



XXIV Congreso de la Sociedad  
Iberoamericana de Electroquímica  
**SIBAE 2020**



UNIVERSIDAD  
DE LA REPÚBLICA  
URUGUAY

# 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 Marcos<sup>1</sup>, Teliz Erika<sup>1,2</sup>, Zinola Carlos F<sup>2</sup>, Díaz Verónica<sup>1\*</sup>  
\*e-mail: verodiaz@fing.edu.uy)

## Introducción

Se estudiaron aleaciones del tipo  $AB_2$  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 recocido a  $950^\circ\text{C}$  durante 90hs en las aleaciones "Ti3" ( $\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.3}\text{Cr}_{0.7}\text{Ni}_1\text{Mo}_{0.3}$ ) y "Ti7" ( $\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{Cr}_{0.7}\text{Ni}_1\text{Mo}_{0.3}$ ) rotuladas como "Ti<sub>3</sub>A" y "Ti<sub>7</sub>A"

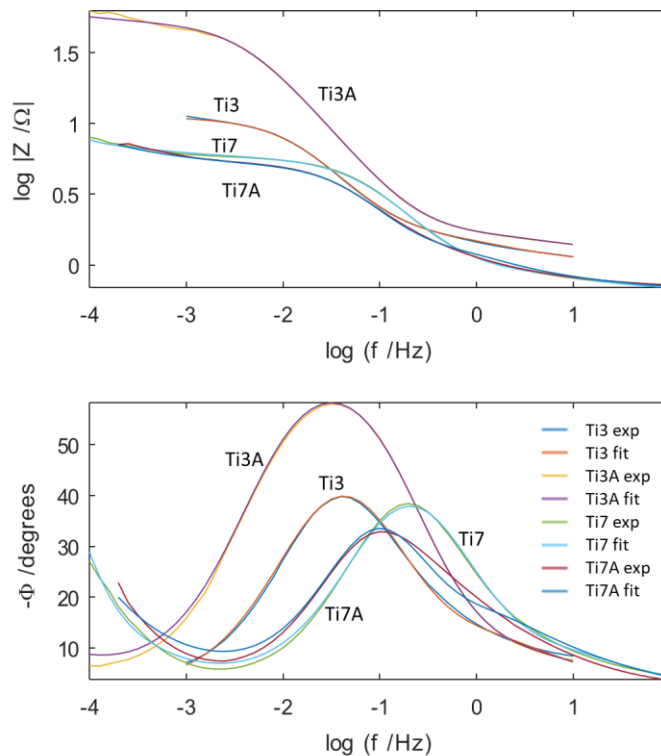
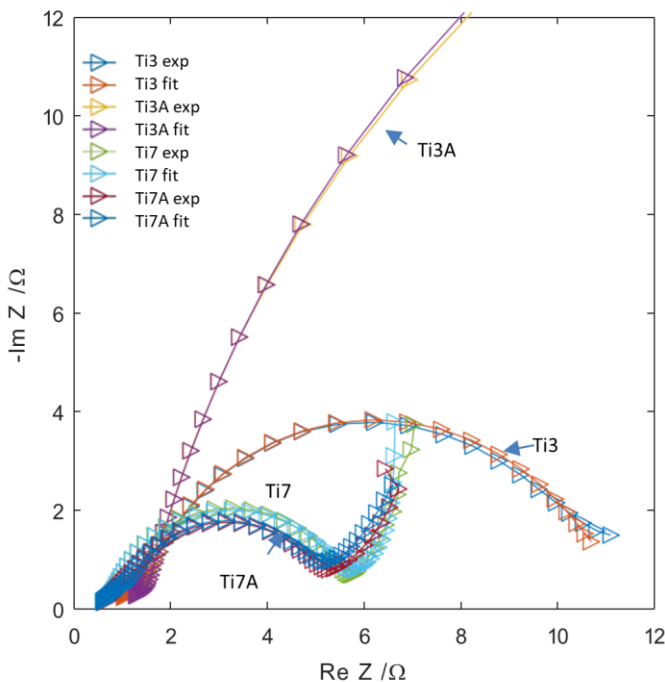


## Metodología

EIE: Eocp, Tamb, 50kHz-0.1mHz,  
Amplitud: 5mV.  
Electrolito: KOH 6M Electrodo ref:  
Hg/HgO  
Ajuste: *Octave* basado en el  
algoritmo de Marquardt-Levenberg,  
diseñado para manejar los diferentes  
modelos, la función *peso* a utilizar y  
los *rangos* a ajustar.

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

# Resultados



Los datos experimentales fueron ajustados a un circuito de Randles (con impedancia de Warburg)

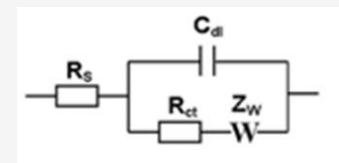


Fig 3. Circuito de Randles, utilizado para modelar la impedancia de los electrodos.

Fig 2. Resultados experimentales. A la izquierda: gráficos en el plano complejo, a la derecha gráficos de Bode.



# Resultados

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

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

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

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

	$R_{sol}$	$R_{poros}$	$R_{ct}$	$T_{CPE}$	$\phi_{CPE}$	$\sigma'/(D_H^{0.5})$	$R_0/(D_H^{0.5})$
	( $\Omega$ )	( $\Omega$ )	( $\Omega$ )	( $F s^{\phi-1}$ )	-	( $\Omega s^{-0.5}$ )	( $s^{0.5}$ )
<b>Ti3</b>	0.94	0.55	9.5	0.89	0.84	0.03	$\geq 20$
<b>Ti3 A</b>	1.16	0.41	49.5	0.45	0.85	0.22	$\geq 150$
<b>Ti7</b>	0.62	0.24	4.8	0.43	0.84	0.06	86
<b>Ti7 A</b>	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.

	$\tau_{ct}$	$\tau_x$	$\tau_{dif}$
	(s)	(s)	(s)
<b>Ti3</b>	8.6	1.3E+05	1
<b>Ti3 A</b>	20.9	4.9E+04	$\geq 2.3E+04$
<b>Ti7</b>	1.7	5.7E+03	7.4E+03
<b>Ti7 A</b>	3.0	1.8E+03	1.9E+04

<sup>1</sup> EIS no se realiza debido a autodescarga a bajas frecuencias

## 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

