 47.5-63 Hz
Tamaño	170 VA
Peso	485 x 300 x 88 mm
	13 kg

Para realizar inicialmente el proceso electroquímico de activación, se construyo un circuito que permitiera cargar y descargar la celda, fijando la corriente a un valor constante (Galvanostato). Este circuito consta de una fuente de poder la cual nos suministra una corriente máxima de 50 mA y 3 V aproximadamente (en el próximo capítulo se dan las gráficas de activación), un reóstato, un amperímetro, y un voltímetro.

El circuito es mostrado en la figura 3.9. Cuando se esta en el proceso de carga, las conexiones de la fuente de poder son como las que se muestran. La corriente se controla con la variación en la resistencia (reóstato), el inconveniente es el incremento de potencial, en los inicios de activación esta alrededor de 1.7 V.

Para la descarga, se cambia la polaridad de la fuente. Como se puede observar se colocan dos aparatos de medición; uno es un amperímetro, el cual nos mide la corriente que se introduce a la celda. Otro aparato de medición es un voltímetro, el cual nos da la diferencia de potencial que existe entre las terminales de la celda. Los datos de la diferencia de potencial son muy importantes, debido a que con ellos podemos graficar la evolución de la activación con respecto al tiempo.



**Figura 3.9.** Circuito eléctrico para la carga/descarga de la celda electroquímica. Se utilizó en los inicios de la activación y posteriormente únicamente para la carga.

## 4 RESULTADOS EXPERIMENTALES

### 4.1 Aleaciones de Ti-Fe-Ni

El sistema Ti-Fe-Ni fue estudiado en la referencia 37 y se muestra en la tabla 4.1. En dicha referencia se reporta el empleo del aleado mecánico para obtener hidruros de metal nanocristalino tipo-Titanio. En la siguiente tabla se observa que la aleación  $\text{Ti Fe}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}$  es la mejor, debida a su alta capacidad de descarga.

**Tabla 4.1.** Parámetros estructurales y capacidades de descarga para materiales tipo  $\text{TiFe}_{1-x}\text{Ni}_x$

Composición (AB)	a (Å)	V (Å <sup>3</sup> )	Capacidad de descarga sobre el tercer ciclo (mAhg <sup>-1</sup> )
TiFe	2.973	26.28	0.7
$\text{TiFe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$	2.991	26.76	55
$\text{TiFe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$	3.001	27.03	125
$\text{Ti Fe}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}$	3.010	27.27	155
TiNi	3.018	27.49	67

#### 4.1.1 Nomenclatura de las muestras

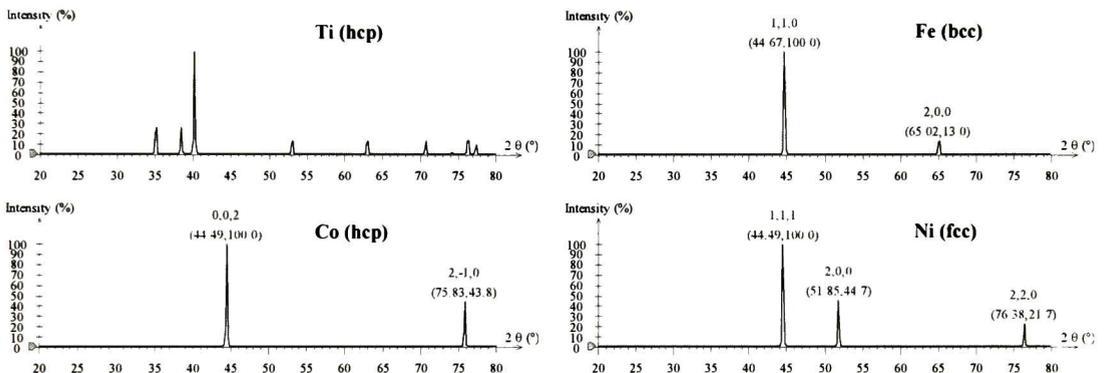
La aportación que se hace en este trabajo es introducir Cobalto en diferentes proporciones, pero siempre manteniendo la composición AB y una similitud estequiométrica de la mejor aleación reportada en la tabla 4.1. La composición AB es muy ligera en peso, y es una característica muy importante como almacenador de energía. La nomenclatura de las muestras se presenta en la tabla 4.2.

**Tabla 4.2.** Nomenclatura de las muestras analizadas.

Muestra	Aleación
M_a	$\text{TiFe}_{0.3}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.6}$
M_b	$\text{TiFe}_{0.15}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.7}$
M_c	$\text{TiFe}_{0.1}\text{Co}_{0.3}\text{Ni}_{0.6}$
M_d	$\text{TiCo}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}$

#### 4.1.2 Difracción de rayos X. Fases presentes, constante de red, y tamaño de grano

Es de suponer que después de la molienda mecánica y de su respectivo tratamiento térmico, se obtiene una fase diferente a las iniciales presentada en los polvos sin alear. Para analizar esta fase, primeramente se comparará la posición de los picos de difracción de la mezcla de elementos químicos iniciales obtenidos experimentalmente con los teóricos. Se muestran en la figura 4.1 los difractogramas teóricos de los elementos químicos y se ilustra la posición del pico de mayor intensidad, el cual está aproximadamente a  $40.2^\circ$  para el Ti y a  $44.5^\circ$  para el Fe, Co y Ni.



**Figura 4.1.** Difractogramas teóricos de los elementos químicos Ti, Fe, Co, y Ni ( $\lambda = 1.540562$ ). En la parte superior de cada pico de difracción se observa: el plano cristalográfico, su ángulo de localización y su porcentaje de intensidad (100% el de mayor intensidad, para cada caso particular)

En la figura 4.2, se observan los patrones de difracción de rayos X de los polvos iniciales de las muestras M\_a y M\_d, antes de la molienda. Con estos difractogramas se analiza la fase en que se presentan los polvos iniciales. Es muy importante conocer las fases de los elementos porque nos indican como es la evolución de la aleación y una probable explicación de las fases finales obtenidas por MA. Los picos de difracción de los polvos iniciales son angostos, lo que indica que el tamaño de cristal de los polvos iniciales es grande, de varias decenas de nanómetros. Para el aleado mecánico el tamaño de grano de los polvos iniciales

no tiene gran importancia a comparación del tamaño de partícula inicial. Este tamaño de partícula inicial influye demasiado sobre la fase final obtenida por MA.

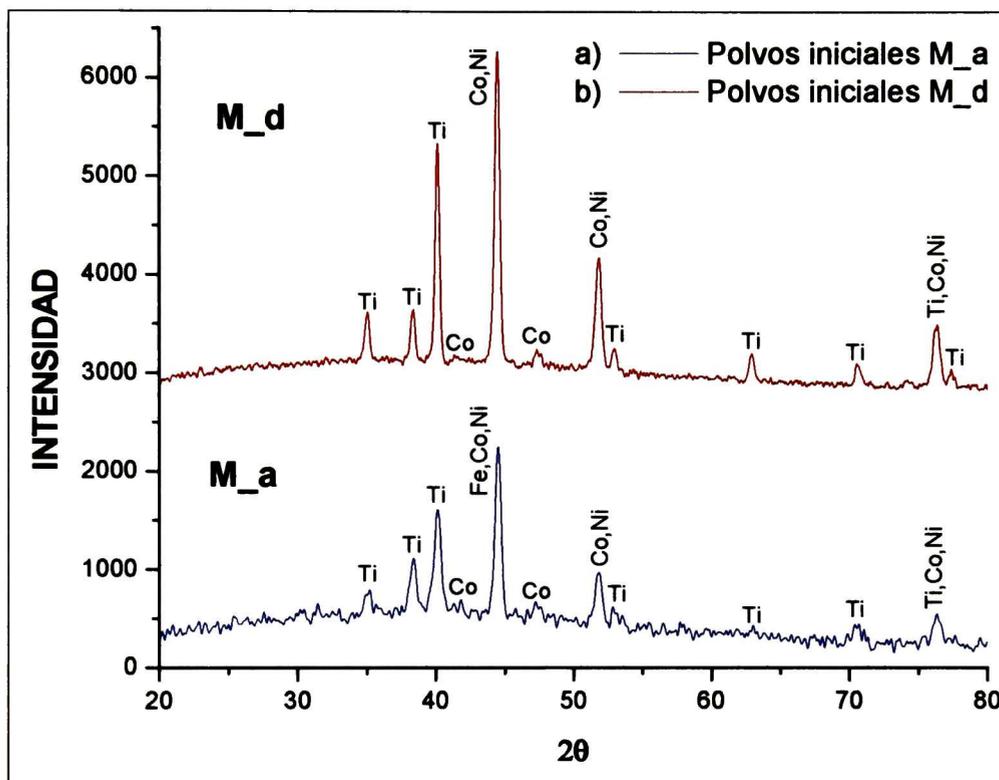


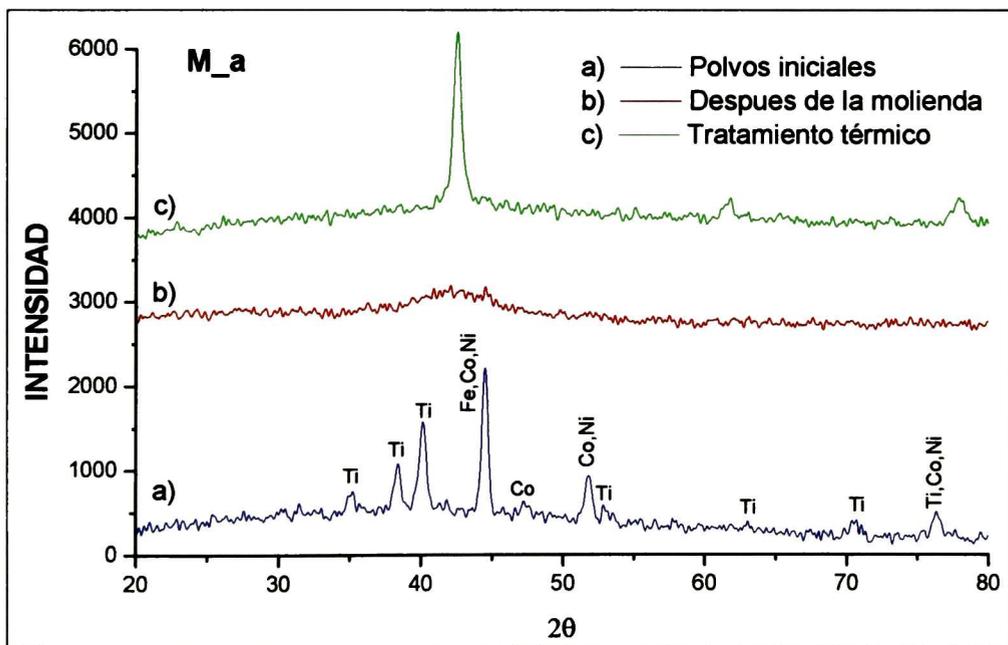
Figura 4.2. Elementos químicos correspondientes a los picos de difracción de los polvos iniciales de la muestras M\_a y M\_d.

Comparando los difractogramas teóricos de cada elemento químico con el difractograma experimental de la mezcla en polvo, se identificaron claramente los picos de difracción de los elementos químicos que integran la mezcla y que serán sujetos a molienda mecánica. Los difractogramas de los polvos iniciales de las muestras M\_b y M\_c, no se muestran debido a que presentan una semejanza con los anteriores. En el difractograma de la muestra M\_d, se observa que removiendo el Hierro de los polvos iniciales se presentan los mismos picos de difracción que los observados en el difractograma de la muestra M\_a, pero éstos están mejor definidos y se atribuye a la fluorescencia del Hierro.

En la figura 4.3 se presenta los patrones de difracción de rayos X de la muestra **M\_a** antes de la molienda (inferior), después de 20 horas de molienda (central) y después de un tratamiento térmico a 500 °C por 1 hora (superior). Observamos la curva correspondiente a los polvos iniciales, donde hay una concentración de picos alrededor de los 45° debidos al Ti, Fe, Ni y Co, y una fluorescencia debida principalmente al Hierro.

Después de la molienda, correspondiente a la segunda curva (b), se observa un pico de difracción muy ancho localizado aproximadamente a 42.5°, el cual indica una fase amorfa debido al tiempo de molienda, pero con una tendencia u ordenamiento a corto alcance hacia la fase de la aleación que se observa en la curva (c).

Para la curva correspondiente al tratamiento térmico se observa un pico de mayor intensidad localizado a 42.56°, el cual indica la formación de una fase diferente a las fases iniciales, y con una dirección preferencial.

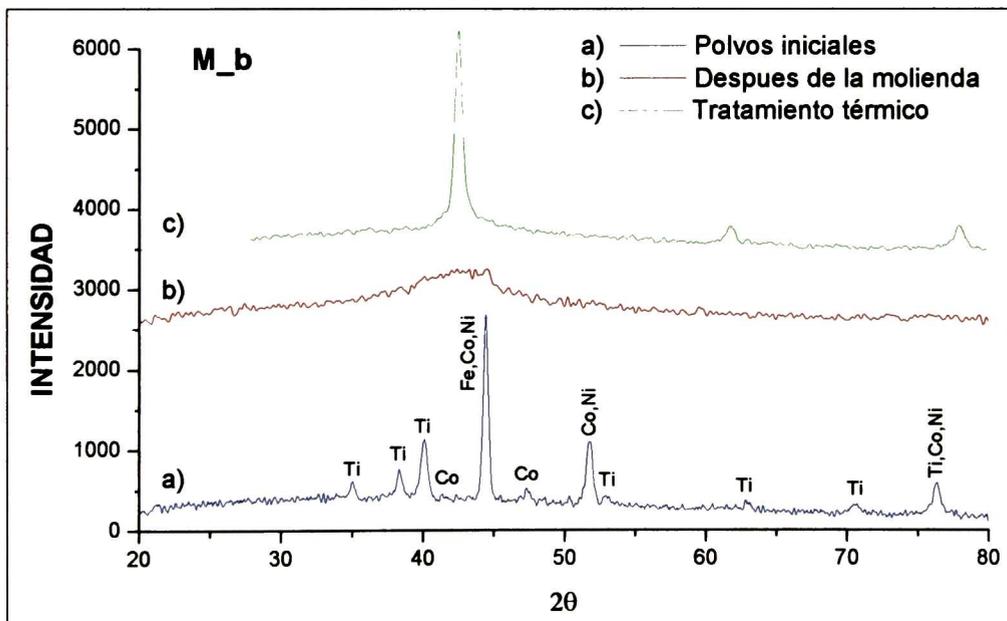


**Figura 4.3.** Difractograma de la muestra **M\_a**, mostrando en el inciso a) los polvos iniciales, b) inmediatamente después de la molienda, c) con tratamiento térmico a 500 °C por 1 h.

También se obtuvieron patrones de difracción para las muestras M\_b, M\_c y M\_d en la misma secuencia que la mostrada en la figura 4.3 correspondiente a la muestra M\_a. Estas gráficas se presentan en las figuras 4.4, 4.5 y 4.6, respectivamente.

Los patrones de difracción mostrados en las figuras 4.4, 4.5 y 4.6 son muy similares a los obtenidos para la muestra M\_a. Sin embargo, en la muestra que tiene un tratamiento térmico se observan pequeños cambios en la posición del pico principal y en la intensidad de éste. Así, las posiciones de los picos de difracción de mayor intensidad en la secuencia M\_b a M\_d son: 42.52°, 42.56°, y 42.44°, respectivamente.

Una posible causa del cambio de posición de los picos de difracción de debe principalmente a la composición estequiométrica de cada sistema, ya que no se varia el componente A (Ti) y el único que cambia es el componente B (Fe, Co, Ni).



**Figura 4.4.** Difractograma de la muestra M\_b, mostrando en el inciso a) los polvos iniciales, b) inmediatamente después de la molienda, c) con tratamiento térmico a 500 °C por 1 h.

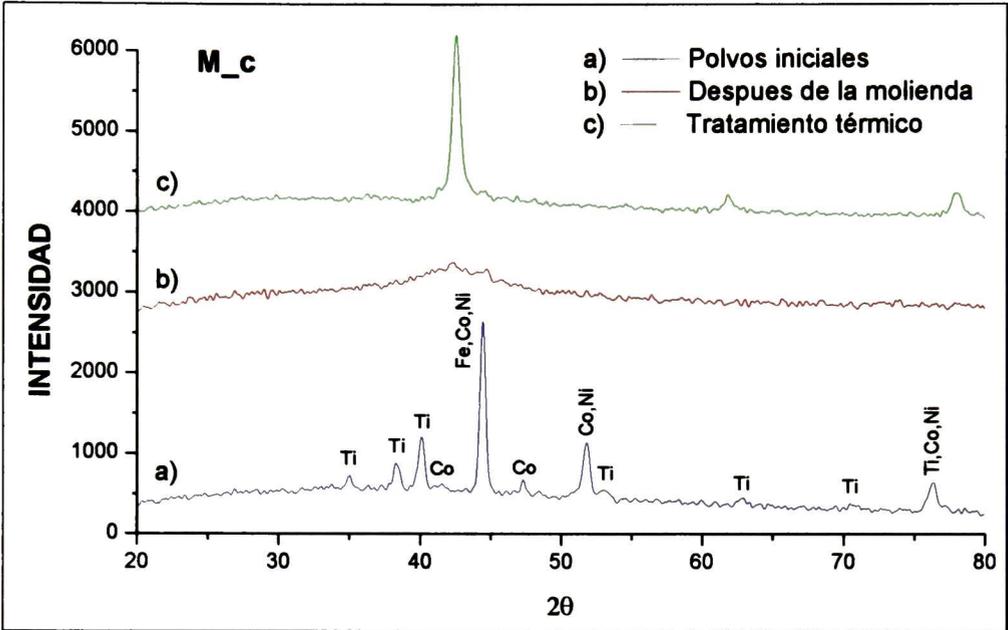


Figura 4.5. Difractograma de la muestra M<sub>c</sub>, mostrando en el inciso a) los polvos iniciales, b) inmediatamente después de la molienda, c) con tratamiento térmico a 500 °C por 1 h.

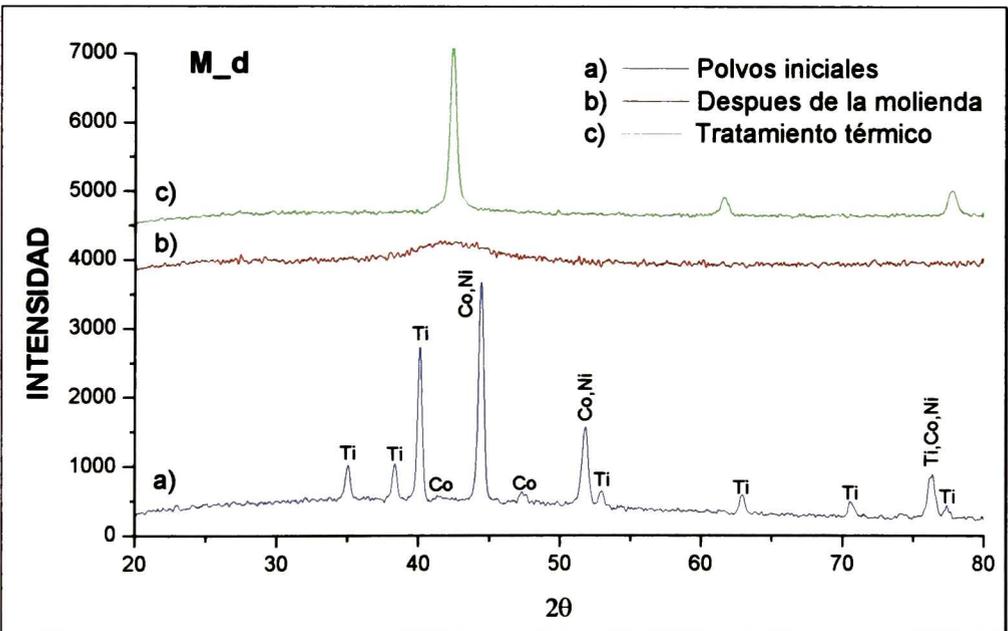


Figura 4.6. Difractograma de la muestra M<sub>d</sub>, mostrando en el inciso a) los polvos iniciales, b) inmediatamente después de la molienda, c) con tratamiento térmico a 500 °C por 1 h.

Después de observar la fase formada debida al tratamiento térmico, se dará una posible explicación de esta fase. Primeramente se analizarán los parámetros de red de cada elemento y su estructura cristalina, con el propósito de conocer el cambio de estas características hacia la fase encontrada como aleación cristalina.

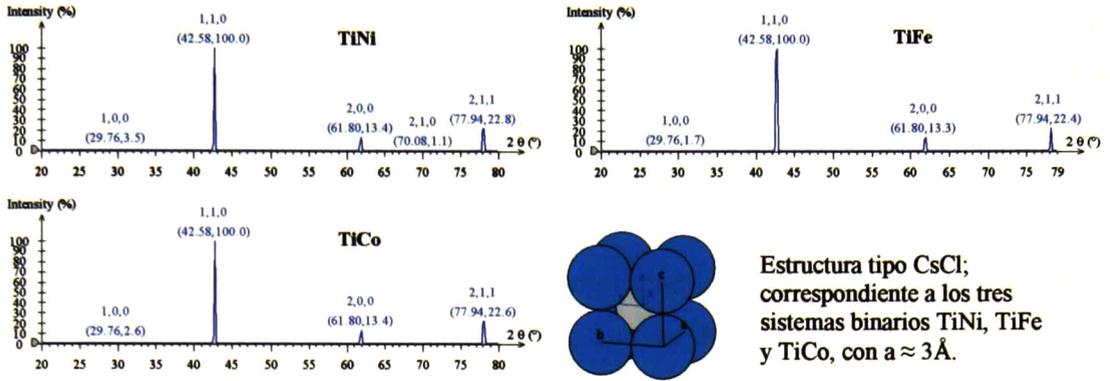
Se muestran en la tabla 4.3, los parámetros de red de los elementos químicos y su estructura correspondiente. El objetivo es observar el tipo de red cristalina y la magnitud de los parámetros de red.

**Tabla 4.3.** Parámetros de red y tipo de estructura de los elementos químicos contenidos en los sistemas a estudio [38].

Elemento	a (Å)	c (Å)	Estructura
Ti	2.951	4.685	hcp 
Fe	2.866		bcc 
Co	2.507	4.069	hcp 
Ni	3.524		fcc 

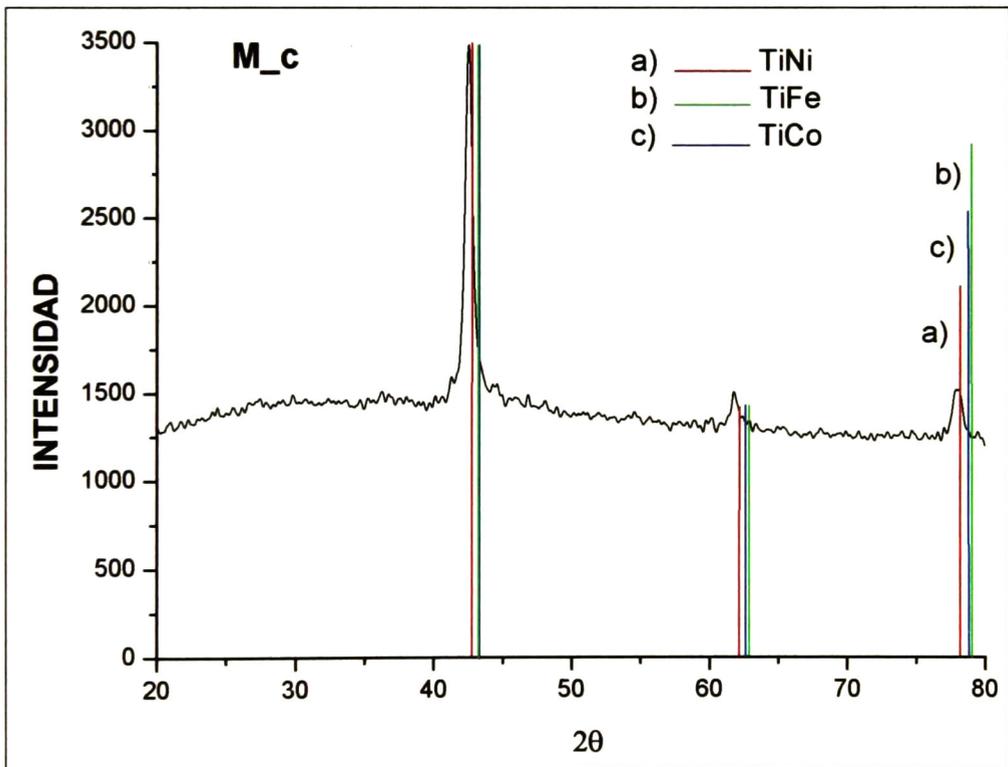
Una vez que estos elementos son aleados mecánicamente y tratados térmicamente, se observa una fase que contiene tres picos de difracción en el intervalo mostrado por los difractogramas. Dicha fase no corresponde a ninguno de los elementos químicos sin alear, esto demuestra que existe una fase completamente diferente.

El siguiente paso es determinar una posible combinación de los elementos químicos y así comparar los espectros de difracción de rayos X de estos nuevos compuestos, con los espectros de la aleación cristalina. Este ejercicio se realizó con el software llamado "Carine" y los resultados con mayor éxito se presenta en la figura 4.7



**Figura 4.7.** Difractogramas teóricos de los sistemas binarios TiNi, TiFe y TiCo obtenidos con ayuda del software "Carine".

La figura 4.8 es el difractograma de la muestra M\_c. Se puede observar que los picos de difracción teóricos de los sistemas TiNi, TiFe, y TiCo tienen una correspondencia con los picos de la muestra M\_c.



**Figura 4.8.** Identificación de la aleación correspondiente a la muestra M\_c después del tratamiento térmico. Se observan los picos de difracción de los sistemas TiNi, TiFe y TiCo.

Existe un ligero desfasamiento de los picos de difracción de la muestra M\_c, que puede ser debido al esfuerzo mecánico al que fueron llevados los polvos. Cabe señalar que el aleado mecánico es un proceso en desequilibrio y que los resultados obtenidos por esta técnica se comparan con resultados teóricos.

El ancho de los picos de difracción correspondientes a las muestras tratadas térmicamente, indica que el tamaño de grano es del orden de nanómetros, este dato fue obtenido por medio de la ecuación de Scherrer (tabla 4.4). Después de analizar los datos de las figuras 4.7 y 4.8 se puede establecer que la fase de los materiales estudiados después del tratamiento térmico, corresponde a una estructura del tipo CsCl con simetría cúbica centrada en el cuerpo (bcc) [39] y que existe la presencia de sistemas binarios que son; TiNi, TiFe, y TiCo.

**Tabla 4.4.** Parámetros estructurales de los materiales estudiados.

Composición (AB)	Constante de red, a (Å)	Tamaño de grano, D (nm)
TiFe <sub>0.3</sub> Co <sub>0.1</sub> Ni <sub>0.6</sub>	3.001	13.1
TiFe <sub>0.15</sub> Co <sub>0.15</sub> Ni <sub>0.7</sub>	3.004	13.3
TiFe <sub>0.1</sub> Co <sub>0.3</sub> Ni <sub>0.6</sub>	3.001	13.2
TiCo <sub>0.25</sub> Ni <sub>0.75</sub>	3.009	15.4

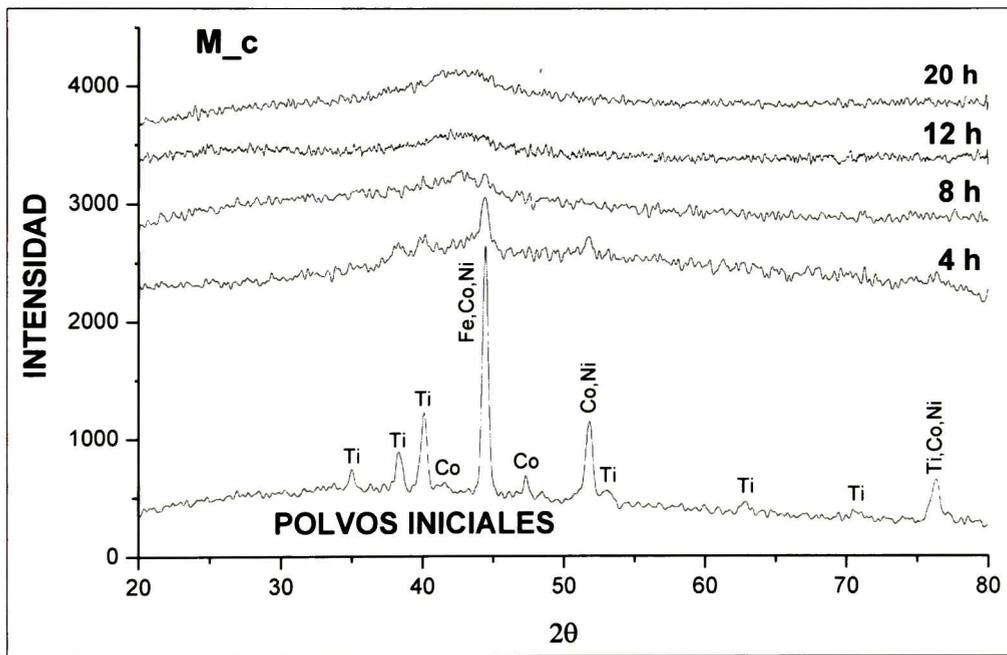
Para corroborar mejor el resultado obtenido, se puede observar el trabajo reportado en la referencia 39 (tabla 4.5). Dicho trabajo analiza tres aleaciones con base Ti obtenidas por fundición, se observa una simetría bcc para todos los sistemas con un parámetro de red de aproximadamente 3 Å, el cual es semejante al obtenido en la tabla 4.4.

**Tabla 4.5.** Parámetros de red y tipo de estructura de las aleaciones obtenidas por fundición [39].

Aleación	Simetría	Tipo de estructura	Constante de red experimental, a (Å)
TiNi	bcc	CsCl	3.02
TiFe	bcc	CsCl	2.97
TiCo	bcc	CsCl	2.99

La evolución de la aleación M<sub>c</sub> obtenida por aleado mecánico es mostrada en la figura 4.9. Se observa que la intensidad de los picos de difracción va disminuyendo gradualmente y a la vez desapareciendo. La muestra que corresponde a la molienda de 8 horas indica que el material ya es completamente amorfo, pero no da un significado de la homogeneidad de la aleación.

El tiempo de molienda a 12 horas es muy bueno debido a que presenta una amorfización completa, pero este tiempo no es práctico, debido a que mucho material molido se queda adherido a las paredes del vial y al medio de molienda. Para la molienda a 20 horas, el polvo adherido en las paredes se desprende con mayor facilidad, lográndose recuperar la mayor parte del material introducido inicialmente al vial. Podemos decir que el polvo final es más homogéneo a 20 horas de molienda que el de 8 horas.



**Figura 4.9.** Evolución de la muestra M<sub>c</sub> para la obtención de una fase amorfa, la caracterización se realizó a intervalos de 4 h.

La ocurrencia de una fase amorfa es generalmente inferida observando la presencia del ancho del pico en los patrones de difracción de las muestras

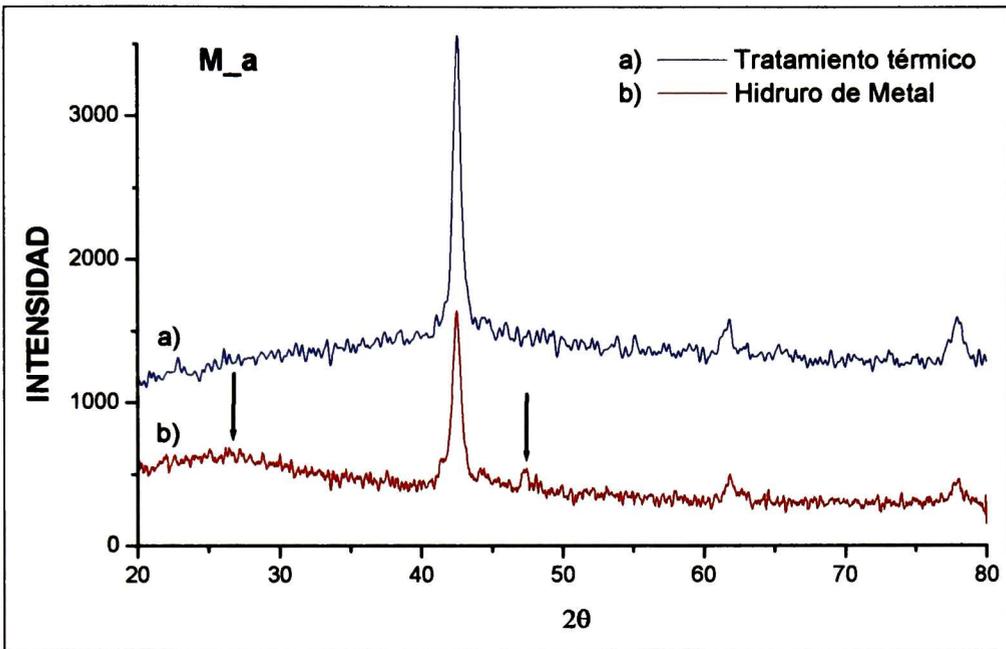
analizadas. Sin embargo, no es posible distinguir entre materiales que son verdaderamente amorfos, o que tienen un tamaño de grano extremadamente fino, o un material en el cual los cristales muy pequeños son incrustados en una matriz amorfa. Lo importante para la investigación es obtener un tamaño de grano extremadamente fino (o amorfo), lo cual mejora las propiedades del material para absorber Hidrógeno.

Se realizó una molienda a 40 horas mostrando resultados similares que a 20 horas. Lo que indica que a 20 horas es una buena aproximación para usarse como tiempo de molienda, además de ser práctico. El Cobalto resultó ser un elemento que modifica mucho la cantidad de material obtenido después de la molienda, debido a que provoca que el material se adhiera con mayor facilidad a las paredes del vial, como también al medio de molienda (bolas).

El efecto de que se adhiera material en los elementos de molienda, provoca que éste no sea molido homogéneamente para tiempos menores a 20 horas. Se observa que los aglomerados con mayor cantidad de Cobalto tienden a ser de mayor tamaño.

Se analizó una muestra hidrurizada por difracción de rayos X. La manera de preparación consiste en remover lo máximo de electrolito (KOH) que hay en la muestra. Esto se logró lavando la muestra con agua des-ionizada, y después se dejó secar por un día. Todo fue realizado en atmósfera de Argón para evitar que el hidruro reaccione con el aire, ya seco, se expuso gradualmente al aire.

La figura 4.10 es una comparación de la fase presente después de hidrurizar la muestra M\_a, respecto a la estructura del mismo polvo tratado térmicamente (antes de someterse a tratamiento electroquímico). Se observa un pico de difracción ancho a  $25^\circ$  (flecha de la izquierda) debido a la formación de óxido de Hierro y otro pico a  $47^\circ$  (flecha de la derecha) que puede ser debido a la presencia de hidruros que se forman con la aleación o a residuos de electrolito.



**Figura 4.10.** Comparación de difractogramas de la muestra M\_a; a) no hidruizada (inmediatamente después del tratamiento térmico, y b) hidruizada (tratamiento electroquímico).

En la misma figura, se observa la disminución en intensidad de los picos de difracción de la muestra hidruizada que corresponden a los picos de la muestra no hidruizada, es posiblemente debido a los hidruros formados que rompen el arreglo cristalino.

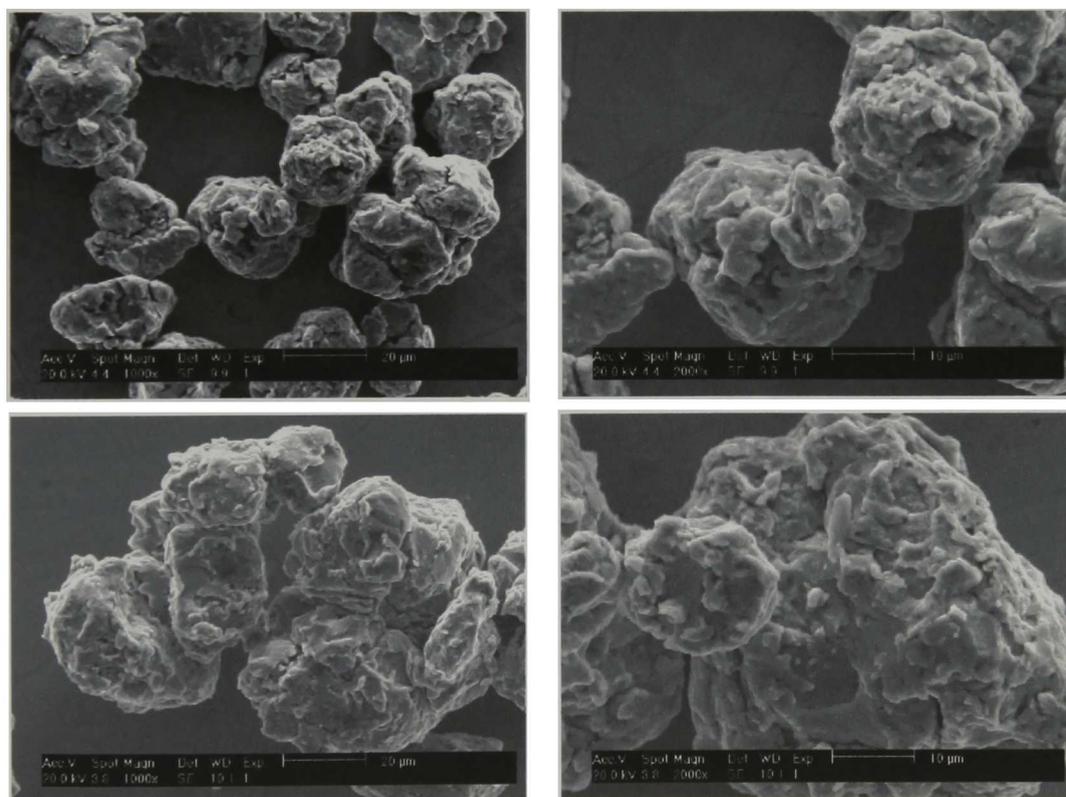
#### **4.1.3 Microscopia electrónica de barrido. Tamaño de aglomerados. Composición química EDS**

En la tabla 4.6, podemos observar que la composición química puntual obtenida por EDS se asemeja a la obtenida estequiométricamente, la diferencia que existe radica en la contaminación debida a la molienda mecánica y al error propio del aparato. Sin embargo la magnitud en las discrepancias, hacen suponer que la contaminación es mínima, asegurando que la manera en que se recubrió el vial fue la correcta para tener el mínimo de contaminación por desprendimiento del propio material del vial.

**Tabla 4.6.** Composición Química medida por EDS (M) y estequiométrica (E).

Muestra	Ti (% wt)		Fe (% wt)		Co (% wt)		Ni (% wt)	
	E	M	E	M	E	M	E	M
M_a	45.28	45.22	15.84	15.45	5.57	5.84	33.30	33.49
M_b	45.10	44.41	7.89	8.18	8.32	8.38	38.69	39.02
M_c	45.02	44.48	5.25	6.08	16.62	16.30	33.11	33.14
M_d	44.91	43.79			13.81	13.85	41.28	42.36

En la figura 4.11, se observa el tamaño promedio de las partículas obtenidas por MA de alta energía. El orden del tamaño de las partículas de las muestras M\_b, y M\_d son del orden de 25  $\mu\text{m}$  y 30  $\mu\text{m}$ , respectivamente. El efecto del cambio de tamaño de partícula se debe al contenido de Cobalto en la aleación.



**Figura 4.11.** Micrografías de la muestra M\_b (superiores), y M\_d (inferiores) inmediatamente después de la molienda mecánica.

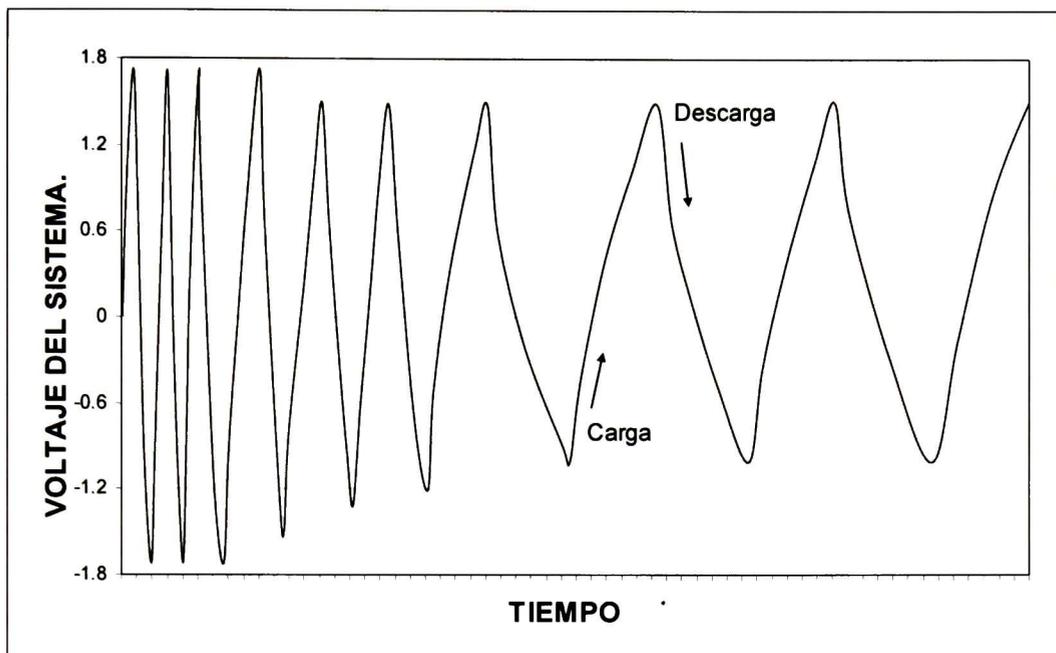
Se observa que las partículas están compuestas por muchas capas que se van formando debido al constante aplastamiento y fractura al que son sometidas las partículas en polvo. Esto demuestra que internamente cada partícula es un aglomerado, y que han alcanzado un equilibrio en tamaño. En esta etapa, las partículas experimentan con la molienda continuada un refinamiento en la estructura de la aleación, e inclusive pueden alcanzar una fase diferente a la amorfa. Todo va a depender de la composición estequiométrica de nuestro sistema y de las condiciones de molienda.

## **4.2 Propiedades eléctricas del electrodo en estudio**

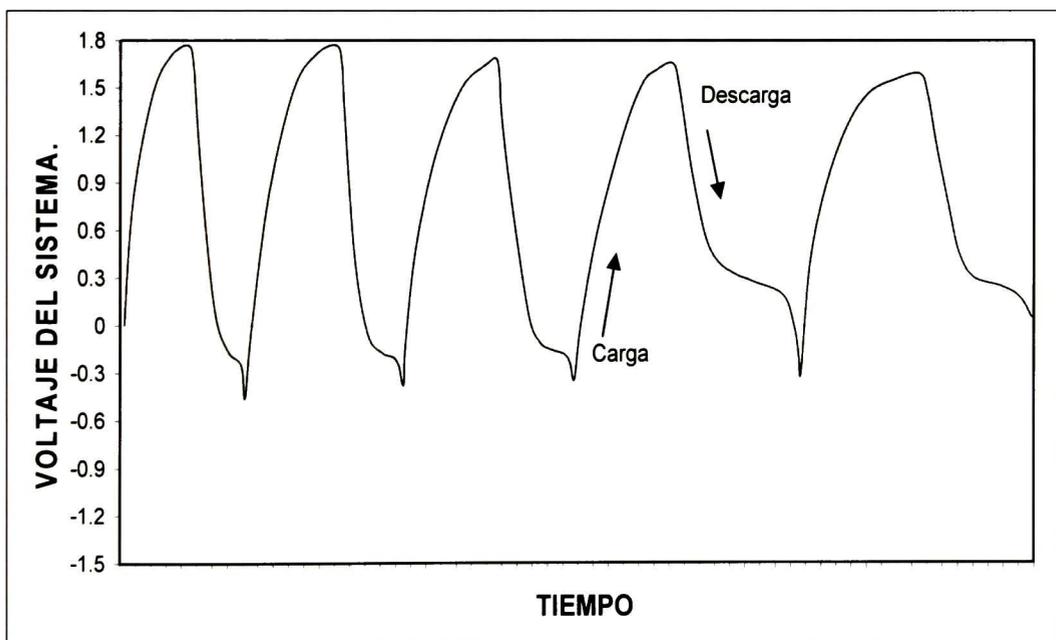
En los inicios de activación en forma galvanostática del material sintetizado, la curva voltaje-tiempo corresponde a un comportamiento en forma de espejo para la carga y descarga. Las curvas voltaje-tiempo son mostradas en la figuras 4.12, 4.13 y 4.14, dichas curvas son completamente cualitativas y dan una idea de la evolución de la activación conforme transcurre el tiempo.

Se puede observar en la figura 4.12, la evolución de la activación conforme transcurre el tiempo, se cargo y descargo aproximadamente a corriente constante de  $\mp 1$  mA, respectivamente. Las curvas se abren (distancia entre máximos) conforme transcurre el tiempo. El tiempo observado del primer ciclo fue de aproximadamente 1 minuto, hasta llegar a 30 minutos correspondiente al último ciclo. Esto es un indicativo de que nuestro sistema presenta más resistencia al paso de corriente que es consecuencia del progreso de la activación.

Después de activar a  $\pm 1$  mA, se cambio la corriente entre  $\pm 3$  y  $\pm 5$  mA, y el tiempo para realizar el primer ciclo a esta corriente, fue de aproximadamente 10 minutos hasta llegar a 1 hora (último ciclo). La curva voltaje-tiempo correspondiente a este intervalo de corriente se muestra en la figura 4.11, donde se observa un cambio en la curva de descarga, dicha curva presenta un cambio en su parte final, indicándonos una pobre desorción de Hidrógeno.



**Figura 4.12.** Gráfica cualitativa de la activación galvanostática a  $\pm 1$  mA en los primeros ciclos de carga/descarga del material sintetizado.

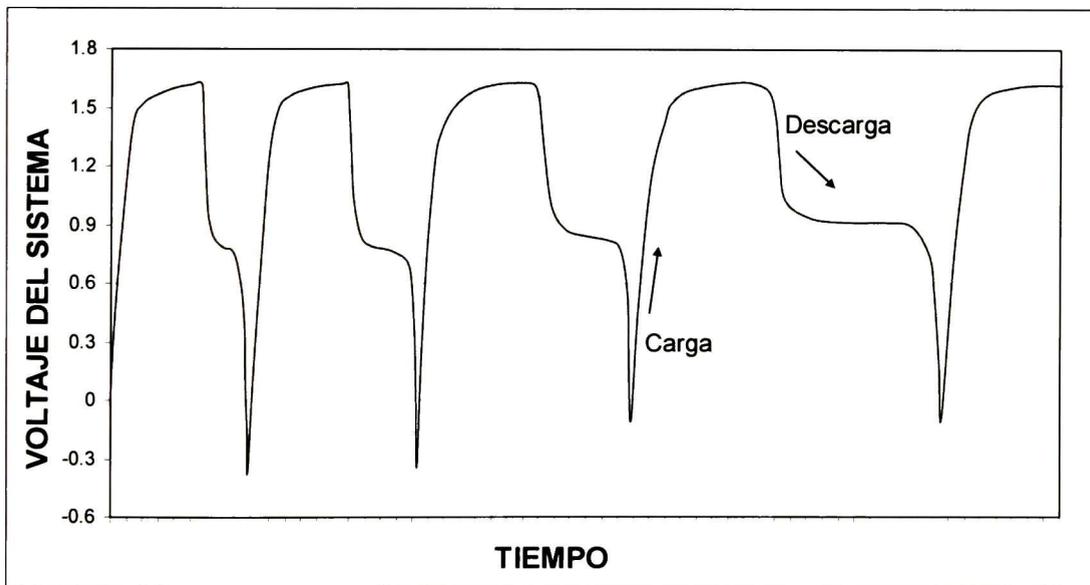


**Figura 4.13.** Gráfica cualitativa de la activación galvanostática entre  $\pm 3$  y  $\pm 5$  mA, para los ciclos de carga/descarga del material sintetizado.

También se observa un cambio en la curva correspondiente a la carga electroquímica, dicha curva tiende a cerrarse más en su parte final, indicando la absorción de Hidrógeno. Conforme transcurre el tiempo, los límites de potencial para la carga y descarga disminuyen gradualmente. También se observa como las curvas se abren más.

En la figura 4.14, observamos un cambio total en la curva correspondiente a la carga y descarga electroquímica. Las condiciones de intensidad de corriente que se manejaron fueron de  $\pm 10$  mA, y el tiempo para realizar el primer ciclo a esta corriente fue aproximadamente de 30 minutos hasta 8 horas (último ciclo). En las últimas curvas de carga/descarga se observa el comportamiento de una batería recargable.

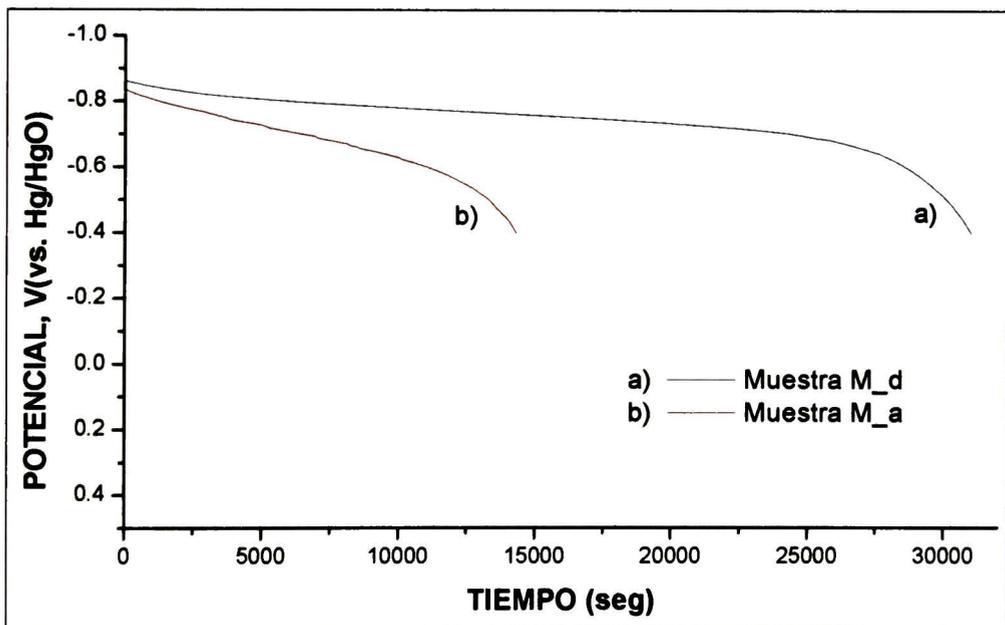
Cuando una batería esta almacenando Hidrógeno en cantidades deseables, se observa en la parte superior de la curva de carga una tendencia a ser horizontal. Tal curva nos puede proporcionar información de cuando una batería esta completamente cargada a una determinada corriente.



**Figura 4.14.** Gráfica cualitativa de la activación galvanostática a  $\pm 10$  mA, para los ciclos de carga/descarga del material sintetizado.

La forma de la curva de descarga electroquímica, es un indicativo del potencial proporcionado en cierto intervalo de corriente de descarga. Dicha forma de la curva tiende a ser horizontal en los inicios de la descarga, en esta parte el Hidrógeno es desorbido a un cierto intervalo de corriente y de potencial. El intervalo de potencial es muy reducido y es el potencial útil que puede proporcionar la batería recargable para los requerimientos de uso como fuente de energía.

En la figura 4.15, observamos el tiempo de descarga para las muestras M\_a y M\_d con las condiciones citadas en el capítulo tres. El potencial de corte final versus el potencial del electrodo de referencia (Hg/HgO/1M) fue de -0.4 V a una corriente constante de 10 mA en ambos casos. Este tipo de curvas sirven para calcular la capacidad de descarga de la celda electrolítica. Analizando las curvas de descarga, se observa que el tiempo de descarga para la muestra M\_a fue de 3.98 horas, y el tiempo para la muestra M\_d fue de 8.62 horas, que es mucho mayor que el de la muestra M\_a.



**Figura 4.15.** Curvas de descarga electroquímica. Una curva corresponde a la muestra M\_a (color rojo) y la otra a la muestra M\_d (color azul), a una temperatura de 25°C.

Hay muchos factores que influyen en los resultados obtenidos por esta técnica, que van desde un mal sellado de los portaelectrodos, hasta un daño permanente debido a una sobrecarga en los electrodos. El daño debido a la sobrecarga se manifiesta por una exagerada liberación de gas Oxígeno e Hidrógeno en la superficie de los electrodos.

Analizando la figura 4.15, el intervalo de potencial de descarga, el cual tiende a ser una línea recta en la zona de mayor entrega de energía, viene determinado por el tiempo de descarga. El tiempo de descarga es aquel en el cual la celda electrolítica puede entregar una corriente constante, después de este tiempo la corriente baja dramáticamente. La capacidad de descarga se realizó después de activar completamente la batería mediante la carga/descarga con el método descrito anteriormente. El tiempo aproximado de carga fue de 8 horas, y se alimentó una corriente de -30 mA.

En la tabla 4.7. podemos observar que la capacidad de descarga de la aleación con contenido de Hierro es aproximadamente la mitad de la capacidad de la aleación que no contiene Hierro. Este comportamiento se puede deber a varios factores tales como la oxidación en la superficie del electrodo debido principalmente al Hierro o a que la composición del material sintetizado tiene menor capacidad de absorber Hidrógeno.

**Tabla 4.7.** Capacidades de descarga para los materiales nanocristalinos.

<b>Electrodo</b>	<b>Capacidad de descarga, C (mAh)</b>	<b>Capacidad de descarga por gramo (mAh/g)</b>
TiFe <sub>0.3</sub> Co <sub>0.1</sub> Ni <sub>0.6</sub>	39.8	59.40
TiCo <sub>0.25</sub> Ni <sub>0.75</sub>	86.2	128.66

Sin embargo, los procesos de corrosión por el electrolito, la decrepitación y pérdida de contacto de las partículas, y la segregación de fases asociada a los procesos de hidruración-deshidruración hacen que los materiales se deterioren en

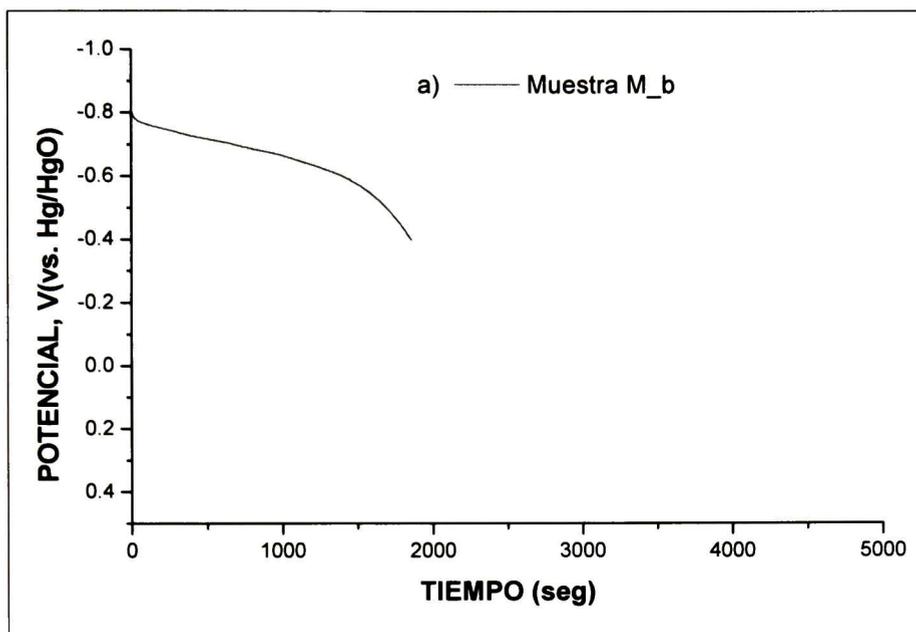
el tiempo. Esto puede mejorarse parcialmente mediante un adecuado diseño de la composición del material, diseño de la celda, y/o el aditivado del electrolito.

La compactación de polvos para obtener pastillas es un gran problema para la caracterización electroquímica, el cual se menciona en el capítulo tres. Con el fin de eliminar este problema se diseñó el portaelectrodo para contener el polvo de aleación como en las baterías recargables comerciales en vez de la pastilla. El diseño es muy simple y consta de sellar perfectamente el separador y la malla de Níquel al portaelectrodo.

El resultado de este experimento no fue satisfactorio, debido a que la batería no retiene carga con este método, y se atribuye al excedente de electrolito que hay entre las partículas de la aleación sujeta a estudio, este excedente permite que exista una gran separación entre las partículas que origina la disminución de conducción de electrones al colector de corriente.

Otro problema que se tuvo fue la baja permeabilidad del separador de la pastilla, afectando el tiempo de activación inicial para las muestras M\_a y M\_d. Una posible solución fue cambiar el material de este separador, se realizó una prueba con material empleado en filtros de aire para automóvil, el cual es mucho más permeable y rígido. Con esto se logró que el tiempo de activación de la pastilla fuera más rápido, aproximadamente la mitad del tiempo reportado en las figuras 4.12 a 4.14 correspondiente a las muestras M\_a y M\_d.

En la figura 4.16, se muestra el resultado de haber cambiado las condiciones del separador de la pastilla para la muestra M\_b. La curva de descarga decae muy rápido, este fenómeno se atribuye al desprendimiento del material de la aleación debido a la desintegración del separador, ocasionada por el constante burbujeo de gas Hidrógeno generado durante la carga de la batería. Este resultado demuestra que el separador empleado es inadecuado para este propósito debido a que no soporta el paso de gas Hidrógeno a través de su interior.



**Figura 4.16.** Curva de descarga electroquímica corresponde a la muestra M\_b (color azul), utilizando un nuevo separador (filtro de aire), a una temperatura de 25°C.

Debido a estos problemas y al prolongado tiempo de medición, únicamente se analizaron electroquímicamente dos muestras con éxito.

En seguida, se presentan las curvas i-E (corriente-voltaje), obtenidas del análisis de las muestras M\_a y M\_d por el método potenciodinámico de “Voltametría Cíclica”. El método CV proporciona una importante información que puede ser derivada a través de la variación: a) de potencial en un intervalo definido, y b) de la razón de barrido. No únicamente se deben considerar todos los procesos que ocurren en el intervalo de potencial impuesto inicialmente. En este caso, se tiene la reacción de evolución de Hidrógeno y Oxígeno. Se debe seleccionar el intervalo de potencial en relación a la principal reacción de interés de acuerdo a la aplicación de potencial del sistema. En este caso la evolución de Hidrógeno.

En la presencia de más de un pico anódico o catódico en los voltagramas (curva de i-E) respectivos, es posible identificar la correspondencia entre un pico anódico con su pico catódico, uno es la imagen del otro. Con los picos identificados se

puede establecer la reacción de reversibilidad con una competente selección de los potenciales de corte.

Para determinar la velocidad límite en que las reacciones de interés puedan ser observadas, se llevan los procesos a varias velocidades de barrido, esta velocidad tiende a disminuir mientras el sistema sea más reversible [40]. Es importante seleccionar correctamente los parámetros de carga/descarga, ya que las reacciones de reversibilidad electroquímica existentes dependen mucho de éstos.

El voltograma de la figura 4.17, ilustra un pico en la rama anódica, el cual es atribuido al proceso de oxidación sobre la superficie del electrodo de hidruro de metal. En la rama catódica observamos una meseta, la cual es atribuida a la adsorción de átomos de Hidrógeno sobre la superficie del mismo electrodo y también se observa un pico debido a la evolución de Hidrógeno. Todo esto demuestra que la aleación M<sub>a</sub> es reversible.

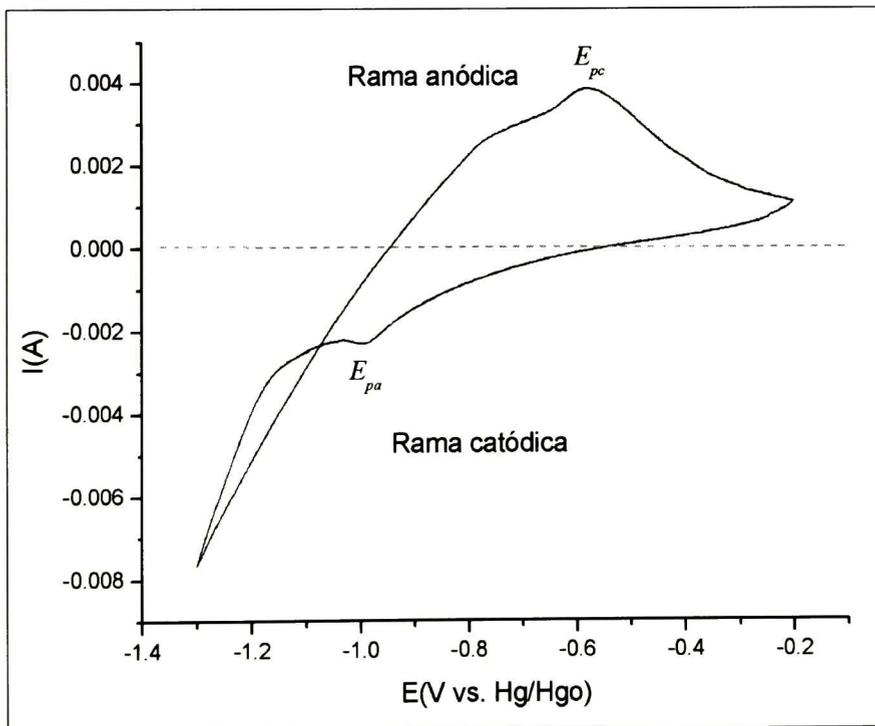


Figura 4.17. Voltograma cíclico de la muestra M<sub>a</sub>.

La velocidad de barrido fue de 3 mV/s, el análisis fue desde -0.2 V a -1.3 V, dicho intervalo, nos permite mostrar la absorción/desorción de Hidrógeno que se realiza en el electrodo de hidruro de metal. Para esta medición se requiere un estado de carga mínimo.

Para la muestra M\_d el intervalo de barrido va desde -0.2 V a -1.2 V, se utiliza la misma velocidad de barrido para poder comparar la reversibilidad electroquímica de las reacciones. En el voltograma de la figura 4.18, es muy difícil observar los picos correspondientes a los procesos de oxidación-reducción, este efecto puede ser atribuido a que la reacción es más reversible, lo que significa, que la reacción de oxidación-reducción es muy rápida, y la velocidad a la que se realiza el barrido no es lo suficiente para mostrar una buena evolución de Hidrógeno.

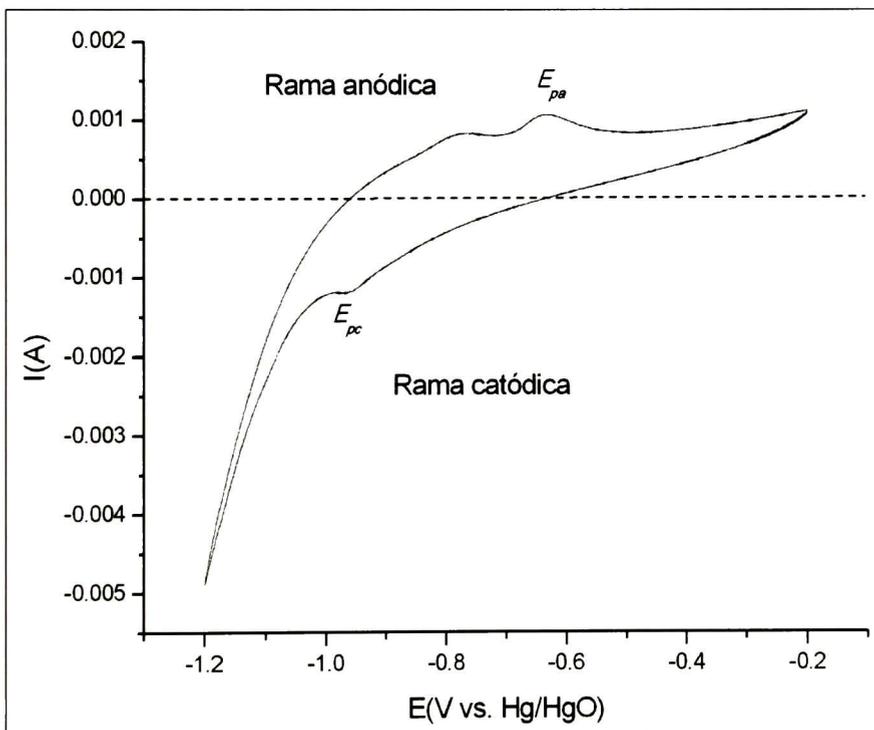


Figura 4.18. Voltograma cíclico de la muestra M\_d.

Los datos experimentales obtenidos del estudio de CV son resumidos en la tabla 4.8, donde  $\Delta E_{a,c}$  es la diferencia entre la posición del pico anódico y catódico. Este

dato es tomado como un estimado de la reversibilidad de la reacción redox, es un importante parámetro para evaluar las propiedades electroquímicas de los electrodos. La reacción electroquímica es más reversible cuando  $\Delta E_{a,c}$  es más pequeño [41, 42].

Analizando los resultados de la tabla 4.8, se observa que  $\Delta E_{a,c}$  es menor para la muestra que no contiene Hierro (M\_d), demostrando que la aleación que no contiene Hierro es más reversible.

**Tabla 4.8.** Datos obtenidos desde mediciones de Voltametría Cíclica.

<b>Electrodo</b>	<b><math>E_{pa}</math> (mV)</b>	<b><math>E_{pc}</math> (mV)</b>	<b><math>\Delta E_{a,c}</math> (mV)</b>
TiFe <sub>0.3</sub> Co <sub>0.1</sub> Ni <sub>0.6</sub>	-576.48	-996.13	419.65
TiCo <sub>0.25</sub> Ni <sub>0.75</sub>	-631.98	-969.75	337.77

## 5 CONCLUSIONES

1. Con las diferentes técnicas de caracterización se ha comprobado que las aleaciones obtenidas empleando el aleado mecánico de alta energía con su respectivo tratamiento térmico, tienen un tamaño de grano del orden de nanómetros, corroborando que las condiciones de molienda son suficientes para obtener este tipo de materiales y que toda la metodología para su caracterización fue llevada correctamente.
2. El sistema seleccionado muestra que variando la proporción del componente B, podemos mejorar las propiedades necesarias del material activo para la absorción/desorción de Hidrógeno en un material nanocristalino, esta variación puede ser cambiando la composición y/o adicionando un nuevo elemento. Los aspectos que se tomaron para la activación del sistema fueron los correctos debido a que no fue difícil alcanzar el potencial de equilibrio. Comparando los sistemas que se manejaron, se observó que la capacidad de descarga se mejoró, la cual puede ser atribuida a la influencia de la composición.
3. El prototipo desarrollado para caracterizar electroquímicamente las aleaciones fue bastante práctico, la celda electroanalítica puede sellarse completamente y servir como una fuente de energía portátil con sus respectivas restricciones. Para caracterizar otro material únicamente se necesita cambiar el separador que se encuentra entre la pastilla y la malla de Níquel.
4. Es muy importante el diseño de la celda, debido a que las reacciones involucran muchos fenómenos los cuales modifican grandemente las condiciones del electrodo o ciertas partes de la celda, generando una incorrecta medición. El tipo de diseño de la celda permite sustraer muy rápidamente el material hidrurado, esto representa una ventaja para el empleo del material en otro sistema. Las mediciones electroquímicas fueron a celda abierta, lo que genera contaminación en el electrolito debido al contacto con el aire, a pesar de esta condición se obtuvo un sistema funcional.

## PERSPECTIVAS

Como se pudo apreciar, la construcción de un material electródico requiere del empleo de mucho tiempo y del mejoramiento de muchos procesos que repercuten notablemente en las características del material sintetizado y en su empleo como material activo, para mejorar lo obtenido se tienen las siguientes perspectivas:

- Utilizar un agente de control durante la molienda para mejorar la microestructura de los polvos aleados mecánicamente, buscando recuperar más material a diferentes tiempos de molienda.
- Mediante pruebas sistemáticas, evaluar nuevos materiales con variaciones de composición alrededor de la composición óptima reportada en la literatura.
- Usar nuevos materiales o elementos químicos para activar los polvos aleados y mejorar la consistencia de las pastillas. También se puede mejorar o cambiar el diseño de la celda electrolítica y así tener una activación más rápida.
- Automatizar el proceso de carga/descarga para una batería recargable, y con esto realizar pruebas que necesitan el empleo de un tiempo muy prolongado.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] D. Serafini, Propiedades Electroquímicas de Aleaciones Formadoras de Hidruros Utilizadas en Baterías Secundarias, Centro Atómico Bariloche, Comisión Nacional de Energía Atómica, Bariloche, Argentina, Simpósio Matéria 2000.
- [2] Y. J. Kim, S. Srinivasan and A. J. Appleby, Effect of Hydrogen on Discharge Behaviour of the Nickel Oxide Electrode, *J. Appl. Electrochem.*, 20, (1990) 377-380.
- [3] K. A. Murugesamoorthi, S. Srinivasan and A. J. Appleby, Electrochemical Impedance Spectroscopy of Small Ni–Cd Sealed Batteries: Application to State of Charge Determinations, *J. Appl. Electrochem. Soc.*, 21, (1991) 95.
- [4] Y. J. Kim, A. Visintin, S. Srinivasan and A. J. Appleby, Microcalorimetric Study On Self-Discharge Of Nickel Hydroxide Electrode, *J. Appl. Electrochem. Soc.*, 139, (1991) 351.
- [5] Z. Mao, A. Visintin, S. Srinivasan, A.J. Appleby and H.S. Lim, Microcalorimetric Study of the Self-Discharge of the NiOOH/Ni(OH)<sub>2</sub> Electrode, in *Hydrogen Media*, *J. Appl. Electrochem. Soc.*, 22, (1992) 409.
- [6] A. Anani, A. Visintin, K. Petrov and S. Srinivasan, J. Reilly and J. Johnson R. Schwarz and P. Desch, Alloys for Hydrogen Storage in Nickel/Hydrogen and Nickel/Metal Hydride Batteries, *Journal of Power Sources* 47, N° 3, (1994) 261-275.
- [7] C. Suryanarayana, Mechanical Alloying and Milling, *Progress in Materials Science* 46, (2001) 1-184.
- [8] Morato Campos Álvaro, Preparación y Caracterización de Nuevos Catalizadores Activos en la Hidrodecloración Selectiva de CFCs y HCFCs, Tesis de doctorado, Ingeniería Química por la Universidad Rovira y Virgili, España, DL T-1423-2002 / 84-688-3928-0, (Octubre 2002).

- [9] J. Weissmüller, J. Löffler, C. E. Krill, R. Birringer, H. Gleiter, Measuring the Grain Size Distribution in Nanocrystalline Solids by Indirect Deconvolution of the Bragg Reflection Profiles, *J. of Materials Research* (1995) (in press).
- [10] Universidad de Almería, Servicios Técnicos de Investigación, Ctra. Sacramento s/n, La Cañada de San Urbano, 04120 – Almería, (2005).  
<http://web.ual.es/web/pServicio.jsp?id=9174&idServicio=12375>
- [11] A. H. Zimmerman, In *Hydrogen and Metal Hydride Batteries*, The Electrochemical Society Proceeding Series, Pennington NJ, PV 94-27, (1994) 268.
- [12] J. C. John, Kopera, Inside the Nickel Metal Hydride Battery, Cobasys, (25 June 2004) 8.
- [13] H. Otto and Elton J. Cairns, *Electrochemical Energy Storage*, Annual. Reports C, Roy. Soc. of Chem., 95, (1999) 163-197
- [14] C. Iwakura, M. Matsuoka, and T. Kohno, Mixing Effect of Metal Oxides on Negative Electrode reaction in the Nickel-Hydride Battery, *J. Electrochem. Soc.*, 141, (1994) 2306-2309.
- [15] C. Eric, Darcy, Investigation of the Response of NiMH Cells to Burp Charging, a Dissertation Presented to the Faculty of the Chemical Engineering, University of Houston, United State, (December 1998).
- [16] Ortiz Aparicio José, Estudio Sistemático de los Procesos de Reacción en Electroquímica Analítica, Dos Ejemplos: Oxidación de Glutación en Medio Acuoso y Reducción de Nitroderivados en Acetonitrilo a pH Impuesto. Facultad de Química, UNAM, México, (2000).
- [17] Baeza Alejandro, Métodos Electrométricos de Análisis, Manual de Trabajos Prácticos, Facultad de Química, México, UNAM, (1989).
- [18] Rodríguez Patricia, Deterioro del Concreto Armado y Opciones de Preservación, Manual de Corrosión, FIME-UANL, México, (1999) 1,5-7

- [19] Chapter 37: Voltammetric Techniques, Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry, Frank Settle Editor, Prentice-Hall, Inc. A Simon & Schuster Company, Upper Saddle River, New Jersey 07458, United State.
- [20] H. Van Mal, K. Buschow, A. Miedema, Hydrogen Absorption in LaNi<sub>5</sub> and Related Compounds: Experimental Observations and Their Explanation, J. Less-Common Metals 35, (1974) 65.
- [21] A. Pasturel, C. Chatillon-Colinet, A. Percheron Guegan, J. Achard, Enthalpies of Formation and Hydrogenation of La(ni(1-x)Cox)<sub>5</sub> Compounds, J. Less-Common Metals 84, (1982) 73.
- [22] J. Kleperis, G. Wojcik, A. Czerwinski, J. Skowronski, M. Kopczyk, M. Beltowska-Brzenska, Electrochemical Behavior of Metal Hydrides J. Solid State Electrochem., 5, (2001) 229-249.
- [23] L. Schlapbach, I. Anderson, J. Burger in: Buschov, K.H.J (Ed.), Electronic and Magnetic Properties of Metals and Ceramics Part II, 331, VCH, Weinheim, (1994) 271.
- [24] M. Yamaguchi, E. Akiba, in: Buschov, K.H.J (Ed.), Electronic and Magnetic Properties of Metals and Ceramics Part II, VCH, Weinheim, (1994) 334.
- [25] J. Huot, in: C. Julien et al. (Eds.), Proc. of New Trends in Intercalation Compounds for Energy Storage, Kluwer Academic Publishers 61, (2002) 109.
- [26] L. Y. Zhang, Rare Earths in: R. G. Bautista, C. O. Bounds, T. W. Ellis, B. I. Kilibourn (Eds.), Science Thechnology and Applications III: The Minerals, Metals & Materials Society (1997) 235.
- [27] R. Baddour-Hadjean, J. Pereira-Ramos, M. Latrche, A. Percheron-Guegan, in: C. Julien et al. (Eds.), New Trends in Intercalation Compounds for Energy Storage, Kluwer Academic/Publishers, 61, (2002) 145.
- [28] C. Suryanarayana, Does a Disordered Gamma-TiAl Phase Exit in Mechanically Alloyed Ti-Al Powders?, Intermetallics, (1995) 153-160.

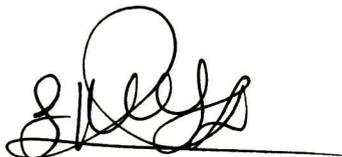
- [29] B. Watanabe, H. Hashimoto, Y. H. Park, In: L. F. Pease III, R. J. Sansoucy, editors. *Advances in Powder Metallurgy*, 6, (1991). Princeton, NJ: Metal Powder Industries Federation, (1991) 119-130.
- [30] Y. H. Park, H. Hashimoto, R. Watanabe, Morphological Evolution and Amorphization of Titanium/Copper and Titanium/Aluminum Powder Mixtures During Vibratory Ball Milling, *Materials Science Forum*. 88-90, (1992) 59-66.
- [31] C. Suryanarayana, E. Ivanov, R. Noufi, M. A. Contreras, J. J. Moore, Phase Selection in a Mechanically Alloyed Cu-In-Ga-Se Powder Mixture, *J. Mater. Res.*, 14, (1999) 377-383.
- [32] W. Guo, A. Lasonna, M. Magini, S. Martelli, F. Padella, Synthesis of Amorphous and Metastable Ti<sub>40</sub>Al<sub>60</sub> Alloys by Mechanical Alloying of Elemental Powders, *J. Mater. Sci.*, 29, No. 9, (1994) 2436-2444.
- [33] K. B. Gerasimov, A. A. Gusev, E. Y. Ivanov, V. V. Boldyrev, Tribochemical Equilibrium in Mechanical Alloying of Metals, *J. Mater. Sci.*, 26, (1991) 2495-2500.
- [34] L. H. Liu, S. Casadio, M. Magini, C. A. Nannetti, Y. Qin, K. Zheng, Solid State Reactions of V<sub>75</sub>Si<sub>25</sub> Driven by Mechanical Alloying, *J. Mater. Sci.*, 235-238, (1997) 163-168.
- [35] Occidental Petroleum Corporation, world leader in oil and natural gas exploration and production and a major North American chemical manufacturer. United States, (2005). [www.oxychem.com](http://www.oxychem.com)
- [36] Radiometer Analytical SAS, develops, manufactures and distributes an extensive range of electrochemical systems dedicated for routine testing, research and teaching in the laboratory and on the plant, 72 rue d'Alsace, 69627 Villeurbanne CEDEX, Lyon France. [www.radiometer-analytical.com](http://www.radiometer-analytical.com)
- [37] M. Jurczyk, E. Jankowska, M. Nowak, J. Jakubowicz, Nanocrystalline Titanium-type Metal Hydride Electrodes Prepared by Mechanical Alloying, *Journal of Alloys and Compounds* 336, (2002) 265-269.

- [38] Winter Mark, WebElements, The Periodic Table on the WWW, Department of Chemistry, University of Sheffield, England, (2005). [www.webelements.com](http://www.webelements.com)
- [39] A. Barbucci, G. Bruzzone, G. Cerisola, A. Claveri, M. Ferretti and E. Magnone, The Electrocatalytic Synergism in Ti-M Alloy System (M=Fe, Co and Ni) for Hydrogen Gas Evolution in Alkaline Medium, Chemical Engineering Transactions, International Conference, AIDIC Servizi, Italy, 4, (2004).
- [40] Y. Petrov, M. Mitov, R. Rashkov, A. Popov, N. Atanassov, Methods for Characterization of Hydrogen Absorbing Alloys Behavior in Stabilized Alkaline Borohydride Solutions, Advanced Techniques for Energy Sources Investigation and Testing, Sofia Bulgaria, (September 2004) 4-9.
- [41] P. V. Kamath, M. F. Ahmed, Cyclic Voltametric Studies of Niquel Hydroxide and Cobalt Hydroxide Thin Films in Alkali an Aline Earth Metal Hydroxide, J. Appl. Electrochem., 23(3), (1993) 225-228.
- [42] D. A. Corrigan, R. M. Bendert, Effect of Coprecipitated Metal Ions on the Electrochemistry of Niquel Hydroxide Thin Films: Cyclic Voltammtery in 1 mol/L KOH, J. Electrochem. Soc., 136(3), (1989) 723-728.

EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DEL C. ISRAEL LÓPEZ BÁEZ, TITULADA: "ESTUDIO DE UN NANOMATERIAL BASE TiFe, COMO ELECTRODO EN BATERÍAS RECARGABLES TIPO NiMH, OBTENIDO POR ALEADO MECÁNICO DE ALTA ENERGÍA", FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS TREINTA DÍAS DEL MES DE JUNIO DEL DOS MIL CINCO.



DR. FRANCISCO JAVIER ESPINOZA BELTRÁN



DR. JOSÉ MARTÍN YAÑEZ LIMÓN



DR. JUAN MUÑOZ SALDAÑA



CINVESTAV  
BIBLIOTECA CENTRAL



SSIT000008273