

Desarrollo de un nanomaterial base TiFe, como electrodo para baterías recargables tipo NiMH, obtenido por aleado mecánico de alta energía

I. López-Báez ^a, F.J. Espinoza-Beltrán ^a, and G. Barreiro-Rodríguez ^{a,b}

^aCentro de Investigación y de Estudios Avanzados,
Libramiento No. 2000 Fracc. Real de Juriquilla 76230, Santiago de Querétaro, Qro., México
e-mail: ilopez@qro.cinvestav.mx

^bCentro Nacional de Metrología,
km. 4.5 Carretera a Los Cués, Municipio El Marqués 76241, Querétaro México.
e-mail: fespinoza@qro.cinvestav.mx, gbarreiro@qro.cinvestav.mx

Recibido el 23 de febrero de 2006; aceptado el 17 de mayo de 2006

En este trabajo se presenta el desarrollo de 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 una aleación metálica en forma de polvo nanométrico como electrodo, es que su gran superficie permite hacer más eficientes los procesos electroquímicos. La metodología que se emplea para el desarrollo de estos materiales consiste en: emplear el aleado mecánico de alta energía, debido a que es muy práctico y podemos obtener un tamaño de grano de orden nanométrico en tiempos relativamente cortos; examinar sus características fisicoquímicas (morfología, composición); determinar el comportamiento de absorción/desorción de hidrógeno; y evaluar sus características de rendimiento como electrodos hidrurados en una celda electrolítica.

Descriptores: Estructura nanocristalina; baterías recargables tipo NiMH.

In this work the development of electrodes type A-B (A: Ti; B: Fe, Co, Ni) is presented starting from nanostructured alloys for rechargeable batteries also secondary cells. The purpose of the employment of a metallic alloy in form of nanometric powder like electrode is that its great surface allows making more efficient the electrochemical processes. The methodology that is used for the development of these materials consists in: to use the high energy mechanic alloying, because it is very practical and we can obtain a grain size of nanometric order in relatively short times; to examine their physicochemical characteristic (morphology, composition); to determine the Hydrogen absorption/desorption behavior; and to evaluate their yield characteristics like hydride electrodes in an electrolytic cell.

Keywords: Nanocrystalline structure; rechargeable batteries NiMH type.

PACS: 82.45.Yz; 81.16.-c

1. Introducción

En las últimas décadas se ha generado una creciente necesidad de fuentes de energías 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 (Ni-Cd), 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. Actualmente, los desarrollos alcanzados en estas baterías permiten pensar en aplicaciones de mayor potencia, como sistemas auxiliares para autos eléctricos, sistemas híbridos de generación-almacenamiento, etc. [1].

Las baterías comerciales se basaron originalmente en el sistema Ni-Cd, usando como medio electrolítico el hidróxido de potasio concentrado. Debido a la toxicidad del cadmio, los nuevos trabajos se dirigieron a reemplazar el ánodo de estas baterías, conservando el resto de la estructura que ya había sido convenientemente desarrollada.

La batería de hidruro de níquel metal tiene las siguientes ventajas: a) la diferencia de potencial de la celda es muy parecido al 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 para las baterías de Ni-Cd.

La aplicación de la aleación de TiFe policristalina tipo AB en baterías se ha limitado debido a la pobre cinética de absorción/desorción de hidrógeno, además de que requiere de un procedimiento complicado de activación. En aleaciones tipo AB, el componente B realiza varias funciones importantes, que incluyen:

- puede desempeñar un papel catalítico aumentando las características de absorción/desorción de hidrógeno;
- puede alterar las presiones de equilibrio para la absorción/desorción de Hidrógeno y aumentarlo o bajarlo a niveles deseados, y
- puede añadir también la estabilidad de las aleaciones porque algunos de los componentes A podrían ser fácilmente oxidados.

Esto indica que la adecuada modificación del componente B podría permitir obtener un material tipo AB con muy buenas

características electroquímicas para su uso como electrodo en baterías recargables.

Las aleaciones AB tienen una estructura cúbica. Una sustitución parcial o una pequeña adición de otro elemento altera las características de absorción/desorción de hidrógeno de estas aleaciones. El papel de estos componentes o aditivos va directamente dirigido a alterar el funcionamiento de las propiedades antes mencionadas, ya que puede:

- 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 [2].

Durante el proceso de carga de una batería con electrodos tipo AB, el electrodo activo o cátodo almacena la carga en forma de iones de hidrógeno. El almacenamiento de hidrógeno puede ser en estado sólido en forma de hidruros metálicos nanocristalinos (a presiones bajas), los cuales almacenan mucho más hidrógeno que los policristalinos. Uno de los objetivos de este trabajo es analizar el efecto de sustituir el compuesto B de la aleación nanocristalina de referencia AB [3] (es decir, TiFe) por Co y Ni en diferentes proporciones y mejorar sus propiedades electroquímicas deseables en el empleo de baterías recargables.

2. 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 un repetido golpeteo del medio de molienda, introduciéndose más y más defectos a su estructura cristalina, 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 refinamiento microestructural a que son llevados los polvos de elementos metálicos, no metálicos, o compuestos en el proceso de molienda, 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, 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 [4].

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. Sin embargo, debido a la alta reactividad de los polvos metálicos, es necesario mantener un estricto control de la atmósfera de trabajo y del manejo de los polvos. Los materiales que se producen por MA son materiales con una estructura nanocristalina, con interesantes propiedades [4].

3. 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 en 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 básicos identifican a los diferentes tipos de baterías.

Las bases de la aplicación de las baterías recargables o secundarias de hidruro de metal han sido establecidas por lo menos desde hace 100 años. Thomas Graham empezó primeramente a observar la reacción reversible de absorción/desorción de hidrógeno en paladio [5]. Él encontró que cuando se aplica una corriente al paladio y luego ésta es revertida, el hidrógeno es absorbido y luego desorbido del metal.

La dirección de la transferencia de carga depende de si el material electrodico 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 [6].

Durante la carga, el electrodo positivo por ejemplo Ni(OH)_2 , es el material activo que se oxida para convertirse en NiOOH , y el electrodo negativo (metal) es el que se reduce y se convierte en hidruro (MH). Este proceso se lleva en un medio electrolítico (KOH).

4. Metodología experimental

El mayor efecto de la atmósfera de molienda es 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. Todos los polvos sujetos a molienda fueron preparados en una caja de guantes con atmósfera controlada, esta atmósfera es argón (INFRA) con 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. El material del vial que se utiliza para la molienda es acero, y del medio de molienda (bolas) es acero alto carbono debido a que son muy factibles de obtenerse y no contaminan demasiado a la muestra. Los metales utilizados para las moliendas fueron Ti (ALFA AESAR, Stock: 12624, Lote: D30L42), Fe (QUIMICA MEYER, Cat. 1375-500, Lote: 12549), Co (SPECTRUM, R 5/2M, Lote: OJ0323) y Ni (QUIMICA MEYER, Cat. 1815-250, Lote: 854), en diferentes proporciones. El tamaño de partícula y pureza de cada polvo son dados en la Tabla I.

Antes de cada molienda se cubrieron las paredes del vial y la superficie de las bolas con material de la misma formulación del que se desea obtener. Esto se hizo por medio de la molienda de una pequeña cantidad de polvos durante unas horas, observándose que este polvo se adhería a la superficie interna del medio de molienda. Después de este proceso, se retiraba todo el material no adherido y se procedía a iniciar la molienda. Los polvos fueron molidos por 20 horas, con una relación peso bola-polvo de 6:1. El diámetro del medio de molienda fue de 0.635 cm. Los sistemas de polvo iniciales tienen una composición estequiométrica, la cual sufre ligeros cambios por efecto del proceso de molienda, como se verifica posteriormente con mediciones de composición química.

El tiempo de molienda se monitoreó sobre una de las formulaciones hasta obtenerse el máximo de material aleado en un tiempo máximo de un día. Los polvos ya aleados, fueron tratados térmicamente a una temperatura de 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.

Se obtuvieron imágenes microscópicas utilizando un microscopio electrónico de barrido Philips modelo XL 30-5. Este mismo microscopio cuenta con una microsonda para el microanálisis químico elemental de espectroscopia de energía dispersiva de rayos-X marca EDAX. La estructura cristalina de los polvos se analizó por difracción de rayos-X utilizando un difractómetro Rigaku, modelo D-MAX-2100, con radiación de cobre Cu- $k\alpha_1$, con parámetros de operación; 30 kV y 16 mA. Considerando la posible reactividad de los polvos con la atmósfera del laboratorio, los polvos se expusieron al aire libre gradualmente para evitar la existencia de una reacción brusca al estar en contacto con el aire.

Para la fabricación de una batería recargable se producen dos tipos de pastillas, una que se utiliza como electrodo positivo y la otra como electrodo negativo, con diámetros de 12 mm. El material activo del electrodo positivo Ni(OH)₂ (ALDRICH, EC 235-008-5, Lote: 13316MB) 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 como aditivo para mejorar la conducción. Las formulaciones utilizadas se decidieron en base a información obtenida de la literatura [3].

Se empleo KOH (QUIMICA MEYER, Cat. 2065-2500, Lote: 2582) como electrolito a una concentración de 1 M, re-

TABLA I. Tamaño de partícula y pureza empleados inicialmente.

| Elemento | Tamaño de partícula μm (\leq) | % Pureza |
|----------|--|----------|
| Ti | 45 | 99.5 |
| Fe | 75 | 99.6 |
| Co | 37.5 | 99.5 |
| Ni | 75 | 99.9 |

TABLA II. Nomenclatura de las muestras analizadas.

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

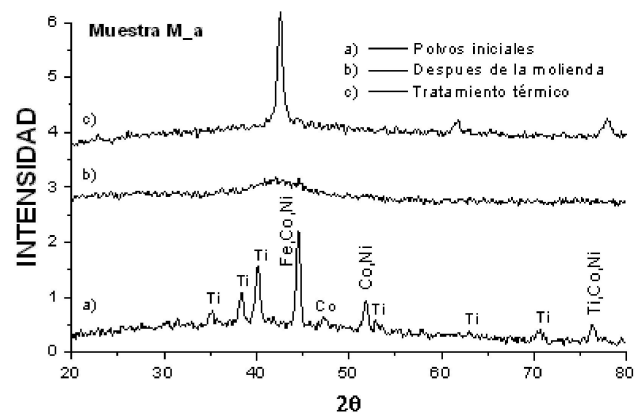


FIGURA 1. Difractograma de la muestra M_a, mostrando en el inciso a) los polvos iniciales, b) inmediatamente después de la molienda, c) con tratamiento térmico a 500 °C por 1 h.

comendado por el fabricante del electrodo de referencia utilizado en las mediciones electroquímicas [7]. Debido al tipo de caracterización electroquímica, se usa un electrodo de referencia que es acorde al electrolito y al intervalo de potencial eléctrico de medición. El electrodo de referencia empleado es Hg/HgO y el potenciostato que se utilizó es el PGZ301.

5. Resultados experimentales

Como se mencionó anteriormente se empleará un sistema AB para todas las composiciones que se experimentarán, siempre y cuando se mantenga una similitud estequiométrica de la mejor aleación reportada en la Ref. 3. La composición AB es muy ligera en peso, que es una característica muy importante como material almacenador de energía. La nomenclatura de las muestras se presenta en la Tabla II.

La Fig. 1 muestra 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 en atmósfera de argón (superior).

Observamos la curva correspondiente a los polvos iniciales, donde hay un conjunto de picos alrededor de los 45° debidos al Ti, Fe, Ni y Co.

Después de la molienda, correspondiente a la segunda curva (b), se observa un pico de difracción muy ancho y de baja intensidad 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 orientación preferencial.

Los patrones de difracción de los polvos M_b, M_c y M_d son muy similares a los obtenidos para la muestra M_a, por lo que se decidió omitirlos en este manuscrito. Sin embargo, en las muestras 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 vez que los elementos químicos son aleados mecánicamente y tratados térmicamente, se observa la formación de una nueva fase cristalina, que contiene tres picos de difracción en el intervalo mostrado por sus difractogramas. Dicho patrón difiere significativamente de los correspondientes a los elementos químicos sin alea. La nueva fase tiene un patrón de difracción muy similar al de las fases binarias TiNi, TiFe y TiCo. En la Fig. 2 se observa el difractograma de rayos-X de la muestra M_c tratada térmicamente a 500°C en atmósfera inerte por una hora, y las líneas de referencia correspondientes a los picos de difracción de los compuestos binarios TiNi, TiFe, y TiCo.

Existe un ligero corrimiento de la posición de los picos de difracción de la muestra M_c respecto a las líneas de refe-

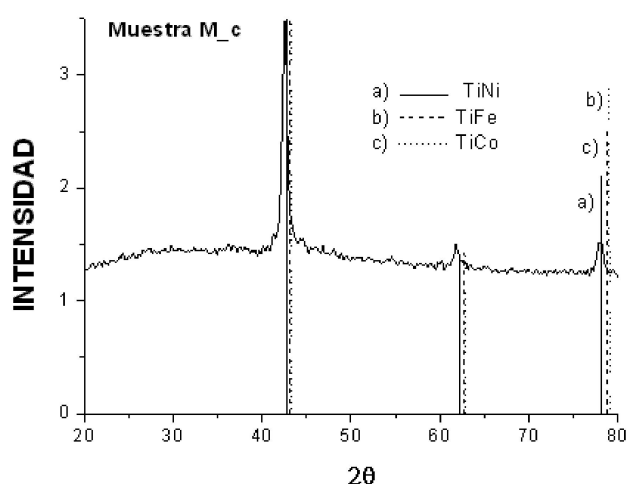


FIGURA 2. Identificación de la aleación correspondiente a la muestra M_c después del tratamiento térmico. Se observan los picos de difracción de los sistemas TiNi, TiFe y TiCo.

TABLA III. Parámetros estructurales de los materiales estudiados.

| Composición (AB) | Constante de red, a (Å) | Tamaño de grano, D (nm) |
|---|-------------------------|-------------------------|
| TiFe _{0.3} Co _{0.1} Ni _{0.6} | 3.001 | 13.1 |
| TiFe _{0.15} Co _{0.15} Ni _{0.7} | 3.004 | 13.3 |
| TiFe _{0.1} Co _{0.3} Ni _{0.6} | 3.001 | 13.2 |
| TiCo _{0.25} Ni _{0.75} | 3.009 | 15.4 |

rencia, que puede deberse tanto a la diferencia en composición química como a esfuerzos mecánicos residuales originados durante el proceso de molienda. Cabe señalar que el MA es un proceso de aleado fuera de equilibrio y que los resultados obtenidos por esta técnica se comparan con resultados teóricos solo para la predicción de las fases finales en equilibrio en base a la formulación inicial.

El ensanchamiento de los picos de difracción correspondientes a los polvos tratados térmicamente, indica que el tamaño de grano cristalino es del orden de 13-15 nanómetros (Tabla III). Después de analizar los datos de la Fig. 2, 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) [8], muy similar a la de los sistemas binarios TiNi, TiFe, y TiCo.

La evolución temporal de la estructural de la aleación M_c obtenida por aleado mecánico es mostrada en la Fig. 3. Se observa que la intensidad de los picos de difracción va disminuyendo gradualmente y a la vez desapareciendo con el tiempo de molienda. La muestra que corresponde a la molienda de 8 horas presenta solo un pico ancho de baja intensidad, lo que indica que el material ya está completamente amorfo. Sin embargo, para este tiempo de molienda una parte importante de la muestra se adhiere a las paredes del vial y de las bolas, y solo una parte pequeña es de utilidad. Un comportamiento similar se observa para la molienda a 12 horas, sin embargo aún existe mucho material molido, 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.

En la Tabla IV, podemos observar que la composición química puntual obtenida por EDS, la cual se asemeja a la formulación inicial. 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 y el medio de molienda fue la correcta para tener el mínimo de contaminación por desprendimiento del propio material del vial.

En la Fig. 4, se presentan imágenes de microscopía electrónica de barrido de los polvos M_b con amplificación de

TABLA IV. Composición química medida por EDS (M) y formulación inicial (E).

| | 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 |

1000X a) y de 2000X b); y polvos M.d con ampliificaciones de 1000X c) y 2000X d). De estas imágenes puede observarse el tamaño promedio de las partículas obtenidas por MA de alta energía. El tamaño promedio de las partículas de las muestras M.b, y M.d es del orden de 25 μm y 35 μm, respectivamente.

Siguiendo con el análisis de la Fig. 4, el cambio de tamaño de partícula se debe a la diferencia de composición, donde de M.b a M.d hubo un incremento en el contenido de Cobalto, acompañado de la eliminación de Hierro y disminución de contenido de Níquel. 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.

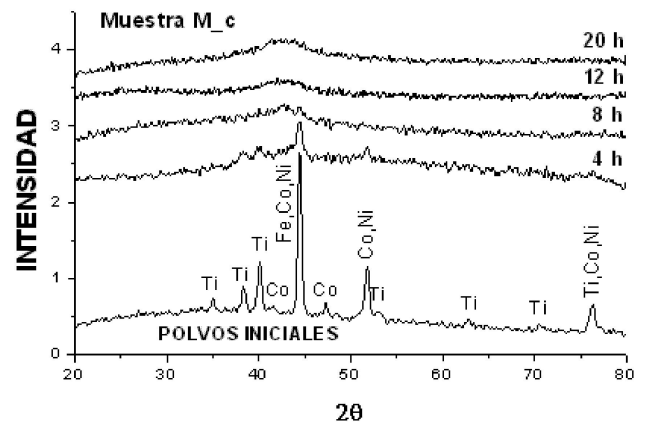


FIGURA 3. Evolución de la muestra M.c para la obtención de una fase amorfa, la caracterización se realizó a intervalos de 4 h.

6. Propiedades eléctricas del electrodo en estudio

Para entender el efecto de la introducción de cobalto y níquel en la aleación base TiFe se realizaron algunas pruebas electroquímicas que incluyeron curvas de descarga contra tiempo, y curvas cíclicas de corriente versus potencial de polarización. En la Fig. 5, observamos el tiempo de descarga para las muestras M.a y M.d con las condiciones citadas en el

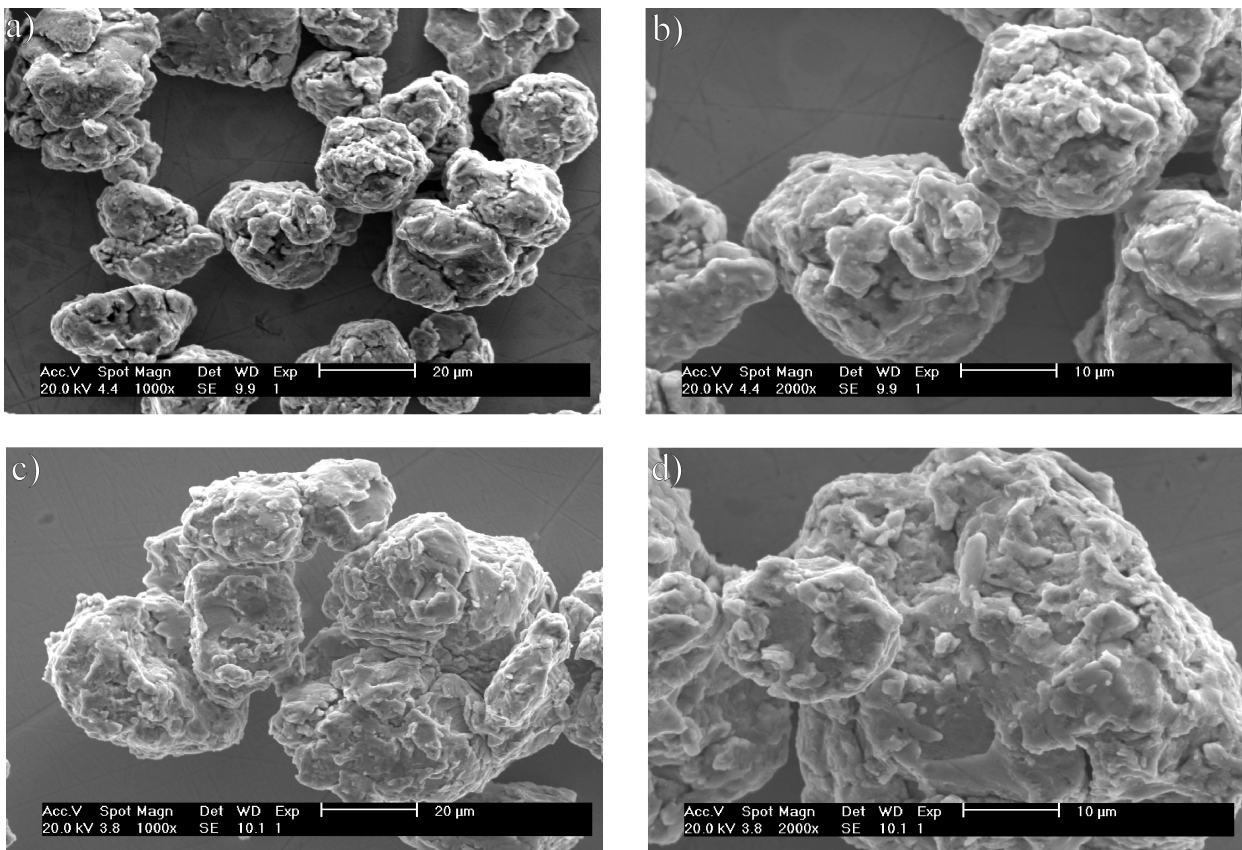
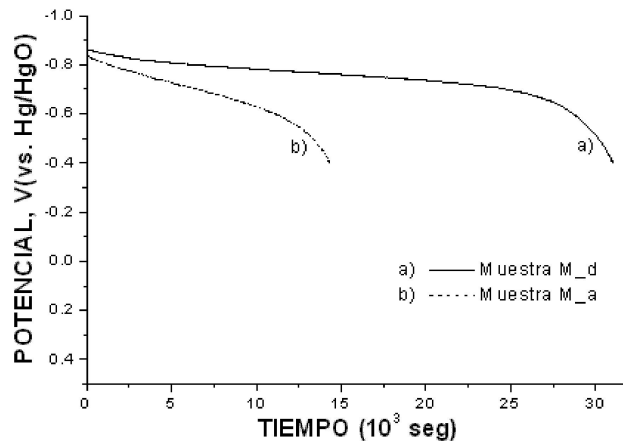
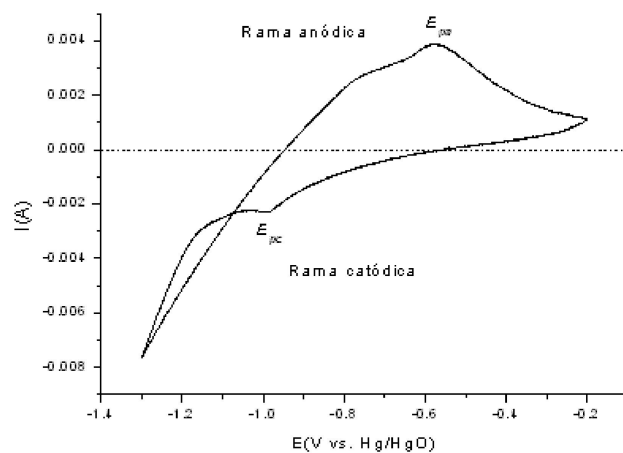


FIGURA 4. Micrografías inmediatamente después de la molienda; a) y b) muestra M.b; c) y d) muestra M.d.

TABLA V. Capacidades de descarga para los materiales nanocristalinos.

| Electrodo | Capacidad de descarga C (mAh) | Capacidad de descarga por gramo (mAh/g) |
|---|-------------------------------------|---|
| TiFe _{0.3} Co _{0.1} Ni _{0.6} | 39.8 | 59.40 |
| TiCo _{0.25} Ni _{0.75} | 86.2 | 128.66 |

FIGURA 5. Curvas de descarga electroquímica. Una curva corresponde a la muestra M_a (b) y la otra a la muestra M_d (a), a una temperatura de 25°C.FIGURA 6. Voltagrama cíclico de M_a.

punto cuatro. 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.

En las curvas de descarga, se observa que el tiempo de descarga para la muestra M_a fue de 14,328 segundos (3.98 horas), y el tiempo para la muestra M_d fue de 31,032 segundos (8.62 horas), que es mucho mayor que el de la muestra M_a. Analizando la Fig. 5, 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 prueba de capacidad de descarga se realizó después de activar completamente la batería mediante un proceso cíclico de carga/descarga. El tiempo aproximado de carga fue de 8 horas, y se alimentó con una corriente de 30 mA.

En la Tabla V, 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 que pueden estar relacionados con la historia del material durante la activación de la batería. Sin embargo, es de resaltar que la presencia de Hierro en la muestra M_a (TiFe_{0.3}Co_{0.1}Ni_{0.6}), la hace susceptible a la oxidación, lo que limita su capacidad de almacenamiento de hidrógeno respecto a la muestra M_d (TiCo_{0.25}Ni_{0.75}).

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 (CV)". El método CV proporciona una importante información que puede ser derivada a través de la variación de: a) la diferencia de potencial entre los electrodos en un intervalo definido, y b) 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 [9].

El voltagrama de la Fig. 6, ilustra un pico en la rama anódica (curva superior), el cual es atribuido al proceso de oxidación sobre la superficie del electrodo de hidruro de metal. En la rama catódica (curva inferior) 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_a es reversible.

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 voltagrama de la Fig. 7, 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 suficientemente lenta para mostrar una buena evolución de hidrógeno.

TABLA VI. Datos obtenidos desde mediciones de Voltametría Cíclica.

| Electrodo | E_{pa} (mV) | E_{pc} (mV) | $\Delta E_{a,c}$ (mV) |
|---|---------------|---------------|-----------------------|
| TiFe _{0.3} Co _{0.1} Ni _{0.6} | -576.48 | -996.13 | 419.65 |
| TiCo _{0.25} Ni _{0.75} | -631.98 | -969.75 | 337.77 |

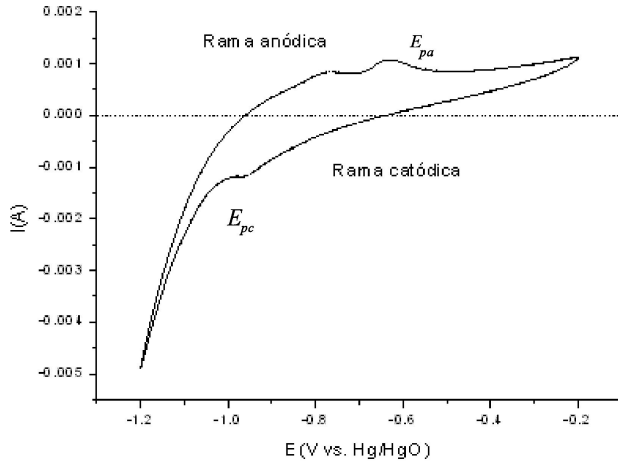


FIGURA 7. Voltagrama cíclico de M.d.

Los datos experimentales obtenidos del estudio de CV son resumidos en la Tabla VI, 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 [10, 11].

Analizando los resultados de la Tabla VI, 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.

7. Conclusiones

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. La técnica muestra ser muy eficiente para lograr aleaciones metálicas complejas trabajando a temperatura cercana a la ambiental.

El sistema seleccionado muestra que para aleaciones de TiFe tipo AB, variando la proporción del componente B, podemos mejorar las propiedades necesarias del material activo para el proceso de absorción/desorción de Hidrógeno en un material nanocristalino. Esta modificación puede lograrse cambiando la composición química adicionando uno o más nuevos elementos. Los aspectos que se tomaron para la activación del sistema fueron los correctos debido a que no fue difícil alcanzar el potencial de equilibrio. Evaluando el desempeño de las aleaciones producidas en baterías prototipo, se observó que la capacidad de descarga se mejoró, la cual puede ser atribuida a la influencia en la composición.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo brindado durante el desarrollo de este trabajo por los auxiliares de investigación Rivelino Flores Farías, Martín Adelaido Hernández Landaverde, y José Eleazar Urbina Álvarez. Este trabajo fue parcialmente apoyado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT).

1. D. Serafini, *Propiedades Electroquímicas de Aleaciones Formadoras de Hidruros Utilizadas en Baterías Secundarias*, Centro Atómico Bariloche, Comisión Nacional de Energía Atómica, Bariloche, Argentina, Simposio Matéria 2000.
2. A. Anani *et al.*, *Journal of Power Sources* **47** (1994) 261.
3. M. Jurczyk, E. Jankowska, M. Nowak, and J. Jakubowicz, *Journal of Alloys and Compounds* **336** (2002) 265.
4. C. Suryanarayana, *Progress in Materials Science* **46** (2001) 1.
5. Y. J. Kim, S. Srinivasan, and A.J. Appleby, *J. Appl. Electrochem.* **20** (1990) 377-.
6. H. Otto and Elton J. Cairns, *Roy. Soc. of Chem.* **95** (1999) 163.
7. 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
8. 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).
9. Y. Petrov, M. Mitov, R. Rashkov, A. Popov, and N. Atanasov, *Advanced Techniques for Energy Sources Investigation and Testing*, Sofia Bulgaria, (September 2004) 4-9.
10. P.V. Kamath and M.F. Ahmed, *J. Appl. Electrochem.* **23** (1993) 225.
11. D.A. Corrigan and R.M. Bendert, *J. Electrochem. Soc.* **136** (1989) 723.