



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS

**“Desempeño Electroquímico de una Aleación Amorfa
y Nanocrystalina Base Cobalto Como Electrodo
Negativo en Baterías Ni/MH”**

**TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRÍA EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**

ING. MARCO ANTONIO VÁZQUEZ GONZÁLEZ

DIRECTOR(ES):

Dr. JOSÉ GONZALO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ

Dr. JOHN DAIRO HENAO PENENREY

NOMBRE DE LOS SINODALES:

DR. JESUS PORCAYO CALDERON

DR. JORGE URUCHURTU CHAVARIN

DR. ALBERTO ARMANDO ALVAREZ GALLEGOS

CUERNAVACA, MORELOS

JUNIO, 2018

RESUMEN

En este trabajo, se evaluó vidrio metálico base Co y otra en fase nanocrystalina como un nuevo material de electrodo negativo para baterías recargables de Ni/MH. La estructura y morfología del polvo amorfo y nanocrystalino se estudió mediante microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X y calorimetría diferencial. Los electrodos se han preparado mezclando polvos con un ligante y posteriormente se han depositado en una malla de Ni la cual actuó como colector de corriente. Las pruebas electroquímicas se realizaron utilizando una configuración de celda abierta de tres electrodos en donde se empleó un electrodo de referencia Hg/HgO, Ni (OH)₂ como contraelectrodo, el material activo (polvo de vidrio metálico) como electrodo de trabajo y KOH 6M como electrolito. La activación electroquímica de un electrodo negativo está determinada por su capacidad de adsorción/absorción de hidrógeno, por lo tanto, en el presente trabajo la activación ha sido evaluada en términos de capacidad máxima bajo varios ciclos de carga/descarga. El rendimiento electroquímico de la aleación en su fase amorfa y nanocrystalina del vidrio metálico base cobalto se investigó mediante voltametría cíclica, cronoamperometría y resistencia a la polarización lineal. Los polvos de vidrio metálico base cobalto presentaron reversibilidad electroquímica para la captación de hidrógeno en medios alcalinos. Durante los ciclos de carga/descarga, el electrodo amorfo vidrio metálico base cobalto no tiene una buena estabilidad, mientras que la activación electroquímica del electrodo nanocrystalino base cobalto ocurre después del segundo ciclo, lo cual es similar a la activación de los compuestos intermetálicos tradicionales.

ABSTRACT

In the present thesis, a Co base metallic glass powder and a nanocrystalline powder obtained from its similar amorphous counterpart were evaluated as new negative electrode material for Ni/MH rechargeable batteries. The structure and morphology of the amorphous and nanocrystalline powder were studied by scanning electron microscopy, X-ray diffraction and differential scanning calorimetry. Negative electrodes were prepared by mixing the precursor powders with a binder and subsequently those were deposited onto a Ni-mesh current collector. The electrochemical tests were performed using a three electrode open air cell configuration using a Hg/HgO reference electrode, Ni (OH)₂ as counter electrode, the active material (metallic glass powder) as working electrode and 6M KOH as electrolyte. The electrochemical activation of a hydride electrode is determined by its hydrogen adsorption/absorption capability, consequently, in the present work activation has been evaluated in terms of the maximum capacity under several charge/discharge cycles. The electrochemical performance of the amorphous and nanocrystalline alloys was investigated by using voltammetry cyclic, chronoamperometry and linear polarization resistance. Co-base metallic glass powder presented electrochemical reversibility for hydrogen uptake in alkaline media. During charge/discharge cycles Co-base metallic glass electrode did not have good stability, while electrochemical activation of the alloy occurred after the second cycle, which is similar to the activation of conventional intermetallic compounds.

AGRADECIMIENTOS

Un agradecimiento especial Dr. José Gonzalo González Rodríguez por su atención y apoyo incondicional en su desempeño como mi asesor interno en el Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias aplicadas (CIICAp).

También, me gustaría expresar mi gratitud al Dr. Lorenzo Martínez Gómez por darme la oportunidad de esta estancia en el Instituto de Ciencias Físicas (ICF-UNAM) en el grupo de materiales, por su guía y todo el apoyo brindado a lo largo de esta travesía.

Estoy muy agradecido al Dr. John Henao Penenrey por su supervisión, su continuo apoyo, asesoramiento y paciencia. Sus críticas son muy apreciadas. Esto me ayudó mucho a mejorar mis habilidades analíticas y de escritura.

Este trabajo no habría sido posible sin la ayuda de varios integrantes del grupo de materiales del ICF, quisiera mencionar y agradecer a: la Dra. Maura Casales Díaz por su asistencia técnica y ayuda en los laboratorios de metalografía y nanotecnología, así como también que se facilitara los análisis DSC. También agradecer a la Dra. Edna Vázquez Vélez por su asistencia técnica y ayuda en el laboratorio de síntesis. Agradecido con el Dr. Oscar Sotelo Mazón por su gran amistad y su ayuda en la elaboración de los electrodos, al técnico José Juan por su entera disposición en la caracterización de materiales por análisis XRD y SEM.

Finalmente, agradezco enteramente al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por el importante apoyo económico durante los dos años del posgrado, que me incentivo a continuar hasta el final.

DEDICATORIAS

Quiero dedicar especialmente este trabajo a mi padre José Vázquez Arellano (Q.E.P.D.), a él un especial agradecimiento quien me apoyó y me animó a lo largo de su vida. Desde el inicio de mi trayectoria académica caminamos juntos hasta este punto tan importante en mi carrera, y aunque ya no está presente, sé que en algún lugar de este vasto universo me acompaña y me seguirá guiando con sus sabios consejos. Con todo cariño de su hijo que más lo quiere.

INDICE

RESUMEN	2
ABSTRACT	3
AGRADECIMIENTOS.....	4
DEDICATORIAS.....	5
INDICE	6
LISTA DE TABLAS	8
LISTA DE FIGURAS.....	9
CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES	11
1.1 Introducción.....	11
1.2 Antecedentes históricos.....	13
1.2.1 Aleaciones amorfas base-magnesio.....	13
1.2.2 Aleaciones amorfas base-titanio.....	16
1.2.3 Aleaciones amorfas base-cobalto	18
1.3 Planteamiento del problema	20
1.4 Justificación.....	21
1.5 Objetivos	22
1.5.1 Objetivos generales.....	22
1.5.2 Objetivos específicos.....	22
1.6 Hipótesis.....	23
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO.....	24
2.1 Baterías Ni/MH	24
2.1.1 Reacciones electroquímicas.....	25
2.2 Materiales amorfos (metallic glasses).....	27
2.2.1 Métodos de obtención para los materiales amorfos.....	28
2.3 Técnicas electroquímicas	31
2.3.1 Ciclos de carga y descarga.....	31
2.3.2 Voltametría cíclica.....	32

2.3.3	Cronoamperometría	34
2.3.4	Polarización lineal	36
CAPÍTULO 3. DESARROLLO TEÓRICO/EXPERIMENTAL.....		38
3.1	Materiales y métodos.....	38
3.2	Caracterización estructural, morfológica y térmica de materiales	39
3.3	Tratamiento térmico de la aleación base Cobalto	40
3.4	Preparación de electrodos.....	41
3.5	Caracterización electroquímica.....	42
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN		44
4.1	Caracterización de microestructura y electroquímica (metallic glass) 44	
4.1.1	Caracterización estructural y morfológica (metallic glass)	44
4.1.2	Caracterización electroquímica (Vidrio metálico).....	47
4.2	Cristalización de la aleación $\text{Co}_{81.14}\text{Si}_{8.6}\text{Fe}_{4.05}\text{Cr}_4\text{B}_{2.2}\text{C}_{0.003}$ MG	55
4.2.1	Caracterización estructural y óptica de microestructura	55
4.2.2	Caracterización por calorimetría diferencial de barrido (DSC)	57
4.3	Caracterización electroquímica (metallic glass cristalizado).....	59
4.4	Caracterización estructural y morfológica al final de electroquímica ..	64
4.4.1	Caracterización estructural (XRD) después de electroquímica.....	64
4.4.2	Caracterización morfológica (SEM) electrodo base Co amorfo	65
4.4.3	Caracterización morfológica (SEM) electrodo base Co nanocristal	66
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES		67
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....		69
ANEXO.....		83
Calculo del tamaño del dominio cristalino promedio		83
Calculo del coeficiente de difusión.....		84
Técnica de polarización lineal.....		85

LISTA DE TABLAS

Tabla 1-1 Compilación de las aleaciones base-magnesio en baterías Ni/MH	15
Tabla 1-2 Compilación de las aleaciones base- titanio en baterías Ni/MH	17
Tabla 1-3 Compilación de las aleaciones base-cobalto en baterías Ni/MH	19
Tabla 2-1 Comparaciones entre las baterías Ni/MH, Ni/Cd, Li-ion	24
Tabla 3-1 Resumen de las técnicas de caracterización utilizadas.....	39
Tabla 4-1 Análisis elemental de la aleación Co _{81.14} Si _{8.6} Fe _{4.05} Cr ₄ B _{2.2} C _{0.003} ...	46
Tabla 4-2 Resultados electroquímicos experimentales de la aleación base Co amorfo	52
Tabla 4-3 Resultados electroquímico experimentales de la aleación base Co cristalino	62

LISTA DE FIGURAS

Fig. 2-1 Representación de la descarga de una batería Níquel- Hidruro metálico...	25
Fig. 2-2 Reacciones electroquímicas entre el agua y el MH durante la carga a) y descarga b).....	26
Fig. 2-3 Las imágenes muestran una estructura típica de un material cristalino a) Una estructura típico de un material desordenado b)	27
Fig. 2-4 Caída del voltaje durante la curva de voltaje.....	31
Fig. 2-5 Esquema de la señal de tipo triangular en la Voltametría	32
Fig. 2-6 Esquema de la forma de un voltamograma cíclico.....	33
Fig. 2-7 Representación de la densidad de corriente anódica en función del tiempo	34
Fig. 3-1 a) Peso de la aleación amorfa base Cobalto, b) tratamiento térmico a 500°C por un tiempo de 90 minutos.	40
Fig. 3-2 Elaboración de electrodos negativos a) Co, PTFE y carbón. b) Mezcla de los materiales. c) Electrodo seco y compacto sobre una malla de níquel.	41
Fig. 3-3 Elaboración de electrodos positivos a) Hidróxido de níquel y PTFE. b) Mezcla de los materiales en un beaker. c) Electrodo seco y compacto en malla de Níquel.	41
Fig. 3-4 Montaje experimental de la celda electroquímica como batería	42
Fig. 4-1 Patrón de difracción de rayos-X a) Curva DSC b) del vidrio metálico.....	44
Fig. 4-2 Micrografía SEM a) Distribución de tamaño de particular b) base Co.	46
Fig. 4-3 Voltametría cíclica a 10 mV/s a) Desempeño cíclico a 125 mA g^{-1} b) de la aleación Co _{81.14} Si _{8.6} Fe _{4.05} Cr ₄ B _{2.2} C _{0.003}	47
Fig. 4-4 Curvas semilogarítmicas corriente anódica a) Resistencia a la polarización lineal b).....	51
Fig. 4-5 Patrones XRD de cristalización a) Revelado de microestructura en óptico b)	55
Fig. 4-6 Micrografías ópticas atacadas químicamente a) amorfo d) cristalino	56
Fig. 4-7 Diagramas antes a) y después b) de la cristalización del vidrio metálico ...	57
Fig. 4-8 Análisis DSC de dos procesos de cristalización en vidrios metálicos a) y b)	58
Fig. 4-9 Voltametría cíclica a 10 mV/s a) Desempeño cíclico a 125 mA g^{-1} b).....	59

Fig. 4-10 Curvas de la variación de la corriente con el tiempo a) Resistencia a la polarización lineal b) 61

Fig. 4-11 Caracterización estructural de los electrodos después de las pruebas electroquímicas, aleación amorfa a) y aleación nanocristalina b)..... 64

Fig. 4-12 Micrografías SEM del electrodo amorfo antes de electroquímica a,b) y después de electroquímica c,d) 65

Fig. 4-13 Micrografías SEM del electrodo amorfo antes de electroquímica a,b) y después de electroquímica c,d) 66

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

1.1 Introducción

En el mundo actual, existe una demanda constante de energía y una creciente necesidad de nuevos métodos para obtener energía de una manera más limpia con respecto a las tecnologías convencionales (Hadjipaschalis *et al.*, 2009). El consumo de combustibles fósiles como el carbón, el petróleo y el gas natural, se ha convertido en un grave problema para nuestra sociedad. Entre 1980 y 2001, el consumo mundial de petróleo, carbón y gas natural aumentó en un 22, 27 y 77%, respectivamente. Además, las tecnologías convencionales para la producción de energía, como la energía hidroeléctrica y la nuclear, han tenido un impacto ambiental y costos sociales que han limitado su viabilidad como sustitutos a largo plazo de los combustibles fósiles (Chow *et al.*, 2003). Por lo tanto, ha sido esencial desarrollar nuevas energías limpias y tecnologías energéticamente eficientes. Algunas fuentes de energía verde, como la eólica y la solar, se han considerado buenas opciones para sustituir a las tecnologías convencionales (Ouyang *et al.*, 2017). Las fuentes de energía verde son abundantes y pueden generar suficiente energía para alimentar la mayoría de los dispositivos tecnológicos desarrollados en nuestra sociedad (Tliha *et al.*, 2014). Sin embargo, uno de los puntos clave en la generación de energía verde es cómo se puede gestionar la energía ya que, por ejemplo, cualquier exceso en la producción de energía puede resultar en un desperdicio (Yanghuan *et al.*, 2013). En este punto, las baterías, son un sistema de almacenamiento de energía más común, juega un papel crucial (Zhang *et al.*, 2017). Las baterías de Níquel-hidruro metálico son hoy en día, el sistema más prometedor a mediano plazo como generador de energía (Soria *et al.*, 2001).

Las aleaciones usadas en estos tipos de baterías como electrodo negativo tiene como requisito fundamental tener la capacidad de formar hidruros metálicos y/o almacenar hidrogeno en su estructura de forma reversible (Serafim Casini *et al.*, 2010). Las aleaciones tipo AB₅ con una composición típica de MmNi_{3.55}Co_{0.75}Mn_{0.4}Al_{0.3} (Mm= La_{0.62}Ce_{0.27}Pr_{0.03}Nd_{0.08}) son las aleaciones de electrodos más populares y comercializables usadas para baterías Ni/MH (Ouyang *et al.*, 2017). Esto gracias a sus propiedades atractivas como su fácil reversibilidad a temperaturas moderadas, fácil activación y buena cinética de hidrogenación/deshidrogenación. Sin embargo debido a la pérdida de capacidad de tal electrodo durante los ciclos es demasiado grande para su aplicación práctica hoy en día. Tal disminución ha sido comúnmente atribuida a la corrosión de la aleación que lleva a La (OH)₃ y partículas de níquel. Investigaciones recientes se han enfocado en analizar nuevos materiales entre muchos de ellos, las aleaciones amorfas por su estructura especial hacen de estos una buena elección con propiedades atractivas. En ese sentido las investigaciones se han encaminado por el interés en aleaciones con estructura amorfa como las aleaciones metálicas amorfas base magnesio, aleaciones metálicas amorfas base titanio-níquel (Yao & Lu, 2008) así como aleaciones metálicas amorfas base cobalto como electrodo negativo para su aplicación en celdas de energía electroquímica de tipo Ni/MH, debido a la combinación única de propiedades mecánicas, químicas y eléctricas. (Kleperis *et al.*, 2001) Estos tipos de aleaciones con estructura amorfa, han sido relevantes por su buen desempeño en mejorar la cinética de deshidrogenación y la durabilidad de los ciclos a temperatura ambiente como materiales negativos de las baterías de Ni/MH (Wu *et al.*, 2010) (Xiangyu *et al.*, 2012). El desempeño de cada tipo de aleación difiere enormemente en términos de capacidad de almacenamiento de hidrógeno, capacidad de descarga, activación y estabilidad, debido a sus diferentes composiciones y estructuras (Ouyang *et al.*, 2017).

1.2 Antecedentes históricos

1.2.1 Aleación amorfa base-magnesio

Las aleaciones base Mg han sido ampliamente investigadas y elegidas como electrodo negativo para electrodos de Ni/MH, dados sus buenos resultados en su alta capacidad teórica de almacenamiento de hidrógeno, peso ligero y bajo costo (Hapci Agaoglu & Orhan, 2016). Debido a esto, cuando el Mg así como Mg_2Ni han interactuado completamente con hidrógeno en MgH_2 y Mg_2NiH_4 pueden alcanzar capacidades de almacenamiento gravimétrico de hidrógeno de 7.6% y 3.6% por peso, respectivamente. En comparación con estudios anteriores, las aleaciones AB_5 utilizadas comercialmente pueden alcanzar el 1,4% en peso de hidrógeno (Ferreira & Ryoichi, 2013). Por otro lado, aunque se han investigado interesantes propiedades electroquímicas, algunos inconvenientes que se observaron con estos materiales para que puedan ser aplicados como aleaciones de almacenamiento de hidrógeno, son su cinética de absorción/desorción lenta de hidrógeno a temperatura ambiente y su corta estabilidad cíclica de carga /descarga. La degradación de la capacidad está asociada con la oxidación irreversible de las capas de formación de $Mg(OH)_2$ y $Ni(OH)_2$ en la superficie de la aleación (Liu *et al.*, 2005). Además, el magnesio presenta una baja resistencia a la corrosión en soluciones alcalinas para aplicaciones electroquímicas. Los principales estudios de las aleaciones de Mg, como los electrodos negativos, son las aleaciones a base de Mg-Ni. Un estudio de una aleación Mg-33, 50, 67 y Ni % en fase amorfa, obtenidas por aleación mecánica (AM) mostraron capacidades máximas de descarga de 260 y 381 $mAhg^{-1}$ cuando las aleaciones fueron sintetizadas después de 20 horas de molienda (Hapci Agaoglu & Orhan, 2016).

Para evaluar el comportamiento electroquímico de la aleación amorfa Mg-Ni, se ha desarrollado un método en el que podían obtener este material mezclando polvos de Mg₂Ni utilizando molienda de alta energía. Según el estudio de Abe *et al.*, una simple inmersión del material amorfo Mg-Ni en un medio alcalino (6 M KOH) produce la formación de Mg (OH)₂, lo que provoca una disminución de la capacidad de descarga. La pérdida de capacidad de descarga con un mayor número de ciclos de carga/descarga depende del tiempo de inmersión en la solución alcalina y no está controlada por reacciones electroquímicas durante la prueba de ciclo de carga y descarga. De acuerdo a las capacidades de descarga en cada uno de los ciclos, la capacidad de descarga en el primer ciclo fue de 430 mAh/g. El experimento muestra una drástica disminución en la capacidad de descarga al ciclo 5, luego una reducción gradual continúa. Este fenómeno está asociado con la pérdida de capacidad según los estudios reportados (Abe *et al.*, 2002). Los estudios más recientes en aleaciones amorfas base magnesio han presentado una baja resistencia a la corrosión en medios alcalinos en sus aplicaciones electroquímicas. Algunas aleaciones de Mg₃₃Ni₆₇ y Mg₆₇Ni₃₃ tan solo han alcanzado capacidades de descargas en su desempeño cíclico de 260 y 381 mAhg⁻¹ (Hapci Agaoglu & Orhan, 2016).

Una investigación realizada con una aleación amorfa Mg₅₀Ni₅₀ mostró una buena actividad catalítica a temperatura ambiente y la primera capacidad de descarga puede alcanzar los 500 mAgi⁻¹. Además se observó que la energía de superficie del electrodo amorfo o nanocristalino es más alta que la cristalina, y la difusión de hidrógeno y la reacción de transferencia de carga son mejoradas. (Lei *et al.*, 1994) Desde entonces, la amorfización y la nanocristalización han sido consideradas como métodos muy eficaces para activar electrodos de aleación basados en magnesio (Lee *et al.*, 2000).

Tabla 1-1 Compilación de las aleaciones base-magnesio en baterías Ni/MH

Aleación base Mg	Fase	Capacidad	Obtención	Desempeño cíclico	Referencia
$Mg_{0.8}Ti_{0.2}Ni$	amorfo	440 mAh/g	Aleación mecánica	Baja estabilidad	(Liu <i>et al.</i> , 2005)
$Mg Ti_x$ (x= Ni, Si)	amorfo	1020 mAh/g	Aleación mecánica	Baja retención.	(Thirugnasam bandam <i>et al.</i> , 2017)
$LaMg_{11}Ni+x\%Ni$ (x=100, 200)	amorfo	1053.5 mAh/g	Aleación mecánica	Buena capacidad	(ZHANG <i>et al.</i> , 2017)
$Mg_{2-x}Zr_xNi$ (x=0, 0.15, 0.3, 0.45 and 0.6)	amorfo	360 mAh/g	Aleación mecánica	Baja capacidad	(Yanghuan <i>et al.</i> , 2008)
$Mg_{65}Ni_{27}La_8$	amorfo	558 mA/g	Melt spinning	Baja capacidad	(Wu <i>et al.</i> , 2010)
$Mg_{60}Ni_{23.6}Y_{0.5}La_{15.9}$	amorfo	410.5 mAh/g	Melt induction	Baja capacidad	(Ren <i>et al.</i> , 2015)
$(Mg_{24}Ni_{10}Cu_2)_{100x}Nd_{x(x=0-20)}$	amorfo	452.8 mAh/g	Melt spinning	Degradación capacidad	(Yanghuan <i>et al.</i> , 2013)
$Mg_{20-x}Y_xNi_{10(x=0-4)}$	amorfo	350 mAh/g	Aleación mecánica	Efecto de la molienda	(ZHANG <i>et al.</i> , 2015)
$Mg_{1.95}Y_{0.05}Ni_{0.92}Al_{0.08}$	amorfo	470 mAh/g	Metalurgia	Poca estabilidad	(Cui <i>et al.</i> , 2000)
Mg–Ni–Ti–Al	amorfo	440 mAh/g	Aleación mecánica	Pulverización	(Rongeat & Roué, 2005)
Mg-Ni	amorfo	465 mAh/g	Aleación mecánica	Vida de ciclos corta	(Rongeat <i>et al.</i> , 2006)
$Mg_{20}Ni_{10-x}M_x$	amorfo	120 mAh/g	Melt spinning	Baja capacidad	(ZHANG <i>et al.</i> , 2017)

1.2.2 Aleaciones amorfa base-titanio

Las aleaciones base Ti-Ni han sido de interés debido a su costo relativamente bajo, baja densidad y porque han demostrado un gran potencial para el almacenamiento electroquímico de hidrógeno. Hay tres fases intermetálicas según el diagrama de fases binarias del Ti-Ni: Ti_2Ni , Ti-Ni y $TiNi_3$. Yu et al prepararon primero la aleación Ti_3Ni_2 . Sus propiedades electroquímicas fueron estudiadas a 353 K, la capacidad máxima de descarga es de 384,4 mAh/g, y sin embargo la capacidad de retención es baja. Cao Xinxin *et al*, estudiaron el rendimiento electroquímico de la aleación Ti_3Ni_2 en su fase amorfa, preparada por fusión por inducción y molienda mecánica. Según la curva de descarga del electrodo Ti_3Ni_2 , tiene una capacidad máxima de descarga de 233,87 mAh/g en el primer ciclo a una temperatura de 333 K. La fase amorfa de la curva de carga y descarga del electrodo muestra una buena estabilidad cíclica y una alta capacidad de retención del 88,83%. La fase amorfa (Ti_2Ni) tiene una muy buena resistencia a la corrosión, ya que su estructura diana termodinámicamente estable le confiere varias capacidades electroquímicas, como la actividad catalítica y la resistencia a la corrosión. La densidad de corriente de intercambio del electrodo amorfo muestra su máxima de 254,8 $mA g^{-1}$ en el primer ciclo, lo que representa una buena activación. Según el estudio, la fase amorfa (Ti_2Ni) tiene un mejor rendimiento electroquímico en comparación con la misma aleación en su fase cristalina durante los ciclos de carga y descarga. Así que este material puede ser un material prometedor para el almacenamiento de hidrógeno electroquímico (Xinxin *et al.*, 2012).

Z. Zhang *et al*, estudiaron una serie de aleaciones ternarias Ti-Mg-Ni, aleaciones $Ti_{1-x}MgNi_x$ ($x= 0.2, 0.4, 0.6$ y 0.8) fueron preparadas por aleación mecánica. La serie $Ti_{0.8}MgNi_{0.2}$ no tenía capacidad de descarga, lo que indica que se pueden formar pocas fases de hidruro con un contenido insuficiente de Ni. Con el aumento de la relación atómica Ni/Ti se mejoraron las capacidades de descarga de las muestras estudiadas, entre las que la muestra de $Ti_{0.4}MgNi_{0.6}$ presenta la mejor capacidad de descarga. Las investigaciones sugieren que las propiedades de activación del $Ti_{0.4}MgNi_{0.6}$ y $Ti_{0.8}MgNi_{0.2}$, pueden atribuirse a la formación de Mg_2Ni cristalino. Se sabe que la fase Mg_2Ni tiene una alta capacidad de descarga, pero también un rápido deterioro con el ciclo. Por el contrario, la aleación $Ti_{0.2}MgNi_{0.8}$, que también constaba de fases Ti-Ni y Mg-Ni amorfo, tiene una menor capacidad de descarga pero un mejor rendimiento cíclico en comparación con el $Ti_{0.4}MgNi_{0.6}$. Esto se debe principalmente a la formación de $TiNi_3$. $TiNi_3$, fue una de las principales etapas alcanzadas en la molienda, es una fase inactiva que no puede almacenar hidrógeno (Zhang *et al.*, 2017).

Tabla 1-2 Compilación de las aleaciones base- titanio en baterías Ni/MH

Aleación base Ti-Ni	Fase	Capacidad	Obtención	Desempeño cíclico	Referencia
Ti-Ni	amorfo	171 mAh/g a 40mA/g	Aleación mecánica	Baja capacidad	(Balcerzak, 2016)
Ti_2Ni	amorfo	67 mAh/g	Aleación mecánica	Baja estabilidad	(Hosni <i>et al.</i> , 2017)
$Ti_{1.4}V_{0.6}Ni/MW$ NTs	amorfo	295.5 mAh/g a 30 mA/g	Aleación mecánica	Baja capacidad	(Jing <i>et al.</i> , 2016)
Ti_2Ni	amorfo	176.99 mAh/g a 60 mA/g	Fusión por inducción	Degradación del material	(Xinxin <i>et al.</i> , 2012)

1.2.3 Aleaciones amorfas base-cobalto

Aunque las propiedades electroquímicas de las diferentes aleaciones de almacenamiento de hidrógeno han sido mejoradas como ánodos de baterías de Ni/MH, su capacidad sigue siendo baja en comparación con las baterías de iones de litio (Liuzhang *et al.*, 2017). En los últimos años, las aleaciones a base de cobalto amorfo como Co-B (Liu *et al.*, 2007) Co-Si (He *et al.*, 2006) y Co-P (Cao *et al.*, 2006) han cobrado mayor interés como electrodos negativos en baterías de Ni/MH. Las aleaciones Co-B han presentado altas capacidades de descarga, buenos ciclos de vida y altas actividades catalíticas en su desempeño como electrodos negativos en electrolitos acuosos como el KOH (Liuzhang *et al.*, 2017).

Wang *et al.*, obtuvieron una aleación amorfa Co-B ultrafina, la cual fue sintetizada por reducción química de Sulfato de Cobalto en solución acuosa de Hidruro de Boro Sódico. Su rendimiento como electrodo negativo en una batería alcalina recargable, alcanzó una capacidad de descarga máxima de 600 mAh/g en el primer ciclo. Además, su buen rendimiento cíclico, su excelente capacidad reversible y su alta capacidad de rendimiento son bastante buenas. Debido a estos resultados, indican que es posible utilizar la aleación Co-B para construir electrodos negativos de almacenamiento de hidrógeno de alta capacidad (Wang *et al.*, 2004).

Chuan *et al.*, sintetizaron aleaciones CoB en soluciones acuosas por el método de reducción química. Las aleaciones de CoB fueron tratadas térmicamente a varias temperaturas (50, 300, 500 y 700°C), la aleación tratada a 50°C tiene una fase amorfa en comparación con otras aleaciones que muestran una mezcla de fases cristalinas. La aleación con la fase mayormente amorfa (50°C) tuvo una excelente capacidad de descarga de 304 mAhg⁻¹ en el primer ciclo, en comparación con sus contrapartes aleaciones tratadas a 300, 500 y 700°C (Chuan *et al.*, 2008).

Tabla 1-3 Compilación de las aleaciones base-cobalto en baterías Ni/MH

Aleación base Co	Fase	Capacidad	Obtención	Desempeño cíclico	Referencia
Co-B	amorfo	304 mAh/g -60 mA/g	Reducción química	Baja estabilidad	(Wu <i>et al.</i> , 2008)
Co-B	amorfo	844.6 mAh/g - 100 mA/g	Reducción química	Buena estabilidad	(Qiu <i>et al.</i> , 2016)
Co ₂ B	Cristalino	480.3 mAh/g - 25 mA/g.	Reducción química	Buena estabilidad	(Liu <i>et al.</i> , 2007)
Co ₂ B	Cristalino	177.5 mAh/g -25 mA/g.	Arco de fusión	Buena estabilidad	(Liu <i>et al.</i> , 2007)
Co-Si	amorfo	1012 mAh/g -25 mA/g	Ball-milling	Baja estabilidad	(Wang <i>et al.</i> , 2010)
Co-B	amorfo	600 mAh/g -300 mA/g	Reducción química	Buena estabilidad	(Wang <i>et al.</i> , 2004)
Co-B	amorfo	301 mAh/g-30mA/g	Reducción química	Buena capacidad	(Wu <i>et al.</i> , 2008)
Co-B	Amorfo	238 mAh/g-30mA/g	Ball-milling	Buena estabilidad	(Wu <i>et al.</i> , 2008)
Co-B	Cristalino	214 mAh/g-30mA/g	Arco eléctrico	Baja estabilidad	(Wu <i>et al.</i> , 2008)
Co-P	amorfo	300 mAh/g-300 mA/g	Ball-milling	Buena capacidad	(Yuliang <i>et al.</i> , 2006)
Co-Ni-B	amorfo	731.9 mAh/g - 100 mAh/g	Reducción química	Buena capacidad	(Shujun <i>et al.</i> , 2016)

Como se muestra en tabla 1-3 la aleación Co-Si presenta la mayor capacidad de descarga (1012 mAhg^{-1}) debido a reacciones oxidación-reducción implicadas en la superficie del electrodo tal Co/Co (OH)_2 y la reacción electroquímica de adsorción-desorción de hidrógeno en la aleación Co_2Si , la reacción anterior responsable del aumento en la capacidad de descarga (Wang *et al.*, 2010).

1.3 Planteamiento del problema

El mundo actual está impulsado por la energía y las baterías se han convertido en una parte integral como fuente de energía teniendo en cuenta los avances tecnológicos en la electrónica de consumo de transportes industriales, fuentes renovables y redes inteligentes. Las baterías son de energía limitada y requieren recarga. La recarga de baterías con energía solar por medio de celdas solares puede ofrecer una opción conveniente para la electrónica de consumo inteligente. Mientras tanto, las baterías pueden utilizarse para abordar el problema de la intermitencia de la energía fotovoltaica (Gurung & Qiao, 2018). Las baterías para el almacenamiento de la electricidad procedente de los sistemas de generación solar y eólica son un elemento clave para el éxito de la sustentabilidad (Brodd, 2013). Debido a esto se han hecho esfuerzos considerable para desarrollar varios avances en las baterías Ni-MH para satisfacer las requisitos comerciales (Kang *et al.*, 2014). Sin embargo uno de los grandes problemas de estos sistemas es usualmente, la degradación por pulverización u oxidación de los materiales, que es afectado por el incremento de la temperatura, debido a esto la vida útil de una batería Ni/MH puede disminuir drásticamente (Yongfeng Liu, 2011). Otro desafío es la densidad de energía de las aleaciones comerciales en sistemas Ni/MH que se encuentran en 54-110 Whkg⁻¹ (Ouyang *et al.*, 2017) y que en comparación con las baterías ión-litio es de 170-475 Whkg⁻¹, por lo tanto para que sean una batería comercial con una operación grande como las de ión-litio necesitan aumentar su peso pero resultan más pesadas en comparación con las baterías ión-litio que son más ligeras (Liu *et al.*, 2018). Consecuentemente, es cada vez más difícil cumplir con los requisitos para baterías de Ni/MH de alta eficiencia en el mercado moderno de las baterías recargables (Tian *et al.*, 2014).

1.4 Justificación

El mayor punto de mejora en las baterías Ni/MH se centra en su electrodo negativo. Es en el electrodo negativo en donde el hidrogeno disponible en la celda electroquímica puede almacenarse de forma reversible permitiendo la circulación de electrones hacia dentro y fuera del sistema, y por tanto, permitiendo el almacenamiento de energía eléctrica de forma reversible. En la búsqueda de nuevos materiales que puedan cumplir el rol de electrodos negativos para baterías de Ni/MH, se destacan los materiales amorfos y nanocristalinos. En particular, los metales amorfos son de gran interés debido a que carecen de una estructura cristalina que restrinja la entrada de átomos o iones y que estos se acomoden en ciertas posiciones limitadas en una red cristalina. Dado que el almacenamiento de hidrogeno en una fase amorfa es dependiente solo de las interacciones electromagnéticas átomo-átomo (dependiente a su vez de la distancia interatómica) la amorficidad o grado de desorden puede favorecer la absorción de hidrogeno en grandes cantidades en comparación a sus contrapartes cristalinos. En caso de los materiales nanocristalinos, el interés viene dado en que la formación de nanocristales aumenta la cantidad de fronteras de grano lo cual favorece la difusión de los iones y su posibilidad de acomodarse de forma más rápida en los diferentes sitios disponibles en la red cristalina. En la presente tesis, y hasta donde se reporta a día de hoy en la literatura abierta, se evalúa por primera vez un vidrio metálico multicomponentes obtenido por atomización como electrodo negativo para baterías Ni/MH. El factor multicomponentes aumenta el grado de desorden de la fase amorfa por tanto la probabilidad de encontrar sitios para la ubicación de átomos de hidrogeno, y el factor atomización aumenta de igual forma el factor de desorden de la estructura, ya que al ser una técnica de enfriamiento extra rápido aumenta por tanto la retención del desorden atómico de la fase líquida del material. De acuerdo a lo anterior, se esperaría una gran capacidad de absorción de hidrogeno.

1.5 Objetivos

1.5.1 Objetivos generales

- Evaluar el efecto de la estructura amorfa y nanocristalina de la aleación CoSiFeCrBC en su desempeño electroquímico como electrodo negativo en baterías Ni-MH.

1.5.2 Objetivos específicos

- Caracterizar la aleación CoSiFeCrBC por XRD, SEM, microscopia óptica y calorimetría diferencial de barrido (DSC).
- Fabricar una aleación nanocristalina a partir del vidrio metálico CoSiFeCrBC por medio de un tratamiento térmico controlado.
- Elaboración de los electrodos negativos y positivos.
- Evaluación electroquímica de los electrodos fabricados a partir de la aleación CoSiFeCrBC mediante ciclos de carga/descarga.
- Estudiar los fenómenos electroquímicos presentes en cada uno de los sistemas propuestos.

1.6 Hipótesis

La fase amorfa en el vidrio metálico favorece a la absorción de hidrogeno por tanto el incremento de la capacidad electroquímica de la celda con respecto a las aleaciones tradicionales.

Se espera que el tratamiento térmico de la aleación base cobalto vidrio metálico, induzca a la cristalización precipitando estructuras en el orden nanométricos dentro de la estructura en su fase amorfo y mejore el desempeño electroquímico como electrodo negativo respecto a un sistema Ni/MH tradicional.

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

2.1 Baterías Ni/MH

La batería Níquel e hidruro metálico (Ni/MH) es un dispositivo electroquímico reversible que permite almacenar hidrógeno y producir energía eléctrica mediante reacciones electroquímicas. Estas baterías han sido utilizadas en vehículos híbridos eléctricos y vehículos eléctricos (Fetcenko *et al.*, 2007). En comparación con las baterías de Ni-Cd, las baterías tipo Ni/MH tienen densidades de energía volumétrica y gravimétrica mayores. Además, la ausencia de cadmio en las baterías de Ni-MH es ventajosa desde el punto de vista medioambiental debido a la alta toxicidad de este elemento. Como consecuencia de ello, las baterías Ni-MH sustituyeron en gran medida a las pilas Ni-Cd. Las baterías de iones de litio que rápidamente aumentaron su costo en el mercado y hoy en día están en diversas aplicaciones como teléfonos celulares, notebooks, reproductores portátiles entre otros. Estas baterías tienen mayores densidades de energía (volumétrica y gravimétrica) que los de Ni-HM. Las baterías de ion de litio son más caras que las baterías Ni/MH. En el caso de las baterías Ni-MH, el progreso de estas mismas se debe principalmente al desarrollo de nuevos materiales anódicos con mayor capacidad de almacenamiento de hidrógeno (Ferreira & Ryoichi, 2013).

Tabla 2-1 Comparaciones entre las baterías Ni/MH, Ni/Cd, Li-ion

Propiedades	Ni-Cd	Ni/MH	Li-ion
Densidad de energía	mala	Buena	Excelente
Densidad de potencia	Excelente	Muy bien	Muy bien
Operación a baja temperatura	Excelente	Muy bien	Muy bien
Retención de carga	Mala	Mala	Muy bien
Aceptación de la carga	Muy bien	Muy bien	Excelente
Eficiencia	Bien	Bien	Excelente
Ciclos de vida	Bien	Bien	Excelente

2.1.1 Reacciones electroquímicas

Estas reacciones se llevan a cabo en la superficie de los materiales activos (o electrodos) en contacto con un electrolito alcalino (hidróxido de potasio), el material activo utilizado en el electrodo positivo (cátodo) de estas baterías es el compuesto $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Durante la carga, este material activo experimenta un cambio de estado de oxidación $2^+/3^+$ promovido por la reacción electroquímica (Ouyang *et al.*, 2017) (Jurczyk *et al.*, 2004). La siguiente reacción electroquímica de media celda tiene lugar en el electrodo positivo como sigue:

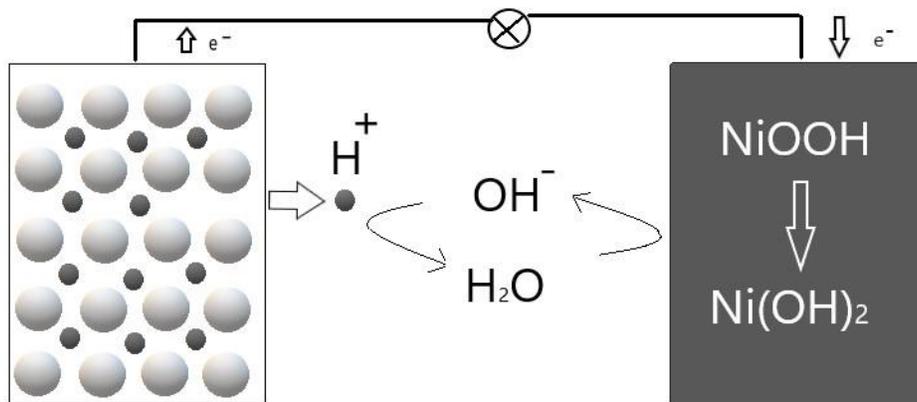
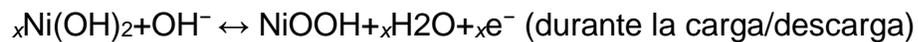


Fig. 2-1 Representación de la descarga de una batería Níquel- Hidruro metálico.

Debido a esta reacción electroquímica, los protones liberados del electrodo positivo (Cátodo) se mueven a su superficie y se recombina con iones de hidróxido en el electrolito alcalino. Por otro lado, en el electrodo negativo (ánodo), el material activo es un tipo especial de aleación conocida como aleación de almacenamiento de hidrógeno (o aleación de hidruro metálico) que es capaz de almacenar hidrógeno de forma reversible (Liu *et al.*, 2011). Durante el proceso de carga, el voltaje aplicado separa las moléculas de agua en iones de hidróxido y protones de hidrógeno.

En consecuencia, la reducción del agua permite que los protones de hidrógeno estén en contacto con la aleación de almacenamiento de hidrógeno. Así los protones entran a la red estructural de la aleación para formar un hidruro metálico intersticial (MH) impulsado por la tensión y la difusión causadas por el gradiente de concentración. La fig. 2.2 muestra que durante la carga los electrones entran al metal a través del colector de corriente para neutralizar los protones de la división de agua que ocurre en la interface metal/electrolito (Henao & Martínez, 2017). Este proceso de carga electroquímica se caracteriza por una reacción media:



Durante la descarga, los protones en el MH salen de la superficie y se recombinan con OH⁻ en el electrolito alcalino para formar el H₂O, y la neutralidad de carga empuja a los electrones fuera del MH a través del colector de corriente, realizando trabajos eléctricos en los circuitos conectados. El proceso de descarga electroquímica es determinado por la media reacción:

(Kwo-hsiung & Jean , 2013)

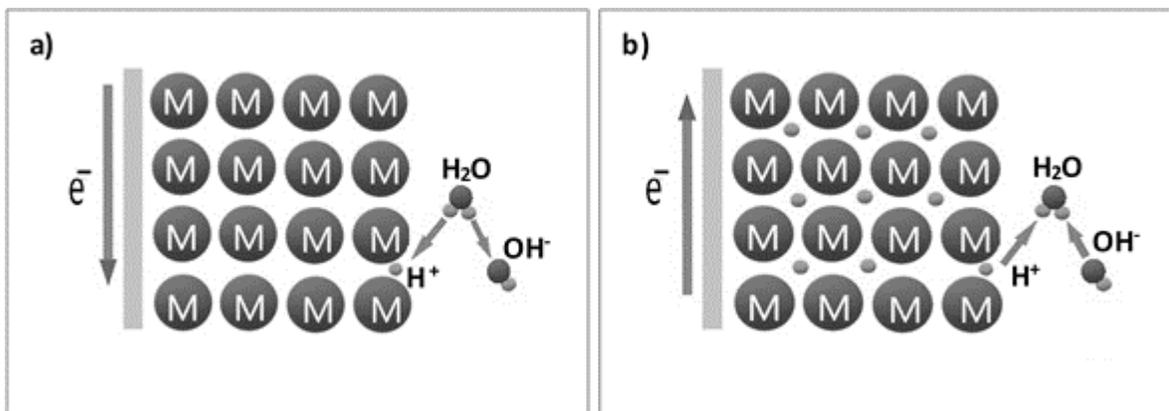


Fig. 2-2 Reacciones electroquímicas entre el agua y el MH durante la carga a) y descarga b)

2.2 Materiales amorfos (vidrios metálicos)

Las aleaciones de estructuras amorfas, conocidos como vidrios metálicos (Zarebidaki *et al.*, 2018), consiste en elementos metálicos o de elementos no metálicos, que no presentan un orden definido tal propiedad característica de un vidrio (Shi *et al.*, 2017). Las aleaciones amorfas son aleaciones metálicas que no tienen una configuración atómica específica, límites de grano, segregación de cristales y defectos como suelen tener los metales cristalinos (Chen *et al.*, 2017). La figura 2-3 muestra una representación esquemática de las disposiciones atómicas de un material cristalino y una aleación amorfa, respectivamente. Las aleaciones amorfas están compuestas de una configuración atómica de corto alcance, siendo desordenadas en una escala de largo alcance Figura 2-3. Gracias a su naturaleza amorfa, estas aleaciones presentan propiedades superiores a las de las aleaciones cristalinas de la misma composición (Pilarczyk & Zarychta, 2016). Por ejemplo, a menudo presentan una excelente resistencia a la corrosión, alta resistencia a la tracción y a la fatiga, y un buen comportamiento magnético (Kleperis *et al.*, 2001) (Hossein Taghvaei *et al.*, 2016). Los desórdenes también parecen tener efectos positivos en la reacción de hidruración, muchas investigaciones han mostrado un aumento en la solubilidad de hidrógeno en la fase amorfa (Kirchheim *et al.*, 1988).

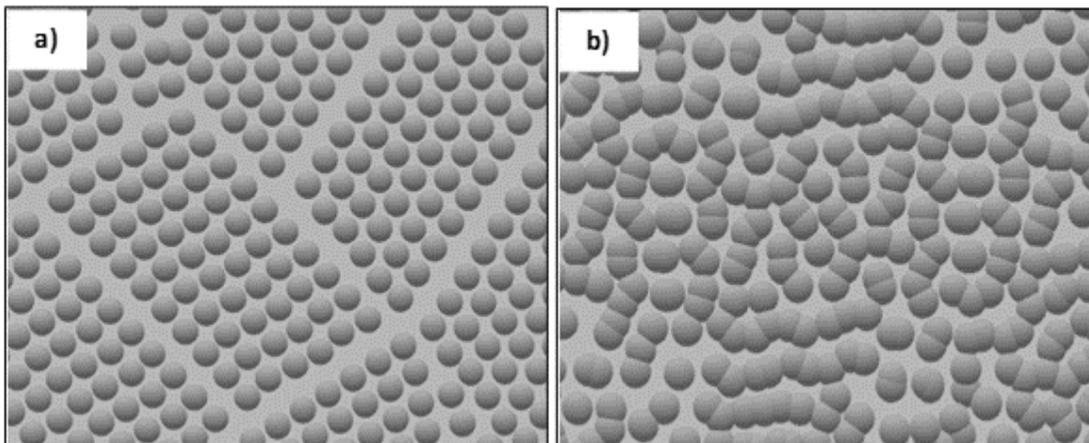


Fig. 2-3 Las imágenes muestran una estructura típica de un material cristalino a) Una estructura típica de un material desordenado b)

2.2.1 Métodos de obtención para los materiales amorfos

Las aleaciones amorfas se fabrican generalmente por enfriamiento rápido a partir de aleaciones fundidas. Los sistemas de aleación que tienen potencial para formar aleaciones amorfas son aquellos sistemas con eutécticos profundos (Chen & Miller, 1970). Estas aleaciones deben tener al menos dos elementos con un radio atómico diferente y, en algunos casos, deben tener una solubilidad limitada de un elemento en otro. Varias técnicas se han empleado para la producción de aleaciones amorfas, incluyendo la fusión por inducción, la evaporación térmica, la pulverización, fusión por rotación, la deposición química, la electrodeposición y la aleación mecánica (Nieroda *et al.*, 2018). Las técnicas de enfriamiento rápido, el templado de piezas de cobres y la fusión por rotación, se basan en el experimento original de Duwez *et al.*, que obtuvo aleaciones amorfas por enfriamiento de la masa fundida con suficiente rapidez que impidió el arreglo atómico de largo alcance (Zarzycki, 2006). En la técnica de fusión por inducción, la masa fundida se calienta mediante corrientes eléctricas inducidas por un campo magnético fluctuante. El campo magnético fluctuante surge de una corriente alterna que pasa a través de una bobina externa a la masa fundida de un generador. La interacción entre las corrientes inducidas y el campo magnético produce fuerzas electromagnéticas en el fluido. Estas fuerzas, a su vez, resultan en una agitación vigorosa del sistema. La agitación tiene tres aspectos principales: i) una mejor homogeneización de la masa fundida (adición de agentes permitidos, etc.) ii) se fomenta la transferencia de masa a través de la superficie superior de la masa fundida (por ejemplo, vacío o escoria de refinado). iii) Se reduce la vida útil de los refractarios que contienen la masa fundida como resultado de la erosión y del aumento de la transferencia de masa (Tarapore & Evans, 1976).

Una serie de aleaciones con una composición nominal $\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.2}\text{Pr}_{0.05}\text{Nd}_{0.15}\text{Ni}_{3.55}$ y $\text{Co}_{0.75-x}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}(\text{Cu}_{0.96}\text{Be}_{0.04})_x$ ($x = 0.00, 0.15, 0.30, 0.45, 0.60, 0.75$) fueron preparadas mediante fusión por inducción de una mezcla de elementos de alta pureza (99.99%) en atmósfera de argón. Las muestras de aleaciones se probaron como electrodo negativo en baterías Ni/MH mediante ensayos electroquímicos. Durante la búsqueda, se encontró que la capacidad máxima aumenta de 308.3 mAh g^{-1} ($x=0$) a 321.9 mAh g^{-1} ($x = 0.45$), y luego disminuye a 313.7 mAh g^{-1} ($x = 0.75$) (Han *et al.*, 2016). Otra técnica utilizada es la fusión por rotación, un método de producción de aleaciones de metales amorfos por enfriamiento ultrarrápido. Para ser vitrificado por enfriamiento continuo desde su estado fundido, el enfriamiento debe ser lo suficientemente rápido a través del punto de fusión de equilibrio para evitar la cristalización. Para la fundición de metales, debido a la muy baja viscosidad en el punto de fusión, la solidificación de la estructura de tipo líquido requiere una tasa de enfriamiento suficientemente alta ($> 10^6 \text{ K/sec}^{-1}$). Para alcanzar velocidades de enfriamiento de esta magnitud, todas las técnicas de enfriamiento rápido se basan en el principio de poner en contacto la masa fundida con una superficie altamente conductora (disco o tambor giratorio) de capacidad calorífica relativamente alta a alta velocidad, de modo que las secciones finas de la masa fundida entren en estrecho contacto con ella (Budhani *et al.*, 1982). Se utilizó la tecnología de fusión por rotación para fabricar aleaciones tipo $\text{Mg}_2\text{Ni}(\text{Mg}_{24}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_2)_{100-x}\text{Nd}_x$ ($x = 0, 5, 10, 15, 20$) para desarrollar una estructura nanocristalina y amorfa. Las aleaciones como electrodos negativos en Ni/MH durante las mediciones electroquímicas indicaron que la fusión por rotación mejoró significativamente los rendimientos electroquímicos de almacenamiento de hidrógeno. Las capacidades de descarga de las aleaciones mostraron valores máximos cuando el contenido de Nd fue $x=10$, donde 86.4, 200.5, 266.3, 402.5 y 452.8 mAh/g (Zhang *et al.*, 2013).

Otra técnica más comúnmente utilizada para producir materiales amorfos, es la aleación mecánica. Este proceso empieza a partir de una mezcla heterogénea de compuestos diferentes de la composición final y conduce a la formación de una aleación homogénea. Los fenómenos de fractura son los procesos que impulsan esta homogeneización. El impacto de corte, bajo la molienda mecánica prolongada de un cristal puede destruir progresivamente el orden cristalino y llevar a la formación de un sólido no cristalino (Moreno *et al.*, 2014). Algunos materiales fabricados mediante esta técnica son las aleaciones base Mg-Ni para su uso en baterías secundarias Ni/MH. Durante su desempeño cíclico la aleación Mg₅₀Ni₅₀ mostró una capacidad máxima de descarga 525 mAhg⁻¹. También se han fabricado aleaciones binarias metaestables Mg_yTi_{1-y} (y = 0.80-0.60) y ternarias Mg_{0.63}Ti_{0.27}X_{0.10} (x = Ni y Si) utilizando técnicas de molienda mecánica bajo condiciones controladas. Las aleaciones se estudiaron como electrodos negativo en baterías secundarias de Ni/MH. Las capacidades de descarga, fueron de 720 mAh g⁻¹ (2, 71 % wt.) en Mg_{0.80}Ti_{0.20}, de 1020 mAh g⁻¹ (3.85 % wt.) en Mg_{0.70}Ti_{0.30}, de 920 mAh g⁻¹ (3.47 % wt.) en Mg_{0.65}Ti_{0.35} y de 915 mAh g⁻¹ (3.45 % wt.) en Mg_{0.60}Ti_{0.40} (Thirugnasambandam *et al.*, 2017). Una técnica alternativa para la generación de vidrios metálicos es la atomización. Un metal fundido es forzado a través de una boquilla mediante una fuerza recurrente o un impulso de presión. El líquido se rompe en pequeñas gotas que se solidifican en presencia de un gas inerte durante la aspersion. Con este método se asegura la generación de polvos amorfos en un solo paso. Además, las técnicas de atomización por fusión adecuada, pueden realizarse a diferentes velocidades de enfriamiento para la generación de vidrios metálicos en polvos (Ciftci *et al.*, 2014). Aunque las técnicas de solidificación rápida y de fusión por rotación proporcionan altas velocidades de enfriamiento, la técnica de atomización presenta ciertas ventajas con respecto a estas, tal como una fracción amorfa más grande, estabilidad térmica y menos impurezas (Inoue *et al.*, 2004).

2.3 Técnicas electroquímicas

2.3.1 Ciclos de carga y descarga

El voltaje de una batería está dado por su potencial de circuito abierto (OCP) y sobre voltajes que ocurren debido a los procesos de difusión, reacciones electroquímicas y resistencias óhmicas durante los ciclos de carga y descarga (Fig.2-4). Los ciclos de carga y descarga nos dan información de la capacidad (mAh) que puede ser descargado bajo ciertas condiciones, además de los números cíclicos necesarios para alcanzar la capacidad máxima de descarga, generalmente para evaluar la capacidad de activación de las aleaciones en baterías (Eftekhari & Fang, 2017). Este es uno de los parámetros importantes del rendimiento de una celda electroquímica y es un indicador de la vida útil esperada de la celda. La vida útil del ciclo se define como el número de ciclos que una celda puede realizar antes de que su capacidad caiga al 80% de su capacidad específica inicial (Zhang *et al.*, 2018). La estabilidad cíclica de una aleación como electrodo es la capacidad de resistencia a la degradación de la capacidad durante el proceso de carga y descarga electroquímica. La pulverización y la oxidación causan la disminución de la capacidad del electrodo negativo de las aleaciones (Ding *et al.*, 2009).

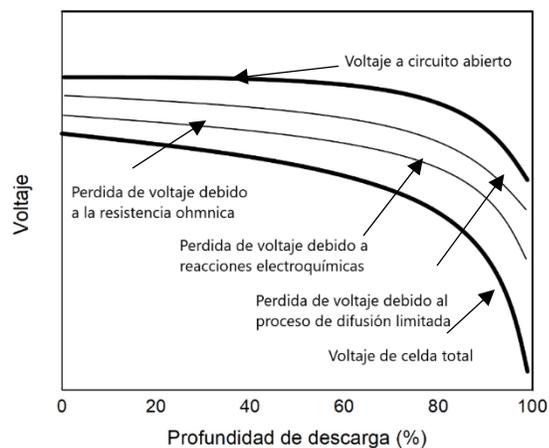


Fig. 2-4 Caída del voltaje durante la curva de voltaje

2.3.2 Voltametría cíclica

La voltametría cíclica consiste en ciclar el potencial de un electrodo sumergido en una solución no agitada y medir la corriente resultante. El potencial del electrodo de trabajo es controlado contra un electrodo de referencia, en este caso un electrodo de Hg/HgO. El potencial de control que se aplica a través de estos dos electrodos puede considerarse una señal de excitación. La voltametría cíclica (VC) es una de las técnicas electroquímicas que más se utiliza para investigar mecanismos de reacción como son los procesos de reducción y oxidación de especies químicas. Voltametría cíclica también es indispensable para estudiar reacciones químicas iniciadas por transferencia de electrones, que incluyen catálisis (Elgrishi *et al.*, 2018). Se escanea en un rango de potencial aplicado al electrodo en funcionamiento linealmente desde un valor inicial, E_1 , hasta un límite predeterminado, E_2 (conocido como potencial de inversión) donde se invierte la dirección del escaneo. En la Fig. 2-5 se muestra que la señal es de tipo triangular, a un número de ciclos sobre un electrodo estacionario (Mabbott, 1983). El ciclo suele darse varias veces, los intervalos de potencial se escogen teniendo en cuenta los valores en los que se produce la oxidación o la reducción controladas por difusión de uno o varios analitos.

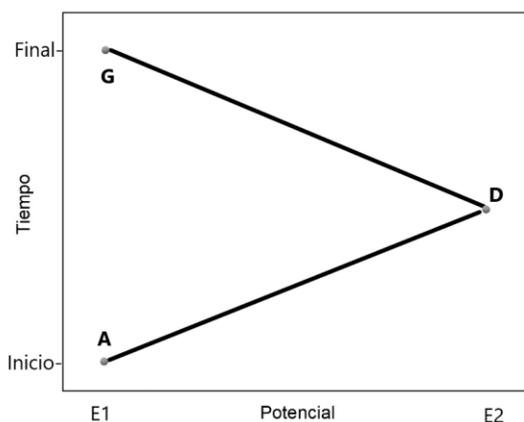


Fig. 2-5 Esquema de la señal de tipo triangular en la Voltametría

La fig.2-6 muestra la respuesta consecuente de un voltamperograma cíclico y se obtiene por la medición de la corriente en el electrodo de trabajo durante el potencial escaneado. El voltamperograma es una visualización de la corriente (eje vertical) versus potencial (eje horizontal) porque el potencial varía linealmente con el tiempo, el eje horizontal también se puede considerar como un eje de tiempo. Esta técnica permite electrolizar una especie e invertir el potencial para comprobar la formación de su par redox, de esta forma es posible interpretar mecanismos de reacción (Kissinger & Heineman, 1983).

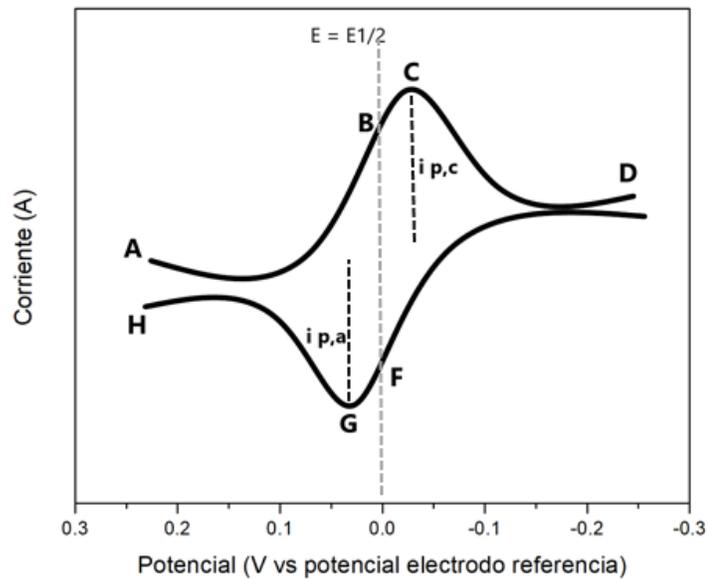


Fig. 2-6 Esquema de la forma de un voltamperograma cíclico

2.3.3 Cronoamperometría

En un experimento cronoamperométrico, se aplica un solo paso de potencial en un electrodo. El potencial de arranque corresponde típicamente a una condición de corriente cero. La cronoamperometría se utiliza para estudiar la cinética de las reacciones químicas, los procesos de difusión y la adsorción. En esta técnica cronoamperométrico, se aplica un solo paso de potencial a un electrodo. Es conveniente clasificar un paso al potencial final como una "perturbación potencial" o un "salto potencial" (Belding et al., 2009). En general, antes de comenzar el experimento, el electrodo se mantiene en un potencial en el que no ocurre ningún proceso farádico, después el potencial pasa a un valor en el que se produce una reacción oxidación-reducción. El tiempo cero se define como el tiempo en el que se inicia a un solo paso de potencial. Esta técnica de potencial constante es representada gráficamente (Fig.2-7) como una curva semilogarítmica de corriente anódica en función del tiempo. El coeficiente de difusión de hidrogeno de las aleaciones de hidruro metálico puede obtenerse de esta técnica. El coeficiente de difusión de los átomos de hidrogeno en la masa del electrodo puede ser calculado a partir de la pendiente de la región lineal de los gráficos correspondientes (Zhang et al., 2011).

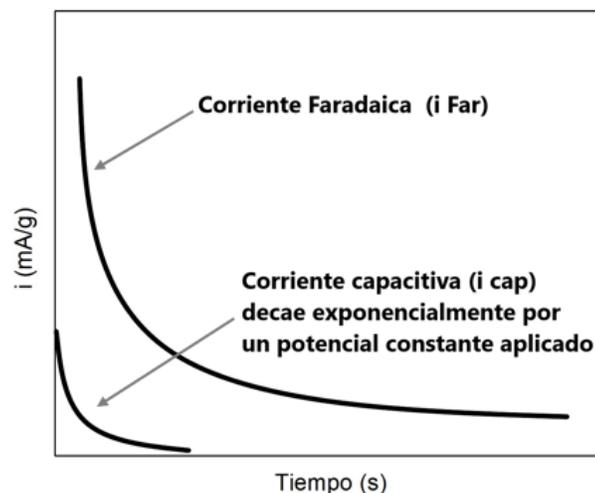


Fig. 2-7 Representación de la densidad de corriente anódica en función del tiempo

La ecuación de difusión puede resolverse con condiciones iniciales y límites apropiadas, resultando en una ecuación final usada para calcular el coeficiente de difusión. Cuando la superficie del electrodo es mantenido a un potencial constante, la concentración de hidrogeno en la superficie es constante (C_s). Asumiendo que la concentración de hidrogeno inicial en la masa de la aleación es uniforme (C_0), la solución a la ecuación de difusión, dado por Crank puede ser reformulado a la siguiente ecuación: (Zheng *et al.*, 1995)

$$1) \quad \log i = \log\left[\frac{6FD_H}{da^2} (C_0 - C_s)\right] - \frac{\Pi^2 D}{2.303 a^2} t$$

$$2) \quad D = - \frac{2.303a^2}{\Pi^2} \frac{d \log i}{dt}$$

Donde i es la densidad de corriente anódica (mA/g), D es el coeficiente de difusión de hidrogeno, C_0 es la concentración inicial de hidrogeno en la masa del electrodo (mol/cm³), a es el radio de partícula de la aleación (cm), d es la densidad de la aleación (g/cm³), t es el tiempo de descarga (s), respectivamente. En la ecuación (2) $\frac{d \log i}{dt}$ es la pendiente de la región lineal de las curvas semilogarítmicas de las corrientes anódicas versus la duración del electrodo de trabajo, el cual puede ser calculado fácilmente con un software origin2017.

2.3.4 Polarización lineal

La técnica electroquímica de la resistencia a la polarización lineal, permite medir la velocidad instantánea de corrosión, y se define como la pendiente de la tangente a la curva de polarización en las vecindades del potencial de corrosión E_{corr} en caso de una reacción controlada por transferencia de carga.

Esta técnica electroquímica es una aproximación de bajo campo de la ecuación de Butler - Volmer (aplicación de bajos potenciales, variando de ± 5 a ± 30 mV), esto implica que el sobrepotencial y la corriente se relacionan a través de una ecuación, que considera una relación lineal en la vecindad del potencial de corrosión o cuando la corriente tiende a cero, esto es:

$$\lim_{i \rightarrow 0} \frac{\partial E}{\partial i} = R_p$$
$$\lim_{E \rightarrow E_{corr}} \frac{\partial i}{\partial E} = \frac{1}{R_p}$$

Stern y Geary explicaron que se deriva una ecuación relacionando la pendiente de esta región con la velocidad de corrosión y las pendientes de Tafel. La ecuación desarrollada por los investigadores Stern y Geary, se presenta a continuación:

$$i_{corr} \frac{B}{R_p} \qquad B = \frac{b_a b_c}{2.303 (b_a b_c)}$$

Donde:

b_a = pendiente de tafel anódica

b_c = pendiente de tafel catódica

R_p = resistencia a la polarización

i_{corr} = Densidad de corriente de corrosión

Cuando los electrones circulan por el electrolito encuentran una cierta dificultad al moverse, a esta "dificultad" se le llama Resistencia a la polarización (R_p). La ecuación de Stern y Geary establece la relación entre la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), es decir, la velocidad de corrosión con la resistencia a la polarización. Esta es válida en control de activación o transferencia de carga. Es una analogía de la ley de Ohm, que establece la intensidad de la corriente eléctrica i que circula por un elemento resistivo, es directamente proporcional a la diferencia de potencial aplicada V , e inversamente proporcional a la resistencia del mismo R , según expresa la ecuación:

$$i = \frac{V}{R} \text{ (ley de Ohm)} \quad i_{corr} = \frac{B}{R_p} \text{ (stern y Geary)}$$

Las constante B depende de las pendientes Tafel, que son calculadas de las curvas de polarización. En los sistemas electroquímicos controlados por difusión, se presenta un fenómeno especial en el que la corriente catódica se ve limitada por la concentración de los reactivos catódicos, es decir por el transporte de masa a través del electrolito. La pendiente catódica de Tafel en esta zona tiende a infinito $b_a \rightarrow \infty$, resultando imposible calcular la constante B , por lo que no es recomendable usar esta técnica para determinar la velocidad de corrosión. Con el fin de tener un valor indicativo de R_p , para compararlo con el obtenido con otras técnicas, existe una aproximación para un control por difusión, donde la ecuación de Stern y Geary es modificada como:

$$i_{corr} = \frac{b_a}{2.303 R_p}$$

CAPÍTULO 3. DESARROLLO TEÓRICO/EXPERIMENTAL

3.1 Materiales y métodos

En la presente tesis se empleó polvo de vidrio metálico comercial (EPSON ATMIX Corporation) con composición $\text{Co}_{81.14}\text{Si}_{8.6}\text{Fe}_{4.05}\text{Cr}_4\text{B}_{2.2}\text{C}_{0.003}$ (% wt.) el cual es fabricado por un método de atomización por agua, que es un proceso donde el agua a alta presión atomiza a metales fundidos para producir polvos de morfología esférica. Se utilizó politetrafluoroetileno (PTFE) con un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 0.006-0.009 mm, debido a que juegan un papel importante en la protección de la disolución de los elementos metálicos del interior de la aleación MH y la pulverización de la aleación de MH, así como también la hidrofobicidad del PTFE previene la reacción directa del KOH en la superficie de la aleación de MH (Kim *et al.*, 2012). El carbón black Vulcan XC-72 (Cabot corporation) se utilizó como soporte por su buen desempeño de conductividad eléctrica, durabilidad y área superficial. Las partículas de soporte deben ser suficientemente duraderas bajo condiciones de operación (ciclos de carga/descarga) de una celda como baterías (Yohannes *et al.*, 2015). El hidróxido de níquel $\text{Ni}(\text{OH})_2$ en polvo de Sigma-aldrich, se empleó como material para elaborar los electrodos positivos comúnmente utilizado en las baterías alcalinas recargables, esto debido a la influencia de su buena actividad electroquímica (Delmas & Tessier, 1997). El medio electrolito electroquímico utilizado fue hidróxido de potasio (pellets) Sigma-aldrich, grado semiconductor (base 99,99%), ofrecen una alta conductividad iónica y además porque funcionan bien en la ventana de voltaje de trabajo de las baterías Ni/MH (Khaldi *et al.*, 2009).

3.2 Caracterización estructural, morfológica y térmica de materiales

La difracción de rayos X (XRD) se realizó en un difractómetro Bruker D8 Advanced equipado con una fuente de difractómetro monocromático de rayos X de Cu K α ($k = 1,5418 \text{ \AA}$; 40 kV) y un detector de posición (LYNXEYE™ 1D con una longitud activa de $2,7522^\circ$). Los patrones XRD se recogieron a temperatura ambiente en el rango angular de $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ con un tamaño de paso de $0,008^\circ$ y un tiempo de medición de 300 segundos por paso. El análisis de microscopía electrónica de barrido se llevó a cabo en microscopio de barrido (SEM-JEOL JSM-6701), para investigar la morfología y tamaño de la partícula del polvo inicial. Se realizó un análisis mediante espectroscopia de energía dispersiva (EDX/EDS) para determinar los elementos presentes en el polvo y la composición de la aleación base cobalto. En el análisis de microscopio óptico se determinó si la microestructura de la aleación después de la cristalización tiene un cambio significativo llevando a cabo ataques químicos en la superficie del material. El análisis calorimetría diferencial de barrido (DSC) se lleve a cabo en condiciones de atmosfera controlada (N₂), en un rango de temperatura que va de 25°C a 1000°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Esto para determinar la temperatura de cristalización y entalpía de transformación fase.

Tabla 3-1 Resumen de las técnicas de caracterización utilizadas

Técnica	Acrónimos en inglés	Información obtenida
Difracción de rayos X, en polvo	XRD	Identificación de fases presentes, estructura y tamaño de partícula
Microscopía electrónica de barrido	SEM	Morfología de la superficie, y composición química.
Microscopía óptico	LM	Morfología y microestructura
Análisis térmico diferencial	DSC	Capacidad calorífica, entalpía, entropía y energía de Gibbs de transición de fases.

3.3 Tratamiento térmico del vidrio metálico

El tratamiento térmico del vidrio metálico se llevó a cabo en un horno YF-1800T tubular de cuarzo para alta temperatura. Se introdujo al equipo 10 g de muestra pesado en una balanza analítica. Se suministró un flujo de gas de argón por una hora para mantener una atmosfera inerte controlada, esto con el propósito de evitar alguna oxidación en el material. El inicio de la cristalización de la aleación $\text{Co}_{81.14}\text{Si}_{8.6}\text{Fe}_{4.05}\text{Cr}_{4}\text{B}_{2.2}\text{C}_{0.003}$, se empezó con una rampa de calentamiento $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ partiendo de 50°C a 500°C para mantener esta temperatura durante 90 minutos. Finalmente, después del tiempo total de calentamiento, el enfriamiento se llevó a cabo a la misma velocidad de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ de 500°C a 50°C , cuando el equipo ha alcanzado la temperatura ambiente, se retiró la muestra para su posterior análisis térmico y conocer sus propiedades térmicas.

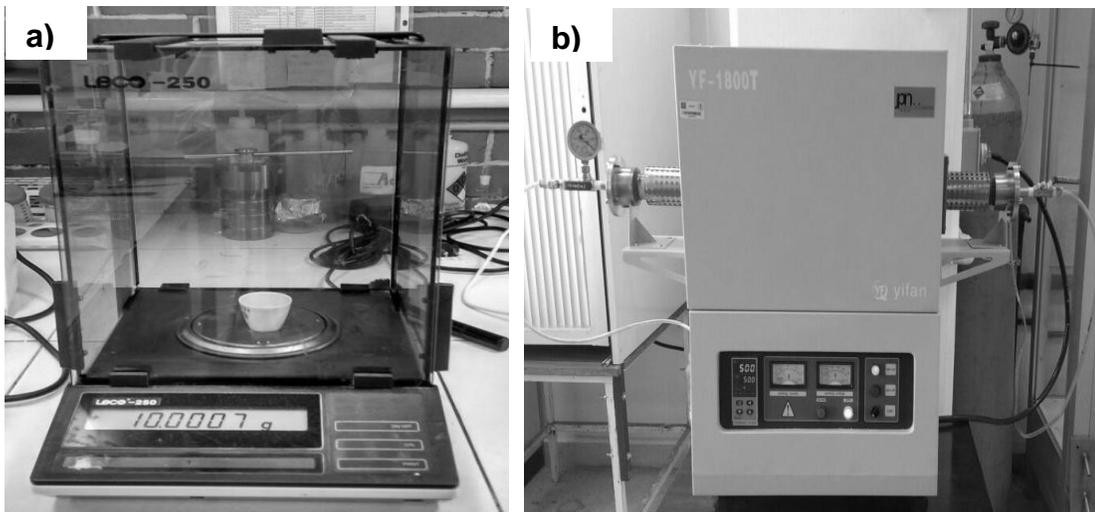


Fig. 3-1 a) Peso de la aleación amorfa base Cobalto, b) tratamiento térmico a 500°C por un tiempo de 90 minutos.

3.4 Preparación de electrodos

El electrodo negativo fue preparado con una relación en peso de 90% de la aleación base cobalto, 5% de carbón black (CB) y 5% de politetrafluoroetileno (PTFE). Todos los materiales se mezclaron en un mortero durante una hora hasta que la aleación base cobalto, PTFE y carbón black se percibieran homogéneo. Enseguida se añadieron un par de gotas de etanol hasta que la pasta fuese aglutinante. La pasta se depositó sobre un colector de corriente de malla níquel en un área de 1 cm² enseguida se dejó secar en una estufa a 80°C.

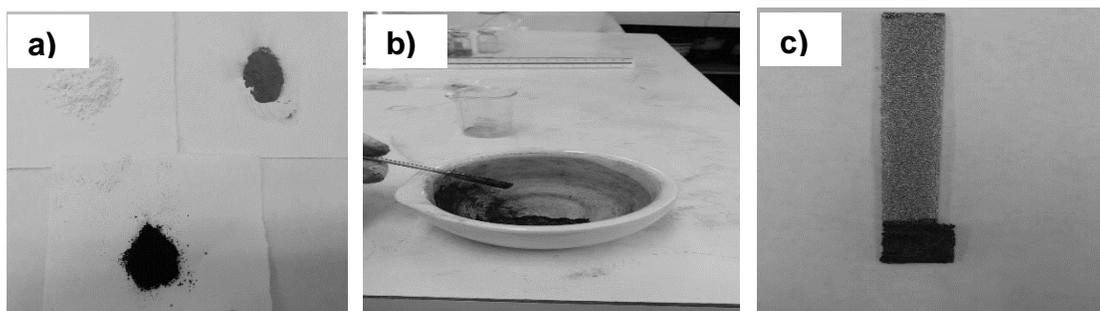


Fig. 3-2 Elaboración de electrodos negativos a) Co, PTFE y carbón. b) Mezcla de los materiales. c) Electrodo seco y compacto sobre una malla de níquel.

El electrodo positivo se elaboró con una relación en peso de 95% de Ni (OH)₂ y 5% de politetrafluoroetileno (PTFE). Se mezclaron Ni (OH)₂ y PTFE y se añadieron un par de gotas de etanol hasta obtener una pasta. La pasta se depositó sobre un colector de corriente malla níquel de 1.5 x 2 cm y se dejó secar en una estufa a 80°C. Finalmente ambas pastas secas se compactaron aplicando una presión mecánica de 40 MPa.



Fig. 3-3 Elaboración de electrodos positivos a) Hidróxido de níquel y PTFE. b) Mezcla de los materiales en un beaker. c) Electrodo seco y compacto en malla de Níquel.

3.5 Caracterización electroquímica

Todos los experimentos electroquímicos se llevaron a cabo a temperatura ambiente, en una configuración de celda abierta de tres electrodos. El electrodo de la aleación base cobalto preparado se utilizó como electrodo de trabajo. El electrodo de Ni (OH)₂ preparado se utilizó como el contra electrodo y un electrodo de Hg/HgO se utilizó como electrodo de referencia. El medio electrolito consistió KOH al 6 M en solución con agua.

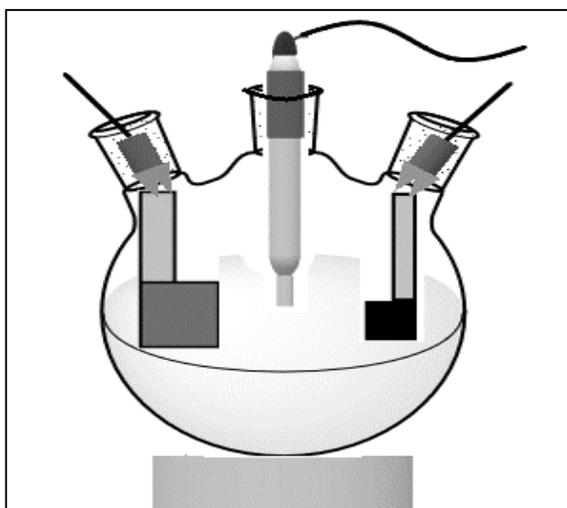


Fig. 3-4 Montaje experimental de la celda electroquímica como batería

Las mediciones de carga y descarga de la celda electroquímica fueron llevados a cabo usando un potenciostato Interface 1000E gamry con un software gamry instruments framework. La celda experimental fue cargada a densidades de corrientes constantes 125 mA g^{-1} durante 10 horas. La celda fue descargada a las mismas densidades de corrientes constantes durante 10 horas a un potencial de corte de -0.2 V . Durante el proceso de activación, las baterías se cargaron y descargaron completamente a las mismas densidades de corrientes de carga/descarga, con números de 40 ciclos de carga/descarga después las capacidades específicas se calcularon en condiciones de temperatura ambiente.

En las mediciones de voltametría cíclica se aplica un potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia. En los experimentos de voltametría cíclica se aplicó un barrido de potencial dentro de una ventana de voltaje de -0.2 V a -1.2 V entre el electrodo de trabajo vs el electrodo de referencia, a una velocidad de barrido de potencial de 10 mV/s, durante 20 ciclos usando un potenciostato Interface 1000E gamry. Los experimentos de voltametría cíclica también se realizaron con el colector de corriente de malla de níquel como electrodo de trabajo para comprobar que la adsorción y desorción de hidrógeno tiene lugar en el material como electrodo negativo y no en el colector de corriente de níquel. Las mediciones cinéticas, como cronoamperometría y polarización lineal del electrodo de trabajo base cobalto se llevaron a cabo en la celda abierta de tres electrodos con los electrodos de trabajo, contra electrodo y electrodo de referencia. Las pruebas de cronoamperometría se realizaron aplicando un sobre potencial de 900 mV en un solo paso. Las curvas de polarización lineal se obtuvieron de un escaneo de potencial de - 5 mV a + 5 mV vs potencial de circuito abierto a una velocidad de 10 mV/s.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Caracterización de microestructura y electroquímica del vidrio metálico

4.1.1 Caracterización estructural y morfológica del vidrio metálico

La Fig. 4-1 a) muestra el patrón de difracción de rayos-X (XRD) del vidrio metálico $\text{Co}_{81.14}\text{Si}_{8.6}\text{Fe}_{4.05}\text{Cr}_{4}\text{B}_{2.2}\text{Co}_{0.003}$. En esta imagen se puede observar un solo pico máximo, difuso y amplio, lo que indica que la estructura tiene una fase completamente amorfa. Un solo pico ancho es característico de un material vidrio metálico, se ubica en $2\theta \approx 46^\circ$, además el análisis difracción de rayos-X carece de picos definidos como el de una estructura cristalina (Liu *et al.*, 2011). Esto se debe a que cuando los rayos-X entran en contacto con el material en polvo no se obtiene una interferencia constructiva entre los planos atómicos sucesivos como un cristal sólido separado por un espaciamiento entre capas d tal como lo dicta la ley de Bragg's $n\lambda = 2d \sin(\theta)$, donde las reflexiones que se observan en los materiales cristalinos están basados en la simetría de la red cristalina. Por lo tanto los patrones de difracción del material vidrio metálico no sigue los mismos patrones distintivos de una estructura cristalina, más bien el análisis refleja un desorden de atómico y estructural (Sideris & Greenbaum, 2013).

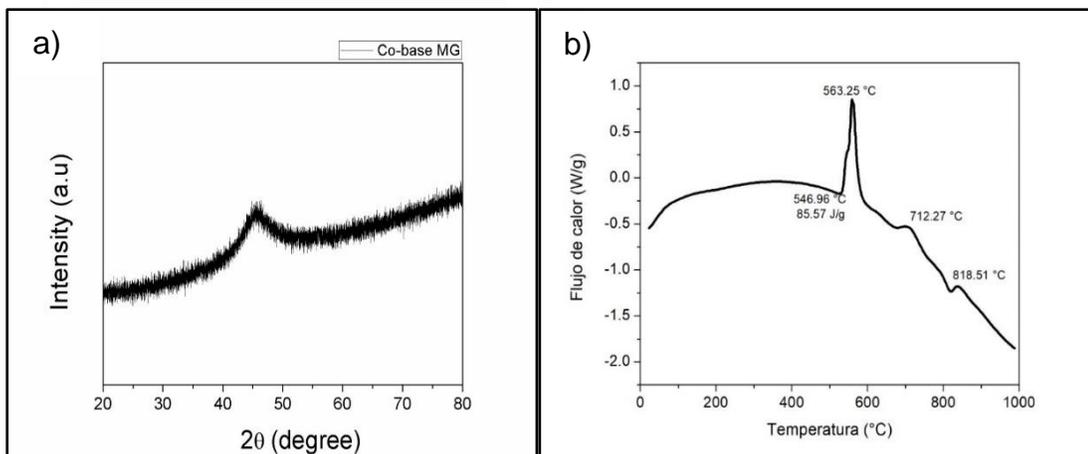


Fig. 4-1 Patrón de difracción de rayos-X a) Curva DSC b) del vidrio metálico

Este método de rayos-X se ha utilizado en otras investigaciones para caracterizar varias aleaciones tipo vidrio metálico, tales como: $\text{Fe}_{37.44}\text{Co}_{34.56}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_{4.0}$, $\text{Fe}_{65}\text{Nb}_{10}\text{B}_{25}$, $\text{Ca}_{60}\text{Mg}_{20}\text{Cu}_{20}$, $\text{Ti}_{34}\text{Zr}_{11}\text{Cu}_{47}\text{Ni}_8$, $\text{Zr}_{41}\text{Ti}_{14}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$, $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Cu}_1\text{Nb}_1\text{Zr}_2$ (Pilarczyk & Zarychta, 2016), (Torrens *et al.*, 2007), (Babilas *et al.*, 2015) (Lin & Johnson, 1995), (Wang *et al.*, 2000), (Borrego & Conde, 1997).

La curva DSC (Fig. 4-1 b) del vidrio metálico muestra evidentes comportamientos de picos de cristalización exotérmica. El valor de la temperatura de cristalización (T_{crys}) y el valor de la entalpía de cristalización (ΔH_{crys}) del primer pico de la muestra 563°C y 85.57 J g^{-1} , respectivamente. El resultado del DSC confirma además la estructura completamente amorfa del vidrio metálico actual. El análisis DSC es similar al comportamiento de los vidrios metálicos $\text{Co}_{75.4}\text{Fe}_{3.5}\text{Cr}_{3.3}\text{Si}_{17.8}$ y $\text{Co}_{70}\text{Fe}_5\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ donde la cristalización corresponde al primer pico exotérmico (Khonik *et al.*, 2000). La entalpía de cristalización es la manifestación de la movilidad de los grupos de átomos que tienen bajo empaquetamiento y que durante el proceso de cristalización disipan una cantidad de energía durante la formación de un sitio de nucleación estable (Gulzar *et al.*, 2017).

La Fig.4-2 a) muestra la morfología del vidrio metálico se observa en las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM), la mayoría de las partículas tienen una superficie lisa y generalmente una forma esférica casi perfecta con pocas partículas unidas. La morfología observada es consecuencia de la fuerza de tensión superficial durante el proceso de atomización (Ciftci *et al.*, 2014). La morfología de las partículas observadas es característica de partículas producidas por medio de un proceso por atomización a velocidad de enfriamiento rápido que permite la retención de fases metaestables en el polvo final fabricado.

Estos resultados experimentales corresponden con los resultados publicados, de U-Mo en polvo solidificado rápidamente por atomización centrifuga, con una morfología en formas esféricas (Kim *et al.*, 1997). De la misma manera lo ha demostrado el trabajo de Ciftci *et al.*, quien caracterizó una aleación de $\{(Fe_{0.6}Co_{0.4})_{0.75}B_{0.2}Si_{0.05}\}_{96}Nb_4$ vidrio metálico formado por atomización, resultando partículas en formas esféricas bien definidas con fases completamente amorfa (Ciftci *et al.*, 2014). La Fig.4-2 b) muestra el análisis de tamaño de partícula presenta un tamaño de partícula promedio de 30.40 μm . Para determinar la composición elemental de la aleación vidrio metálico, se realizó un análisis de fluorescencia de rayos X (XRF) implementado en toda clase de materiales para aplicaciones industriales. La tabla 4-1 muestra la composición química de presente en la aleación vidrio metálico.

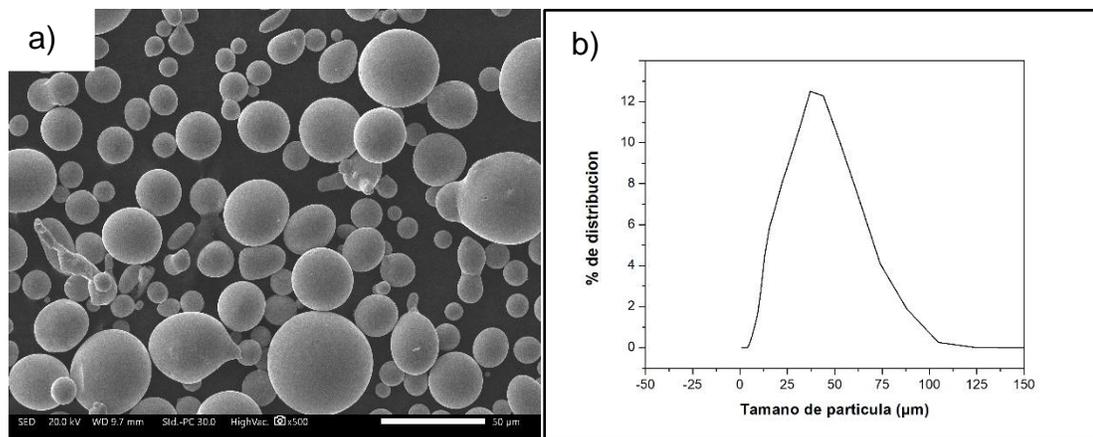


Fig. 4-2 Micrografía SEM a) Distribución de tamaño de partícula b) base Co.

Tabla 4-1 Análisis elemental de la aleación Co81.14Si8.6Fe4.05Cr4B2.2C0.003

Componentes	% en peso	% Error (+/-)
Cobalto (Co)	Balance	-
Silicio (Si)	8.6	0.5
Fierro (Fe)	4.05	0.3
Cromo (Cr)	4	0.3
Boro (B)	2.2	0.2
Carbono (C)	0.003	0.0001

4.1.2 Caracterización electroquímica del vidrio metálico

La Figura 4-3 a) muestra la técnica de voltametría cíclica aplicada al vidrio metálico $\text{Co}_{81.14}\text{Si}_{8.6}\text{Fe}_{4.05}\text{Cr}_4\text{B}_{2.2}\text{C}_{0.003}$, en donde se observa los picos anódicos y catódicos que pueden estar asociados sobre el proceso de absorción y de desorción en la estructura de la aleación. Estos picos revelan también, la reversibilidad de las reacciones presentes de reducción-oxidación dentro de la ventana de voltaje como electrodo trabajo. En el punto A se puede observar la aparición de dos picos, uno en el potencial -0.73 V , Hg/HgO, y otro en el potencial -0.6 V , Hg/HgO, estos están asociados a dos posibles reacciones: debido que el potencial de equilibrio de Co en solución acuosa de KOH es -0.73 V , es razonable considerar que esas reacciones reversibles se originan de los solapamientos de la oxidación de Co a -0.73 V y la reacción de almacenamiento de hidrógeno en la superficie o dentro de del vidrio metálico a potenciales relativamente más positivos (Wu *et al.*, 2008). Estos fenómenos están representados como el área bajo la curva en el punto A debido a la capacidad de descarga, además que las corrientes positivas incrementan con los números de ciclos asociados probablemente a la activación del material.

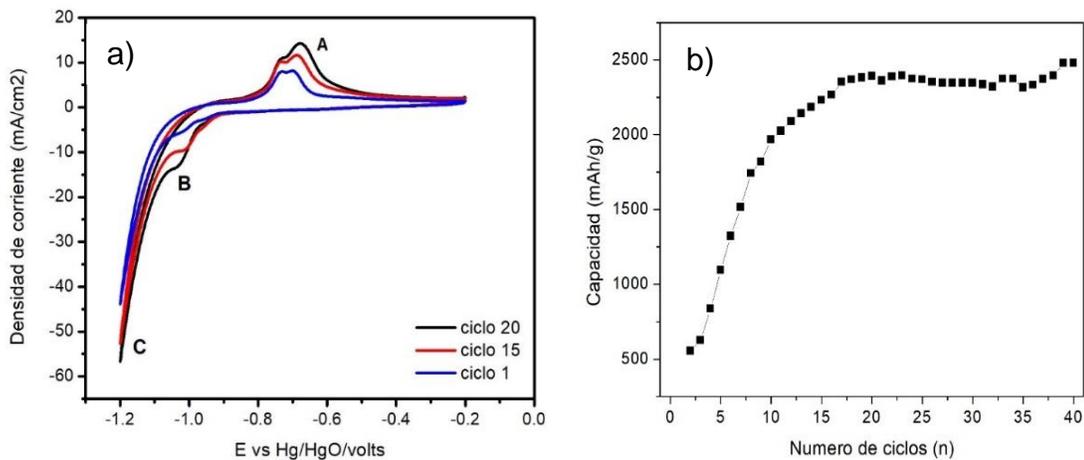
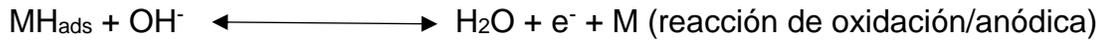
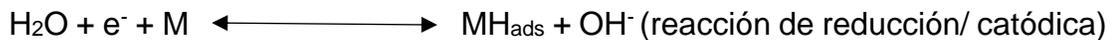


Fig. 4-3 Voltametría cíclica a 10 mV/s a) Desempeño cíclico a $125\text{ mA}g^{-1}$ b) de la aleación $\text{Co}_{81.14}\text{Si}_{8.6}\text{Fe}_{4.05}\text{Cr}_4\text{B}_{2.2}\text{C}_{0.003}$

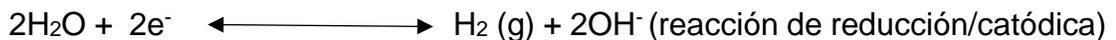
En el punto A de la fig. 4-3 a) durante el barrido a potenciales relativamente más positivos, alrededor de -0.7 V frente a Hg / HgO, el cual se atribuye a la oxidación de hidrogeno absorbido y adsorbido en la superficie (desorción del hidrogeno).



Debido a que la reacción de carga (pico o potencial de reducción – corrientes negativas) generalmente aparecen con la reacción de evolución de hidrogeno es difícil de determinar la capacidad del electrodo por integración de la curva. En la rama catódica en la voltametría cíclica se observa un pico entre -1.055 a -1.01 V (punto B) que se atribuyó a la adsorción del hidrogeno en la superficie del electrodo:



Cuando el potencial es -1,1 V, se liberan burbujas de hidrógeno del electrodo Co-base MG y se detecta una polarización notable, que resulta de la reacción del agua electrolizada al hidrógeno. El punto C observado a -1.2 V corresponde entonces con la evolución del hidrogeno por separación desde la molécula de agua, de acuerdo a la siguiente reacción:

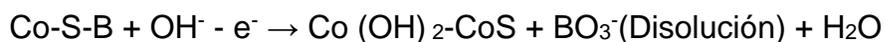


En la Fig. 4-3 b) se muestran las capacidades de descarga en función del número de ciclos para el vidrio metálico $\text{Co}_{81.14}\text{Si}_{8.6}\text{Fe}_{4.05}\text{Cr}_4\text{B}_{2.2}\text{Co}_{0.003}$ a una densidad de corriente de 125 mA g^{-1} . Esta aleación tuvo las capacidades específicas de descarga iniciales más bajas y necesitó varios ciclos para activarse. Esta aleación le llevo hasta el ciclo de descarga número 40 para alcanzar su capacidad máxima (2480 mAh/g^{-1}).

Trabajos recientes empleando materiales amorfos como electrodo negativo, en particular, Si amorfo han demostrado que este tipo de materiales pueden presentar una gran capacidad de almacenamiento de energía con valores que pueden llegar hasta los 3600 mAh/g (Meng *et al*, 2016). En el presente trabajo se logró una capacidad de almacenamiento más baja que la reportada por Meng en el Si amorfo, sin embargo, este valor de capacidad es considerablemente mucho más alto que los valores reportados para compuestos intermetálicos tradicionales i.e. 320-360 mAh/g (Liuzhang *et al.*, 2017). El comportamiento electroquímico particular de los materiales amorfos en ambientes hidrogenados acuosos es usualmente asociado al acomodamiento de los átomos de hidrogeno en sitios en escala atómica que constituyen lo que se denomina el volumen libre. El volumen libre son espacios vacíos a escala atómica que se producen durante el enfriamiento del material desde el fundido. Dado que en el estado fundido el material se encuentra en estado líquido, sus átomos están desordenados aleatoriamente, tal aleatoriedad se congela durante el proceso de atomización. Por tanto, el volumen libre juega un rol importante para el almacenamiento de hidrogeno en este tipo de materiales amorfos. Se conoce que el átomo de hidrogeno tiene un tamaño pequeño que esta del orden de 10^{-10} m. Dado el desorden en los vidrios metálicos, la probabilidad de encontrar sitios del volumen libre con distancias interatómicas iguales o mayores a las mínimas requeridas para almacenar el átomo de hidrogeno aumenta, lo cual a su vez aumenta la capacidad del material de almacenar energía. Trabajos anteriores demuestran que en materiales amorfos el ingreso de hidrogeno se da de forma reversible debido a que la interacción en los sitios de volumen libre es de naturaleza no covalente (Meng *et al.* 2017).

En el caso particular de las aleaciones base Cobalto, el trabajo de Wang *et al*, llevaron a cabo la molienda mecánica de polvos de Co y Si a una velocidad de 290 rpm para preparar una aleación amorfa de Co₂Si, que casi no puede descargar. Por el contrario, la muestra molida durante un corto tiempo contiene fases de Co, Si y Co₂Si cristalino y muestra una capacidad de descarga inicial muy alta de aproximadamente 1012 mAhg⁻¹. La alta capacidad se atribuye a la reacción de Co/Co (OH)₂ y también otra posible explicación de esta alta capacidad de descarga podría ser que se produjo una acción sinérgica entre Co y Si. Las aleaciones con estructura amorfa ultrafina con capacidades altas iniciales, lo que puede deberse a que la estructura amorfa es más activa y puede facilitar la reacción de oxidación (Wang *et al*, 2010).

Lu *et al*, sintetizaron aleaciones Co-B-S con estructuras amorfas utilizando un método de reducción química. Este sistema de aleación mostró un buen desempeño del electrodo; por ejemplo, la capacidad de descarga de Co_{75.4}B₁₇S_{7.6} alcanzó 513.6 mAhg⁻¹ a una densidad de corriente 100 mA g⁻¹ y una capacidad 470 mAh g⁻¹ después de 60 ciclos. La incorporación de S es beneficiosa ya que aumenta la superficie específica de las muestras, probablemente debido a la menor energía superficial del sistema Co-B-S en comparación con el sistema Co-B y a una dispersión más fina de nanopartículas. También contribuye a frenar la pasivación de la aleación y la disolución del boro. Durante el proceso de carga/descarga, en el proceso de descarga inicial, el electrodo del sistema Co-S-B podría proceder a través de la siguiente reacción:



Donde Co (OH)₂-CoS podría ser un compuesto binario simbiótico y CoS es amorfo (Lu *et al*, 2009).

En la figura 4-4 a) muestra las curvas de la corriente anódica en función del tiempo de trabajo de la aleación $\text{Co}_{81.14}\text{Si}_{8.6}\text{Fe}_{4.05}\text{Cr}_4\text{B}_{2.2}\text{C}_{0.003}$. Como se puede observar cada curva tiene dos regiones, la primera en la etapa inicial donde la corriente de polarización disminuye drásticamente, y una segunda parte donde la tendencia decreciente de la corriente se mantiene constante por la contribución del proceso difusivo. Estos resultados demuestran que el proceso electroquímico está controlado por procesos de difusión y transferencia de carga, por lo tanto la cinética del proceso es una cinética mixta debido a que la carga y descarga son procesos forzados (Kwo-hsiung & Jean, 2013). De acuerdo a los valores experimentales calculados para los estados de carga de 100% y 50%, son 1.76×10^{-10} a $1.73 \times 10^{-10} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ respectivamente, se podría decir también que el coeficiente de difusión (D_H) es similar al de las aleaciones intermetálicas y superior al de las perovskitas (Heno & Martínez, 2017).

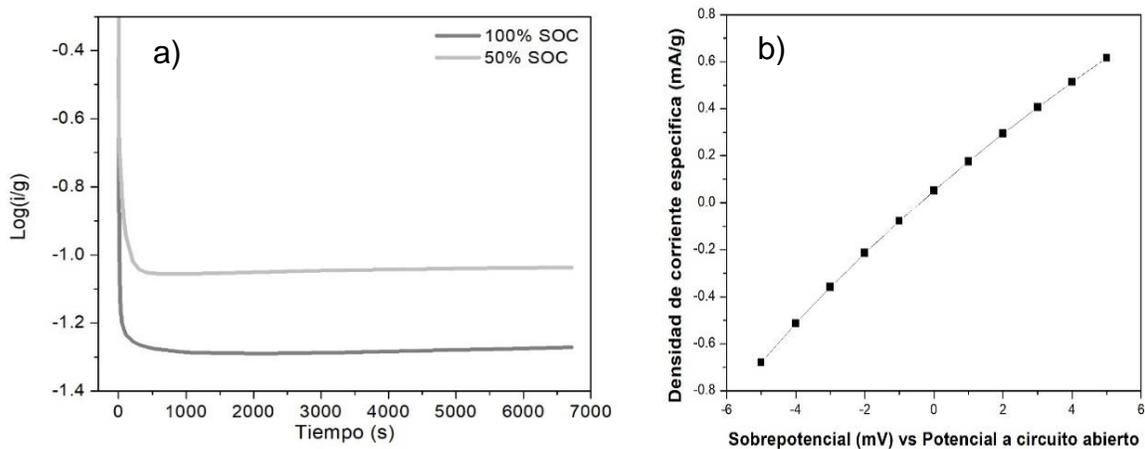


Fig. 4-4 Curvas semilogarítmicas corriente anódica a) Resistencia a la polarización lineal b)

Los valores de D_H en los estados de carga de 100 y 50 SOC son casi similares. Sin embargo, la disminución del coeficiente de difusión puede atribuirse al cambio en la estructura del electrodo al pasar de la fase α a la fase β (Wu *et al.*, 2011).

También puede asociarse a que en el estado de 100 SOC los sitios dentro del amorfo inicialmente se encuentran ocupados por átomos de hidrógeno pero al avanzar la reacción las posiciones descubiertas permiten una mayor movilidad de los protones (H^+). Los valores en el coeficiente de difusión (D_H) obtenidos son similares a los reportados en las investigaciones más recientes para las aleaciones convencionales tipo AB₅, que están en el rango de $10^{-9} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ a $10^{-11} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ (Kaabi et al., 2017). Es importante la medida del coeficiente de difusión por que nos dice la tasa en la cual los protones de H^+ interactúan con el material activo presentes, el interés que sea más alto es porque esto permite por ejemplo que los electrodos y por lo tanto la batería pueda ser cargada y descargada a condiciones de carga rápida.

Tabla 4-2 Resultados electroquímicos experimentales de la aleación base Co amorfo

% Estado de carga (SOC)	Fase estructural	Coefficiente de difusión (D_H) cm^2s^{-1}	Resistencia a la polarización (R_p) Ω	Densidad de corriente (i_0) $\text{mA}g^{-1}$
100	amorfo	1.76×10^{-10}	9.2	19.93
50	amorfo	1.73×10^{-10}	9	20.38

Durante el proceso de descarga del electrodo negativo de MH, el hidrógeno se disuelve desde el interior en la estructura de la aleación hasta la superficie de la aleación en polvo. Este es el proceso de transferencia de masa. Además, el hidrógeno se combina con iones OH^- para formar H_2O en la interfaz electrodo/electrolito: $MH_{ads} + OH^- \leftrightarrow M + H_2O + e^-$. Este es el proceso de transferencia de carga.

La cinética electroquímica del proceso de transferencia de carga puede determinarse mediante la curva de polarización lineal y la pendiente de la curva de polarización lineal representa la resistencia del electrodo (fig. 4-4 b), compuesta por la resistencia de polarización. A una pequeña velocidad de barrido, el hidrógeno en el interior de la aleación tiene suficiente tiempo para disolverse en la superficie del polvo. El hidrógeno difuso en la superficie del polvo también participa en la reacción de transferencia de carga. La resistencia a la difusión en el proceso de transferencia de masa suele ser insignificante en las pruebas de polarización a velocidades de exploración de 10 mV s^{-1} . El proceso de transferencia de carga se puede determinar con la densidad de corriente de intercambio. Por lo tanto, la densidad de corriente de intercambio puede obtenerse a partir de la pendiente de la corriente con respecto al sobrepotencial aplicado.

El proceso de polarización lineal implica la reducción de hidrógeno y reacciones de oxidación en la capa superficial del polvo de la aleación, y no el proceso de la difusión del hidrógeno en la aleación. Por lo tanto, la polarización lineal es reversible para las reacciones redox de hidrógeno. Como la resistencia interna es inversamente proporcional a la densidad de corriente de intercambio de un electrodo, una alta densidad de corriente de intercambio indica no sólo la alta velocidad de reacción del electrodo, es decir, la alta velocidad capacidad de carga/descarga, pero también una baja tasa de degradación de rendimiento del electrodo. La reacción de evolución del hidrógeno se produce en dos pasos principales: en primer lugar, el hidrógeno atómico (átomos) se forma en la superficie del electrodo por una reacción de reducción electroquímica y, en segundo lugar, el hidrógeno molecular se forma por la combinación de átomos de hidrógeno. Los metaloides inhiben la reacción de combinación y, por lo tanto, una mayor cantidad de hidrógeno atómico adsorbido permanece en la superficie de la aleación vítrea.

En general, los valores de resistencia (tabla 4-2) está asociado con formación de una película pasiva, en la disolución activa previa necesaria para la acumulación de iones metálicos beneficiosos y aniones como OH⁻ en la interfaz aleación/electrolito que se precipitan como óxidos o hidróxidos sólidos cuando se alcanza el límite de solubilidad tal como se aprecia en las de las imágenes SEM después de las pruebas electroquímicas. Las particularidades de las composiciones y arreglos estructurales de las aleaciones de tipo vidrios metálicos en comparación con las cristalinas, pueden determinar diferencias significativas en las tasas y mecanismos de las reacciones electroquímicas involucradas en el proceso de carga/descarga. El aumento de la reactividad en los ciclos de carga/descarga del estado vidrio metálico también puede ser responsable de una mejor capacidad de pasivación. Además, los metaloides pueden tener otro efecto importante.

Los valores i_0 de la tabla 4-2 comparado con aleaciones intermetálicas en baterías Ni/MH no son parámetros altos, es de esperar que el resultado sea este debido a que la densidad de corriente de intercambio para la reacción de reducción de hidrógeno es mucho menor en superficies metaloides (en el orden 10^{-13} Acm⁻²) que en superficies metálicas nobles (en el orden 10^{-3} Acm⁻²) o de transición (10^{-6} Acm⁻²). Por lo tanto al ser una aleación de tipo vidrio metálico este contiene una heterogeneidad de elementos presentes como metálicos y metaloides, así que se presenta una combinación de en cuanto a este parámetro cinético.

4.2 Cristalización de la aleación $\text{Co}_{81.14}\text{Si}_{8.6}\text{Fe}_{4.05}\text{Cr}_4\text{B}_{2.2}\text{Co}_{0.003}$ MG

4.2.1 Caracterización estructural y óptica de microestructura

En la Fig. 4-5 a) se muestra los patrones de difracción de rayos-X de la aleación después del tratamiento de cristalización de un tratamiento térmico a 500°C durante 90 minutos en la aleación $\text{Co}_{81.14}\text{Si}_{8.6}\text{Fe}_{4.05}\text{Cr}_4\text{B}_{2.2}\text{Co}_{0.003}$ vidrio metálico, el análisis de XRD muestra un cambio evidente con respecto a los patrones del XRD en su fase amorfo. Debido a los numerosos picos correspondientes a la multitud de compuestos metálicos-metaloides estables y metaestables que podrían formarse en este sistema, es difícil identificar claramente la composición de fase de esta muestra. Las principales fases, identificadas con la ayuda del software Match son, $\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}$, αCo . Hay otros conjuntos de picos que no pueden ser relacionados con los mismos compuestos. El tamaño de nanoestructuras precipitados, se calculó utilizando la ecuación de Scherrer determinando los patrones dominantes correspondientes a las precipitaciones de fases nanométricos dentro de la estructura fase amorfa. El tamaño promedio del dominio nanocrystalino de la aleación fue de 99.81 nm, promediando el resultado con más de 6 picos de difracción de las fases correspondientes.

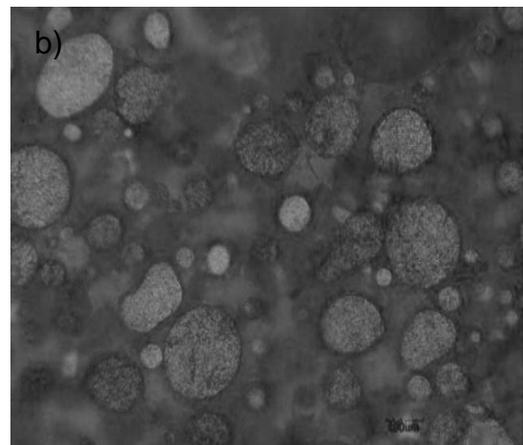
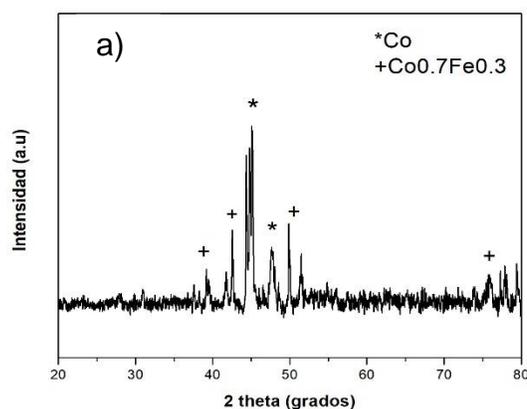


Fig. 4-5 Patrones XRD de cristalización a) Revelado de microestructura en óptico b)

En la fig. 4-5 b) se puede observar la microestructura de la aleación $\text{Co}_{81.14}\text{Si}_{8.6}\text{Fe}_{4.05}\text{Cr}_4\text{B}_{2.2}\text{C}_{0.003}$ después de la cristalización. La microestructura fue revelado por ataque químico por el reactivo Waterless Kalling's, en la microestructura revelado del material en el cual existen granos finos e eutécticos intergranular. La diferencia con respecto a un material amorfo, está en las fronteras de granos y granos interiores dentro del material nanocrystalino. Esta microestructura comúnmente observada del polvo de aleación base cobalto atomizado a alta presión se atribuye a varios fenómenos que ocurren durante el proceso de fabricación de polvo, tales como la velocidad de solidificación, enfriamiento, el equilibrio térmico y la fusión parcial de partículas sólidas, así como la presencia de microgotas solidificadas. En trabajos previos este tipo de análisis también se ha realizado con resultados similares. La Fig. 4-6 muestra un vidrio metálico antes y después de ser atacado químicamente. Este resultado es similar al obtenido en la presente tesis, lo cual confirma el éxito obtenido en el tratamiento térmico de cristalización. La aleación vidrio metálico $\{(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4})_{0.75}\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.05}\}_{96}\text{Nb}_4$ atomizada sometido a un proceso de cristalización con áreas cristalinas (Ciftci *et al*, 2014).

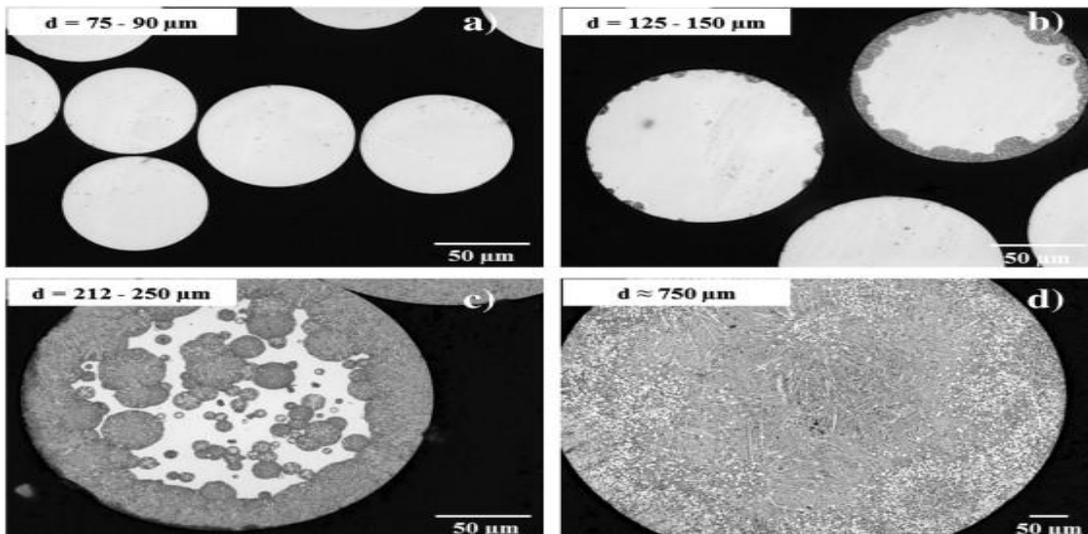


Fig. 4-6 Micrografías ópticas atacadas químicamente a) amorfo d) cristalino

4.2.2 Caracterización por calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El método más conveniente para caracterizar la cristalización de los vidrios metálicos es el análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC). De acuerdo al análisis, del vidrio metálico presenta un proceso de cristalización en tres pasos a una velocidad de calentamiento de 10 K min^{-1} durante el proceso de cristalización (Fig.4-7 a). La primera reacción de cristalización está asociada con un pico (546.96-563.25°C) exotérmico grande, seguido de dos picos exotérmicos más pequeños correspondientes a la segunda reacción de cristalización (712.27°C) y tercera reacción de cristalización (818.51°C). El área bajo la curva del primer pico exotérmico corresponde a la entalpía (85.57 J/g) de cristalización, energía liberada durante el análisis térmico. Estos picos se pueden identificar como eventos que contribuyen al desarrollo de la cristalización. En el estado inicial la muestra puede contener núcleos relajados, o la nucleación en un sitio heterogéneo potente puede saturar a una densidad relativamente alta con el calentamiento. La energía liberada debido al crecimiento de la distribución inicial de los nanocristales es evidentemente grande como se observa en el DSC debido a la relativamente alta densidad de partículas y a la rápida difusión (Allen *et al.*, 1998).

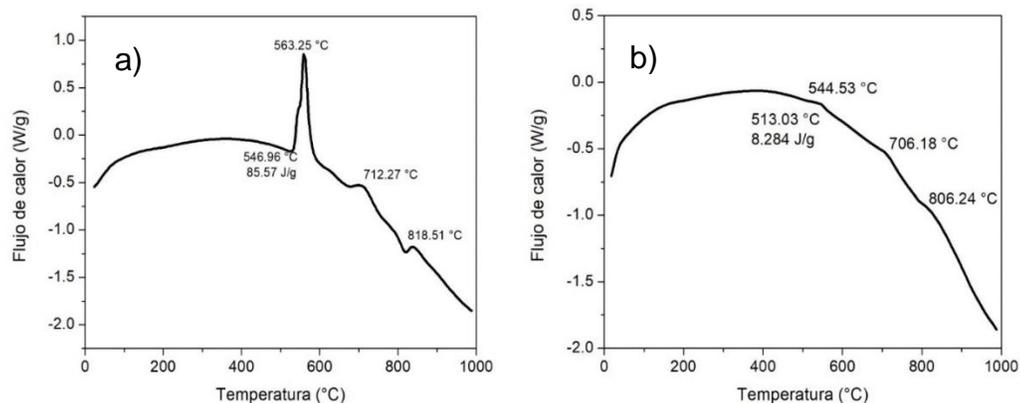


Fig. 4-7 Diagramas antes a) y después b) de la cristalización del vidrio metálico

Por otro lado estudiar el comportamiento térmico de la aleación $\text{Co}_{81.14}\text{Si}_{8.6}\text{Fe}_{4.05}\text{Cr}_4\text{B}_{2.2}\text{C}_{0.003}$ después del tratamiento térmico (90 minutos a 500°C), con un análisis DSC (fig. 4-7 b). Se detectan claramente tres eventos exotérmicos en el rango $500\text{-}800^\circ\text{C}$ similar al análisis anterior con el material amorfo, asociado con la cristalización de la fase amorfa (desordenada), formados durante el proceso térmico. Debido a que la cristalización es un proceso exotérmico, la energía liberada ahora es menor porque la fracción del carácter amorfo disminuyó (Sameehan *et al.*, 2015). Por lo tanto la entalpia de cristalización (8.284 J/g) del primer pico (544°C) decrece por la liberación de menos energía durante este análisis DSC. Se han realizado investigaciones similares con aleaciones de tipo vidrio metálicos, una de ellas es la aleación $\text{Al}_{86}\text{Ni}_8\text{Gd}_6$ donde se puede observar en el análisis DSC (4-8 a) que existen tres eventos exotérmicos durante el proceso de cristalización en las transformaciones estructurales de la aleación (Kulikova *et al.*, 2013). Otra investigación de cristalización experimental fue realizado con un vidrio metálico $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10.0}\text{Be}_{22.5}$, se observaron tres reacciones exotérmicas durante la cristalización (4-8 b) (Martin *et al.*, 2004).

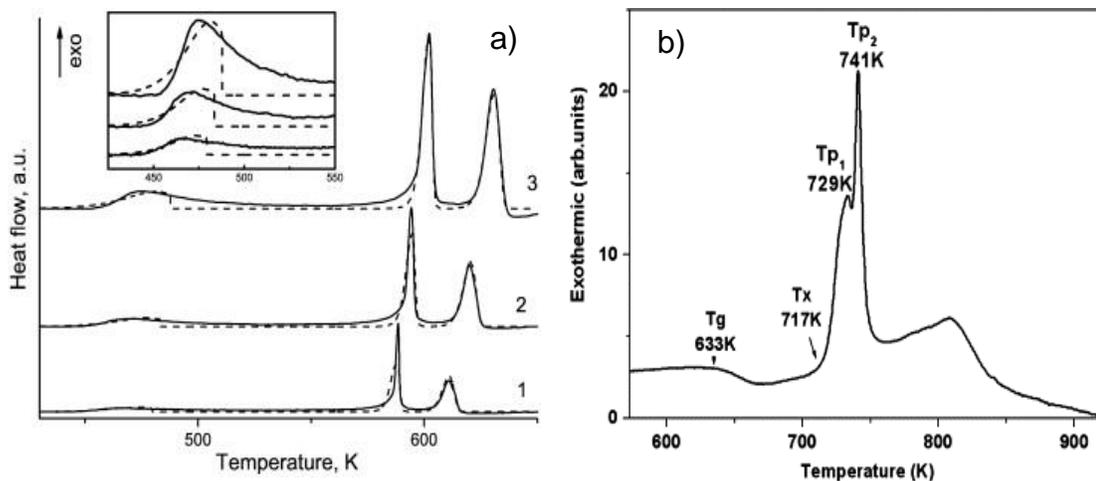


Fig. 4-8 Análisis DSC de dos procesos de cristalización en vidrios metálicos a) y b)

4.3 Caracterización electroquímica (vidrio metálico cristalizado)

La fig. 4-9 a) muestra la curva de voltametría cíclica de la aleación $\text{Co}_{81.14}\text{Si}_{8.6}\text{Fe}_{4.05}\text{Cr}_4\text{B}_{2.2}\text{C}_{0.003}$ después del tratamiento de cristalización, se pueden observar los picos anódicos y catódicos que están asociados al proceso de absorción y de desorción en la estructura de la aleación. El área bajo la curva de la voltametría del vidrio metálico muestra un aumento en la capacidad de descarga, este aumento de capacidad puede estar asociado a las fases nanométricas dentro de la estructura. Estos resultados confirman la teoría que los materiales nanocristalinos hay más sitios activos en la superficie que las que se encuentran en la superficie de aleaciones cristalinas o amorfas. Esto nos hace pensar que en la aleación con fases nanométricos tiene aún mayor sitios activos que la aleación amorfa. Además hay estudios electroquímicos que sugieren que la energía de unión de superficie amorfa con precipitaciones nanocristalinas es más baja comparado con los materiales cristalinos. Estos cambios en las bandas de energía hacia una menor energía puede estar asociado con el hecho que la aleación con fases nanocristalina no necesita más procesos de activación para alcanzar su máxima capacidad de descarga, como se muestra en los ciclos de carga/ descarga (fig. 4-9 b).

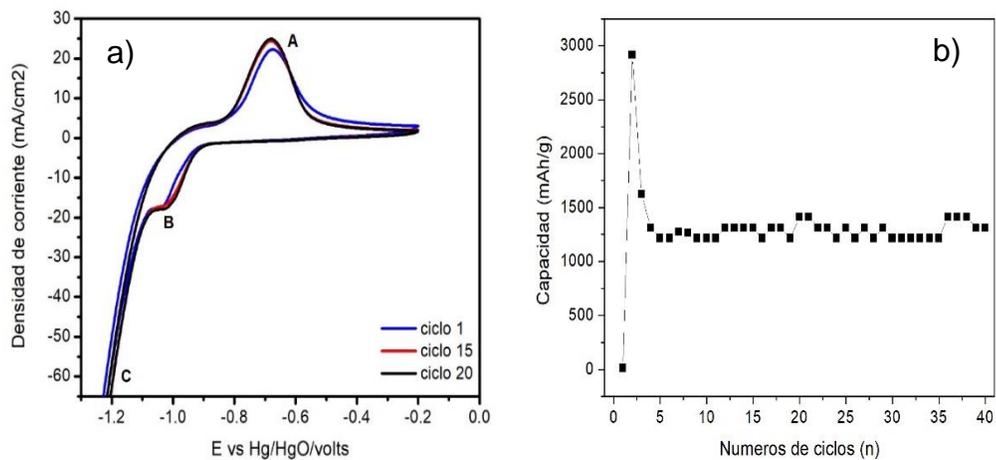
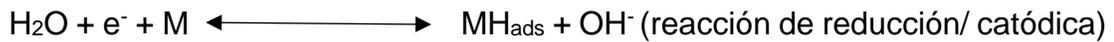
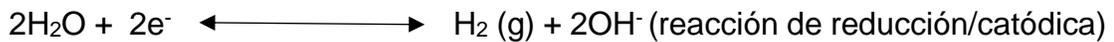


Fig. 4-9 Voltametría cíclica a 10 mV/s a) Desempeño cíclico a 125 mA^g⁻¹ b)

En la rama catódica del voltamograma se observa un pico a -1.0 V (punto B) que se atribuyó a la adsorción del hidrogeno en la superficie del electrodo:



Cuando el potencial está a -1,2 V, se liberan burbujas de hidrógeno del electrodo negativo y se detecta una polarización notable, que resulta de la reacción del agua electrolizada a hidrógeno. El punto C observado a -1.2 V corresponde entonces con la evolución del hidrogeno por separación desde la molécula de agua, de acuerdo a la siguiente reacción:



También es importante remarcar que los picos de adsorción y evolución de hidrogeno son desplazados a la derecha con el incremento en el número de ciclos, debido a la activación del material. Durante el barrido a potenciales más positivos, se observó un pico A alrededor de -0.7 V frente a Hg / HgO, atribuido a la oxidación de hidrogeno absorbido y adsorbido en la superficie (desorción del hidrogeno).



La fig. 4-10 a) muestra dos curvas semilogarítmicas experimentales que se puede dividir en dos regiones. En la primera región, el consumo actual de hidrógeno en la superficie disminuye considerablemente debido al consumo rápido de hidrógeno en la superficie y está fuertemente regido por la cinética de transferencia de carga o por la cinética mixta (transferencia y difusión de carga). Sin embargo, en esta segunda región, la corriente disminuyó lentamente con el tiempo y es controlada por la difusión de hidrógenos. De acuerdo al modelo propuesto por Crank (Zheng *et al.*, 1995). De acuerdo a los valores calculados que se muestran en la tabla 4-3, estos resultados son similares con las aleaciones intermetálicas (Kwo-hsiung & Jean , 2013) y superior a la aleaciones de tipo perovskitas (Henaó & Martínez, 2017). La cristalización de la aleación tipo vidrio metálico mejora los coeficientes de difusión (D_H) comparado con su contraparte en fase totalmente amorfo. Para la aleación base Co nanocristalino, la solubilidad de hidrógeno es mayor en aproximadamente en un orden de magnitud debido a que el hidrógeno posee la mayor capacidad de interacción en los límites de los granos. El beneficio de la cristalización sobre la cinética de absorción de hidrógeno de la aleación base Co se atribuye a la precipitación de estructuras cristalinas de tamaño nanométricos y a que la microestructura presenta fronteras de grano causado por la estabilidad de fases cristalinas, debido a que en los límites de los granos (Kirchheim *et al.*, 1988).

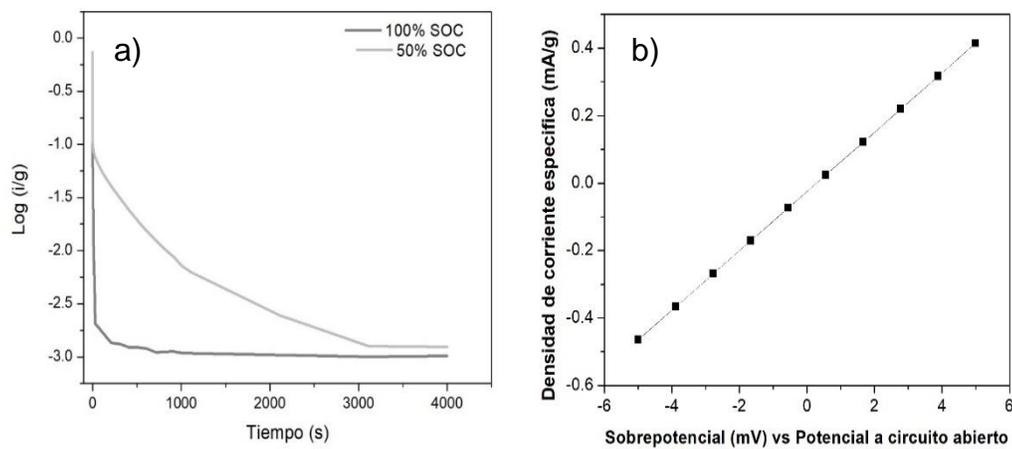


Fig. 4-10 Curvas de la variación de la corriente con el tiempo a) Resistencia a la polarización lineal b)

Tabla 4-3 Resultados electroquímico experimentales de la aleación base Co cristalino

% Estado de carga (SOC)	Fase estructural	Coefficiente de difusión (D_H) cm^2s^{-1}	Resistencia a la polarización (R_p) Ω	Densidad de corriente (i_o) mAg^{-1}
100	nanocristalino	9.9×10^{-8}	7	26.21
50	nanocristalino	2.54×10^{-8}	7.3	25.12

La fig. 4-10 b) muestra la curva de polarización lineal de la aleación $\text{Co}_{81.14}\text{Si}_{8.6}\text{Fe}_{4.05}\text{Cr}_4\text{B}_{2.2}\text{Co}_{0.003}$ a 100 % SOC como electrodo dentro de una ventana de polarización débil. En consecuencia, dentro de un pequeño rango de sobrepotencial (± 5 mV), la corriente depende linealmente del sobrepotencial y la densidad de corriente de intercambio puede estimarse a partir de la pendiente de la curva, usando la ecuación deducida de Butler-Volmer. Los valores calculados de resistencia a la polarización (R_p) se calculan mediante el inverso de la pendiente de la curva de polarización lineal (PL). La influencia del tratamiento térmico sobre el comportamiento electroquímico se muestran en la tabla 4-3, los valores de R_p son mayores que las aleaciones de tipo perovskitas y similar algunas aleaciones intermetálicas en sistemas Ni/MH. La conductividad eléctrica de los vidrios metálicos afecta las propiedades del electrodo porque el material con una baja conductividad proporcionará un bajo número de electrones para reacciones rápidas de redox superficial (Hu *et al.*, 2018). Las particularidades de las composiciones y estructuras de las aleaciones vidrios metálicos en comparación con las cristalinas, pueden determinar diferencias significativas en la velocidad y mecanismos de corrosión.

Las principales particularidades que pueden afectar a los procesos de corrosión de las aleaciones metaestables son: metaestabilidad termodinámica, composición particular, por ejemplo, contenido de metaloides, y homogeneidad química y estructura de defectos.

Las densidades de corriente de intercambio (i_0) en el estado de carga de 100 y 50% decrece de 26.21 a 25.12 mA g^{-1} , este parámetro involucra las reacciones de reducción/oxidación de hidrógeno en el área superficial del electrodo de la interacción de los componentes activos de la aleación con el hidrógeno, y por lo tanto la medida de transferencia de carga en la superficie del electrodo negativo. Evidentemente el incremento de la densidad de corriente de intercambio con respecto al material amorfo, incrementa la capacidad de descarga y eficiencia de carga y descarga de los materiales captadores de hidrógeno en baterías Ni/MH. Sin embargo los valores de densidades de corrientes de intercambio en comparación con aleaciones intermetálicas son bajas, debido a que las aleaciones ricas en cobalto disminuyen la velocidad de absorción de hidrógeno en la superficie del electrodo (Kleperis *et al.*, 2001). El hidrogeno atómico se forma en la superficie del electrodo por la reacción de reducción electroquímica y después el hidrogeno molecular se forma por la combinación de los hidrógenos atómicos. Otra de las razones de las cinéticas bajas es que los metaloides inhiben la reacción de combinación y, por lo tanto, una mayor cantidad de hidrógeno atómico adsorbido permanece en la superficie de la aleación vidrio metálico. Esto a su vez podría aumentar dramáticamente la probabilidad de que el hidrógeno sea absorbido por la aleación como se muestra en los ciclos de carga/descarga. Finalmente los metaloides afectan las cinéticas promoviendo la pasivación y la composición de las películas pasivas. Los metaloides como el silicio y el boro tienen diferentes contribuciones a los aspectos de pasividad (Latanision *et al.*, 1979).

4.4 Caracterización estructural y morfológica al final de las pruebas

4.4.1 Caracterización estructural (XRD) después de las pruebas

La fig. 4-11 a) muestra los patrones de difracción de rayos X del electrodo amorfo después de las pruebas electroquímicas, en donde puede observarse que la estructura del electrodo amorfo aleación $\text{Co}_{81.14}\text{Si}_{8.6}\text{Fe}_{4.05}\text{Cr}_4\text{B}_{2.2}\text{C}_{0.003}$ no tiene un cambio tan evidente después de los 40 ciclos de carga y descarga. La fig. 4-11 b) muestra los patrones de difracción de rayos X del electrodo nanocrystalino después de las pruebas electroquímicas, con respecto a este análisis se observan picos característicos de estructuras cristalinas después de 40 ciclos de carga y descarga. Por otro lado la capacidad de descarga del electrodo aleación nanocrystalina $\text{Co}_{81.14}\text{Si}_{8.6}\text{Fe}_{4.05}\text{Cr}_4\text{B}_{2.2}\text{C}_{0.003}$ a una densidad de corriente 125 mA/g cae de 2916 a 1311 mAh/g después de 4 ciclos, creemos que la rápida caída de la degradación en la capacidad del electrodo aleación nanocrystalina $\text{Co}_{81.14}\text{Si}_{8.6}\text{Fe}_{4.05}\text{Cr}_4\text{B}_{2.2}\text{C}_{0.003}$ se atribuye a la oxidación de los componentes de la aleación. Mediante software JADE 6.5 se identificaron Co_3O_4 , $\text{CrO}_{0.87}$, $\text{K}_6\text{Fe}_2\text{O}_5$ y Ni en la superficie del electrodo después de los ciclos de activación.

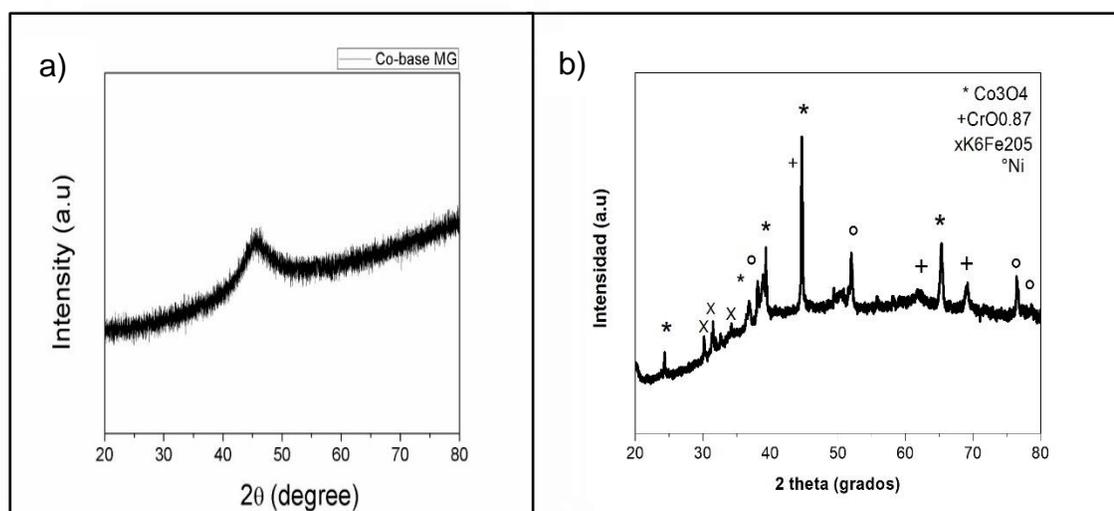


Fig. 4-11 Caracterización estructural de los electrodos después de las pruebas electroquímicas, aleación amorfa a) y aleación nanocrystalina b)

4.4.2 Caracterización morfológica (SEM) electrodo base Co amorfo

La fig. 4-12 a-b) muestra las micrografías del electrodo amorfo antes de las pruebas electroquímicas, se puede observar la distribución de las partículas esféricas sobre la malla colector de corriente. La fig. 4-12 c-d) corresponde a las micrografías electrodo amorfo aleación $\text{Co}_{81.14}\text{Si}_{8.6}\text{Fe}_{4.05}\text{Cr}_{4}\text{B}_{2.2}\text{C}_{0.003}$ después de las pruebas electroquímicas, se puede observar la formación de productos superficiales en formas de capas gruesas alrededor de los componentes de la aleación sin cambiar significativamente la morfología esféricas de la aleación formador de hidruros durante los procesos de carga y descarga. En las micrografías se observan capas en la superficie de los compuestos activos, estos pudieran estar asociados con la formación de películas pasivas que son promovidos por los compuestos metaloides como el silicio y el boro durante las reacciones de reducción electroquímica del hidrogeno.

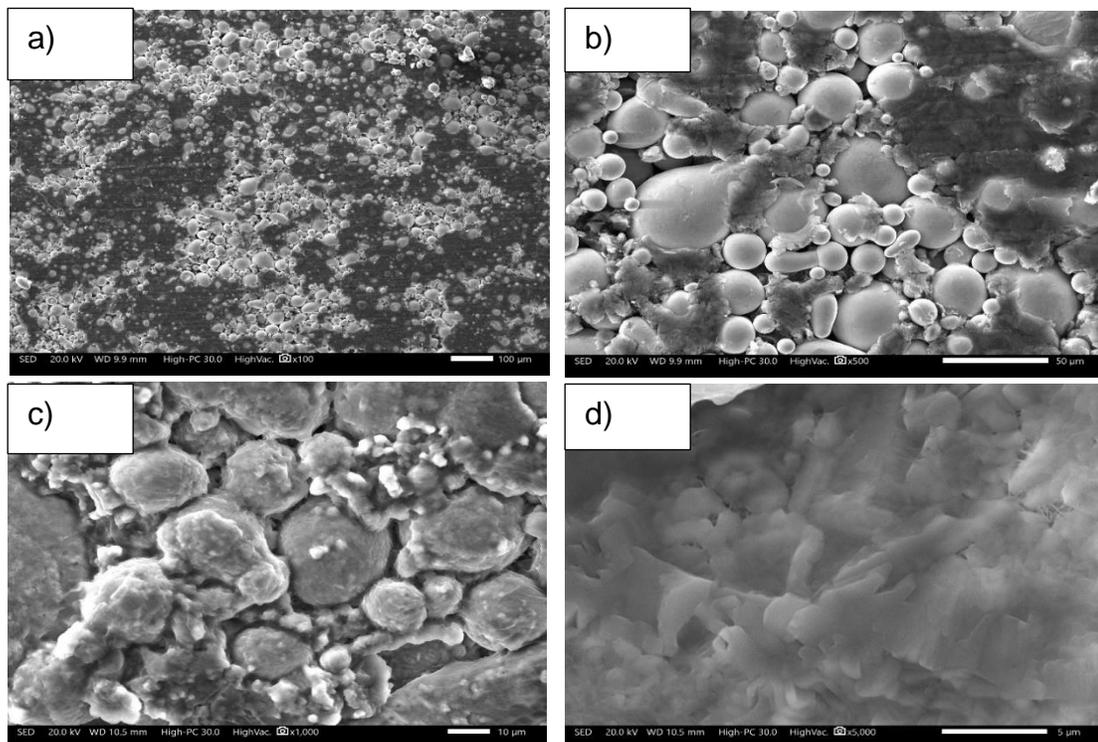


Fig. 4-12 Micrografías SEM del electrodo amorfo antes de electroquímica a,b) y después de electroquímica c,d)

4.4.3 Caracterización morfológica (SEM) electrodo base Co nanocrystal

La fig. 4-13 a-b) muestra las micrografías del electrodo nanocrystalino antes de las pruebas electroquímicas, en donde se puede observar las partículas esféricas compactas sobre la malla colector de corriente. La fig. 4-12 c-d) corresponde a las micrografías del electrodo nanocrystalino después de las pruebas electroquímicas, se puede observar un cambio notable en la morfología del electrodo aleación nanocrystalina $\text{Co}_{81.14}\text{Si}_{8.6}\text{Fe}_{4.05}\text{Cr}_{4}\text{B}_{2.2}\text{C}_{0.003}$, alrededor de los componentes de la aleación se aprecian formas de agujas que están asociados a la formación de especies oxidantes tal como se puede corroborar en los patrones de XRD. De acuerdo a Chung *et al.*, se encontró que el cambio en la superficie de la aleación después de los ciclos de carga/descarga, se debe a un cambio en la estructura de Co se transformaba de una fase HCP estable a una fase FCC inestable (Ouyang *et al.*, 2017).

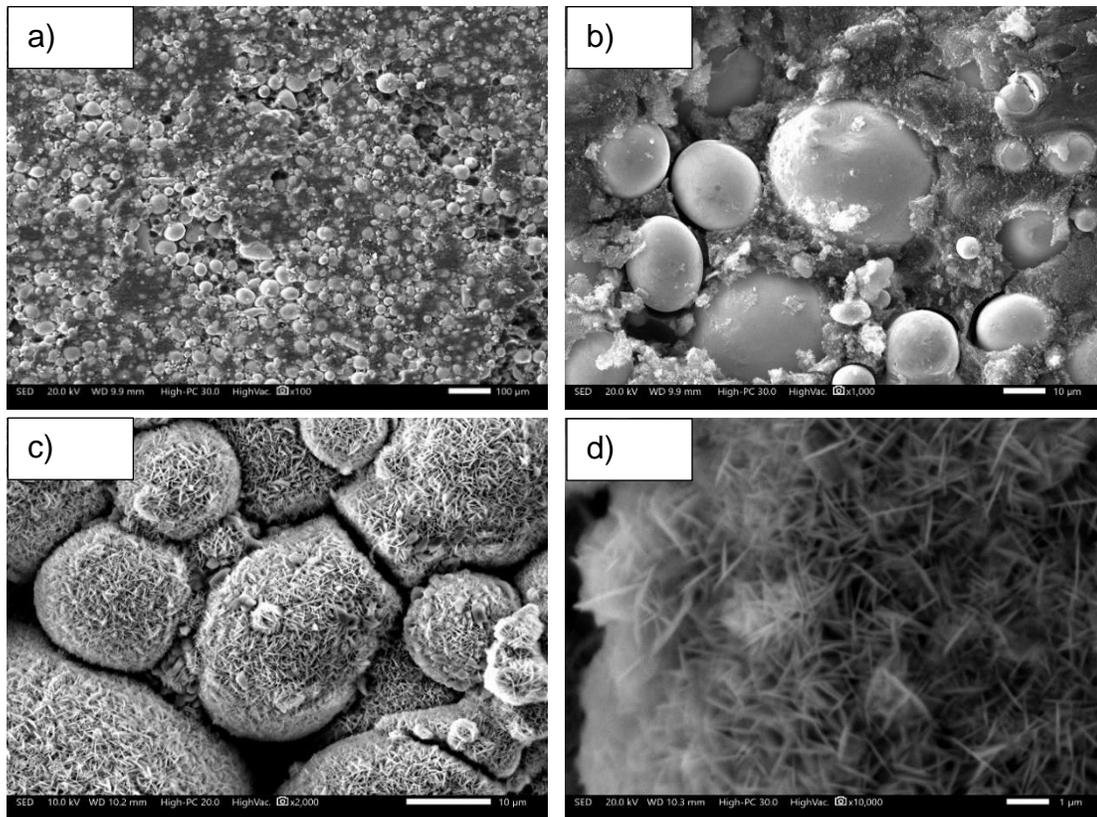


Fig. 4-13 Micrografías SEM del electrodo amorfo antes de electroquímica a,b) y después de electroquímica c,d)

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- El análisis de difracción de rayos-X (XRD) fue una herramienta muy útil para caracterizar la amorficidad y cristalinidad de la aleación $\text{Co}_{81.14}\text{Si}_{8.6}\text{Fe}_{4.05}\text{Cr}_4\text{B}_{2.2}\text{C}_{0.003}$. La primera con fase amorfa dominante, fabricado mediante una técnica de enfriamiento rápido que mantiene la fase durante todo el proceso. La segunda con fase nanocristalina inducido mediante cristalización donde estructuras de orden nanométricos precipitaron dentro de una matriz amorfa.
- Los análisis de difracción de rayos-X (XRD) comprende distintos reflejos agudos que se amplían debido a la disminución del tamaño de grano hasta el rango nanométricos, el de la muestra amorfa mostró un solo pico amplio y poco profundo correspondiente al estado estructural SRO y MRO por lo tanto evidencia la presencia de estructuras en la escala nanométrica de la materia prima en polvo después de la cristalización.
- Los análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) realizado a ambas muestras antes del proceso de cristalización experimental y después del proceso, es una técnica idónea en la caracterización de los materiales vidrios metálicos base Co para establecer la estabilidad térmica de la fase amorfa. Se pone de manifiesto un cambio significativo en la activación térmica influido por los cambios de microestructura (relajación estructural y nano cristalización) fenómenos ligados a la cinética de la cristalización y reordenación de fases desordenadas metaestables.
- El proceso experimental de recocido de la aleación $\text{Co}_{81.14}\text{Si}_{8.6}\text{Fe}_{4.05}\text{Cr}_4\text{B}_{2.2}\text{C}_{0.003}$ vidrio metálico a 500°C durante 90 minutos en atmosfera controlada, es un método factible para inducir la cristalización seguida de crecimiento de nano/microgranos en una matriz fase amorfa.

- Las propiedades electroquímicas y de almacenamiento de hidrógeno (en términos de capacidad) se vieron influenciadas notablemente por la microestructura y las fases amorfa/nanocristalina de la aleación $\text{Co}_{81.14}\text{Si}_{8.6}\text{Fe}_{4.05}\text{Cr}_4\text{B}_{2.2}\text{C}_{0.003}$ metallic glass.
- La cristalización de la aleación base Co en su fase amorfa contribuye a mejorar la estabilidad de los ciclos de carga y descarga. Además la cristalización de la aleación base Co mejora los coeficientes de difusión de hidrogeno en la estructura de la aleación, estas se encuentran en un rango similar a los intermetálicos y superior a los de estructura tipo perovskitas.
- Al final de las pruebas electroquímicas de la aleación base Co (amorfo) como electrodo negativo media celda de una batería de Ni/MH ha mostrado su morfología sin algún cambio en su morfología pero si la formación de capas protectoras en la superficie de esta aleación debido a la posible pasivación de los elementos no metálicos como el silicio y boro. En la aleación base Co (nanocristalina) muestra un depósito en la superficie del electrodo con una morfología en formas de agujas que están asociados a la formación de los óxidos de cromo, óxidos de cobalto y óxidos de hierro durante los ciclos de carga/descarga.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Kaabi, A. y otros, 2017. Influence of electrolyte concentration on the electrochemical characteristics of LaGaO₃ perovskite oxide as novel anode material for Ni/MH batteries. *Ceramics International*, p. 15743–15746.

Kang, J., Yan, . F., Zhang, P. & Du, C., 2014. Comparison of comprehensive properties of Ni-MH (nickel-metal hydride and Li-ion (lithium-ion) batteries in terms of energy efficiency. *Energy*, pp. 618-625.

Kissinger, P. T. & Heineman, W. R., 1983. Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education*, pp. 702-706.

Pilarczyk, W. & Zarychta, A., 2016. The influence of heat treatment on the structure and thermal properties of metallic glass. *J Therm Anal Calorim* , p. 1453–1459.

Shi, X. y otros, 2017. Experimental research on thermal transport properties of palladium-based amorphous alloys. *Journal of Non-Crystalline Solids*, pp. 157-161.

ZHANG, Y. h. y otros, 2017. Hydrogen storage behavior of nanocrystalline and amorphous La-Mg-Ni-based LaMg₁₂-Type alloys synthesized by mechanical milling. *Transactions Nonferrous Metals Society of China*, pp. 551-561.

Abe, T., Tachikawa, T., Hatano, Y. & Watanabe, K., 2002. Electrochemical behavior of amorphous MgNi as negative electrodes in rechargeable Ni–MH batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, p. 792–795.

Allen, D. R., Foley, J. C. & Perepezko, J. H., 1998. NANOCRYSTAL DEVELOPMENT DURING PRIMARY CRYSTALLIZATION OF AMORPHOUS ALLOYS. *Acta mater.*, 46(2), pp. 431-440.

- Anik, M., 2010. Electrochemical hydrogen storage capacities of Mg₂Ni and MgNi alloys synthesized by mechanical alloying. *J. Alloys Compd*, pp. 565-570.
- Axinte, E., 2011. Glasses as engineering materials: A review. *Materials and Design*, pp. 1717-1732.
- Babilas, R., Cesarz-Andraczke, K., Babilas, D. & Simka, W., 2015. Structure and Corrosion Resistance of CaMgCu bulk metallic glass. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 24(1), p. 167.
- Balcerzak, M., 2016. Electrochemical and structural studies on Ti-Zr-Ni and Ti-Zr-Ni-Pd alloys and composites. *Journal of Alloys and Compounds*, pp. 576-587.
- Belding, S. R., Rogers, . E. I. & Compton, R. G., 2009. Potential Step Chronoamperometry at Microdisc Electrodes: Effect of Finite Electrode Kinetics. *The Journal of physical Chemistry*, p. 4202–4207.
- Borrego, J. M. & Conde, A., 1997. Efecto de la sustitución de Nb en la nanocristalización de aleaciones FeSiBCuNb. *Cerámica y vidrio*, 36(2-3), pp. 164-167.
- Brodd, R. J., 2013. Batteries. En: R. J. Brodd, ed. *Batteries for sustainability*. Nevada: Springer, pp. 1-4.
- Budhani, R. C., Goel, T. C. & Chopra, K. L., 1982. Melt-spinning technique for preparation of metallic glass. *Bulletin of Materials Science*, 4(5), p. 549–561.
- Cao, Y. L. y otros, 2006. Electrochemical hydrogen storage behaviors of ultrafine Co-P particles prepared by direct ball-milling method.. *Electrochim Acta*, pp. 4285-90.
- Chen, H. S. & Miller, C. E., 1970. A Rapid Quenching Technique for the Preparation of Thin Uniform Films of Amorphous Solids. *Review of Scientific Instruments*, 41(8), p. 1237.

Chen, J.-K. y otros, 2017. Metallic glass nanotube arrays: Preparation and surface characterizations. *Materials Today*.

Chow, . J., Kopp, . R. J. & Portney, P. R., 2003. Energy resources and global development. *Science*, pp. 1528-1531.

Chuan, W. y otros, 2008. Structural evolutions and electrochemical behaviors of Co–B alloys as anode materials for alkaline secondary batteries. *Electrochimica Acta*, pp. 4715-4720.

Ciftci, N. y otros, 2014. Atomization and characterization of a glass forming alloy $\{(Fe_{0.6}Co_{0.4})_{0.75}B_{0.2}Si_{0.05}\}_{96}Nb_4$. *Journal of non-crystalline solids*, Volumen 394-395, pp. 36-42.

Cui, N., Luan, B., Liu, H. K. & Dou, S. X., 1996. Discharge behaviour of MgNi-type hydrogen-storage alloy electrodes in 6 M KOH solution by electrochemical impedance spectroscopy. *J. Power Sources*, pp. 209-214.

Cui, N., Luo, J. L. & Chuang, K. T., 2000. Nickel–metal hydride (Ni–MH) battery using Mg Ni-type hydrogen storage alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, p. 218–226.

Cui, N., Luo, J. L. & Chuang, K. T., 2000. Nickel–metal hydride (Ni–MH) battery using Mg Ni-type hydrogen storage alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, p. 218–226.

Delmas, C. & Tessier, C., 1997. Stacking faults in the structure of nickel hydroxide: a rationale of its high electrochemical activity. *Journal of materials chemistry*, pp. 1439-1443 .

Ding, H. y otros, 2009. Electrochemical performance studies on cobalt and nickel electroplated La–Mg–Ni-based hydrogen storage alloys. *International Journal of Hydrogen Energy*, pp. 9402-9408.

Eftekhari, A. & Fang, B., 2017. Electrochemical hydrogen storage: Opportunities for fuel storage, batteries, fuel cells, and supercapacitors. *international journal of hydrogen energy*, pp. 25143-25165.

Elgrishi, N. y otros, 2018. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education* , p. 197–206.

Eliaz, N. & Eliezer, D., 1999. An Overview of Hydrogen Interaction with amorphous alloys. *Advanced Performance Materials*, pp. 5-31.

Feng, F., Geng, M. & Northwood, D. O., 2001. Electrochemical behaviour of intermetallic-based metal hydrides used in Ni/metal hydride (MH) batteries: a review. *International Journal of Hydrogen Energy*, Volumen 26, p. 725–734.

Ferreira, S. S. & Ryoichi, F. N., 2013. Magnesium Alloys as Anode Materials for Ni-MH Batteries: Challenges and Opportunities for Nanotechnology. *Nanoenergy*, pp. 179-200.

Fetcenko , M. y otros, 2007. Recent advances in NiMH battery technology. *J Power Sources*, p. 544–551.

Gravier, S. y otros, 2010. Evaluation of the crystal volume fraction in a partially nanocrystallized bulk metallic glass. *Journal of Alloys and Compounds*, Volumen 504S, pp. S226-S229.

Gulzar, A. y otros, 2017. Correlation between flow units and crystallization in metallic glasses. *ournal of Non-Crystalline Solids*, Volumen 461, pp. 61-66.

Gurung, A. & Qiao, Q., 2018. Solar Charging Batteries: Advances, Challenges, and Opportunities. *Joule*, Volumen 2, pp. 1-14.

Hadjipaschalis, I., Poullikkas, A. & Efthimiou, V., 2009. Overview of current and future energy storage technologies for electric power applications. *Renewable and sustainable energy reviews*, pp. 1513-1522.

Han, X. y otros, 2016. A performance study of AB5 hydrogen storage alloys with Co being replaced by Be-Cu. *International journal of hydrogen energy*, Volumen 41, pp. 7445-7452.

Hapci Agaoglu, G. & Orhan, G., 2016. Elaboration and electrochemical characterization of Mg-Ni hydrogen storage alloy electrodes for Ni/MH batteries. *International Journal of Hydrogen Energy*, pp. 1-11.

He, G. y otros, 2006. Preparation and electrochemical hydrogen storage property of alloy CoSi. *Electrochem Commun*, pp. 1633-8.

Henao, J. & Martínez, L., 2017. Review: on rare-earth perovskite-type negative electrodes in nickel-hydride (Ni/H) secondary batteries. *Mater Renew Sustain Energy*, pp. 6-7.

Hosni, B. y otros, 2017. Electrochemical properties of Ti₂Ni hydrogen storage alloy. *International Journal of Hydrogen Energy*, pp. 1420-1428.

Hosseini Taghvaei, A., Bednarcik, J. & Eckert, J., 2016. Atomic structure and thermal behavior of (Co_{0.65}Fe_{0.35})₇₂Ta₈B₂₀ metallic glass with excellent soft magnetic properties. *Intermetallics*, pp. 21-27.

Hu, Y.-M. y otros, 2018. Amorphous Ni-C nanoparticles with high electric conductivity and high specific capacitance for rechargeable charge storage. *Materials Chemistry and Physics*, Volumen 205, pp. 494-501.

Inoue, A., Shen, B. L. & Chang, C. T., 2004. Super-high strength of over 4000 MPa for Fe-based bulk glassy alloys in [(Fe_{1-x}Co_x)_{0.75}B_{0.2}Si_{0.05}]₉₆Nb₄ system. *Acta Materialia*, 52(14), pp. 4093-4099.

Jia, Z. y otros, 2017. Surface aging behaviour of Fe-based amorphous alloys as catalysts during heterogenous photo Fenton-like process for water treatment. *Applied Catalysis B: Environmental*, pp. 537-547.

Jing , L. y otros, 2016. Effect of MWNTs-addition on cathodic performance of Ti-V-Ni composites for Ni-MH batteries. *International Journal of Hydrogen Energy*, pp. 9471-9475.

Jingtao, L. y otros, 2017. Influence of Remelting Treatment on Corrosion Behavior of amorphous alloys. *Rare Metal Materials and Engineering*, pp. 0296-0300.

Jurczyk, M., Smardz, L. & Szajek, A., 2004. Nanocrystalline materials for Ni-MH batteries. *Materials Science and Engineering B*, pp. 67-75.

Kaabi, A. y otros, 2016. Study of electrochemical performances of perovskite-type oxide. *Ceramics International*, Volumen 42, p. 11682–11686.

Khalidi, C., Mathlouthi, H. & Lamloumi, J., 2009. A comparative study, of 1 M and 8 M KOH electrolyte concentrations, used in Ni-MH batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 469(1-2), pp. 464-471.

Khonik, V. A., Kitagawa, K. & Morii, H., 2000. On the determination of the crystallization activation energy of metallic glasses. *Journal of Applied Physics*, 87(12), pp. 8440-8443.

Kim, J.-H., Yamamoto, K., Yonezawa, S. & Takashima, M., 2012. Effects of Ni-PTFE composite plating on AB5-type hydrogen storage alloy. *Materials Letters*, Volumen 82, pp. 217-219.

Kim, K. H. y otros, 1997 . Characterization of U-2 wt% Mo and U-10 wt% allo powders prepared by centrifugal atomization. *Journal of nuclear materials* , Volumen 245, pp. 179-184.

Kim, S., Jin Kim, Y., Keun Kim, Y. & Choi-Yim, H., 2017. Annealing effect on the magnetic properties of cobalt-based amorphous alloys. *Current Applied Physics*, pp. 548-551.

- Kirchheim, R. y otros, 1988. Hydrogen in amorphous and nanocrystalline. *Materials science and engineering*, Volumen 99, pp. 457-462.
- Kleperis , J. y otros, 2001. Electrochemical behavior of metal hydrides. *Journal Solid State Electrochemical*, pp. 229-249.
- Kulikova, T. V. y otros, 2013. Crystallization kinetics of Al₈₆Ni₈Gd₆ amorphous alloy. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Volumen 378, pp. 135-138.
- Kwo-hsiung , Y. & Jean , N., 2013. The Current Status of Hydrogen Storage Alloy Development for Electrochemical Applications. *Materials*, pp. 4574-4608.
- Latanision , . R. M., Turn, J. C., Compeau, J. & Compeau, C. R., 1979. The corrosion resistance of metallic glass. En: R. F. K. J. & Smith, ed. *International Series on the Strength and Fracture of Materials and Structures*. Miller: Pergamon Press, pp. 475-483.
- Lee, H. Y., Goo, N. H., Jeong, W. T. & Lee, K. S., 2000. The surface state of nanocrystalline and amorphous Mg₂Ni alloys prepared by mechanical alloying. *Journal of Alloys Compd*, pp. 258-262.
- Lei, Y. Q. y otros, 1994. Electrochemical behavior of some mechanically alloyed Mg-Ni-based amorphous hydrogen storage alloys. *Z Phys. Chem.*, pp. 379-384.
- Liebermann, H. H., 1993. Sample preparation: methods and process characterization. En: *In Amorphous Metallic Alloy*. s.l.:Butterworth-Heinemann, pp. 26-41.
- Lin, X. H. & Johnson, W. L., 1995. Formation of Ti-Zr-Cu-Ni bulk metallic glass. *J. Appl. Phys.*, 11(1), p. 78.
- Liu, J. W. y otros, 2005. Effect of discharge cut off voltage on cycle life of MgNi-based. *Journal of Alloys and Compounds*, pp. 270-274.

- Liu, J. y otros, 2018. Progress in aqueous rechargeable batteries. *Green Energy & Environment*, Volumen 3, pp. 20-41.
- Liu, X. J. y otros, 2011. Atomic packing symmetry in the metallic liquid and glass states. *Acta Materialia*, 59(16), pp. 6480-6488.
- Liu, Y., Pan, . H., Gao, M. & Wang, Q., 2011. Advanced hydrogen storage alloys for Ni/MH rechargeable batteries. *Journal of Materials Chemistry*, p. 4743.
- Liu, Y. y otros, 2007. Structure and electrochemical hydrogen storage behaviors of alloy Co₂B. *Electrochem Commun*, pp. 925-9.
- Liu, Y. y otros, 2008. Structure and electrochemical behaviors of a series of Co–B alloys. *Electrochimica Acta*, Volumen 53, p. 2265–2271.
- Liuzhang, . O. y otros, 2017. Progress of hydrogen storage alloys for Ni-MH rechargeable power batteries in electric vehicles: A review. *Materials Chemistry and Physics*, pp. 164-178.
- Lu, D. S., Li, W. S., Tan, C. L. & Zeng, R. H., 2009. Investigation of Co–B–S system as anode material for secondary alkaline battery. *Electrochimica Acta*, 55(1), pp. 171-177.
- Mabbott, G. A., 1983. An Introduction to Cyclic Voltammetry. *Journal Chemical Education* , pp. 697-702.
- Martin, I. y otros, 2004. Nanocrystallization of Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10.0}Be_{22.5} metallic glass. *Acta Materialia*, 52(15), pp. 4427-4435.
- Moreno, L. M., Blázquez, J. S., Ipus, J. J. & Conde, A., 2014. Amorphization and evolution of magnetic properties during mechanical alloying of Co₆₂Nb₆Zr₂B₃₀: Dependence on starting boron microstructure. *Journal of Alloys and Compounds*, pp. 485-490.

Nieroda, J., Rybak, A., Kmita, . G. & Sitarz, M., 2018. Investigation of the influence of pretreatment parameters on the surface characteristics of amorphous metal for use in power industry. *Journal of Molecular Structure*.

Niessena, R. A. & Notten, ,. P. H., 2005. Electrochemical hydrogen storage characteristics of thin film MgX (X $\frac{1}{4}$ Sc, Ti, V, Cr) compounds. *Electrochem Solid State* , pp. A534-A538.

Notten, P. H. y otros, 2004. High energy density strategies: from hydride-forming materials research to battery integration. *Journal Power Sources*, pp. 45-54.

Ouyang, L. y otros, 2017. Progress of hydrogen storage alloys for Ni-MH rechargeable power batteries in electric vehicles: A review. *Materials Chemistry and Physics*, pp. 164-178.

Ouyang, L. y otros, 2018. Hydrogen storage and electrochemical properties of Pr, Nd and Co-free La_{13.9}Sm_{24.7}Mg_{1.5}Ni₅₈Al_{1.7}Zr_{0.14}Ag_{0.07} alloy as a nickel-metal hydride battery electrode. *Journal of Alloys and Compounds*, pp. 98-103.

Ouyang, L. Z. y otros, 2004. Formation of MgCNi₃ and Mg-Ni amorphous mixture by mechanical alloying of Mg-Ni-C system. *Matter letter*, pp. 2203-2206.

Qiu, S. y otros, 2016. The Co-B Amorphous Alloy: A High Capacity Anode Material for an Alkaline Rechargeable Battery. *Metals*, pp. 1-8.

Raichef, R. & Zaprianova, V., 2000. Effect of crystallization on the electrochemical corrosion behavior of some nickel-based amorphous alloys. *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE LETTERS*, p. 3– 5.

Ren, W. y otros, 2015. Microstructural Transformation and Electrochemical Properties of Mg-Ni-Y-La Amorphous Alloy. *Rare Metal Materials and Engineering*, pp. 0854-0858..

Rongeat, C. y otros, 2006 . Evaluation of different approaches for improving the cycle life of MgNi-based electrodes for Ni-MH batteries. *Journal of Power Sources*, p. 747–753.

Rongeat, C. & Roué, . L., 2005 . On the cycle life improvement of amorphous MgNi-based alloy for Ni–MH batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, p. 679–681.

Sameehan S, J., Gkriniari, A. V., Shravana , K. & Narendra B, D., 2015. Dynamic crystallization during non-isothermal laser treatment of Fe-Si-B metallic glass. *Journal of Physics D: Applied Physics*, p. 48.

Sandrock, G., Suda, S. & Schlapbach, L., 1992. Hydrogen in Intermetallic Compounds II. *Topics in Applied Physics*, p. 197.

Serafim Casini, J. C. y otros, 2010. Hydrogenation and discharge capacity of a La_{0.7}Mg_{0.3}Al_{0.3}Mn_{0.4}Co_{0.5}Ni_{3.8} alloy for nickel-metal hydride batteries.

Shujun , Q. y otros, 2016. Ternary CoeNieB amorphous alloy with a superior electrochemical performance in a wide temperature range. *International Journal of Hydrogen Energy*, pp. 3955-3960.

Sideris, P. J. & Greenbaum, S. G., 2013. Lithium Ion Batteries, Electrochemical Reactions in. En: R. J. Brodd, ed. *Batteries for Sustainability*. Nevada: Springer, pp. 244-248.

Soria, M. L., Chacón, J. & Hernández, J. C., 2001. Metal hydride electrodes and Ni/MH batteries for automotive high power applications. *Journal of power sources*, pp. 97-104.

Tarapore, E. D. & Evans, J. W., 1976. Fluid velocities in induction melting furnaces: Part I. Theory and laboratory experiments. *Metallurgical Transactions B*, 7(3), p. 343–351.

Thirugnasambandam, M. . G., Ilikso, M., Dmitri, D. L. & Notten, P. H., 2017 . Synthesis and electrochemical properties of binary MgTi and ternary MgTiX (X = Ni, Si) hydrogen storage alloys. *international journal o f hydrogen energy*, pp. 23404-23415.

Thirugnasambandam, M. . G., Merve , I., Dmitri, D. . L. & Peter , N. H. L., 2017. Synthesis and electrochemical properties of binary MgTi and ternary MgTiX (X $\frac{1}{4}$ Ni, Si) hydrogen storage alloys. *International journal of hydrogen energy*, Volumen 42, pp. 23404-23415.

Tian, Q. F. y otros, 2006. The electrochemical performances of Mg_{0.9}Ti_{0.1}Ni_{1-x}Pd_x (x = 0-0.15) hydrogen storage electrode alloys. *Journal Power Sources*, pp. 155-158.

Tian, Q. F. y otros, 2006. Effects of Pd substitution on the electrochemical properties of Mg_{0.9-x}Ti_{0.1}Pd_xNi (x = 0.04-0.1) Hydrogen storage alloys. *Journal Power Sources*, pp. 1463-1471.

Tian, X. T. y otros, 2014. Preparation and electrochemical properties of La-Mg-Ni-based LaMgNiCo multiphase hydrogen storage alloy as negative material Ni/MH battery. *International Journal of Hydrogen Energy*, pp. 8474-8481.

Tliha , M. y otros, 2014. Kinetic and thermodynamic studies of hydrogen storage alloys as negative electrode materials for Ni/MH batteries: a review. *J Solid State Electrochem*, p. 577–593.

Torrens, J. S., Rodríguez, J. V. & Clavaguera, M. T. M., 2007. Nanocrystallization kinetics and glass forming ability of the Fe₆₅Nb₁₀B₂₅ metallic alloy. *PHYSICAL REVIEW B*, Volumen 76, p. 214111.

Wang, W. H. y otros, 2000. Microstructural transformation in a Zr₄₁Ti₁₄Cu_{12.5}Ni₁₀Be_{22.5} bulk metallic glass. *Physical review B*, 62(17), pp. 292-295.

- Wang, Y. D., Ai, X. P. & Yang, H. X., 2004. Electrochemical hydrogen storage behaviors of ultrafine amorphous Co–B alloy particles. *Chem Mater*, pp. 5194–7.
- Wang, Y., Lee, J. M. & Wang, X., 2010. An investigation of the origin of the electrochemical hydrogen storage capacities of the ball-milled Co–Si composites. *International Journal of Hydrogen Energy*, p. 1669–1673.
- Wu, C. y otros, 2008. Comparisons of Co–B alloys synthesized via different methods for secondary alkaline batteries. *Solid State Ionics*, p. 924–927.
- Wu, C. y otros, 2008. Structural evolutions and electrochemical behaviors of Co–B alloys as anode materials for alkaline secondary batteries. *Electrochimica Acta*, p. 4715–4720.
- Wu, D., Liang, G., Li, L. & Wu, H., 2010. Microstructural investigation of electrochemical hydrogen storage in amorphous Mg–Ni–La alloy. *Materials Science and Engineering* , pp. 248–252.
- Wu, T., Ho, W. & LinJing, S. D., 2011. Properties of nickel hydroxide electrode in formation of Ni/MH battery. *Rare metals*, 30(1), p. 11–15 .
- Xiangyu, Z., Liqun , M. & Xiaodong, S., 2012. Co-based anode materials for alkaline rechargeable Ni/Co batteries: a review. *Journal of Materials Chemistry*, p. 277.
- Xinxin, C. y otros, 2012. Electrochemical Properties of the Amorphous Ti₃Ni₂ alloy in Ni/MH batteries. *Rare Metal Materials and Engineering*, pp. 1511–1515.
- Yanghuan , Z. y otros, 2008. Effects of Ball-Milling Duration on Microstructure and Electrochemical Characteristics of Mg_{2-x}Zr_xNi(x=0–0.6) Electrode Alloys. *Rare Metal Materials and Engineering*, p. 0245–0250.

Yanghuan, Z. y otros, 2013. Electrochemical hydrogen storage performances of the nanocrystalline and amorphous $(\text{Mg}_{24}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_2)_{100-x}\text{Nd}_x(x=0-20)$ alloys applied to Ni/MH battery. *JOURNAL OF RARE EARTHS*, p. 1175 .

Yao, X. & Lu, G. Q., 2008. Magnesium-based materials for hydrogen storage: Recent advances and future perspectives. *Chinese Science Bulletin*, pp. 2421-2431.

Yohannes, W., Belenov, S. V., Guterman, V. E. & Lyanguzov, N. V., 2015. Effect of ethylene glycol on electrochemical and morphological features of platinum electrodeposits from chloroplatinic acid. *Journal of Applied Electrochemistry* , pp. 623-633.

Yongfeng Liu, Y. C. L. H. M. G. H. P., 2011. Rare earth–Mg–Ni-based hydrogen storage alloys as negative electrode. *Journal of Alloys and Compounds*, p. 675–686.

Young, K. h. & Nei, J., 2013. The Current Status of Hydrogen Storage Alloy Development for Electrochemical Applications. *materials*, pp. 4574-4608.

Yuliang, C. y otros, 2006 . Electrochemical hydrogen storage behaviors of ultrafine Co–P particles prepared by direct ball-milling method. *Electrochimica Acta*, p. 4285–4290.

Zadorozhnyy, V. Y. y otros, 2017. Investigation of structure and thermal properties in composite materials based on metallic glasses with small addition of polytetrafluoroethylene. *Journal of Alloys and Compounds*, pp. 264-268.

Zarebidaki, A., Seifoddini, A. & Rabizadeh, T., 2018. Corrosion resistance of Fe₇₅Mo₅P₉C_{7.5}B_{1.5} in situ metallic glass matrix composites. *Journal of alloys and compounds*, pp. 17-21.

Zarzycki, J., 2006. Special Methods of Obtaining Glasses and Amorphous Materials. *Materials Science and Technology*, pp. 93-116.

ZHANG , Y. y otros, 2017. Highly Improved Electrochemical Performances of the Nanocrystalline and Amorphous Mg₂Ni-type Alloys by Substituting Ni with M (M = Cu, Co, Mn). *Journal of Wuhan University of Technology-Mater.*

Zhang, Y. y otros, 2018. Structures and electrochemical performances of as-spun RE-Mg-Ni-Co-Al alloys applied to Ni-MH battery. *Journal of Materials Science & Technology*, p. 370–378.

Zhang, Y. H. y otros, 2011. Enhanced Hydrogen Storage Kinetics of Nanocrystalline and Amorphous Mg₂Ni-type Alloy by Melt Spinning. *Journal of materials*, Issue 4, pp. 274-287.

ZHANG, Y.-h.y otros, 2015. Electrochemical properties of nanocrystalline and amorphous Mg-Y-Ni alloys applied to Ni-MH battery. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* , Volumen 25, pp. 3736-3746.

Zhang, Y. y otros, 2013. Electrochemical hydrogen storage performances of the nanocrystalline and amorphous (Mg₂₄Ni₁₀Cu₂)_{100-x}Ndx (x=0–20) alloys applied to Ni-MH battery. *JOURNAL OF RARE EARTHS*, 31(12), p. 1175.

Zhang, Z., Elkedim, O., Zhang, M. & Bassir, D., 2017. Systematic investigation of mechanically alloyed Ti-Mg-Ni used as negative electrode in Ni-MH battery. *Journal of Solid State Electrochemistry*.

Zheng, G., Popov, B. N. & White, R. E., 1995. Electrochemical Determination of the Diffusion Coefficient of Hydrogen Through an LaNi_{4.25}Al_{0.75} Electrode in Alkaline Aqueous Solution. *Journal of the electrochemical society*, 142(8), pp. 2695-2698.

ANEXO

Calculo del tamaño del dominio cristalino promedio

De acuerdo a los patrones de difracción de rayos X, se calculó el tamaño del cristal de la aleación base Cobalto. El tamaño del dominio cristalino promedio de la fase Co se evaluó a partir del ancho medio máximo, β , de los reflejos de rayos X de la ecuación de Scherrer.

$$d = \frac{\kappa\lambda}{\beta\cos\theta}$$

Donde:

$\kappa = constante$

$\lambda = longitud\ de\ onda\ de\ radiación\ (1.54\ \text{Å})$

$\beta = anchura\ media\ máxima\ (1.211\ ^\circ)$

$\theta = angulo\ de\ difracción$

Calculo del coeficiente de difusión

Basándose en la solución de la ecuación de difusión para un potencial de paso constante, el coeficiente de difusión de hidrógeno de protones D_H puede calcularse de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\log i = \log\left[\frac{6FD_H}{da^2}(C_0 - C_s)\right] - \frac{\Pi^2 D}{2.303 a^2} t$$

Donde:

$i =$ Densidad de corriente anódica $\left(\frac{mA}{g}\right)$

$D =$ Coeficiente de difusión de hidrogeno $\left(\frac{cm^2}{s}\right)$

$d =$ Densidad de la aleación $\left(\frac{g}{cm^3}\right)$

$a =$ Radio de particulas de la aleación (cm)

$C_0 =$ Concentración inicial de hidrogeno en la masa del electrodo $\left(\frac{mol}{cm^3}\right)$

$C_s =$ Concentración de hidrogeno en la superficie de la aleación $\left(\frac{mol}{cm^3}\right)$

$C_s =$ Tiempo de descarga (s)

Técnica de polarización lineal

De acuerdo a esto, la técnica de polarización lineal involucra las reacciones de reducción/oxidación de hidrógeno en el área superficial del electrodo de MH, y por lo tanto la medida de transferencia de carga en la superficie del electrodo negativo puede ser evaluada por la densidad de corriente de intercambio (I_0) calculado a partir de la siguiente ecuación:

$$I_0 = \frac{RT}{FR_p}$$

Dónde: ($R= 8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$), T es la temperatura absoluta (K), F es la constante de Faraday ($F= 96485 \text{ C mol}^{-1}$) y R_p es la resistencia a la polarización (Ω) (el recíproco de la pendiente Fig. x)

$$R_p = \frac{1}{m} = \frac{1}{0.11} = 9 \Omega$$

$$I_0 = \frac{(8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1})(298.15 \text{ K})}{(96485 \text{ C mol}^{-1})(9 \Omega)} = 2.854582 \times 10^{-3} \text{ A}$$

$$I_0 = \frac{2.854 \text{ mA}}{0.14 \text{ g}} = 20.38 \text{ mA/g}$$