

Estudio de espectroscopia de impedancia electroquímica en electrodos de hidruro metálico utilizando un modelo poroso: efecto del pretratamiento térmico y la incorporación de titanio

Martínez Marcos¹, Teliz Erika^{1,2}, Zinola Carlos F², Díaz Verónica^{1*}

¹ Universidad de la República, Facultad de Ingeniería, Grupo Interdisciplinario de Ingeniería Electroquímica, J. Herrera y Reissig 565, CP 11300, Montevideo, Uruguay

² Universidad de la República, Facultad de Ciencias, Laboratorio de Electroquímica Fundamental, Iguá 4225, Montevideo, Uruguay
*e-mail: verodiaz@fing.edu.uy

Introducción

Se estudiaron aleaciones del tipo AB₂ para ser utilizadas como ánodos en baterías Ni-MH. En las mismas se analizó el efecto de la sustitución de Zr por Ti y Mo así como pretratamientos térmicos utilizando EIE. Se estudió el efecto del recido a 950°C durante 90hs en las aleaciones "Ti3" (Zr_{0.5}Ti_{0.3}Cr_{0.7}Ni₁Mo_{0.3}) y "Ti7" (Zr_{0.3}Ti_{0.7}Cr_{0.7}Ni₁Mo_{0.3}) rotuladas como "Ti₃A" y "Ti₇A"



Fig 1. Foto tomada del crisol y de un botón de aleación

Resultados experimentales

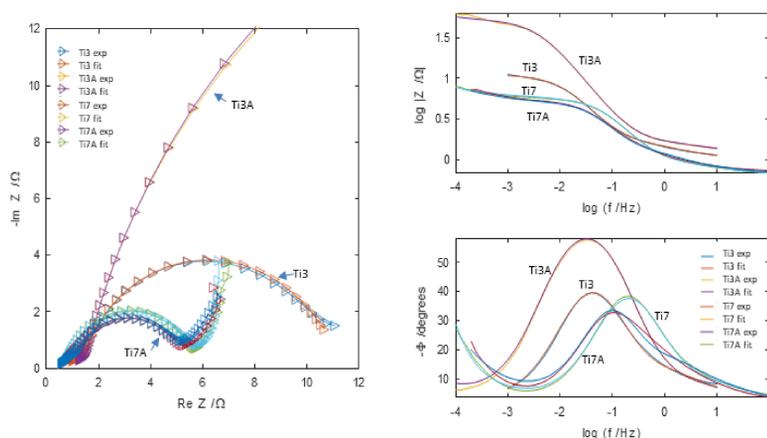


Fig 2. Resultados experimentales. A la izquierda: gráficos en el plano complejo (o "de Nyquist"), a la derecha gráficos de Bode.

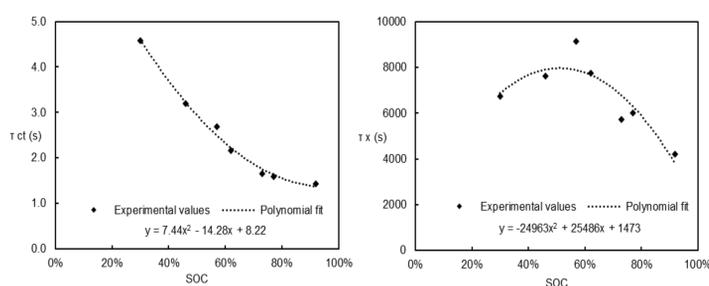


Fig 4. Relación funcional entre constantes de tiempo y SOC para Ti7.

Conclusiones

- Se encontraron nuevas relaciones funcionales entre los valores de las constantes de tiempo y el estado de carga.
- Los resultados respaldan el hecho de que ciertas fases cristalográficas (como las fases BCC) tienen un efecto positivo en el proceso de difusión, mientras que otras fases (como la fase de titanio hexagonal) contribuyen negativamente.
- Se observa un efecto positivo con la sustitución de Zr por Ti y un efecto negativo del pretratamiento térmico

Métodos

Las medidas de EIE se realizaron a potencial de circuito abierto, a temperatura ambiente en KOH 6M utilizando una celda de vidrio de tres electrodos con un electrodo de referencia de Hg/HgO, una malla de níquel como contra-electrodo, en frecuencias de entre 50kHz y 0.1mHz, con una amplitud de 5mV y tomando 10 puntos por década. El ajuste fue realizado utilizando un programa de Octave basado en el algoritmo de Marquardt-Levenberg para minimizar la suma de cuadrados de los errores (ponderada por una función peso), diseñado para manejar los diferentes modelos, la función peso a utilizar y los rangos a ajustar. Los espectros de EIS se ajustaron en términos de un modelo fisicoquímico de la respuesta dinámica del sistema, estudiando los cambios en la respuesta del sistema al variar el estado de carga de Ti7 entre 30% a 90%.

Resultados

Modelo y ajuste

Los datos experimentales (Fig. 1) fueron ajustados a un circuito de Randles (con impedancia de Warburg) representado en la Fig. 3.

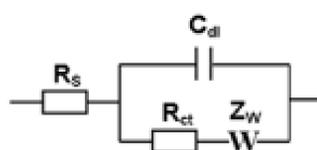


Fig 3. Circuito de Randles, utilizado para modelar la impedancia de los electrodos.

Tabla 1. Resumen de los parámetros del modelo resultante para las muestras estudiadas

	R _{sol} (Ω)	R _{poros} (Ω)	R _{ct} (Ω)	T _{CPE} (F s ^{φ-1})	φ _{CPE}	σ'/(D _H ^{0.5}) (Ω s ^{-0.5})	R ₀ /(D _H ^{0.5}) (s ^{0.5})
Ti3	0.94	0.55	9.5	0.89	0.84	0.03	≥ 20
Ti3 A	1.16	0.41	49.5	0.45	0.85	0.22	≥ 150
Ti7	0.62	0.24	4.8	0.43	0.84	0.06	86
Ti7 A	0.64	0.57	3.8	0.81	0.89	0.09	138

Tabla 2. Valores de constantes de tiempo hallados a partir del ajuste al modelo.

	τ _{ct} (s)	τ _x (s)	τ _{dif} (s)
Ti3	8.6	1.3E+05	1
Ti3 A	20.9	4.9E+04	≥ 2.3E+04
Ti7	1.7	5.7E+03	7.4E+03
Ti7 A	3.0	1.8E+03	1.9E+04

¹ EIS no se realiza debido a autodescarga a bajas frecuencias

$$\bullet \tau_{ct} = R_{ct}C_{dl} \text{ con } C_{dl} = T^{\frac{1}{\phi}} \left(\frac{1}{R_s} + \frac{1}{R_{ct}} \right)^{1-\frac{1}{\phi}}$$

$$\bullet \tau_x = \left[\frac{R_{ct}\sqrt{D_H}}{\sigma'} \right]^2$$

$$\bullet \tau_{dif} = \frac{R_0^2}{D_H}$$

Referencias

- Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*. Andrzej Lasia, Springer Science & Business Media, 2014.
- L. Valøen, A. Lasia, J. Jensen, R. Tunold. *The electrochemical impedance of metal hydride electrodes*. *Electrochimica Acta* 47 (2002) 2871/2884.
- E. Teliz, V. Díaz, F. Pignatelli, R. Faccio, C. F. Zinola, *Thermodynamic Analysis of AB₂ Hydrides: ZrCr_{1-x}Ti_xNiMo_{0.3} Alloys*, *J. Electrochem. Soc.*, 2018, 165, A3389-A3396
- E. Teliz, J. Diez, M. Martínez, P. Díaz, F. Pignatelli, R. Faccio, C. F. Zinola, V. Díaz, *Structural characterization and electrochemical performance of Zr_{1-x}Ti_xCr_{0.7}Mo_{0.3}Ni alloys*, *JOM*, 2019, 71, 1952-1961.

Agradecimientos

Los autores agradecen a CSIC y ANII por apoyo económico. Los Dres. F. Z, E.T y V. D son investigadores PEDECIBA.