



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

01170  
18

FACULTAD DE INGENIERIA  
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

DESARROLLO DE CIRCUITOS ELECTRICOS EQUIVALENTES  
PARA MODELAR LA INTERFASE ELECTRODO/ELECTROLITO  
EN BATERIAS DE Ni/HM

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE  
**MAESTRO EN INGENIERIA (ELECTRICA)**

**P R E S E N T A :**

**EDGAR EDUARDO VALENZUELA MONDACA**

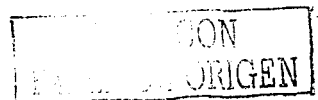
DIRECTOR DE TESIS: DR. SEBASTIAN PATHIYAMATTOM JOSEPH



MEXICO, D. F.

AGOSTO DEL 2003.

A





Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

# Agradecimientos

## A mis tutores:

Dr. Joseph Sebastian Pathiyamattom  
Dr. Sergio Alberto Gamboa Sánchez

## Al grupo de materiales del CCF:

Dr. Lorenzo Martínez Gómez  
Dr. José Luis Albarrán Gómez  
Dr. Bernardo Campillo Illanes  
Dr. Osvaldo Flores Ccedillo  
Sr. Anselmo González Trujillo

## A mis sinodales:

Dr. José Álvarez Chávez Carvayar  
M. C. José Campos Álvarez  
Dra. Mascha Afra Smit

## Al CONACYT:

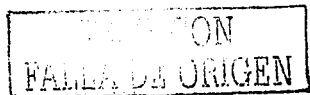
Que me otorgó beca durante los estudios de maestría y beca para concluir la tesis financiada del proyecto G38618-U

## Al Instituto Mexicano del Petróleo:

Que me otorgó beca complemento a través de la Coordinación del Programa de Ductos, durante el periodo Junio/2001 a Mayo/2002

## Al Dr. Ramiro Pérez Campos

Por su amistad y apoyo



# Índice

Abreviaturas	1
Introducción	1
Objetivos	4
Capítulo I	
Antecedentes	
1.1 Principio de Operación	5
1.2 La celda Electroquímica	6
1.3 Consideraciones Generales	7
1.3.1 Rango de Frecuencia	7
1.3.2 Linealidad	8
1.4 Modelos Matemáticos y la Función de Transferencia	9
1.5 Diagramas de Nyquist	13
1.5.1 Cinética y Difusión	16
Capítulo II	
Sistemas Electroquímicos de Almacenamiento de Energía	
2.1 Conversión y Almacenamiento de Energía Electroquímica	18
2.1.1 Principio de Operación de una Celda de Almacenamiento	19
2.2 Definiciones y Especificaciones	20
2.3 Tipos de Celdas Electroquímicas Primarias	22
2.3.1 Celdas de Zinc/Carbón y Celdas Alcalinas	22
2.3.2 Celdas tipo Botón de Mercurio, Zinc/Aire y Óxido de Plata	24
2.4 Tipos de Celdas Electroquímicas Secundarias	26
2.4.1 Celdas Tipo Ácido/Plomo, Edison y Níquel/Cadmio	26
2.4.2 Celdas de Ni/Hidruro Metálico	27
2.5 Supercapacitores	28

EXCELENCIA  
FALLA DE ORIGEN

C

### Capítulo III

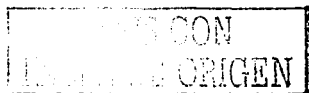
#### Diseño Experimental

3.1 Modelos eléctricos equivalentes de algunos sistemas electroquímicos usados en baterías de Ni/HM	30
3.1.2 Sistema Ni(OH) <sub>2</sub> /Pt	31
3.1.3 Sistema Hidruro Metálico/Platino	32
3.1.4 Sistema HM/Ni(OH) <sub>2</sub>	32
3.2 Consideraciones Generales del Modelo Eléctrico Equivalente	32
3.3 Sistemas Utilizados para la Caracterización Electroquímica	34
3.4 Datos Obtenidos	36
3.5 Relación Entre la Magnitud de la Impedancia	36
3.6 Análisis de Circuitos Usando PSPICE®	38
6.6.1 Que es SPICE®	38

### Capítulo IV

#### Resultados

4.1.1 Características del Electrodo Negativo de Hidruro Metálico	42
4.1.2 Características del Electrodo Positivo de Hidróxido de Níquel	43
4.2 Gráficas y Resultados	43
4.2.1 Caracterización del Electrodo positivo de Ni(OH) <sub>2</sub>	44
4.2.2 Técnica Experimental	44
4.2.3 Mediciones Electroquímicas	44
4.2.4 Análisis de los Circuitos Eléctricos Equivalentes	44
4.2.5 Interpretación de los Resultados Obtenidos para el Electrodo Positivo de Ni(OH) <sub>2</sub>	46
4.2.6 Resultados	47
4.3.1 Caracterización de un electrodo de HM tipo pastilla a distintos estados de carga	47
4.3.2 Técnica Experimental	47
4.3.3 Análisis de Resultados	49
4.4.1 Caracterización de un electrodo de HM tipo laminar a distintos estados de carga	50
4.4.2 Análisis de Resultados de un electrodo de HM tipo laminar a distintos SOC	52
4.5.1 Caracterización de una batería de Ni/HM con tres tipos de aleaciones de HM	53
4.5.2 Técnica experimental	53
4.5.3 Interpretación de los resultados obtenidos para una batería de Ni/HM con tres tipos de aleaciones	55



D

4.5.4 Análisis de resultados	56
4.6.1 Caracterización de una batería de Ni/HM a disntintos estados de carga	57
4.6.2 Técnica experimental	57
4.6.3 Interpretación de los resultados obtenidos para una batería de Ni/HM a distintos estados de carga	59
4.6.4 Análisis de resultados	60
Conclusiones	63
Bibliografía	66
Anexo A: Circuitos eléctricos equivalentes y su función de transferencia	69

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

# Glosario de abreviaturas y símbolos

Abreviatura	Significado
EIE	Espectroscopía de impedancia electroquímica
V	Volts
A	Ampers
FT	Función de transferencia
R	Resistencia
C	Capacitancia
AB <sub>2</sub> , AB <sub>5</sub> , AB <sub>x</sub>	Aleaciones relacionadas al grupo estructural de su celda unitaria
G	Energía libre o energía de Gibbs
SOC	Porcentaje del estado de carga, de un sistema electroquímico
BHM	Batería de hidruros metálicos
C	Constante de carga de un electrodo o batería recargable (Ag <sup>-1</sup> )
D	Coefficiente de difusión de hidrógeno (cm <sup>2</sup> seg <sup>-1</sup> )
EHM	Electrodo de hidruro metálico
E <sub>eq</sub>	Potencial electroquímico de equilibrio (V)
F	Constante de Faraday (96460 Cmol <sup>-1</sup> )
H <sub>2</sub>	Fórmula diatómica del hidrógeno en forma de gas
HM	Hidruro metálico
I <sub>0</sub>	Densidad de corriente de intercambio (Ag <sup>-1</sup> )
Mm	Mischmetal o aleación basada en tierras raras
MmNi <sub>5-x</sub> M <sub>x</sub>	Aleación multicomponente del tipo AB <sub>5</sub>
P <sub>H2</sub>	Presión de equilibrio de hidrógeno (atm)
PM, W	Peso molecular de la aleación (g)
PTFE	Politetrafluoroetileno, comúnmente denominado teflón
Q	Capacidad específica de descarga (mAhg <sup>-1</sup> )

ESTE DOCUMENTO  
TIENE UNA  
FALLA DE ORIGEN

F

**Abreviatura****Significado**

R	Constante universal de los gases ( $8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ )
T	Temperatura en grados Kelvin

**Símbolo****Significado**

$\theta$	Ángulo medido entre el vector impedancia imaginaria y el vector impedancia real
$\omega$	Frecuencia radial
$S$	Subíndice que representa la transformada de LaPlace
$Z'$	Impedancia real
$Z''$	Impedancia imaginaria

TRABAJO CON  
FALLA DE ORIGEN.

9



## Introducción

Es evidente que el uso de los dispositivos portátiles como computadoras y aparatos de comunicación se ha incrementado notablemente durante los últimos años. Las empresas líderes en estas áreas compiten a diario por sacar al mercado aparatos más pequeños, más ligeros y más eficientes en relación al consumo de energía.

Un factor que en buena parte determina el peso y el volumen de los dispositivos portátiles, es el tamaño y peso de la fuente de energía que utiliza. El desarrollo de aparatos electrónicos más pequeños incrementa la demanda de dispositivos más eficientes y compactos para el almacenamiento de energía. Además del volumen y peso, estos sistemas de almacenamiento deben satisfacer requerimientos ambientales cada vez más estrictos y todo esto sin descuidar el aspecto económico.

En los últimos años se han venido desarrollando diversos sistemas electroquímicos de almacenamiento de energía, con aplicación en sistemas portátiles, especialmente en sistemas de comunicación y equipo de cómputo.

Una de las opciones más prometedoras para almacenamiento de energía, son las baterías de hidruros metálicos. Las baterías de hidruros metálicos utilizan un material que es capaz de absorber átomos de hidrógeno y al revertir la reacción se logra obtener un voltaje al liberar el hidrógeno almacenado.

El hecho de estas baterías utilicen hidrógeno como medio de almacenamiento de energía las vuelve muy convenientes. El hidrógeno es el elemento más abundante que existe, además es muy versátil, se puede utilizar en un motor de combustión y también puede reaccionar químicamente y producir un voltaje para producir trabajo útil.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## Introducción

---

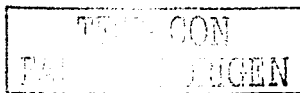
Muchos materiales son capaces de absorber y liberar grandes cantidades de  $H_2$ . Sin embargo no todos los hidruros metálicos pueden usarse en baterías para alimentar sistemas portátiles pequeños, para este tipo de aplicaciones es necesario que estos materiales trabajen dentro de ciertos rangos de temperatura y presión (Temperatura ambiente y presión cercana a 1 bar)

A partir del desarrollo de HM más eficientes, se ha mejorado el desempeño de las baterías basadas en este tipo de materiales. Las baterías de Ni/HM son una de las baterías secundarias más prometedoras, actualmente están remplazando a las baterías secundarias de Ni/Cd en aplicaciones portátiles, como computadoras, equipos de comunicación y dispositivos electrónicos donde se requiere alta densidad de energía y larga vida útil. Las baterías de Ni/HM compiten también con las baterías de iones de Litio en términos de densidad de energía volumétrica, vida útil, protección inherente en contra de la sobrecarga y la sobredescarga y baja impedancia de salida.

Algunas de las ventajas de las baterías de Ni/HM son: su alta densidad de energía (80 Wh-Kg-1) y su larga vida útil, que puede llegar hasta los 2000 ciclos, igualando o mejorando la vida útil de las baterías de Ni/Cd, sin el inconveniente que presenta la alta toxicidad del cadmio.

Debido a las buenas características que presentan las baterías de Ni/HM están siendo estudiadas en todo el mundo. Una de las herramientas más utilizadas en el análisis de estos sistemas es la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE), esta técnica permite estudiar los fenómenos que se presentan en la superficie de los materiales y que controlan los procesos de carga y descarga.

En esta investigación se utilizó la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica para caracterizar los dos componentes principales de una batería del tipo Ni/HM: el electrodo positivo de  $Ni(OH)_2$  y el electrodo negativo de HM compuesto por el material multicomponente  $(La_{0.55}Ce_{0.3}Nd_{0.11}Pr_{0.04})(Co_{0.14}Al_{0.08}Mn_{0.06}Ni_{0.71})_{5.02}$ . En las pruebas con el electrodo de HM se realizaron un total de 5 experimentos, en tres de ellos se probaron dos



electrodos de HM tratados superficialmente por un método de inmersión o con un tratamiento térmico, dejando un electrodo sin tratamiento para usarse como referencia. También se hicieron estudios acerca de cómo la geometría del electrodo afecta su desempeño, en este estudio se probaron dos electrodos de HM con diferente forma, uno en forma de pastilla usando PTFE para darle cohesión a las partículas del material y el otro tipo laminar sin usar ningún tipo de ligante en su diseño.

Una vez que se estudiaron las respuestas por separado de los electrodos positivo y negativo, se construyó una batería completa del tipo  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  para analizar la respuesta conjunta del sistema utilizando la técnica de EIE.

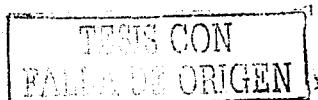
Se propusieron circuitos eléctricos equivalentes para representar los sistemas electroquímicos estudiados, y se aplicó una técnica innovadora en el análisis de sistemas electroquímicos, el uso de la función de transferencia (FT). La FT se define como el cociente de la respuesta de salida entre el impulso de entrada y se utiliza para predecir la respuesta de un sistema a partir de una señal de entrada conocida. La FT se aplica a sistemas lineales o al menos en rangos donde el sistema es lineal, apegándonos a esta condición se puede afirmar que cada sistema tiene una FT única, invariable en el tiempo.

También se utilizó el paquete computacional PSPICE® para analizar los circuitos eléctricos equivalentes y usando la FT de estos circuitos, se calcularon los valores de la resistencia de transferencia de carga ( $R_{CT}$ ) y de la corriente de intercambio ( $I_0$ ) entre otros.

En los resultados se muestran los diagramas de Nyquist obtenidos en las pruebas de EIE, ahí mismo se graficó la FT que corresponde al circuito eléctrico equivalente. Los valores de los parámetros R, C,  $I_0$  y el error obtenido entre los valores medidos y los simulados, se muestran en tablas, al lado del circuito eléctrico usado para representar el sistema electroquímico.

## Objetivos

1. Desarrollar circuitos eléctricos equivalentes que puedan representar el comportamiento de los electrodos de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  y de HM, así como de una batería completa de Ni/HM.
2. Aplicar el concepto de la FT en el estudio de sistemas electroquímicos.
3. Utilizar el paquete computacional PSPICE® para el análisis de circuitos eléctricos equivalentes de sistemas electroquímicos y para el estudio de la FT de estos circuitos.
4. Determinar en que forma afecta la geometría del electrodo de HM en sus características de operación.
5. Observar los cambios en el comportamiento de los HM cuando son tratados mediante inmersión en KOH y cuando se les aplica un tratamiento térmico.



# Capítulo I

## ANÁLISIS ELECTROQUÍMICO MEDIANTE ESPECTROMETRÍA DE IMPEDANCIA

La espectroscopía de impedancia es un método relativamente nuevo para caracterizar muchas de las propiedades eléctricas de los materiales. Puede ser utilizada para investigar la dinámica de cargas móviles o enlazadas, en el seno del material y en la interfase de tanto sólidos como líquidos, semiconductores o incluso aislantes. Básicamente la espectroscopía de impedancia electroquímica es un método electroquímico que utiliza una señal de voltaje de corriente alterna. Esta señal se aplica a un sistema de electrodos y se mide la corriente resultante para poder calcular la magnitud y ángulo de fase de la impedancia como se muestra en la ecuación 1.1<sup>1</sup>.

$$Z^{\theta} = \frac{V^{\phi}}{I^{\phi}}$$

1.1

### 1.1 Principio de operación

La espectroscopía de impedancia electroquímica, es una técnica poderosa que actualmente se ha establecido para el estudio e investigación de sistemas de corrosión y electroquímicos. La característica principal de la EIE es que es una técnica de estado estable que es capaz de analizar fenómenos, donde los tiempos de relajación cambian en varios órdenes de magnitud. El carácter de estado estable permite utilizar diversas señales de excitación en un solo experimento hasta alcanzar la precisión deseada, a lo largo de un ancho de frecuencias grande ( $10^6$  a  $10^{-4}$  Hz) utilizando los modernos analizadores de funciones de transferencia (medidores de impedancia electroquímica), para investigar una gran cantidad de procesos en la interfase<sup>2</sup>. A continuación se explicarán los fundamentos teóricos de la EIE.

## 1.2 La celda electroquímica

Una celda electroquímica puede estar formada por 2, 3 o 4 electrodos inmersos en una solución electrolítica. Generalmente la zona de interés es la interfase electroquímica, la zona de contacto entre el electrolito y el electrodo de trabajo. Cuando se necesita controlar el transporte de masa puede emplearse un electrodo de disco giratorio, monitoreando cuidadosamente la rotación del disco o controlándola electrónicamente.

Se utiliza un contra electrodo (electrodo auxiliar) para permitir el paso de corriente eléctrica a través de la celda. El contra electrodo debe tener una superficie de contacto grande y estar hecho de un material de baja resistencia eléctrica. La celda más simple (dos electrodos) consiste en un electrodo de trabajo y un contraelectrodo inmersos en una solución electrolítica.

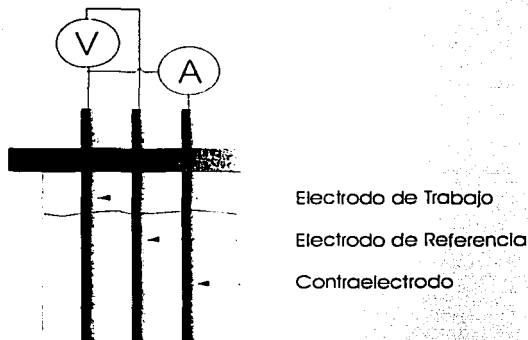


Figura 1.1: Diagrama esquemático de una celda electroquímica de tres electrodos

Debido a que se necesita medir de forma precisa la diferencia de potencial en la interfase, se puede utilizar un electrodo de referencia (el electrodo de referencia tiene una diferencia de potencial constante). Comúnmente se utilizan electrodos de CALOMEL cuando el electrolito es un medio acuoso, pero en general, el tipo de electrodo de referencia esta determinado por el tipo de electrolito usado.

La impedancia de salida del electrodo de referencia con respecto al de trabajo puede causar interferencia cuando se utilizan altas frecuencias. La parte real de la impedancia de salida (entre 100  $\Omega$  y algunos k $\Omega$ ) es muy dependiente de la técnica de construcción empleada para el electrodo.

Si se desea estudiar el transporte iónico a través de la membrana electrolítica, se puede usar una celda electroquímica de 4 electrodos, para producir un flujo de corriente entre los dos electrodos auxiliares y medir entre ellos mismos, la diferencia de potencial entre los dos lados de la membrana<sup>3</sup>.

### 1.3 Consideraciones generales

Los valores de impedancia son representados generalmente como un numero complejo, ya sea como coordenadas cartesianas (x,y) o como coordenadas polares (r,0). En el caso de coordenadas cartesianas, la parte real de la impedancia esta representada por el vector x mientras que la parte imaginaria se relaciona con el vector y. para el caso de coordenadas polares, se representa la magnitud de ambos vector mediante el vector r y el ángulo de fase 0, es el ángulo medido en grados o radianes respecto a un eje de los números reales.

#### 1.3.1 Rango de frecuencia

Debido al efecto capacitivo en frecuencias altas causado por la doble capa de cargas superficiales, es necesario realizar la medición de impedancia en un amplio rango de frecuencias, desde varios cientos de kHz, hasta frecuencias sub-acústicas del orden de 10<sup>-3</sup> Hz, para calcular efectivamente la resistencia de polarización, definida por la siguiente ecuación.

$$R_p = \frac{\beta_A \beta_C}{2.303(\beta_A + \beta_C)} \left( \frac{1}{I_{CORR}} \right) \quad 1.2$$

Donde:

$R_p$	Resistencia de polarización
$\beta_A$	Coefficiente anódico beta volts/decada
$\beta_B$	Coefficiente Catódico beta volts/decada
$I_{CORR}$	Corriente de corrosión

### 1.3.2 Linealidad

Para poder medir correctamente una impedancia electroquímica entre el electrodo de trabajo y el de referencia, es necesario utilizar una señal de perturbación de baja amplitud. Los límites en los que la respuesta del sistema es lineal, están determinados por el punto de polarización, que es el punto donde la relación entrada/salida pierde su linealidad y el límite inferior depende de la sensibilidad de nuestro equipo de medición.

El concepto de linealidad se define mediante la propiedad de superposición. Dada una función  $f(x)$ , si el resultado de evaluar la función para dos entradas por separado es igual al resultado de la función evaluada para la suma de estas dos entradas, se dice que el sistema es lineal.

$$f(x_1) + f(x_2) = f(x_1 + x_2) \quad 1.3$$

Se puede verificar que la amplitud de la señal de entrada sea lo suficientemente pequeña para caer dentro del rango lineal del sistema. Si se mide la impedancia con relación a la señal de entrada, y no existe variación cuando se incrementa la amplitud de la señal, quiere decir que se encuentra en el rango de linealidad del sistema, si sucede lo contrario no se puede asumir que el sistema está dentro de la zona lineal<sup>3</sup>.



#### 1.4 Modelos matemáticos y La función de transferencia

Con el desarrollo de las modernas computadoras, ha sido posible representar sistemas físicos complejos mediante programas computacionales (simuladores de vuelo, controladores de procesos industriales, etc.). Cuando se trata de modelar mediante ecuaciones un proceso o sistema físico, es necesario identificar las variables que influyen en él. Por ejemplo, en el caso de un simulador de vuelo, se debe considerar un sistema de ecuaciones que representen el comportamiento del sistema de aceleración del avión, también se deben considerar ecuaciones para el peso de la nave, fricción con el viento, etc. La precisión del modelo para representar el sistema, dependerá del número y la complejidad de los sistemas de ecuaciones utilizados.

Una de las técnicas que permiten obtener los sistemas de ecuaciones que representan a un sistema físico consiste en aplicar una señal de entrada al sistema y medir la señal que se obtiene a la salida, la señal de entrada deberá ser tan pequeña de modo que no cause inestabilidad al sistema, pero tan grande como sea posible para obtener una medición confiable.



Figura 1.2: Se aplica una señal conocida y se mide la respuesta, la forma de la señal de salida está determinada por las características del sistema.

Los modelos matemáticos pueden adoptar muchas formas distintas. Dependiendo del sistema que se trate y de las circunstancias específicas, un modelo matemático puede ser mas conveniente que otros. Por ejemplo, en problemas de control óptimo, es provechoso usar representaciones en el espacio de los estados. En cambio, para los análisis de la respuesta transitoria o de la respuesta en frecuencia de los sistemas lineales con una entrada

y una salida invariables con el tiempo, la representación mediante la función de transferencia puede ser más conveniente que cualquier otra.

La función de transferencia es una herramienta muy útil para el análisis de modelos y el control de sistemas eléctricos, mecánicos entre otros. Mediante la FT es posible predecir la respuesta de un sistema ante una función de entrada, es una propiedad del sistema y no varía con la magnitud de la entrada<sup>4</sup>.

El concepto de FT ha sido aplicado con éxito en diversas áreas, P. Dantzer y P. Millet<sup>5</sup> modelaron un sistema de transferencia de calor utilizando las analogías que existen entre los sistemas térmicos y eléctricos. J. C. Acevedo<sup>6</sup> entre otros, utilizaron el concepto de la función de transferencia en el estudio sismológico de suelos, aplicando señales de baja amplitud en el terreno (microtemblores inducidos por explosivos generalmente) y midiendo la señal de respuesta en otra zona del terreno, mediante la FT también se han modelado las propiedades de absorción de hidrógeno en hidruros metálicos<sup>7</sup>, procesos acústicos<sup>8</sup>, etc.

A continuación se muestra una tabla con las variables de un sistema térmico y de uno mecánico, y sus analogías con el sistema eléctrico.

Sistema Térmico		Sistema Mecánico		Sistema Eléctrico	
Temperatura	T	Fuerza	F	Tensión	V
Desplazamiento	X	Desplazamiento	X	Carga	Q
Flujo de calor	$dT/dt$	Velocidad	$dx/dt$	Corriente	I
Capacidad Térmica	C	Cte. de Elasticidad	K	Capacitancia	1/C
Resistencia Térmica	Jc	Rozamiento	R	Resistencia	R
Masa	M	Masa	M	Inductancia	L

Tabla 1. Analogías entre los sistemas térmico, mecánico y eléctrico

Una vez que el sistema físico se relaciona a un sistema eléctrico, es posible aplicar las técnicas de análisis de circuitos eléctricos para obtener la función de transferencia, ya sea a partir de los valores de impedancia, corriente o voltaje medidos en la entrada y la salida del

circuito. Cuando se obtiene el modelo matemático del sistema, se pueden usar diversos recursos analíticos, así como computadoras para estudiarlo y sintetizarlo.

A continuación se muestran los fundamentos matemáticos de la FT.

En el desarrollo y solución de las ecuaciones que representan a los modelos estudiados, es muy conveniente el uso de la transformada de Laplace, principalmente por que permite convertir las ecuaciones diferenciales que representan al modelo, en ecuaciones algebraicas, simplificando bastante el método de solución.

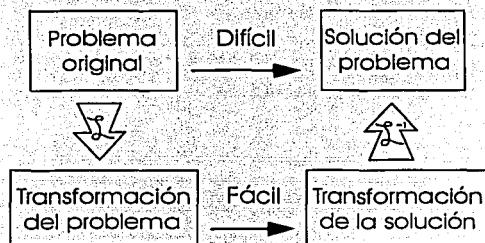


Figura 1.3: Diagrama que representa la solución de un problema mediante la transformada de Laplace.

La transformada de Laplace es una herramienta que permite simplificar el análisis de modelos, el control de sistemas eléctricos, mecánicos y otros. La TL se define mediante la siguiente integral:

$$\zeta = \int_0^{\infty} e^{-sx} f(x) dx \quad 1.4$$

Donde  $f(x)$  es la función que deseamos llevar al dominio de Laplace.

Después de haber definido brevemente la transformada de Laplace, podemos analizar el concepto de la función de transferencia en el dominio de Laplace.

La respuesta de cualquier sistema lineal para cualquier perturbación, puede ser descrita por la función de transferencia

$$H(s) = \frac{V(s)}{I(s)} \quad 1.5$$

Donde  $V(s)$  y  $I(s)$  son las transformadas de Laplace del voltaje y la corriente dependientes del tiempo.

En términos de una excitación senoidal, la función de transferencia se expresa como

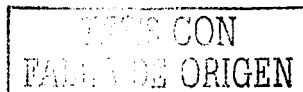
$$H(j\omega) = \frac{F\{V(t)\}}{F\{I(t)\}} = \frac{V(j\omega)}{I(j\omega)} \quad 1.6$$

Donde  $F\{V(t)\}$  y  $F\{I(t)\}$  son la transformada de Fourier del voltaje y de la corriente respectivamente.  $V(j\omega)$  y  $I(j\omega)$  son el voltaje y la corriente dependientes de la frecuencia. Considerando que el sistema representado en la ecuación 1.6, es lineal y la interfase es estable durante el tiempo de muestreo, la función de transferencia puede ser identificada como una impedancia  $Z(j\omega)$ .  $Z(j\omega)$  es un vector que contiene números complejos con información de magnitud y fase. Desde el punto de vista teórico, la impedancia (o en forma general, la función de transferencia), es una de las variables más importantes que pueden ser cuantificadas mediante pruebas de electroquímica, cuando se toman muestras en un ancho de banda infinito, las muestras contiene la misma información que puede ser obtenida en un sistema puramente eléctrico.

Como la impedancia es un número complejo, es común escribirla de la forma:

$$Z(j\omega) = Z' \pm jZ'' \quad 1.7$$

Donde  $j = \sqrt{-1}$ ,  $Z'$  y  $Z''$  son números reales dependientes de la frecuencia, quienes están relacionados a la magnitud de la impedancia y al ángulo de fase  $\Phi$  mediante:



$$|Z(j\omega)| = \sqrt{Z''^2 + Z'^2} \quad 1.8$$

$$\phi = \tan^{-1}\left(\frac{Z''}{Z'}\right) \quad 1.9$$

De forma alternativa, la impedancia compleja puede ser expresada como:

$$Z(j\omega) = |Z|e^{j\phi} \quad 1.10$$

Donde  $|Z|$  es el módulo de la impedancia.

El formalismo matemático equivalente a una impedancia compleja, esta dada por las ecuaciones 1.4 y 1.7, lo que nos conduce directamente a las dos formas comunes para la graficación de los datos de impedancia:

- a)  $\pm Z''$  contra  $Z'$  (gráfica de nyquist), y
- b)  $\log|Z|$  contra  $\log \omega$  (gráfica de Bode).

Cada una de las curvas ofrece ventajas específicas. El plano complejo o de nyquist es más útil para el análisis de mecanismos por que el numero de relajaciones y sus implicaciones son normalmente más aparentes. En tanto que la gráfica de Bode emplea a la frecuencia como la variable independiente. Actualmente no existe diferencia en cuanto a la forma de graficar, ambas curvas resultan útiles y pueden ser utilizadas en forma conjunta para una mejor comprensión de un análisis de impedancia<sup>4</sup>.

### 1.5 Diagramas de nyquist

El valor de impedancia medido en una prueba de espectroscopia esta compuesto por una parte real y una parte imaginaria, los diagramas de nyquist también conocidos como graficas en el plano complejo, muestran la relación entre la parte imaginaria de la

impedancia  $Z''$  y la parte real  $Z'$ . Debido a que la mayoría de las de las pruebas de corrosión dan como resultado una  $Z''$  negativa, es común graficar  $-Z''$  contra  $Z'$ .

En la figura 1.4 se muestra un diagrama de nyquist típico de una prueba de EIE, nótese que la parte imaginaria de la impedancia se representa el eje Y con signo negativo y que cada punto de la gráfica muestra la impedancia total a una frecuencia dada.

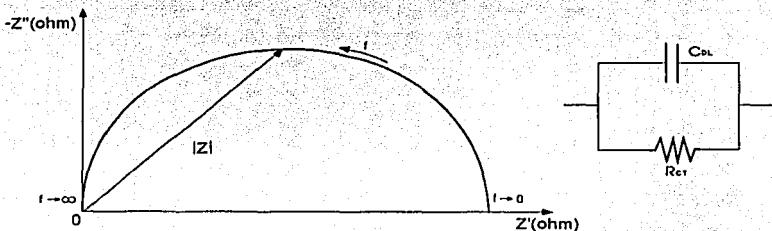


Figura 1.4: Diagrama de nyquist y circuito eléctrico equivalente

También se puede observar en la figura anterior cómo la frecuencia aumenta de derecha a izquierda en la curva, así cuando la gráfica toca el eje real  $Z'$  la frecuencia tiende a cero y la parte imaginaria de la impedancia  $Z''$  también desaparece si se trata de un sistema capacitivo.

El diagrama de nyquist de la figura 1.4, corresponde a la salida del circuito eléctrico que ahí se muestra. La gráfica en forma de semicírculo es característica de un circuito eléctrico con una sola constante de tiempo. Las gráficas de impedancia electroquímica normalmente contienen varias constantes de tiempo y a veces solo se grafica la porción de interés de todos los semicírculos formados.

Generalmente un metal cubierto con una capa aislante posee una muy alta impedancia abajas frecuencias. El circuito equivalente para este caso es el representado en la figura 1.5. El circuito eléctrico equivalente incluye una resistencia (debido principalmente al electrolito) en serie con la capacitancia del recubrimiento. El diagrama de nyquist para este modelo se muestra en la figura 1.5.

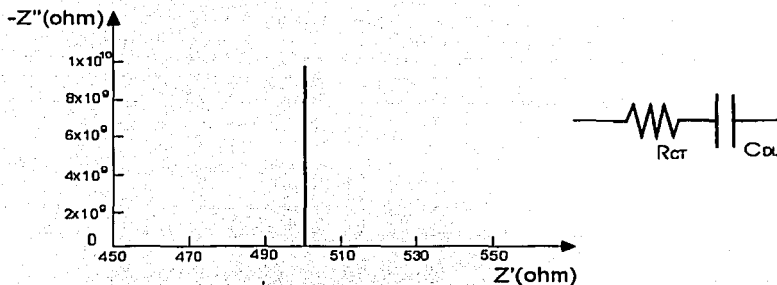


Figura 1.5: Diagrama de nyquist típico para un aislante y circuito equivalente

El valor de la capacitancia no puede ser determinado mediante la gráfica, para obtenerlo se debe ajustar a una curva o examinar los datos obtenidos. Nótese que la intercepción de la curva con el eje real nos da un valor estimado de la resistencia del electrolito.

La celda Randles es uno de los modelos más simples y más comúnmente utilizados. Representa la resistencia del electrolito, la capacitancia de doble capa y la resistencia de transferencia de carga o resistencia de polarización. Generalmente la celda Randles es el punto de partida para el desarrollo de modelos más complejos. En la figura 1.6 se muestra el circuito equivalente de la celda Randles.

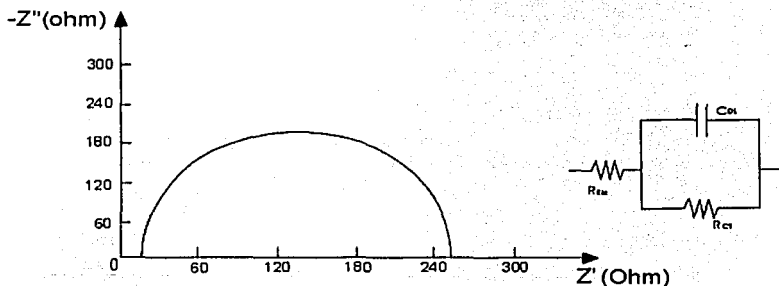


Figura 1.6: Diagrama típico de nyquist para una celda Randles y circuito equivalente

TESIS CON  
FALSA DE ORIGEN

El diagrama de nyquist para este tipo de celda es siempre un semicírculo. Se puede leer el valor de la resistencia del electrolito en el punto que la gráfica se une con el eje real para alta frecuencia, mientras que el valor de la resistencia de polarización corresponde al diámetro del semicírculo o bien, al valor donde el semicírculo cruza el eje real para baja frecuencia menos el valor de la resistencia del electrolito.

### 1.5.1 Cinética y difusión

Si se considera una celda donde exista una difusión semi-infinita y acompañada solamente de la resistencia del electrolito, el sistema puede ser representado mediante la siguiente gráfica de nyquist. Nótese que la impedancia de Warburg aparece como una línea con una pendiente de 45°.

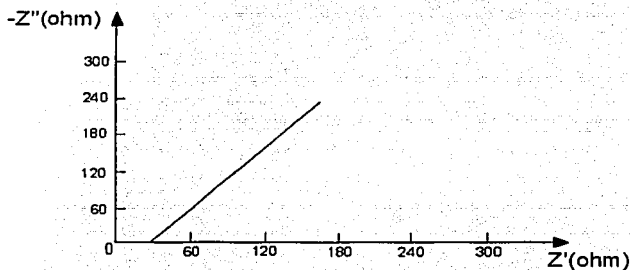


Figura 1.7: Diagrama de nyquist para una impedancia de Warburg

Si se agrega la capacitancia de doble capa y la impedancia de transferencia de carga, obtendremos el circuito equivalente de la figura 1.8.



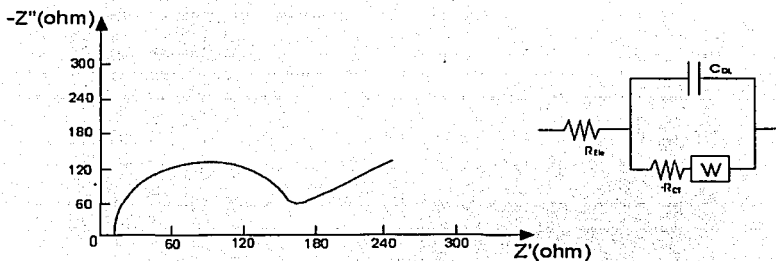


Figura 1.8: Diagrama de nyquist donde se muestra la cinética y la transferencia de carga y el circuito equivalente

Este circuito representa una celda donde la polarización es debida a la combinación de la cinética y del proceso difusivo.<sup>9</sup>

## **Capítulo II**

### **SISTEMAS ELECTROQUÍMICOS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA**

#### **2.1 Conversión y almacenamiento de energía electroquímica**

Una fuente de energía electroquímica es un dispositivo en el que la energía liberada durante una reacción química es convertida directamente en energía eléctrica. Debido a que esta conversión no involucra una generación de calor, la eficiencia termodinámica puede acercarse a la unidad. Adicionalmente las baterías y las celdas combustibles operan con niveles de contaminación muy bajos, tienen la característica de pronta respuesta ante los cambios de carga y los materiales activos pueden ser almacenados durante largos periodos de tiempo.

Antes de la invención del generador eléctrico de inducción, la celda galvánica era la única fuente de poder capaz de producir corriente eléctrica controlable de cualquier magnitud. De hecho la celda galvánica permitió a Michael Faraday a principios del siglo XIX, establecer la conexión entre la energía química y la electricidad que daría lugar al nacimiento de la industria electroquímica.

Galvani en 1790 trato de medir los impulsos eléctricos en los músculos de una rana utilizando una sonda de cobre y observó un ligero temblor en el espécimen que se encontraba sujeto mediante hilos de hierro. Alessandro Volta se inspiró en este fenómeno para desarrollar la celda electroquímica. Volta construyó una pila de discos de zinc y plata colocados uno junto a otro en forma alternada separados por un trozo de tela humedecida en una solución salina o ácida, con esta pila fue capaz de generar una corriente eléctrica constante y de magnitud relativamente grande.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

La pila voltaica, como se le llamó, fue un importante avance en el campo de la investigación eléctrica, si tomamos en cuenta que hasta ese entonces la única forma conocida para producir energía eléctrica era frotando una barra de goma contra un trozo de lana.

El trabajo de volta proporcionó bases sólidas para que en 1830 el científico inglés Michael Faraday estableciera los principios fundamentales de la electroquímica, los cuales determinan el comportamiento de una celda de almacenamiento y de otros procesos electroquímicos. Tiempo después el químico inglés John Daniell usó los principios de Faraday para desarrollar la primer celda de almacenamiento moderna, mientras que en 1839 William Grove da otro paso importante al demostrar los principios de las celdas combustibles de Hidrogeno/Oxígeno.<sup>6</sup>

### 2.1.1 Principio de operación de una celda de almacenamiento

La operación de una celda de almacenamiento esta basada en reacciones químicas del tipo oxidación-reducción (redox). Por ejemplo, el esquema de Volta puede ser modelado colocando una barra de zinc en un recipiente que contenga una solución de ácido sulfúrico diluido ( $H_2SO_4$ ), si también se coloca una barra de plata dentro del recipiente y se unen estos dos electrodos mediante un conductor eléctrico se tendrá una corriente eléctrica a través del conductor.

El  $H_2SO_4$  puede separarse en dos iones  $H^+$  y un ion  $SO_4^{2-}$ , estos iones permiten el paso de una corriente eléctrica a través de la solución.

El ion  $SO_4^{2-}$  reacciona fácilmente con el zinc oxidándose para formar sulfato de zinc ( $ZnSO_4$ ), el sulfato viaja a través de la solución hacia el electrodo de plata dejando en el electrodo de zinc dos electrones, los electrones fluyen por el conductor eléctrico creando una corriente eléctrica utilizable, cuando los electrones llegan a la barra de plata, se reducen con los iones de hidrogeno de la solución liberando hidrógeno en forma de gas.<sup>7</sup>

Todas las celdas modernas utilizan esquemas similares de oxidación-reducción, sin embargo los materiales utilizados para cada caso particular son muy variados.

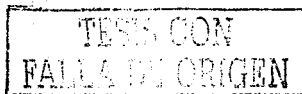
Ciertos tipos de celdas pueden ser recargadas haciendo circular a través de ellas una corriente eléctrica en sentido opuesto al de la corriente de generación. De este modo es posible revertir las reacciones químicas y en cierta parte restituir las condiciones iniciales del sistema.

## **2.2 Definiciones y especificaciones**

La celda de almacenamiento descrita anteriormente consiste en un ánodo, un cátodo y el electrolito. Cualquier celda construida con materiales específicos tiene un determinado voltaje de salida, si se desea obtener voltajes mayores, entonces se deberá conectar en serie varias celdas para formar una batería. Por ejemplo, una celda simple de plomo/ácido tiene un voltaje de 2 Volts, es necesario usar 6 celdas de este tipo conectadas en serie para formar una batería de plomo/ácido como la que usamos en el automóvil.

Existen dos clases de celdas de almacenamiento. Las no recargables o celdas primarias y las recargables llamadas celdas secundarias. Las celdas también pueden clasificarse dependiendo del electrolito que utilizan, existen celdas tipo líquido debido a que el electrolito es una solución líquida, celdas tipo seco que usan un electrolito en forma de pasta y celdas de electrolito sólido.

Muchas celdas de almacenamiento están diseñadas para mantener más o menos constante el voltaje de salida durante un amplio rango de valores de corriente. En términos de ingeniería eléctrica se dice que estas celdas tienen una resistencia interna baja, aquellas celdas que tienen resistencia interna alta, no pueden ser utilizadas para generar grandes corrientes, ya que el voltaje en las terminales de la celda cae a niveles en los que no puede ser utilizado. Así pues otro parámetro importante para las celdas de almacenamiento es la corriente



máxima útil que pueden entregar. Los fabricantes proporcionan curvas que muestran la caída de voltaje en terminales de la celda cuando se incrementa la corriente entregada.

La capacidad de energía total de una celda, se mide en el número de horas en los que la celda puede entregar un determinado nivel de corriente (ampere-horas). Este método se utiliza para comparar celdas que utilizan la misma tecnología y por lo tanto, tienen el mismo voltaje. Sin embargo, cuando se trata de celdas diseñadas con diferentes voltajes en terminales se utiliza como parámetro de comparación los watt-hora entregados por la celda.

Dos conceptos también útiles para la clasificación de celdas de almacenamiento son; La energía específica y la densidad de energía. La primera se define como la relación entre el número de watt-hora entregados entre el peso de la celda. Mientras que la densidad de energía es el resultado de dividir el número de watt-hora entre el volumen del sistema.

Como se mencionó anteriormente, las celdas de almacenamiento recargables pueden ser restauradas hasta casi su condición original de carga. Sin embargo, las celdas se degradan ligeramente con cada operación de recarga. Es por eso que un parámetro importante de la celda de almacenamiento es el número de recargas que la celda puede soportar. El número de ciclos descarga/carga tiende a ser menor con relación al grado de descarga que se someta la celda, también se debe mencionar que la capacidad de almacenamiento de la celda disminuye cuando el número de ciclos descarga/carga aumenta.

Otros parámetros utilizados son: dimensiones físicas, especificaciones mecánicas, vida en almacenamiento, vida en servicio, rangos de temperatura recomendados, etc.<sup>8</sup>

## 2.3 Tipos de celdas electroquímicas Primarias

### 2.3.1 Celdas de almacenamiento de Zinc/Carbón y celdas Alcalinas

La celda de Zinc/Carbón fue inventada en 1860 por un químico francés llamado Georges Leclanche, consiste en un recipiente cilíndrico de zinc que funciona como ánodo y una barra de carbón en el centro que opera como cátodo. El electrolito es una pasta formada por cloruro de amonio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), agua, dióxido de manganeso en polvo ( $\text{MnO}_2$ ) y grafito. También se puede utilizar cloruro de zinc ( $\text{ZnCl}_2$ ) en vez del cloruro de amonio, así incrementamos la vida en servicio de la celda pero el costo también aumenta.<sup>9</sup>

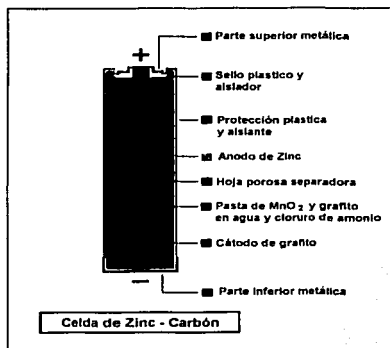


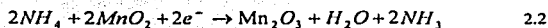
Figura 2.2 Celda típica de Zinc/Carbón

Se muestran a continuación las ecuaciones que explican la reacción en la celda Zinc/Carbón:

Reacción del ánodo



Reacción del cátodo



Las celdas alcalinas funcionan bajo los mismos principios que la celda de zinc/carbón. Tienen un ánodo de zinc y dióxido de magnesio mezclado con grafito como cátodo. La diferencia principal se debe a que en las celdas alcalinas se utiliza hidróxido de potasio como electrolito (KOH), un compuesto que es más alcalino que ácido.

A pesar de la similitud de operación entre las celdas de zinc/carbón y la celda alcalina existen muchas diferencias de construcción entre ellas. La celda alcalina esta contenida en un recipiente de níquel y plata que funciona como cátodo, la lamina se separa eléctricamente de la parte baja de la celda donde se coloca el contacto del ánodo. El recipiente se rellena con hidróxido de potasio, dióxido de magnesio y pasta de grafito. En el núcleo se encuentra el ánodo, construido de polvo de zinc con un delgado alambre de latón que funciona como colector de corriente.<sup>10</sup>

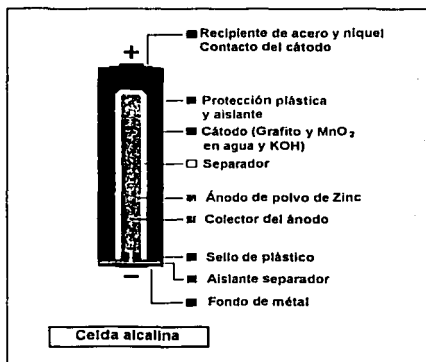
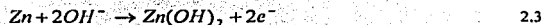


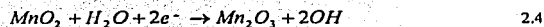
Figura 2.3 Celda alcalina

Reacciones químicas en una celda Alcalina:

Reacción en el ánodo



Reacción en el cátodo

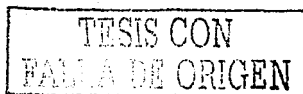
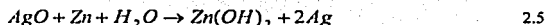


Todas las celdas se recubren con una capa de plástico para protegerlas, aislarlas y para etiquetarlas. Las celdas alcalinas tienen una densidad del doble en comparación con las celdas de zinc-carbón, pero son varias veces más caras. Ambas celdas tienen un voltaje de salida de 1.5 volts y en general no son recargables, en 1990 Raytheon introdujo al mercado una celda alcalina recargable llamada Renewal, sin embargo el diseño no fue comercialmente exitoso.

### 2.3.2 Celdas tipo botón de Mercurio, Zinc/Aire y de Óxido de Plata

Las calculadoras, los aparatos auditivos y otros dispositivos electrónicos utilizan pequeñas celdas no recargables tipo botón. Las celdas tipo botón original fue la celda de mercurio. La celda de mercurio esta construida con un cátodo de óxido de mercurio (HgO), un ánodo de una amalgama de mercurio y zinc, y un electrolito de hidróxido de potasio mezclado con hidróxido de zinc. Tiene un voltaje de salida de 1.35 volts. Se puede construir una celda similar con cadmio en vez de zinc para obtener un voltaje de 0.91 volts. Debido a la toxicidad del mercurio, este tipo de celdas están prohibidas en los Estados Unidos y en algunos otros países.<sup>11</sup>

Reacción química en una celda de óxido de plata:





Las celdas modernas de zinc/aire son similares a las celdas alcalinas. Utilizan polvo de zinc en forma de gel como ánodo, una capa de hidróxido de potasio como electrolito y un disco de carbón como cátodo, están diseñadas para reaccionar con el oxígeno del aire y contienen una membrana porosa de teflón que mantiene el aire dentro de la celda y evita fugas del electrolito<sup>12</sup>

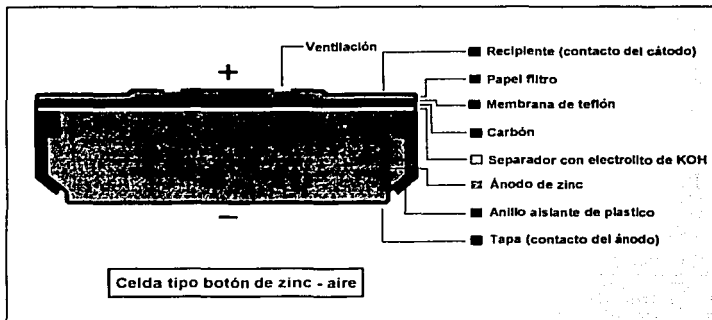
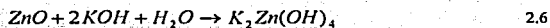


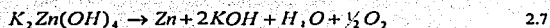
Figura 2.4 Celda tipo botón de Zinc/Aire

Reacción en una celda de Zinc/aire:

Reacción del ánodo



Reacción del cátodo



Las celdas de zinc/aire tienen un voltaje en terminales de 1.65 Volts, tienen también una densidad de energía muy alta, pero su resistencia interna es también alta por lo que no son utilizadas cuando se necesita una corriente eléctrica elevada.

## 2.4 Tipos de celdas electroquímicas Secundarias

### 2.4.1 Celdas tipo Plomo/Ácido y Níquel/Cadmio

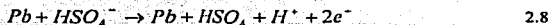
La celda de ácido-plomo es por mucho la celda de almacenamiento recargable más utilizada, fue inventada en 1859 por el físico francés Gastón Plante. La celda de ácido/plomo utiliza ácido sulfúrico diluido como electrolito, el ánodo se construye de plomo y el cátodo de óxido de plomo.

Cuando la celda esta completamente descargada el ánodo y el cátodo se cubren con una capa de sulfato de plomo, y el electrolito se convierte la mayor parte en agua. Como el ácido sulfúrico disuelto en agua es más denso que el agua en sí, se utiliza un medidor de densidad para determinar el nivel de carga de la celda.<sup>13</sup>

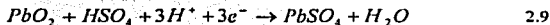
Una batería de coche consiste en una caja cuadrada con separaciones internas donde se alojan celdas de almacenamiento conectadas en serie. Los electrodos se construyen en forma plana para obtener un área máxima de contacto con el menor peso y volumen posible. Cada celda del tipo ácido/plomo tiene un voltaje de salida de aproximadamente 2 Volts, se pueden construir baterías de la capacidad deseada conectando varias celdas en serie hasta obtener el voltaje que se necesite. Las baterías de ácido/plomo tienden a descargarse rápidamente, pero pueden ser recargadas cientos de veces antes que los electrodos se degraden y no puedan almacenar ninguna carga. Otra característica es que tienen vida de almacenamiento infinita si se guardan sin el electrolito.<sup>14</sup>

Reacción en una celda de plomo/ácido:

Reacción en el ánodo



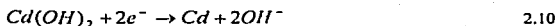
Reacción en el cátodo



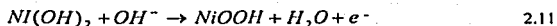
Las baterías de ácido/plomo son económicas y efectivas, actualmente son la opción mas practica cuando se requiere gran potencia a un bajo costo. Sin embargo son voluminosas y los materiales activos son peligrosos para el medio ambiente y es necesario reciclarlos como medida ecológica.<sup>15</sup>

La celda de níquel/cadmio (Ni/Cd) utiliza un ánodo de cadmio y un cátodo de níquel. Generalmente se construyen en forma de cilindro con capas de cadmio y de óxido de níquel separadas por capas de material absorbente impregnadas de hidróxido de potasio como electrolito. Las celdas de Ni/Cd tienen un voltaje de salida de 1.2 volts, tienen una resistencia interna muy baja por lo que el voltaje permanece constante hasta que la celda esta casi descargada.<sup>16</sup>

Reacción en el ánodo



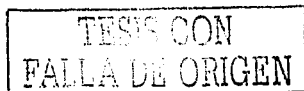
Reacción en el cátodo



#### 2.4.2 Celdas de Níquel/Hidruro Metálico

Las celdas de almacenamiento de Ni/hidruro metálico (Ni/HM) están cobrando popularidad, especialmente en equipos portátiles como videograbadoras, computadoras y equipos celulares. La principal ventaja de las baterías de Ni/HM frente a las baterías de Ni/Cd es la baja toxicidad de las primeras, ya que el cadmio es un metal muy tóxico para la mayoría de los organismos incluso con exposiciones a bajas concentraciones.<sup>17</sup>

La investigación sobre sistemas de hidruros metálicos inicio en los años 70's cuando se buscaba un medio eficiente para el almacenamiento de hidrogeno. Sin embargo las aleaciones de hidruros metálicos desarrolladas en esas fechas, eran inestables bajo las condiciones de operación de la celda y no fue posible alcanzar un desempeño adecuado de los sistemas. En la década de los 80's se desarrollaron nuevas aleaciones que se mantenían



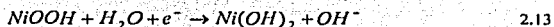
estables en aplicaciones de celdas de almacenamiento. Desde entonces y hasta la fecha las baterías de Ni/HM han sido mejoradas, principalmente en términos de densidad de energía. Básicamente una celda de Ni/HM opera bajo el mismo principio que una celda de Ni/Cd. En la batería de Ni/HM, el cadmio es remplazado por un hidruro metálico basado en una aleación metálica compleja capaz de absorber hidrógeno.<sup>18</sup> El cátodo está hecho de óxido de níquel y se usa una solución de hidróxido de potasio como electrolito. Las celdas de Ni/HM tienen un voltaje típico de 1.2 V.<sup>19</sup>

Las siguientes reacciones representan el comportamiento del sistema, la letra M representa el metal usado para absorber hidrógeno.

Reacción en el ánodo



Reacción en el cátodo



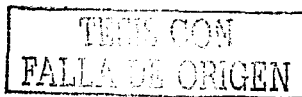
## 2.5 Supercapacitores

Con el descubrimiento de la posibilidad de cargar eléctricamente la superficie de un material mediante frotamiento, se inicia la investigación de la llamada electricidad estática. Se hicieron investigaciones con diversas máquinas eléctricas que generaban cargas electrostáticas mediante frotamiento y en 1745 se fabrica la botella de Leyden, precursor de los capacitores utilizados en la actualidad. La botella de Leyden consistía en dos hojas de metal separadas por un material aislante, en este caso el vidrio de la botella.

La cantidad de energía almacenada en un capacitor se define

$$G = \frac{1}{2} CV^2 \quad 2.14$$

La energía libre o energía de Gibbs se define como G y se incrementa cuadráticamente con relación al voltaje del capacitor.<sup>20</sup>



La utilización de este principio para almacenar energía eléctrica para aplicaciones prácticas en sistemas electroquímicos fue patentada por Becker en 1957. La patente describía el almacenamiento de energía eléctrica mediante la acumulación de carga en la doble capa de la interfase de carbón poroso con un electrolito acuoso.

Los supercapacitores son dispositivos que almacenan energía eléctrica mediante la acumulación de cargas en la doble capa electroquímica. Han sido aplicados en varias áreas, en particular en vehículos eléctricos como automóviles y trenes.

La principal ventaja de los supercapacitores con relación a las baterías, es que en los capacitores la acumulación de energía eléctrica se lleva a cabo mediante un proceso no faradaico y no existe cambio de fase ni reacción química en el sistema, por lo que las características del capacitor se mantienen constantes a través de un número muy grande de ciclos de carga y descarga.<sup>21</sup>

La clave que permite obtener capacitancias muy altas en sistemas electroquímicos, del orden de faradios o decenas de faradios en volúmenes muy pequeños, digamos  $1 \text{ cm}^3$ , es la utilización de materiales de gran área como el carbón activado que tiene un área real de 1000 a 2000  $\text{m}^2/\text{gr}$ .<sup>22</sup>

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## Capítulo III

### DISEÑO EXPERIMENTAL

#### 3.1 Modelos eléctricos equivalentes de algunos sistemas electroquímicos usados en baterías de Níquel/Hidruros Metálicos

Se utilizará la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica para analizar los fenómenos de adsorción de hidrógeno, que ocurren en la interfase de algunos sistemas electroquímicos usados en baterías de Níquel/Hidruros Metálicos (Ni/HM)

Existen algunos antecedentes que prueban la viabilidad de la técnica, Lim et al <sup>23</sup>, desarrollaron un método teórico basado en la admitancia del sistema para explicar fenómenos de adsorción de hidrógeno en un electrodo tipo membrana de Pd. También Kuriyama et al <sup>24-25</sup>, usaron la EIE para estudiar la degradación de electrodos de HM, sin embargo una de las aportaciones más importantes la realizó Zhang et al<sup>26</sup> al proponer un circuito eléctrico equivalente para modelar los mecanismos de reacción de un electrodo de hidruro metálico (EHM).

En total se realizaron 14 pruebas electroquímicas a tres sistemas diferentes:

Sistema	Electrodo de Trabajo	Contraelectrodo
1	Hidróxido de Níquel	Platino
2	Hidruro Metálico	Platino
3	Hidróxido de Níquel	Hidruro Metálico

Tabla 1, Los tres sistemas electroquímicos modelados.

TRABAJO CON  
FALLA DE ORIGEN

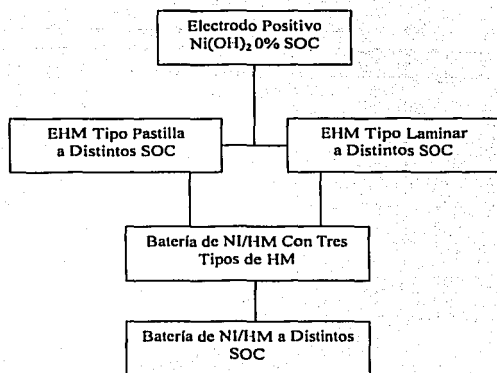


Figura 3.1, Diagrama que muestra la secuencia de las pruebas

Los circuitos eléctricos equivalentes utilizados para modelar las reacciones de adsorción/desorción de hidrógeno, son el resultado de un análisis de las curvas obtenidas mediante las pruebas de EIE. La simulación de los circuitos eléctricos equivalentes se realizó con el paquete computacional PSPICE<sup>®</sup>, diseñado para resolver funciones no lineales en el dominio de la frecuencia.

### 3.1.2 Sistema Hidróxido de Níquel/Platino

Para el sistema Ni(OH)<sub>2</sub>/Pt se realizó una prueba con el electrodo de trabajo a un 0% SOC%, a temperatura ambiente con un electrodo de referencia de mercurio/óxido de mercurio (Hg/HgO) y un electrolito de hidróxido de potasio a una solución 6M.

TRABAJO CON  
FALTA DE OXIGEN

### 3.1.3 Sistema Hidruro Metálico/Platino

En esta parte del proyecto se estudiaron las reacciones en la interfase de un hidruro metálico, usando como contraelectrodo un electrodo de Pt. El experimento se dividió en dos partes, en una se estudió el comportamiento de un EHM tipo pastilla a distintos SOC, en la segunda parte, se repitió la prueba para un EHM a distintos SOC, pero ahora del tipo electrodo laminar.

### 3.1.4 Sistema Hidruro Metálico/Hidróxido de Níquel

En este caso se analizó el comportamiento de un batería completa Ni/HM. Las pruebas se dividieron en dos secciones, en una de ellas se estudió el comportamiento de una batería completa de Ni/HM a distintos estados de carga. Se consideró un potencial de  $-0.6\text{ V}$  vs Hg/HgO como 0% SOC y  $-0.90\text{ V}$  vs Hg/HgO como 100% SOC. Las pruebas se realizaron desde el 0% del estado de carga (SOC) hasta el 100% SOC en pasos de 20%, completando 5 pruebas, y en la segunda parte, se estudiaron tres diferentes aleaciones de HM en una batería Ni/HM. En total se realizaron 8 pruebas, en todos los casos se utilizó mercurio/óxido de mercurio como electrodo de referencia y un electrolito de hidróxido de potasio a una solución 6M a temperatura ambiente.

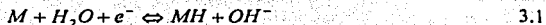
## 3.2 Consideraciones generales del modelo eléctrico equivalente

Las mediciones electroquímicas de la impedancia del sistema se llevaron a cabo en una celda electroquímica no sellada de tres compartimentos, utilizando una malla de Pt como contraelectrodo, un electrodo de referencia de Hg/HgO, un electrolito 6M de KOH y el EHM como electrodo de trabajo.

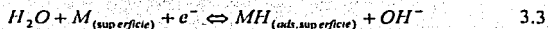
TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



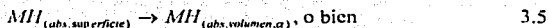
Considerando la reacción electrodródica en el electrodo negativo y positivo de una batería de hidruros metálicos de la forma:



La reacción de hidruro en la interfase electrodo/electrolito involucra una etapa de transferencia de carga seguida por una transferencia de átomos de hidrógeno de la superficie hacia el interior de la aleación; es decir,



Difusión



Transición  
de fase



Sin embargo, no en todos los casos en hidrógeno adsorbido reacciona con el hidruro y se absorbe, también es común que existan reacciones que ocasionen un desprendimiento de hidrógeno gaseoso molecular ( $H_2$ ). En cualquiera de los dos casos absorción o desprendimiento de hidrógeno, la etapa de transferencia de carga es igual para ambos procesos, solo que en el caso de la adsorción, el hidrógeno se transfiere desde la superficie del hidruro a sitios disponibles en la red cristalina para después difundirse en el seno del material. Para la reacción de desprendimiento, después del proceso de adsorción de hidrógeno, se produce una recombinación en la superficie para formar hidrógeno molecular que es liberado en forma de burbujas.

### 3.3 Sistemas utilizados para la caracterización electroquímica

Las propiedades cinéticas de absorción de hidrógeno, fueron determinadas utilizando técnicas electroquímicas. Los experimentos se realizaron en una celda electroquímica a temperatura constante mediante un baño térmico, haciendo uso de un calentador *General Electric Heater*, de control proporcional.

Se usó una celda electroquímica no sellada de tres compartimentos representada esquemáticamente en la Fig. 3.1, utilizando los electrodos de hidruros metálicos tipo laminar o tipo pastilla como electrodos de trabajo, un electrodo de mercurio como electrodo de referencia ( $\text{Hg}/\text{HgO}/6\text{M KOH}$ ), normalmente representado como  $\text{Hg}/\text{HgO}$ , dos contraelectrodos de níquel ( $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ ) y un electrolito alcalino 6 molar de  $\text{KOH}$  en solución acuosa.

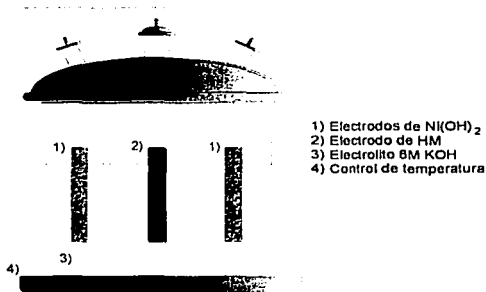


Figura 3.1. Celda electroquímica de tres compartimentos que representa una batería de  $\text{Ni}/\text{HM}$

La parte experimental de activación electroquímica, polarización lineal y carga/descarga para los electrodos desarrollados, se llevó a cabo utilizando un potenciostato/galvanostato Solartron 1285. Los electrodos se activaron mediante ciclos de carga y descarga de hidrógeno a temperatura ambiente. Los electrodos se cargaron a una densidad de corriente de  $100 \text{ mA g}^{-1}$  durante 3 horas hasta alcanzar un potencial de carga máxima de  $-0.9 \text{ V}$  vs

Hg/HgO, y descargados a una razón de  $100 \text{ mA g}^{-1}$  hasta alcanzar un potencial límite de descarga de  $-0.6 \text{ V vs Hg/HgO}$ .

Los resultados de la caracterización electroquímica se midieron después de alcanzar el potencial estable a circuito abierto de la celda electroquímica, con una variación menor de  $1 \text{ mV min}^{-1}$ . Basado en el sistema de ajuste del potencióstato utilizado, el valor de la corriente de polarización anódica se definió como magnitud positiva. Un procedimiento de interrupción en la corriente del electrodo se utilizó para compensar los errores de caídas de potencial  $iR$ , debido a que la resistencia del electrolito entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia, así como la resistencia de contacto, los cuales son causas comunes del origen de caídas de potencial.

Los estudios electroquímicos se realizaron con un Potencióstato/Galvanostato Solartron 1285 con interfase de cómputo para caracterizar en régimen transitorio a los electrodos de hidruros metálicos desarrollados. Además un Potencióstato/Galvanostato VoltaMaster de EG&G se utilizó para las caracterizaciones en régimen de estado estacionario: espectroscopia de impedancia electroquímica.

La conductividad del electrolito (solución acuosa) para diversas concentraciones del KOH se midió utilizando la celda electroquímica a temperatura controlada y un medidor de conductividad *Cole-Parmer Multiparameter Conductivity Meter Modelo EW-19060*.

Los electrodos formados se activaron mediante un proceso cíclico de carga/descarga.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

### 3.4 Datos obtenidos

Una vez que se realiza la prueba de EIE, el equipo entrega una serie de archivos de salida, entre ellos un archivo de datos graficables con la siguiente información:

Punto	Frecuencia	Modulo	Fase	Tiempo	Potencial	Comente
1	7.14E+04	1.12E+00	6.56E+00	2.00E+00	0.00E+00	5.13E-03
2	4.46E+04	1.07E+00	5.47E+00	2.00E+00	0.00E+00	5.13E-03
3	2.81E+04	1.11E+00	-1.65E+01	2.00E+00	0.00E+00	5.13E-03
4	1.79E+04	1.22E+00	-2.72E+01	3.00E+00	0.00E+00	5.13E-03
5	1.12E+04	1.47E+00	-3.93E+01	3.00E+00	0.00E+00	5.13E-03
6	7.14E+03	1.90E+00	-5.09E+01	4.00E+00	0.00E+00	5.13E-03
7	4.46E+03	2.69E+00	-6.19E+01	4.00E+00	0.00E+00	5.13E-03
8	2.81E+03	3.95E+00	-6.90E+01	5.00E+00	0.00E+00	5.13E-03
9	1.79E+03	5.96E+00	-7.46E+01	5.00E+00	0.00E+00	5.13E-03
10	1.12E+03	9.25E+00	-7.72E+01	6.00E+00	0.00E+00	5.13E-03
11	7.14E+02	1.40E+01	-7.94E+01	6.00E+00	0.00E+00	5.13E-03
12	4.46E+02	2.18E+01	-7.00E+01	7.00E+00	0.00E+00	5.13E-03
13	2.81E+02	3.29E+01	-7.69E+01	8.00E+00	0.00E+00	5.13E-03
14	1.79E+02	4.00E+01	-7.36E+01	9.00E+00	0.00E+00	5.13E-03
15	1.12E+02	7.41E+01	-6.99E+01	1.10E+01	0.00E+00	5.13E-03

Figura 3.1, Datos obtenidos mediante la prueba de EIE de un sistema Ni(OH)<sub>2</sub>/Electrolito 6 M KOH

### 3.5 Relación entre la magnitud de la impedancia y el ángulo de fase con la impedancia real y la impedancia imaginaria

Existen dos razones por las cuales resulta conveniente separar la función de transferencia (FT) en su parte real y en su parte imaginaria, una de ellas es que si dividimos la FT obtenemos dos ecuaciones independientes entre si lo cual resulta muy útil en el proceso iterativo para el calculo de los parámetros R, C de los circuitos equivalentes. Por otra parte, es necesario tener a la mano los valores de impedancia real e imaginaria ( $Z'$ ,  $Z''$ ), porque son los que se utilizan para graficar la respuesta mediante el diagrama de Nyquist.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Debido a que el equipo que se usó para realizar los experimentos solo proporciona la magnitud de la impedancia ( $|Z|$ ) y el ángulo de fase ( $\theta$ ), es necesario transformar esos valores a impedancia real e imaginaria.

Recordando el concepto de la FT mencionado en el capítulo 1, podemos ver que la FT puede definirse como la impedancia total del sistema

$$H(s) = Z(s) = \frac{V(s)}{I(s)} \quad 3.7$$

Primercamente se separa la impedancia total en impedancia real e impedancia compleja

$$Z' = |Z| \cos \theta \quad 3.8$$

$$Z'' = |Z| \sin \theta \quad 3.9$$

Así también es posible separar la FT

$$FT = Z' + Z'' \quad 3.10$$

$$Z' = \frac{V}{I} \quad 3.11$$

$$Z'' = \frac{V_{img}}{I_{img}} \quad 3.12$$

Para realizar la conversión de todos los datos obtenidos en los experimentos, se utilizó el paquete computacional EXCEL<sup>®</sup>, donde se aplicaron las formulas antes mencionadas.

### 3.6 Análisis de circuitos usando PSPICE®

Una vez que se ha obtenido el circuito equivalente del sistema electroquímico, es necesario efectuar una simulación para determinar el comportamiento del sistema y poder iniciar con el proceso de obtención de los parámetros R y C.

Una de las herramientas de simulación más conocidas es el paquete SPICE®, desarrollado en la Universidad de California en Berkeley, que se ha convertido en el estándar para simular circuitos electrónicos, tanto a nivel industrial como académico.

El SPICE® fue diseñado originalmente para máquinas con gran capacidad de computo, pero la aparición de la computadora personal motivó a varios fabricantes a adaptar versiones de SPICE® compatibles con este tipo de máquinas. Dos de las versiones más importantes en el mercado son MicroSim™Pspice® de MicroSim Corp. De Irvine, CA. E IsSpice® de Intusoft en San Pedro, CA. Ambos fabricantes tienen versiones profesionales para simular circuitos muy complejos, así como versiones para estudiantes que tienen todas las características de las versiones profesionales, pero que solo pueden simular circuitos de baja complejidad. Sin embargo la versión para el estudiante de MicroSim™Pspice® es gratuita y permite su reproducción a los estudiantes y profesionistas interesados en usar MicroSim™Pspice®.

#### 3.6.1 Que es SPICE®

En el proceso de diseñar un circuito, un paso necesario posterior a la fabricación del mismo, es la verificación para asegurarse que se comporta de acuerdo a las especificaciones deseadas. Algunas de las pruebas realizadas son verificación del punto de operación y el comportamiento cuando se aplica una señal, en algunos casos dentro de un intervalo de valores de voltaje de alimentación, temperatura, etc.

Normalmente el tiempo empleado en realizar estas pruebas en el laboratorio es considerable, además es necesario un equipo de laboratorio costoso, todo esto con la

esperanza de que el circuito se comporte como se desea, este proceso es aún más tardado y costoso, cuando se aplica a la construcción de un circuito integrado, ya que su diseño, fabricación y verificación puede llevarse hasta varios meses.

Afortunadamente, existe una manera de realizar estos procesos de verificación reduciendo el tiempo y el costo involucrados, sin necesidad de construirlos usando procesos de simulación de circuitos por computadora.

El análisis de circuito por computadora usando SPICE® tiene entre otras, las siguientes características:

- Observar el funcionamiento de un circuito antes de ensamblarlo y construirlo
- Usar componentes ideales para aislar los efectos limitantes en el diseño
- Realizar mediciones de prueba que son:
  - Complicadas debido al ruido electrónico
  - No factibles por carecer del equipo adecuado
  - No apropiadas, pues el equipo de prueba podría resultar dañado
- Simular un circuito muchas veces con variaciones en sus componentes
- Cambiar los parámetros de los modelos de los dispositivos semiconductores, de tal manera que se puedan realizar simulaciones para distintas condiciones de estos, tales como análisis de corriente alterna o directa.
- Observar la dependencia de la temperatura, generación de ruido, así como los efectos de las capacitancias intrínsecas y de las propiedades físicas del dispositivo que se simula.

SPICE® no es un programa interactivo. En SPICE®, los circuitos se describen en un archivo de entrada, que tiene una lista de cada elemento de entrada del circuito (resistor, capacitor, inductor, etc.) indicando como esta conectado usando numero de nodos, además hay renglones en el archivo de entrada que designan la frecuencia de las fuentes, la temperatura, los tipos de análisis a realizar y la forma de mostrar los datos de salida. El archivo de entrada se crea usando el editor de texto y se envía a SPICE® para su análisis. Es importante enfatizar que SPICE® solo analiza circuitos, no puede optimizar ni mejorar un

circuito ni puede sintetizarlo dado un conjunto de especificaciones. Los resultados del análisis aparecen en un archivo de salida creado por SPICE<sup>®</sup>. Si los resultados indican que hubo errores de sintaxis o que el circuito necesita tener cambios, es necesario editar de nuevo el archivo, correr otra vez SPICE<sup>®</sup> y examinar el nuevo archivo de salida.

Actualmente existe una versión de SPICE<sup>®</sup> en la que no es necesario editar el circuito en una hoja de texto, el programa creado para ambiente Windows<sup>®</sup> cuenta con una hoja donde se puede dibujar el circuito que va a ser analizado, esta hoja contiene los elementos mas comunes como resistores, capacitores, inductores y fuentes, para insertarlos directamente en el dibujo.

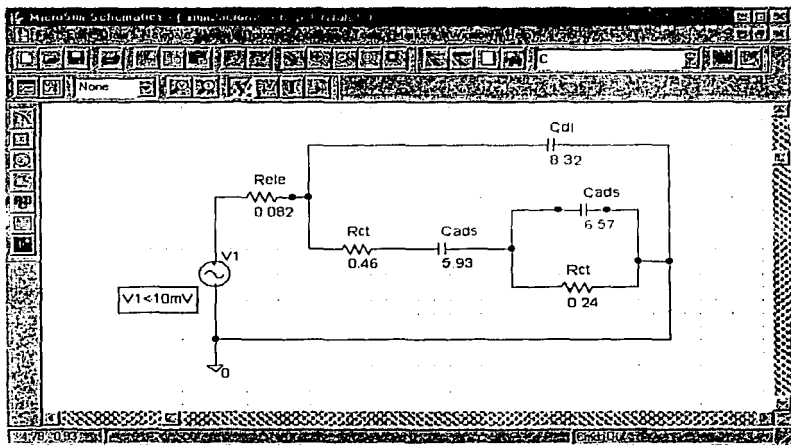


Figura 3.2, ventana de SPICE<sup>®</sup> donde se dibuja el circuito a simular

Cuando se corre el SPICE<sup>®</sup> el programa toma el dibujo del circuito, identifica los componentes y crea el archivo de datos que servirá de entrada para la simulación. En la figura 3.6 se muestra un circuito eléctrico dibujado en esta ventana de SPICE<sup>®</sup>, cada elemento del circuito cuenta con una etiqueta para su nombre y otra para el valor del



elemento, también se debe notar que la fuente de voltaje del circuito simulado debe ajustarse a un valor no mayor de 10 mV (generalmente 5 mV), para mantenernos en el rango lineal y evitar transitorios en el sistema.<sup>27</sup>

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

# Capítulo IV

## RESULTADOS

Se utilizó la técnica de impedancia electroquímica para caracterizar la interfase de distintos sistemas electrodo/electrolito usados en baterías de Ni/HM. En todas las pruebas se realizó un barrido de frecuencias desde 0.01 Hz hasta 10 KHz, a excepción de las pruebas para electrodos de hidruro metálico tipo pastilla y tipo laminar a distintos estados de carga, en los cuales se varió el rango de frecuencia de la prueba, para evitar el proceso de difusión.

### 4.1.1 Características del electrodo negativo de Hidruro Metálico

El hidruro metálico usado tiene la siguiente fórmula molecular:  $(La_{0.55}Ce_{0.3}Nd_{0.11}Pr_{0.04})(Co_{0.14}Al_{0.08}Mn_{0.06}Ni_{0.71})_{5.02}$  (Calculadas por Rhodia Inc<sup>28</sup>) y su composición en peso se muestra en la figura 4.1.

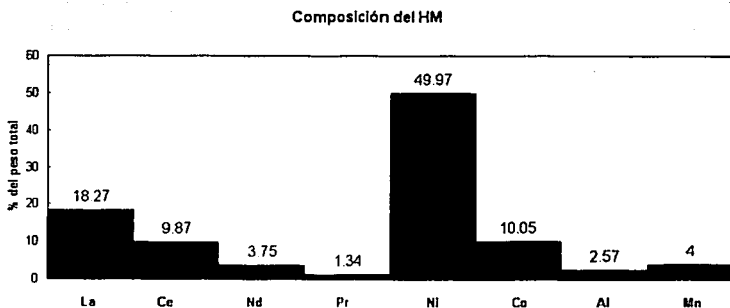


Figura 4.1. Elementos principales que forman el HM

CON  
FALLA DE ORIGEN

El material contiene también otros elementos en forma de impurezas:

Fe: 0.163, Mg:< 0.01, Si: 0.028, Ca: <0.01, O:0.0979

#### 4.1.2 Características del electrodo positivo de Hidróxido de Níquel

Los electrodos de Hidróxido de níquel han sido utilizados como electrodo positivo en celdas secundarias del tipo alcalinas, en celdas de Ni/Cd y Ni/HM<sup>29</sup> debido a su alta densidad de energía (600-630 mAh/cc), larga duración y bondades ambientales.<sup>30</sup>

El Ni(OH)<sub>2</sub> tiene dos fases diferentes,  $\alpha$  y  $\beta$ . El  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> se utilizó como electrodo positivo en la batería de Ni/HM: a pesar de que el  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> posee una capacidad mayor de intercambio de electrones<sup>31</sup>, se utiliza el compuesto de fase  $\beta$  debido a que el segundo no es estable y se degrada con los ciclos de carga y descarga<sup>32</sup>

#### 4.2 Gráficas y resultados

Los resultados se muestran mediante gráficas de Nyquist, los datos experimentales se representan con líneas punteadas y los datos que corresponden al ajuste del modelo eléctrico equivalente a este sistema en líneas continuas.

El error entre los valores obtenidos experimentalmente y los datos simulados, fue obtenido como un porcentaje en relación a los datos experimentales.

$$e\% = \frac{Exp - Sim}{Exp} \times 100 \quad 4.1$$

#### 4.2.1 Caracterización del electrodo positivo de Ni(OH)<sub>2</sub>

#### 4.2.2 Técnica experimental

Se utilizó un electrodo comercial de Ni(OH)<sub>2</sub>, el cual está formado por partículas de hidróxido de níquel de forma esférica, con un 5% wt de cobalto metálico en polvo. La función del cobalto es la de estabilizar el material activo, el electrodo también contiene un 1% wt de politetrafluoroetileno (PTFE) en suspensión acuosa.

#### 4.2.3 Mediciones electroquímicas

El electrodo fue activado mediante ciclos continuos de carga/descarga. El electrodo de Ni(OH)<sub>2</sub> se utilizó como electrodo de trabajo en una celda electrolítica abierta de 3 compartimentos, 2 contraelectrodos de Pt se colocaron a ambos lados del electrodo de trabajo. Un electrodo de 6 M KOH Hg/HgO se utilizó como referencia y se colocó muy próximo al electrodo de trabajo. El electrolito utilizado fue KOH 6 M a temperatura controlada (303 °K).

Las mediciones electroquímicas utilizando la técnica de EIE se llevaron a cabo en el potenciostato/galvanostato descrito anteriormente, en el rango de frecuencias de 0.01 Hz hasta 10 KHz. Los datos obtenidos como lo son las componentes reales e imaginarias de la impedancia electroquímica fueron analizados a través de la función de transferencia mediante el paquete computacional PSPICE®.

#### 4.2.4 Análisis de los circuitos eléctricos equivalentes

Se ajustaron los datos experimentales respecto al circuito propuesto analizando la señal a altas frecuencias. Los puntos en el límite de las frecuencias altas se ajustaron aproximando

la forma de la curva a un arco y mediante un ajuste parcial de mínimos cuadrados no lineales. Así es posible estimar la dispersión a altas frecuencias y también conocer el valor del elemento de fase constante (CPE) correspondiente a la doble capa y los valores de los elementos que componen el circuito eléctrico y que corresponden a la resistencia de transferencia de carga. Limitantes técnicas en el sistema de medición no permitieron obtener información acerca de los elementos difusivos también conocidos como elementos de warburg.

En la figura 4.2 se muestran los datos obtenidos experimentalmente mediante EIE de un electrodo de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  y los datos obtenidos a partir de la simulación del circuito eléctrico equivalente.

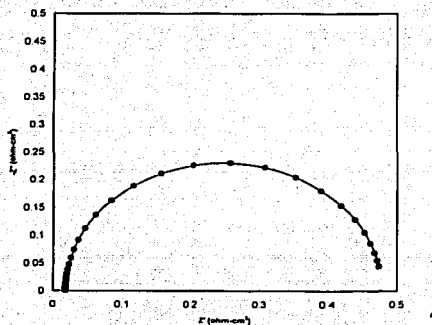


Figura 4.2. Comparación entre los datos simulados (puntos) y los experimentales (línea continua)

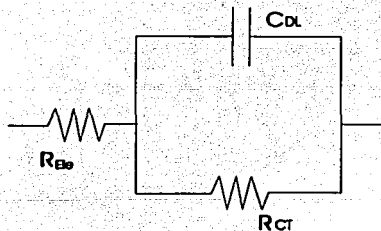


Figura 4.3. Circuito eléctrico equivalente para una prueba de EIE con electrodo de trabajo de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$

$R_{Ele} (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_{CT} (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_{DL} (\text{F} \cdot \text{cm}^2)$	$I_0 (\text{Amp})$	Error (%)
0.018	0.46	3.33	0.5565	< 0.1

Tabla 1, Se muestran los valores de los elementos del circuito equivalente usados en la simulación

#### 4.2.5 Interpretación de los resultados obtenidos para el electrodo positivo de $\text{Ni}(\text{OH})_2$

Los electrodos de hidróxido de níquel han sido utilizados como electrodo positivo en sistemas electroquímicos de almacenamiento de energía, tales como las baterías recargables de níquel/cadmio, níquel/ferro, níquel/zinc, níquel/hidrógeno, níquel/hidruros metálicos<sup>33</sup>. El material activo que ha resultado más interesante es el hidróxido de níquel- $\beta$  obtenido por precipitación química. Debido a que el hidróxido de níquel- $\beta$  es un semiconductor tipo P de baja conductividad<sup>34</sup>, es posible que la conductividad del  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  disminuya durante el proceso de los estados de reducción durante la descarga, este fenómeno esta asociado a la baja conductividad eléctrica del electrodo<sup>35</sup>.

El proceso más estudiado para mejorar el funcionamiento de los electrodos de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  es la adición de cobalto a la matriz de hidróxido de níquel, pero en forma de hidróxido de cobalto<sup>36</sup>. El cobalto es considerado adecuado para retrasar la formación de capas resistivas en la interfase del colector de corriente y el hidróxido de níquel y el sustrato. El estudio de los electrodos de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  mediante espectroscopia de impedancia permite investigar los potenciales de reacción del  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , así como el sobrepotencial de la evolución de oxígeno.

TRABAJE CON  
FALLA DE ORIGEN

#### 4.2.6 Resultados

La figura 4.2, muestra el diagrama de nyquist para el electrodo de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . La gráfica experimental se compone de un único semicírculo a lo largo de todo el rango de frecuencias medidas, indicando que la reacción que predomina en el electrodo se encuentra controlada por la transferencia de carga. Se encontró que el electrodo tiene una alta resistencia de transferencia de carga ( $R_{CT}$ ) la cual se presenta como un arco capacitivo y es debida a la baja conductividad eléctrica del  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . Esta premisa fue considerada para ajustar el modelo teórico que se muestra en la figura 4.3. El circuito eléctrico se encuentra controlado por el proceso de transferencia de carga.

Se logró una buena aproximación entre los datos experimentales y los simulados, debido a que el sistema estudiado fue relativamente simple y es fácil de simular, se puede afirmar que el modelo propuesto tiene un sentido físico que permite describir al electrodo estudiado.

#### 4.3.1 Caracterización de un electrodo de HM tipo pastilla a distintos estados de carga

#### 4.3.2 Técnica experimental

Los electrodos utilizados en esta parte del experimento, se mantuvieron estables durante toda la prueba, para asegurar un comportamiento lineal del sistema, se aplicó una señal senoidal de excitación con un valor de  $5 \text{ mV}_p$ , variando la frecuencia de los 0.01 Hz hasta los 10 kHz. El experimento se realizó en una celda electroquímica de tres compartimentos utilizando un potencióstato/galvanostato VoltaMaster EG&G, un electrolito de 6M KOH, un electrodo de Pt como contraelectrodo y un electrodo de referencia de  $\text{Hg}/\text{HgO}$ , los experimentos se efectuaron a temperatura ambiente (297 K).

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Una vez que se obtuvieron los datos del experimento, se selecciono un modelo eléctrico equivalente basándonos en la forma de la curva de nyquist del sistema, posteriormente se calcularon los valores de los elementos R y C de los circuitos eléctricos.

La figura 4.10, muestra los espectros de impedancia para un electrodo de HM tipo pastilla. La densidad de corriente de carga en todos los casos fue de  $100 \text{ mA g}^{-1}$ . El estado de carga de los electrodos se estableció como una relación lineal del potencial de equilibrio, considerando  $-0.60 \text{ V vs Hg/HgO}$  como 0% SOC y  $-0.90 \text{ V vs Hg/HgO}$  como el 100% SOC.

La figura 4.10, muestra los diagramas de Nyquist para un EHM tipo pastilla. Se consideró un potencial de  $-0.6 \text{ V vs Hg/HgO}$  como 0% SOC y  $-0.90 \text{ V vs Hg/HgO}$  como 100% SOC. En la figura 4.10 se observa el comportamiento del electrodo para distintos niveles de absorción de hidrogeno. Las curvas obtenidas representan a electrodos con geometría plana y muy compactos, en estos casos la transferencia de carga se realiza solo en la superficie del electrodo. Los diagramas en forma de semicírculo sugieren un proceso dominante de transferencia de carga del electrolito a la superficie del hidruro, seguido por la difusión del hidrógeno dentro del material.

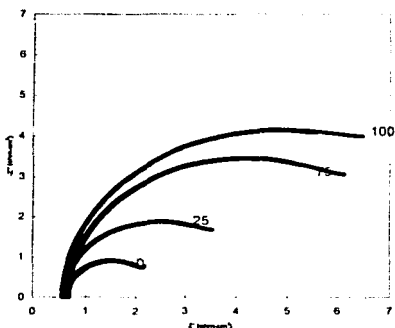


Figura 4.10, Diagramas de Nyquist de un EHM tipo pastilla a distintos estados de carga



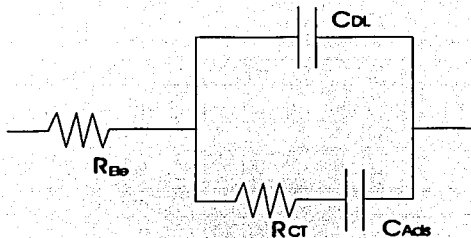


Figura 4.11, Circuito equivalente para un EHM tipo pastilla a distintos SOC

SOC (%)	$R_{Ele}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$R_{CT}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$C_{Ads}$ ( $\text{F} \cdot \text{cm}^2$ )	$C_{DL}$ ( $\text{F} \cdot \text{cm}^2$ )	$I_0$ (Amp)	Error (%)
0	0.64	1.76	3.26	0.16	0.1454	< 10.0
25	0.61	3.71	6.82	0.5	0.0690	< 15.0
75	0.65	6.87	11.74	0.82	0.0373	< 15.0
100	0.58	8.18	15	1.4	0.0313	< 10.0

Tabla 5, Valores de los elementos del circuito equivalente de un EHM tipo pastilla a distintos SOC

#### 4.3.3 Análisis de resultados

La forma observada de estos diagramas de Nyquist, corresponde a la forma característica de los electrodos con geometría plana, con alto grado de compactación en donde sólo la superficie del electrodo se considera como la región activa para la reacción de transferencia de carga. Un semicírculo bien definido en la región de frecuencias bajas, es bien descrito por el modelo teórico propuesto, en donde se considera que la reacción de hidruro se lleva a cabo a partir de procesos intermedios entre los que se encuentran la reacción de transferencia de carga en la superficie del electrodo, la difusión de hidrógeno en el material multicomponente, así como el transporte iónico en el electrolito y el transporte electrónico en la fase sólida del electrodo.

TEXTO CON  
FALLA DE ORIGEN

La impedancia de este sistema se encuentra formada por dos procesos que ocurren simultáneamente: la impedancia debida al proceso faradaico y otra asociada a los procesos intermedios que ocurren en la superficie y que se llevan a cabo en serie, la impedancia total del sistema se puede representar mediante la suma de las dos anteriores. El circuito equivalente propuesto permite explicar que el sistema electroquímico formado por el electrodo de HM tipo pastilla/electrolito, para cada estado de carga, se encuentra formado por una resistencia de polarización o de transferencia de carga, una capacitancia propia de la doble capa y una pseudocapacitancia debida a la reacción superficial. Los resultados de la simulación del modelo se presentan en la tabla 5.

Los valores obtenidos para la  $C_{dl}$  se encuentran en el intervalo de los valores reportados para procesos electroquímicos. A medida que el estado de carga del electrodo se incrementa,  $C_{sf}$  se incrementa, indicando que la reacción superficial se incrementa a medida que se tiene mayor cantidad de hidrógeno absorbido en el material. La  $I_0$  disminuye a medida que el estado de carga se incrementa, esto está asociado al cambio que presenta la resistencia de polarización a medida que existe mayor contenido de hidrógeno en el material

#### 4.4.1 Caracterización de un electrodo de HM tipo laminar a distintos estados de carga

El procedimiento experimental fue el mismo que se utilizó para la prueba de los electrodos de HM tipo pastilla a distintos SOC.

La Figura 4.12 muestra los espectros de impedancia del EHM tipo laminar para diferentes estados de carga. En este caso el sistema electroquímico representado no es tan sencillo como el caso anterior (tipo pastilla), ya que en el electrodo tipo laminar se observó un comportamiento del tipo electrodo poroso, es decir, no solo la superficie plana del electrodo interactuaba con el electrolito, sino que debido a la porosidad del material, el electrolito penetraba en los poros aumentando el área activa del material.

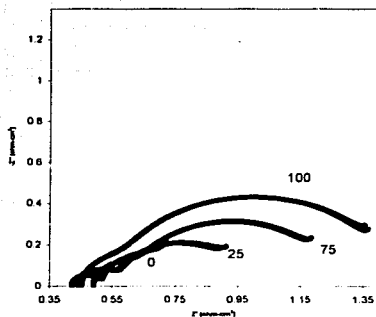


Figura 4.12, Diagramas de Nyquist de un EHM tipo laminar a distintos estados de carga

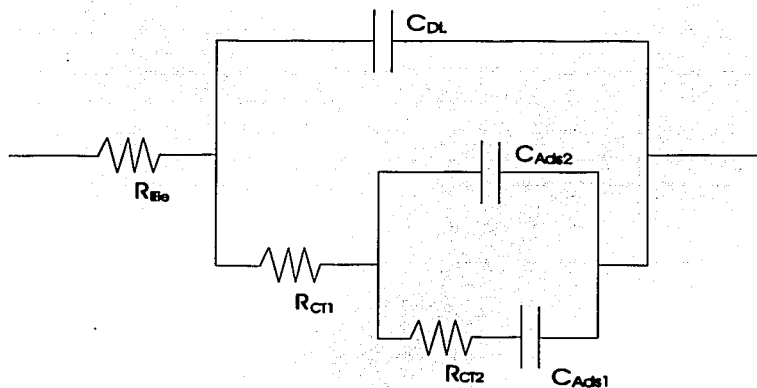


Figura 4.13, Circuito eléctrico equivalente para un EHM tipo laminar a distintos SOC

% SOC	$R_{E1e}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$R_{CT1}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$R_{CT2}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$C_{Ad1}$ ( $\text{F} \cdot \text{cm}^2$ )	$C_{Ad2}$ ( $\text{F} \cdot \text{cm}^2$ )	$C_{DL}$ ( $\text{F} \cdot \text{cm}^2$ )	$I_0$ (Amp)	Error (%)
0	0.42	0.10	0.32	6.32	1.34	0.040	0.6095	< 10.0
25	0.44	0.16	0.39	6.66	0.478	0.042	0.4654	< 10.0
75	0.49	0.243	0.52	7.22	0.28	0.069	0.3355	< 10.0
100	0.45	0.30	0.69	8.14	0.21	0.076	0.2586	< 10.0

Tabla 6, Valores de los elementos del circuito eléctrico que representa un EHM tipo laminar a distintos SOC

#### 4.4.2 Análisis de resultados de un electrodo de HM tipo laminar a distintos SOC

El estudio de los electrodos tipo laminar permitió obtener información acerca de la importancia que tiene la geometría y la técnica de preparación, así como la ausencia del ligante (PTFE) en el funcionamiento de los electrodos de HM.

La figura 4.12 muestra los diagramas de impedancia de este sistema, se puede observar que se trata de un sistema más complejo que en el caso de los electrodos de HM tipo pastilla, por lo que el sistema eléctrico equivalente también se vuelve más elaborado.

Se consideran tres procesos en el sistema:

- la reacción de transferencia de carga, proceso faradaico,
- la transferencia de hidrógeno de los estados absorbidos a los adsorbidos (proceso típico de los electrodos porosos con geometría cilíndrica<sup>47</sup> y
- el mecanismo de reacción superficial.

Las respuestas espectrales de impedancia de los electrodos porosos de hidruros metálicos, obtenidas del diagrama de Nyquist, son características de la existencia de dos o tres semicírculos a lo largo de todo el intervalo de frecuencias. El tamaño y definición de cada uno de ellos está asociado principalmente a la velocidad de la reacción de transferencia de

carga y a la difusión de hidrógeno, existiendo en este caso más de un proceso de relajación distinto.

De los resultados experimentales se observó que dos semicírculos aparecen en el intervalo de bajas frecuencias; donde las relajaciones a bajas frecuencias representan el proceso de transferencia de carga en la interfase electrodo/electrolito, así como la reacción de transición superficial de las especies adsorbidas.

#### 4.5.1 Caracterización de una batería de Ni/HM con tres tipos de aleaciones de HM

#### 4.5.2 Técnica experimental

La preparación del material multicomponente y la técnica de activación de los electrodos laminares han sido mencionadas anteriormente.

Se preparan 3 tipos de electrodos: A, B y C. El electrodo positivo es un electrodo comercial de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . Las mediciones electroquímicas se realizaron en una celda abierta de 3 compartimentos, utilizando un electrodo de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  como contraelectrodo. Con una capacidad mucho mayor que la del electrodo de HM. Un electrodo de  $\text{Hg}/\text{HgO}$  (6 M KOH) fue utilizado como electrodo de referencia, se usó como electrolito una solución 6M de KOH. Los experimentos fueron efectuados a temperatura controlada de 300 K. Todos los electrodos de HM fueron cargados hasta alcanzar -0.9091 V y fueron descargados hasta un voltaje de corte o de descarga completa de -0.65 V/Hg/HgO. Se utilizó una densidad de corriente constante de 100 mA  $\text{g}^{-1}$ .

Las características electrocinéticas, tales como la resistencia de polarización ( $R_p$ ) y la densidad de corriente de intercambio ( $i_0$ ) fueron calculadas mediante espectroscopia de impedancia electroquímica. Se consideraron los electrodos completamente cargados (100% SOC). Las mediciones experimentales de los espectros de impedancia fueron efectuadas utilizando un Voltmaster EG&G. Los espectros de impedancia fueron analizados,

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

estudiando la respuesta de su función de transferencia utilizando el paquete computacional PSPICE®. Los espectros de impedancia fueron medidos en el rango de 0.01 Hz a 10.0 kHz.

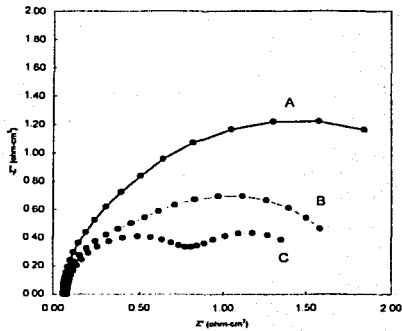


Figura 4.6, gráficas de Nyquist para un batería de Ni/HM con tres distintos EHM

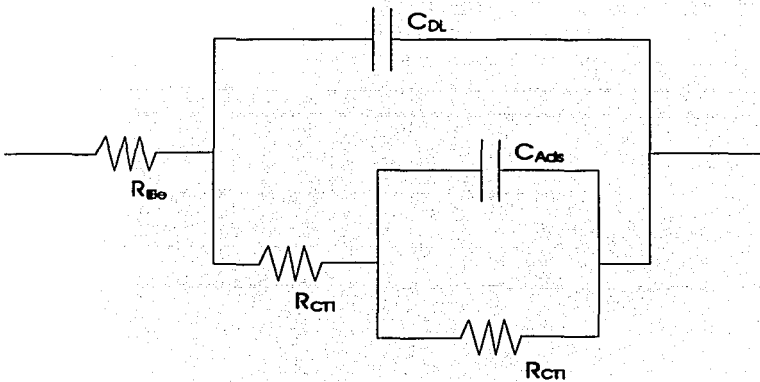


Figura 4.7, Circuito eléctrico equivalente de una batería de Ni/HM

Composición	$R_{EIR}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$R_{CT1}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$R_{CT2}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$C_{Ads}$ ( $\text{F} \cdot \text{cm}^2$ )	$C_{DL}$ ( $\text{F} \cdot \text{cm}^2$ )	$I_0$ (Amp)	Error (%)
Aleación C	0.08	0.81	0.7	14.2	0.73	0.1695	< 0.1
Aleación B	0.06	0.9	0.8	6.02	1.6	0.1506	< 0.1
Aleación A	0.06	1.54	1.08	5.46	3.2	0.0977	< 0.1

Tabla 3, Valores de los elementos del circuito equivalente de la Fig. 4.7 para cada una de las 3 aleaciones del EHM de una batería de Ni/HM

#### 4.5.3 Interpretación de los resultados obtenidos para una batería de Ni/HM con tres tipos de aleaciones

Aleación A:  $\text{MmNi}_{5-x}\text{M}_x + \text{Ni T-210} + \text{Ni Poroso} + 500 \text{ MP cm}^{-2}$

Aleación B:  $\text{MmNi}_{5-x}\text{M}_x + \text{Ni T-210} + \text{Ni Poroso} + 500 \text{ MP cm}^{-2} + \text{Inmersión}$

Aleación C:  $\text{MmNi}_{5-x}\text{M}_x + \text{Ni T-210} + \text{Ni Poroso} + 500 \text{ MP cm}^{-2} + \text{Sinterizado}$

Sinterizado: Ar @ 1173 K por 10 min

Ha sido posible identificar propiedades volumétricas típicas, como por ejemplo la capacidad de absorción de hidrógeno y la entalpía de reacción. Estas propiedades dependen principalmente de la composición del material y su estructura cristalina. Sin embargo existen otras propiedades tales como la activación, pasivamiento, corrosión y oxidación (debido al contacto con el electrolito), La actividad electrocatalítica, alta capacidad de descarga y el ciclo de vida, son propiedades principalmente debidas a las características superficiales de la aleación. Se han investigado diversos tratamientos superficiales<sup>37-39</sup> y varios aditivos<sup>40, 41</sup>, utilizados para desarrollar electrodos de hidruros metálicos (EHM). El estudio de los hidruros metálicos utilizando los tratamientos superficiales y los aditivos, ha permitido mejorar las propiedades electroquímicas de los electrodos.

En esta parte de la investigación se utilizó la aleación multicomponente  $\text{MmNi}_{5-x}\text{M}_x$  [ $\text{La}_{0.55}\text{Ce}_{0.3}\text{Nd}_{0.11}\text{Pr}_{0.04}$ ][ $\text{Co}_{0.7}\text{Al}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Ni}_{3.56}$ ] como el material capaz de almacenar hidrógeno electroquímicamente. Se investigaron dos formas de tratamiento para estudiar el comportamiento de absorción en los electrodos tipo laminar. Un tratamiento consiste en sumergir el material activo en una solución alcalina de 6 M KOH a 310 K por 8 horas para

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

activar la superficie de las partículas mejorando el área activa. El otro método es un tratamiento térmico en una atmósfera inerte de argón a 1173 K durante 10 minutos. En este método logramos una activación de la superficie mediante un proceso de reacción sólido/gas. Fueron analizados los efectos de los dos tratamientos sobre las propiedades electroquímicas del material multicomponente de los electrodos de hidruro metálico de una batería experimental tipo Ni/HM utilizando un 1 Kq (constante de carga y descarga) para la carga y descarga.

#### 4.5.4 Análisis de resultados

Los espectros de EIE de los tres electrodos estudiados se muestran en la figura 4.6. Las gráficas de nyquist muestran claramente dos semicírculos en las curvas que corresponden a las aleaciones C y B. La aleación A se analizó en el dominio de la frecuencia para identificar sus dos semicírculos como componentes acoplados. El semicírculo que aparece en la región de alta frecuencia se atribuye al proceso de transferencia de carga en la superficie del electrodo el semicírculo que aparece a baja frecuencia, es debido a la reacción de adsorción de los átomos de hidrógeno sobre la superficie. El circuito eléctrico equivalente que representa los fenómenos anteriores y su respuesta en frecuencia se muestran en la figura 4.7. Los valores de los parámetros eléctricos del circuito fueron evaluados usando la función de transferencia del circuito utilizando PSPICE®.

Los resultados son mostrados en la tabla 3, donde se pueden observar los efectos de los diversos tratamientos sobre el funcionamiento de los electrodos de HM. Un tratamiento al electrodo permitió reducir la resistencia de transferencia de carga y por lo tanto mejorar la capacidad de adsorción de hidrógeno sobre la superficie del electrodo. Debido a que la actividad electrocatalítica puede ser descrita mediante la densidad de corriente de intercambio, de los resultados anteriores se observa que el tratamiento dado a cada electrodo se refleja como un incremento en la capacidad y eficiencia del electrodo con respecto al electrodo sin tratar (Aleación A), para las mismas condiciones de operación.



Los valores obtenidos para la densidad de corriente de intercambio se encuentran dentro del rango para un sistema Ni/HM.

#### 4.6.1 Caracterización de una batería de Ni/HM a distintos estados de carga

#### 4.6.2 Técnica Experimental

La batería de Ni/HM tipo AA investigada fue diseñada para una capacidad de 1100 mAh. Un arreglo de electrodos tipo pastilla fue diseñado para alcanzar la capacidad de la batería (la obtención de los electrodos tipo pastilla fue mencionada anteriormente) se utilizó un electrodo comercial de  $\text{Ni(OH)}_2$  como electrodo positivo. Se utilizó un electrolito acuoso 6 M KOH. La celda fue activada electroquímicamente (ciclos de carga/descarga).

La carga y descarga de la celda se realizó a una razón de C/10 (C: Capacidad nominal de la celda) hasta alcanzar un voltaje de carga de 1.4 V y un voltaje de descarga de 1.1 V.

Después de que la celda estuvo activada, se efectuaron las mediciones de impedancia en diversos estados de carga (0, 20, 40, 60, 80 y 100 % SOC).

Las mediciones de impedancia se llevaron a cabo después de que las variaciones en el potencial de circuito abierto fueran del orden de 1 mV/min, y se realizaron en un Potenciostato/Glavanostato Voltmaster EG&G, los datos experimentales de los espectros de impedancia fueron analizados a partir de su función de transferencia y los parámetros eléctricos representativos fueron obtenidos mediante el paquete computacional PSPICE®.

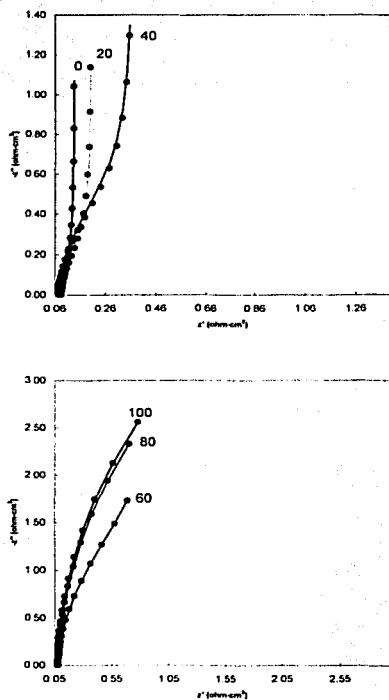


Figura 4.8 a y b, diagramas correspondientes a una batería de Ni/HM a distintos estados de carga

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

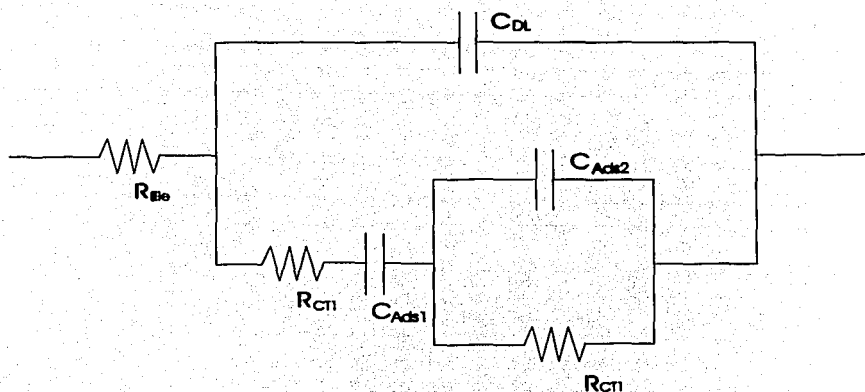


Figura 4.9, Circuito eléctrico equivalente para una batería de Ni/HM a distintos estados de carga

% SOC	$R_{Ele}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$R_{CT1}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$R_{CT2}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$C_{Ads1}$ ( $\text{F} \cdot \text{cm}^2$ )	$C_{Ads2}$ ( $\text{F} \cdot \text{cm}^2$ )	$C_{DL}$ ( $\text{F} \cdot \text{cm}^2$ )	$I_0$ (Amp)	Error (%)
0	0.082	0.108	0.272	5.5	5.82	9.49	0.6737	< 1.0
20	0.082	0.46	0.24	5.93	6.57	8.32	0.3657	< 2.0
40	0.076	1.3	0.2	5.7	1	6.9	0.1707	< 1.0
60	0.08	3.85	0.17	6.4	7.13	6.32	0.0637	< 1.0
80	0.08	8.6	0.13	6.76	7.63	5.92	0.0293	< 0.1
100	0.076	9.4	0.11	7.03	7.89	5.41	0.0269	< 0.1

Tabla 4, Valores de los elementos del circuito de la Fig. 4.9

#### 4.6.3 Interpretación de los resultados obtenidos para una batería de Ni/HM a distintos estados de carga

Existe un gran interés por investigar las baterías de Ni/HM debido a que poseen una densidad de energía más alta que los sistemas Ni/Cd (80 Wh-Kg-1)<sup>42</sup>.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

El estado de carga (SOC) de una batería o celda, se refiere a la cantidad de capacidad residual en un instante determinado, medido como unidad porcentual respecto a la máxima capacidad disponible de la batería <sup>43</sup>. El conocimiento del estado de carga no solo ofrece información acerca de la capacidad residual, también permite asociar las propiedades electrocinéticas con las posibles aplicaciones que se les pueden dar a este tipo de sistemas de almacenamiento de energía.

Resulta poco trivial el estudio del funcionamiento de una batería de HM, por que se encuentran acoplados dos elementos: el electrodo positivo ( $\text{Ni(OH)}_2$  normalmente) y el electrodo negativo (HM), además se considera en todo momento que tanto el electrolito como los electrones se encuentran en estado estable, aun bajo condiciones de funcionamiento extremo (sobrevoltaje, sobrecorriente, capacidad de descarga, temperatura y sobredescarga). Debido a la diferencia de capacidad específica del electrodo positivo y negativo, se considera que para bajos estados de carga y bajas densidades de corriente de descarga, la impedancia del electrodo de níquel llega a dominar la impedancia del sistema. En este experimento se investigó la influencia del estado de carga sobre las características funcionales de una batería de Ni/HM no sellada.

#### 4.6.4 Análisis de resultados

Las figuras 4.8(a, b) [gráficas de la A a la F] muestran los diagramas de nyquist para la batería de N/HM a varios SOC. Las figuras A, B, C muestran los espectros de impedancia formados por un segmento de semicírculo en la región de frecuencias altas y una componente asociada a la difusión en la región de frecuencias bajas. Por otra parte las figuras D, E, F muestran las componentes de un semicírculo y no se alcanza a observar la componente difusiva a bajas frecuencias.

El sistema que se esta estudiando es un sistema complejo, por que se esta midiendo la impedancia de una celda abierta de Ni/HM, la cual recibe contribuciones tanto del electrodo positivo de hidróxido de níquel como del electrodo negativo de hidruo metálico y también

TRABAJO CON  
FALLA DE ORIGEN

del electrolito. Es posible establecer que para bajos estados de carga el comportamiento que se observa en una batería de Ni/HM esta asociado a la respuesta del electrodo positivo de  $\text{Ni(OH)}_2$ <sup>44,45</sup>, el diagrama de nyquist de los espectros A y B es diferente a los espectros B, C, D y F los cuales mantienen una tendencia definida.

Los espectros A y B corresponden a una carga muy baja o nula y la curva de impedancias de encuentra dominada principalmente por el  $\text{Ni(OH)}_2$ . En los otros estados de carga, ya se manifiesta la impedancia del electrodo de HM, pero aun así, para cualquier estado de carga del electrodo positivo se tiene presente principalmente la fase del hidróxido de níquel el cual no tiene buenas propiedades de conducción electrónica. Por esto se considera que el estudio electroquímico mediante espectroscopía de impedancia de una batería de Ni/HM, se encuentra definido en gran medida por el comportamiento del electrodo de níquel.

La principal diferencia entre las curvas de impedancia, puede ser estudiada a través del cambio de impedancia a bajas frecuencias. Las componentes imaginarias de la impedancia para los diversos estados de carga a dos frecuencias representativas son mostradas en la tabla 5.

SOC (%)	-Z'' (0.1 Hz)	-Z'' (1.0 Hz)
0	0.010	0.124
20	0.019	0.159
40	0.023	0.215
60	0.024	0.246
80	0.026	0.268
100	0.029	0.293

Tabla 5. Valores de la componente imaginaria (-Z'') como resultado del estado de carga a dos frecuencias representativas

De la tabla 5 se observa que la componente imaginaria de la impedancia se mantiene en el mismo orden en el rango de frecuencias examinado. Así mismo el estado de carga no puede ser determinado desde los valores de la componente imaginaria<sup>46</sup> y se considera que el

TRABAJE CON  
FALLA DE ORIGEN

efecto del estado de carga de una batería está determinado por la capacitancia equivalente en serie,  $C_{ads1}$ . Existen cambios significativos en los espectros de impedancia de un estado de carga a otro por lo que la capacitancia en serie se puede relacionar a los estados de adsorción que interactúan directamente con el transporte de carga a través del electrodo.

El razonamiento anterior permitió proponer el circuito eléctrico equivalente de la figura 4.9 y permitió ajustar valores teóricos a los valores experimentales a distintos SOC.

Los valores obtenidos para la densidad de corriente de intercambio se encuentran cercanos a los valores reportados anteriormente para este tipo de sistemas.

TESIS  
FALLA DE ORIGEN

## Conclusiones

Se utilizó la técnica de Espectroscopía de Impedancia para caracterizar los dos componentes principales de una batería de Ni/HM: el electrodo positivo de Ni(OH)<sub>2</sub> y el electrodo negativo de hidruro metálico, también se analizó el comportamiento de una batería de Ni/HM a distintos SOC y con tres distintos tipos de HM.

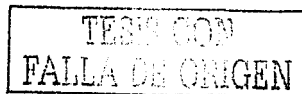
Se identificaron los procesos que controlan las reacciones de carga y descarga de los electrodos de HM y de la batería de Ni/HM.

Los circuitos eléctricos usados permitieron representar los sistemas electroquímicos estudiados.

El paquete computacional PSPICE® permitió analizar la función de transferencia de los circuitos eléctricos equivalentes y obtener los valores de los parámetros R, C de los circuitos dentro del rango de frecuencia establecido.

### Sistema Electrodo positivo Ni(OH)<sub>2</sub>/Electrolito

En el análisis del electrodo positivo Ni(OH)<sub>2</sub>/Electrolito, el proceso dominante es el de transferencia de carga entre el electrolito y el electrodo. Debido a que no se observaron otros procesos distintos al de transferencia de carga, el Ni(OH)<sub>2</sub> es un material adecuado para usarse como electrodo positivo en celdas electroquímicas.



### Sistema EHM/Electrolito

En las pruebas efectuadas a los electrodos de HM tipo pastilla y laminar, se observaron dos comportamientos distintos:

La respuesta para el electrodo tipo pastilla se asocia a sistemas de electrodos con geometría plana y muy compactos, donde solamente la superficie del material se encuentra interactuando con el electrolito.

En el segundo caso, el electrodo de hidruro metálico tipo laminar, se observó un comportamiento típico de electrodos porosos, donde el electrolito penetra en el material aumentando el área activa del electrodo.

En ambas pruebas se observa un aumento de la  $R_{CT}$  directamente proporcional al SOC, esta característica es común para todos los sistemas. En los valores obtenidos en los dos casos se observa como la  $R_{CT}$  es mucho más pequeña para electrodos porosos, y consecuentemente la  $I_0$  es mucho mayor comparada con la corriente obtenida para electrodos compactos y lisos.

### Caracterización de una batería de Ni/HM

Se observó el comportamiento de un sistema complejo, causado por la respuesta conjunta del electrodo positivo y del electrodo negativo. Ambos sistemas de electrodos fueron analizados por separado anteriormente, pues no fue posible determinar el efecto de cada electrodo cuando se encuentran acoplados formando una batería.

Para la batería de Ni/HM a distintos SOC la resistencia de transferencia de carga aumenta conforme se incrementa el SOC de la batería, pues entre más alto sea el SOC de la batería, existen menos sitios disponibles en el HM para la absorción de hidrógeno, por lo tanto se



### **Conclusiones**

---

necesita más energía para llevar hidrógeno desde el electrolito hasta el seno del material cuando la batería esta cargada que cuando la batería tiene un nivel bajo o nulo de carga.

La impedancia imaginaria del sistema permanece dentro de un mismo rango de valores, independientemente del SOC de la batería, lo que sugiere que la carga en la interfase del electrodo es constante, independientemente del SOC de la batería.

Los tratamientos termicos y de inmersión mejoraron las características de los electrodos de HM, con relación al electrodo de prueba que permanecio sin tratamiento.

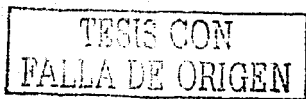
### **Trabajos posteriores**

Se deben investigar los tratamientos térmico y de inmersión aplicados a los electrodos de HM, pues estos tratamientos mejoraron el funcionamiento de los electrodos. Es necesario encontrar los parametros (tiempo de inmersión, temperatura, etc.) con los que se obtiene un funcionamiento óptimo de los electrodos.

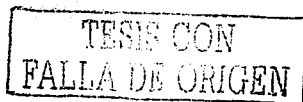
TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## Bibliografía

1. J. Ross Macdonald, William B. Johnson, *Impedance Spectroscopy*, 1987
2. Joseph Wang, *Analytical Electrochemistry*, 2000
3. Technical Report Number 004, Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response Analysis, Paris, 1984
4. Katsuhiko Ogata, *Ingeniería Moderna de Control*, Prentice Hall, 1998
5. P. Dantzer and P. Millet, Advances in hydride phase growth: automatic high precision calorimetric volumetric devices, for thermodynamic and kinetics analyses, *Review of scientific instruments*, volume 71, number 1, january 2000.
6. J. C. Acevedo, S. A. Peralta y A. J. Alfaro, Función de transferencia del subsuelo considerando el ruido incorrelacionado, *Instituto Geofísico Universidad Javeriana*, 2000.
7. C. Gabrielli, P.P. Grand, A. Lasia, H. Perrot, Investigation of hydrogen insertion in palladium using permeation transfer function techniques, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2002.
8. John C. Middlebrooks, Individual differences in external-ear transfer functions reduced by scaling in frequency, *Kresge Hearing Research Institute, University of Michigan, J. Acoust. Soc. Am*, Vol. 106, No. 3, September 1999.
9. Allen J. Bard, Larry R. Faulkner, *Electrochemical Methods : Fundamentals and Application*, 2000
10. Jensen Johannes, Sorensen Bent. *Fundamentals of energy storage*. 1976
11. Robert Graham, *Primary Electrochemical Cell Technology Advances Since 1977*, 1981
12. David Linden, *Handbook Of Batteries*, 1999
13. W. Kautek a, A. Conradi a, Ch. Fabjan b, G. Bauer, *Electrochimica Acta*, 2001, 47, 815.
14. S. Guinot, E. Salmon, J.F. Penneau and J.F. Fauvarque, *Electrochimica Acta*, 1998, 43, 1163.
15. F. Lapique, *Electrochemical Engineering and Energy*, 1994



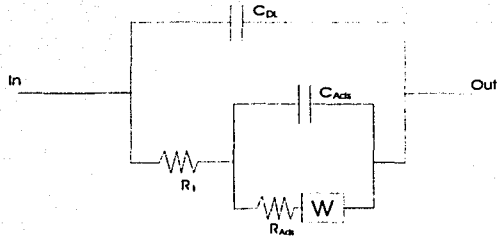
16. E. Deiss, F. Holzer, O. Haas, *Electrochimica Acta*, 2002, 47, 3995.
17. Fritz Beck, Paul Ruetschi, *Electrochimica Acta*, 2000, 45, 2467.
18. G. Lindbergh, *Electrochimica Acta*, 1997, 42, 1239.
19. J.P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, 1997, 42, 3417.
20. Y. Xiong, H. Vander Poorten, M. Crap, *Electrochimica Acta*, 1996, 41, 1267.
21. Lars Ole Valoen, Andrzej Lasia, Jens Oluf Jensen, Reidar Tunold, *Electrochimica Acta*, 2002, 47, 2871.
22. Lu Zhang, *Electrochimica Acta*, 1998, 43, 3333.
23. Chiaki Iwakura, Kazuhiro Ohkawa, Hiroshi Senoh, Hiroshi Inoue, *Electrochimica Acta*, 2001, 46, 4383.
24. Qiangfeng Xiao, Xiao Zhou, *Electrochimica Acta*, 2003, 48, 575.
25. Chi-Chang Hu, Yao-Huang Huang, *Electrochimica Acta*, 2001, 46, 3431.
26. Wei-Chih Chen, Ten-Chin Wen, Hsisheng Teng, *Electrochimica Acta*, 2002, 00, 1.
27. C. Lim and S.I. Pyun, *Electrochim. Acta*, 1993, 38, 2645.
28. N. Kuriyama, T. Sakai, H. Miyamura, I. Vehara, H. Ishikawa and T. Iwasaki, *J Electrochem. Soc.*, 1992, 139, 172.
29. N. Kuriyama, T. Sakai, H. Miyamura, I. Vehara, H. Ishikawa and T. Iwasaki, *J Alloys Compd.*, 1993, 192, 161.
30. W. Zhang, M.P.S. Kunar, S. Srinivasan and H.J. Ploehn, *J. Electrochem. Soc.*, 1995, 142, 2935.
31. David Báez López, Análisis de Circuitos por Computadora Usando PSPICE, editorial Alfaomega, 1995.
32. Rhodia Inc, *Rare earth and Gallium*, Manual Técnico, N.J., 1999.
33. V. Mancier, A. Metrot, P. Willmann, *Electrochimica Acta*, 2002, 47, 1633.
34. N.R.S. Farley, S.J. Gurman, A.R. Hillman, *Electrochimica Acta*, 2001, 46, 3119.
35. J.R.C. Salgado, M.H.S. Andrade, J.C.P. Silva, J. Tonholo, *Electrochimica Acta*, 2002, 47, 1997.



36. M.S. Wu, C.M. Huang, Y.Y. Wang, C.C. Wan, *Electrochimica Acta*, 44, 1999, 4007.
37. X.Y. Wang, J. Yan, H.T. Yuan, Y.S. Zhang, D.Y. Song, *International Journal Hydrogen Energy*, 24, 973, 1999.
38. R. Barnard, C. F. Randell, F. L. Tye, *Journal Applied Electrochemistry*, 10, 1009, 1984.
39. M. Oshitani, H. Tufu, K. Takashima, S. Tsuji, Y. Matsumaru, *Journal of Electrochemical Society*, 136, 1590, 1989.
40. K. Watanabe, M. Koseki, N. Kumagai, *Journal of Power Sources*, 58, 23, 1996
41. W. X. Chen, J. Q. Qi, Y. Chen, C.P. Chen, Q. D. Wang, J. M. Zhou, *J. Alloys and Compounds*, 293-295, 728, 1999.
42. Y. Fukumoto, M. Miyamoto, M. Matsuoka, C. Iwakura, *Electrochimica Acta*, 40, 845, 1995.
43. C. Iwakura, M. Matsuoka, K. Asai, T. Cono, *J. of Power Sources*, 38, 335, 1992.
44. C. Iwakura, Y. Fukumoto, M. Matsuoka, *J. of Alloys and Compounds*, 192, 152, 1993.
45. M. Wada, H. Yoshinagn, O. Kajita, *J. of Alloys and Compounds*, 192, 160, 1993.
46. U. Köhler, C. König, Batterien, in: F.J. Kruger, J. Russow, G. Sandstede (Eds.), *Proceedings of the Annual Meeting of the GDCh-Fachgruppe Angewandte Elektro-chemie in Vienna*, 9, 1997, GDCh-Monographie 12 (1998) p. 280. Power Sources, Society for Electrochemistry, Brighton, 1973.
47. K. A. Murugesamoorthi, S. Srinivasan, A. J. Appleby, *J. Appl. Electrochemistry*, 21, 95, 1991
48. M. S. Suresh, *J. Power Sources*, 50, 375, 1994.
49. X. Wang, B. Liu, J. Yan, H. Yuan, D. song, Y. Zhang, *J. Alloys and compounds*, 293-295, 788, 1999.
50. S. Sathyanarayana, S. Venugoplan, M.L. Gopikanth, *J. of Applied Electrochemistry*, 9, 125, 1979.
47. Ch. Wang, *J. Electrochem. Soc.*, 145, 1801, 1998.

## Modelos eléctricos equivalentes

1)



$$1.1 \quad W = \frac{\sigma(1-J)}{\omega^n}; \quad n=1/2$$

$$A = -(2\sigma^2\omega C_2 + \sigma\omega^n + R_2^2\omega^{2n}\omega C_2 + 2\sigma R_2\omega^n\omega C_2)$$

$$B = R_1R_2^2\omega^{2n}\omega^2 C_2^2 + 2\sigma R_1R_2\omega^n\omega^2 C_2^2 + 2\sigma^2 R_1\omega^2 C_2^2 + 2\sigma R_1\omega^n\omega C_2 + R_1\omega^{2n} + \sigma\omega^n + R_2\omega^{2n}$$

$$C = R_1R_2^2\omega^{2n}\omega^3 C_1 C_2^2 + 2\sigma R_1R_2\omega^n\omega^3 C_1 C_2^2 + 2\sigma^2 R_1\omega^3 C_1 C_2^2 + 2\sigma R_1\omega^n\omega^2 C_1 C_2 + R_1\omega^{2n}\omega C_1 + \sigma\omega^n\omega C_1 + R_2\omega^{2n}\omega C_1$$

$$D = 2\sigma^2\omega^2 C_1 C_2 + \sigma\omega^n\omega C_1 + R_2^2\omega^{2n}\omega^2 C_1 C_2 + 2\sigma R_2\omega^n\omega^2 C_1 C_2 + R_2^2\omega^{2n}\omega^2 C_2^2 + 2\sigma R_2\omega^n\omega^2 C_2^2 + 2\sigma^2\omega^2 C_2^2 + 2\sigma\omega^n\omega C_2 + \omega^{2n}$$

Impedancia total:

$$a) \quad Z = \frac{AC + BD - J(BC - AD)}{C^2 + D^2}$$

Parte imaginaria y parte real de la impedancia

$$b) \quad Z' = \frac{AC + BD}{C^2 + D^2} \quad Z'' = \frac{-J(BC - AD)}{C^2 + D^2}$$

Magnitud y ángulo

$$c) \quad |Z| = \sqrt{(Z^{11} + Z^{112})} \quad \phi = \tan^{-1} \frac{Z^{11}}{Z^{112}}$$

$$1.2 \quad W = \frac{1}{JY\omega}$$

$$A = -(R_2^2 Y^2 \omega^3 C_2 + \omega C_2 + Y\omega)$$

$$B = R_1 \omega^2 C_2^2 + 2R_1 Y \omega^2 C_2 + R_1 Y^2 \omega^2 + R_1 R_2^2 Y^2 \omega^4 C_2^2 + R_2 Y^2 \omega^2$$

$$C = R_1 \omega^3 C_1 C_2^2 + 2R_1 Y \omega^3 C_1 C_2 + R_1 Y^2 \omega^3 C_1 + R_1 R_2^2 Y^2 \omega^5 C_1 C_2^2 + R_2 Y^2 \omega^3 C_1$$

$$D = R_2^2 Y^2 \omega^4 C_1 C_2 + \omega^2 C_1 C_2 + Y \omega^2 C_1 + \omega^2 C_2^2 + 2Y \omega^2 C_2 + Y^2 \omega^2 + R_2^2 Y^2 \omega^4 C_2^2$$

Impedancia total:

$$d) \quad Z = \frac{AC + BD - J(BC - AD)}{C^2 + D^2}$$

$$1.3 \quad W = \frac{1}{Y}$$

$$A = -(R_2^2 Y^2 \omega^3 C_2 + 2R_2 Y \omega C_2 + \omega C_2)$$

$$B = R_1 R_2^2 Y^2 \omega^2 C_2^2 + 2R_1 R_2 Y \omega^2 C_2^2 + R_1 \omega^2 C_2^2 + R_1 Y^2 + Y$$

$$C = R_1 R_2^2 Y^2 \omega^3 C_1 C_2^2 + 2R_1^2 R_2^2 Y^2 \omega^3 C_1^2 C_2^2 + R_1 \omega^3 C_1 C_2^2 + R_1 Y^2 \omega C_1 + R_2 Y^2 \omega C_1 + Y \omega C_1$$

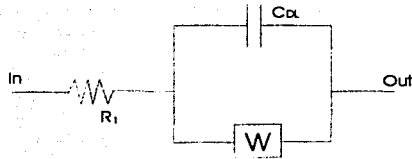
$$D = R_2^2 Y^2 \omega^2 C_1 C_2 + 2R_1 R_2 Y \omega^3 C_1 C_2^2 + R_1 \omega^3 C_1 C_2^2 + R_1 Y^2 \omega C_1 + R_2 Y^2 \omega C_1 + Y \omega C_1$$

Impedancia total:

$$e) \quad Z = \frac{AC + BD - J(BC - AD)}{C^2 + D^2}$$

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

2)



$$2.1 \quad W = \frac{\sigma(1-J)}{\omega^n} ; n=1/2$$

$$f) \quad Z = \frac{2\sigma^2 R_1 \omega^2 C^2 + 2\sigma R_1 \omega^n \omega C + R_1 \omega^{2n} + \sigma \omega^n - J(2\sigma^2 \omega C + \sigma \omega^n)}{2\sigma^2 \omega^2 C^2 + 2\sigma \omega^n \omega C + \omega^{2n}}$$

$$2.2 \quad W = \frac{1}{JY\omega}$$

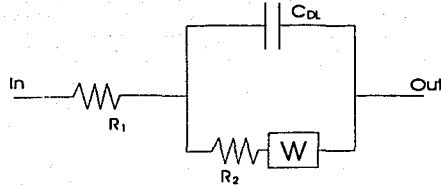
$$g) \quad Z = \frac{R_1 \omega C + R_1 Y \omega - J}{\omega C + Y \omega}$$

$$2.3 \quad W = \frac{1}{Y}$$

$$h) \quad Z = \frac{R_1 \omega^2 C^2 + R_1 Y^2 + Y - J \omega C}{\omega^2 C^2 + Y^2}$$

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

3)



$$3.1 \quad W = \frac{\sigma(1-J)}{\omega^n}; n=1/2$$

Impedancia total:

$$i) \quad Z = \frac{\sigma\omega^n + \omega^{2n}R_2 - J(2\sigma^2\omega C + \sigma\omega^n + \omega\omega^{2n}R_2^2C + 2\sigma\omega\omega^nR_2C)}{\omega^2\omega^{2n}R_2^2C^2 + 2\sigma\omega^2\omega^nR_2^2C^2 + 2\sigma^2\omega^2C^2 + 2\sigma\omega\omega^nC + \omega^{2n}} + R_1$$

Parte real:

$$j) \quad Z' = \frac{\omega^2\omega^{2n}R_1R_2^2C^2 + 2\sigma\omega^2\omega^nR_1R_2^2C^2 + 2\sigma^2\omega^2R_1C^2 + 2\sigma\omega\omega^nR_1C + R_1\omega^{2n} + \sigma\omega^n + \omega^2\omega^{2n}R_2^2C^2 + 2\sigma\omega^2\omega^nR_2^2C^2 + 2\sigma^2\omega^2C^2 + 2\sigma\omega\omega^nC + \omega^{2n}}$$

Parte imaginaria:

$$k) \quad Z'' = \frac{-J(2\sigma^2\omega C + \sigma\omega^n + \omega\omega^{2n}R_2^2C + 2\sigma\omega\omega^nR_2C)}{\omega^2\omega^{2n}R_2^2C^2 + 2\sigma\omega^2\omega^nR_2^2C^2 + 2\sigma^2\omega^2C^2 + 2\sigma\omega\omega^nC + \omega^{2n}}$$

$$3.2 \quad W = \frac{1}{JY\omega}$$

Impedancia total:

$$l) \quad \frac{R_1Y^2\omega^2 + 2R_1Y\omega^2C + R_1\omega^2C^2 + R_1R_2^2Y^2\omega^4C^2 + R_2Y^2\omega^2 - J(R_2^2Y^2\omega^3C + Y\omega + \omega C)}{Y^2\omega^2 + 2Y\omega^2C + \omega^2C^2 + R_2^2Y^2\omega^4C^2}$$

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



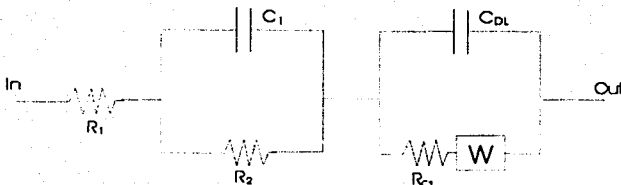
3.3  $W = \frac{1}{Y}$

Impedancia total:

m)

$$\frac{R_1 R_2^2 Y^2 \omega^2 C^2 + 2 R_1 R_2 Y \omega^2 C^2 + R_1 \omega^2 C^2 + R_1 Y^2 + R_2^2 Y^2 + Y - J(R_2^2 Y^2 \omega C + 2 R_2 Y \omega C + \omega C)}{R_2^2 Y^2 \omega^2 C^2 + 2 R_2 Y \omega^2 C^2 + \omega^2 C^2 + Y^2}$$

4)



4.1  $W = \frac{\sigma(1-J)}{\omega^n}$  ;  $n=1/2$

Impedancia total:

n)

$$Z = \frac{\sigma \omega^n + \omega^{2n} R_3 - J(2\sigma^2 \omega C + \sigma \omega^n + \omega \omega^{2n} R_3^2 C + 2\sigma \omega \omega^n R_3 C)}{\omega^2 \omega^{2n} R_3^2 C^2 + 2\sigma \omega^2 \omega^n R_3^2 C^2 + 2\sigma^2 \omega^2 C^2 + 2\sigma \omega \omega^n C + \omega^{2n}}$$

$$\frac{R_1 R_2^2 \omega^2 C_1^2 + R_1 + R_2 - J R_2^2 \omega C_1}{R_2 \omega^2 C_1^2 + 1}$$

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

$$4.2 \quad W = \frac{1}{JY\omega}$$

Impedancia total:

n)

$$Z = \frac{R_3 Y^2 \omega^2 - J(R_3^2 Y^2 \omega^3 C + Y\omega + \omega C)}{Y^2 \omega^2 + 2Y\omega^2 C + \omega^2 C^2 + R_3^2 Y^2 \omega^4 C^2} + \frac{R_1 R_2^2 \omega^2 C_1^2 + R_1 + R_2 - J R_2^2 \omega C_1}{R_2 \omega^2 C_1^2 + 1}$$

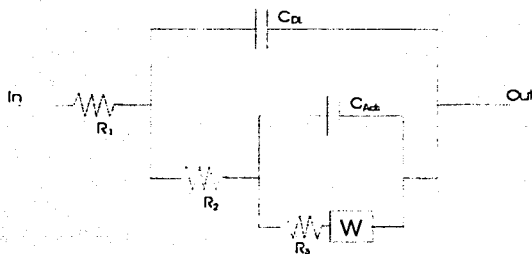
$$4.3 \quad W = \frac{1}{Y}$$

Impedancia total:

o)

$$Z = \frac{R_3 Y^2 + Y - J(R_3^2 Y^2 \omega C_2 + 2R_3 Y \omega C_2 + \omega C_2)}{R_3^2 Y^2 \omega^2 C_2^2 + 2R_3 Y \omega^2 C_2^2 + \omega^2 C_2^2 + Y^2} + \frac{R_1 R_2^2 \omega^2 C_1^2 + R_1 + R_2 - J R_2^2 \omega C_1}{R_2 \omega^2 C_1^2 + 1}$$

5)



TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

$$5.1 \quad W = \frac{\sigma(1-J)}{\omega^n}; n=1/2$$

$$A = -2\sigma^2\omega C_2 - \sigma\omega^n - R_2^2\omega^{2n}\omega C_2 - 2\sigma R_2\omega^n\omega C_2$$

$$B = R_2R_3^2\omega^{2n}\omega^2C_2^2 + 2\sigma R_2R_3\omega^n\omega^2C_2^2 + 2\sigma^2R_2\omega^2C_2^2 + 2\sigma R_2\omega^n\omega C_2 + R_2\omega^{2n} + \sigma\omega^n + R_3\omega^{2n}$$

$$C = R_2R_3^2\omega^{2n}\omega^3C_1C_2^2 + 2\sigma R_2R_3\omega^n\omega^3C_1C_2^2 + 2\sigma^2R_2\omega^3C_1C_2^2 + 2\sigma R_2\omega^n\omega^2C_1C_2 + R_2\omega^{2n}\omega C_1 + \sigma\omega^n\omega C_1 + R_3\omega^{2n}\omega C_1$$

$$D = 2\sigma^2\omega^2C_1C_2 + \sigma\omega^n\omega C_1 + R_3^2\omega^{2n}\omega^2C_1C_2 + 2\sigma R_3\omega^n\omega^2C_1C_2 + R_3^2\omega^{2n}\omega^2C_2^2 + 2\sigma R_3\omega^n\omega^2C_2^2 + 2\sigma^2\omega^2C_2^2 + 2\sigma\omega^n\omega C_2 + \omega^{2n}$$

Impedancia total:

$$p) \quad Z = \frac{AC + BD - J(BC - AD)}{C^2 + D^2} + R_1$$

$$5.2 \quad W = \frac{1}{JY\omega}$$

$$A = -2R_3^2Y^2\omega^3C_2 - \omega C_2 - Y\omega$$

$$B = R_2\omega^2C_2^2 + 2R_2Y\omega^2C_2 + R_2Y^2\omega^2 + R_2R_3^2Y^2\omega^4C_2^2 + R_3Y^2\omega^2$$

$$C = R_2\omega^3C_1C_2^2 + 2R_2Y\omega^3C_1C_2 + R_2Y^2\omega^3C_1 + R_2R_3^2Y^2\omega^5C_1C_2^2 + R_3Y^2\omega^3C_1$$

$$D = R_3^2Y^2\omega^4C_1C_2 + \omega^2C_1C_2 + Y\omega^2C_1 + \omega^2C_2^2 + 2Y\omega^2C_2^2 + Y^2\omega^2 + R_3^2Y^2\omega^4C_2^2$$

Impedancia total:

$$q) \quad Z = \frac{AC + BD - J(BC - AD)}{C^2 + D^2} + R_1$$

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

$$5.3 \quad W = \frac{1}{Y}$$

$$A = -(R_2^2 Y^2 \omega^3 C_2 + 2R_2 Y \omega C_2 + \omega C_2)$$

$$B = R_1 R_2^2 Y^2 \omega^2 C_2^2 + 2R_1 R_2 Y \omega^2 C_2^2 + R_1 \omega^2 C_2^2 + R_1 Y^2 + Y$$

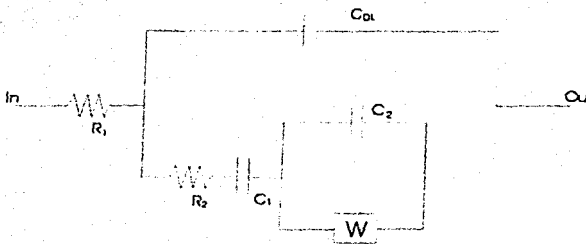
$$C = R_1 R_2^2 Y^2 \omega^3 C_1 C_2^2 + 2R_1^2 R_2^2 Y^2 \omega^3 C_1^2 C_2^2 + R_1 \omega^3 C_1 C_2^2 + R_1 Y^2 \omega C_1 + R_2 Y^2 \omega C_1 + Y \omega C_1$$

$$D = R_2^2 Y^2 \omega^2 C_1 C_2 + 2R_1 R_2 Y \omega^3 C_1 C_2^2 + R_1 \omega^3 C_1 C_2^2 + R_1 Y^2 \omega C_1 + R_2 Y^2 \omega C_1 + Y \omega C_1$$

Impedancia total:

$$r) \quad Z = \frac{AC + BD - J(BC - AD)}{C^2 + D^2} + R_1$$

6)



TRABAJO CON  
FALTA DE ORIGEN

$$6.1 \quad W = \frac{\sigma(1-J)}{\omega^n}; n=1/2$$

$$A = -2\sigma^2\omega^2C_2C_3 - \sigma\omega^n\omega C_2 - 2\sigma^2\omega^2C_3^2 - 2\sigma\omega^n\omega C_3 - \omega^{2n}$$

$$B = 2\sigma^2R_2\omega^3C_2C_3^2 + 2\sigma R_2\omega^n\omega^2C_2C_3 + R_2\omega^{2n}\omega C_2 + \sigma\omega^n\omega C_2$$

$$C = 2\sigma^2R_2\omega^4C_1C_2C_3^2 + 2\sigma R_2\omega^n\omega^3C_1C_2C_3 + R_2\omega^{2n}\omega^2C_1C_2 + \sigma\omega^n\omega^2C_1C_2$$

$$D = 2\sigma^2\omega^3C_1C_2C_3 + \sigma\omega^n\omega^2C_1C_2 + 2\sigma^2\omega^3C_1C_3^2 + 2\sigma\omega^n\omega^2C_1C_3 + \omega^{2n}\omega C_1 + 2\sigma^2\omega^3C_2C_3^2 + 2\sigma\omega^n\omega^2C_2C_3 + \omega^{2n}\omega C_2$$

Impedancia total:

$$s) \quad Z = \frac{R_1(C^2 + D^2)AC + BD - J(BC - AD)}{C^2 + D^2}$$

$$6.2 \quad W = \frac{1}{JY\omega}$$

$$A = -\omega C_2 - \omega C_3 - Y\omega$$

$$B = R_1\omega^2C_2C_3 + R_1Y\omega^2C_2$$

$$C = R_1\omega^3C_1C_2C_3 + R_1Y\omega^3C_1C_2$$

$$D = \omega^2C_1C_2 + \omega^2C_1C_3 + Y\omega^2C_1 + \omega^2C_2C_3 + Y\omega^2C_2$$

Impedancia total:

$$t) \quad Z = \frac{R_1(C^2 + D^2)AC + BD - J(BC - AD)}{C^2 + D^2}$$

TESIS CON  
FALSA DE ORIGEN

$$6.3 \quad W = \frac{1}{Y}$$

$$A = -\omega^2 C_2 C_3 - \omega^2 C_3^2 - Y^2$$

$$B = Y\omega C_2 + R_1 \omega^3 C_2 C_3^2 + R_1 Y^2 \omega C_2$$

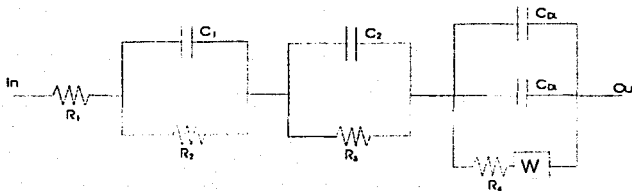
$$C = Y\omega^2 C_1 C_2 + R_1 \omega^4 C_1 C_2 C_3^2 + R_1 Y^2 \omega^2 C_1 C_2$$

$$D = \omega^3 C_1 C_2 C_3 + \omega^3 C_1 C_3^2 + Y^2 \omega C_1 + \omega^3 C_2 C_3^2 + Y^2 \omega C_2$$

Impedancia total:

$$u) \quad Z = \frac{R_1(C^2 + D^2)AC + BD - J(BC - AD)}{C^2 + D^2}$$

7)



$$7.1 \quad W = \frac{\sigma(1-J)}{\omega^n} ; n=1/2$$

$$A = -2\sigma^2 \omega C_4 - 2\sigma R_4 \omega^n \omega C_4 - R_4^2 \omega^{2n} \omega C_4 - \sigma \omega^n$$

$$B = R_4 \omega^{2n} + \sigma \omega^n$$

$$C = R_4 \omega^{2n} \omega C_3 + \sigma \omega^n \omega C_3$$

$$D = 2\sigma^2 \omega^2 C_3 C_4 + 2\sigma R_4 \omega^n \omega^2 C_3 C_4 + R_4^2 \omega^{2n} \omega^2 C_3 C_4 + \sigma \omega^n \omega C_3 + R_4^2 \omega^{2n} \omega^2 C_4^2 + 2\sigma R_4 \omega^n \omega^2 C_4^2 + 2\sigma^2 \omega^2 C_4^2 + 2\sigma \omega^n \omega C_4 + \omega^{2n}$$

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Impedancia total:

v)

$$Z = \frac{R_1 R_2^2 \omega^2 C_1^2 + R_1 + R_2 - JR_2^2 \omega C_1}{R_2^2 \omega^2 C_1^2 + 1} + \frac{R_3 - JR_2^2 \omega C_1}{R_3^2 \omega^2 C_1^2 + 1} + \frac{AC + BD - J(BC - AD)}{C^2 + D^2}$$

$$7.2 \quad W = \frac{1}{JY\omega}$$

$$A = -R_4^2 Y^2 \omega^3 C_4 - Y\omega - \omega C_4$$

$$B = R_4 Y^2 \omega^2$$

$$C = R_4 Y^2 \omega^3 C_3$$

$$D = R_4^2 Y^2 \omega^4 C_3 C_4 + Y\omega^2 C_3 + \omega^2 C_3 C_4 + Y^2 \omega^2 + 2Y\omega^2 C_4 + \omega^2 C_4^2 + R_4^2 Y^2 \omega^4 C_4^2$$

Impedancia total:

w)

$$Z = \frac{R_1 R_2^2 \omega^2 C_1^2 + R_1 + R_2 - JR_2^2 \omega C_1}{R_2^2 \omega^2 C_1^2 + 1} + \frac{R_3 - JR_2^2 \omega C_1}{R_3^2 \omega^2 C_1^2 + 1} + \frac{AC + BD - J(BC - AD)}{C^2 + D^2}$$

$$7.3 \quad W = \frac{1}{Y}$$

$$x) \quad Z = \frac{R_1 R_2^2 \omega^2 C_1^2 + R_1 + R_2 - JR_2^2 \omega C_1}{R_2^2 \omega^2 C_1^2 + 1} + \frac{R_3 - JR_2^2 \omega C_1}{R_3^2 \omega^2 C_1^2 + 1} +$$

$$\frac{-R_3^2 Y^2 \omega C_4 - 2R_3 Y \omega C_4 - \omega C_4 - j(R_3 Y^2 + Y)}{R_3 Y^2 \omega C_3 + Y \omega C_3 - J(R_3^2 Y^2 \omega^2 C_3 C_4 + 2R_3 Y \omega^2 C_3 C_4 + \omega^2 C_3 C_4 + R_3^2 Y^2 \omega^2 C_4^2 + 2R_3 Y \omega^2 C_4^2 + \omega^2 C_4^2 + Y^2)}$$

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA  
FACULTAD DE INGENIERIA

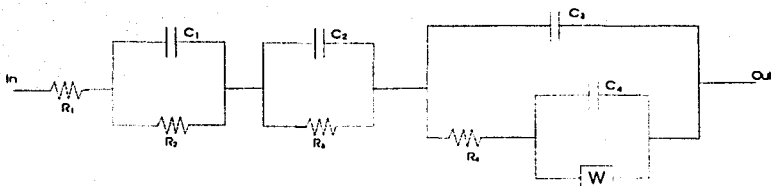
$$A = -R_3^2 Y^2 \omega C_4 - 2R_3 Y \omega C_4 - \omega C_4$$

$$B = R_3 Y^2 + Y$$

$$C = R_3 Y^2 \omega C_3 + Y \omega C_3$$

$$D = R_3^2 Y^2 \omega^2 C_3 C_4 + 2R_3 Y \omega^2 C_3 C_4 + \omega^2 C_3 C_4 + R_3^2 Y^2 \omega^2 C_4^2 + 2R_3 Y \omega^2 C_4^2 + \omega^2 C_4^2 + Y^2$$

8)



$$8.1 \quad W = \frac{\sigma(1-J)}{\omega^n} ; n=1/2$$

$$A = -2\sigma^2 \omega C_4 - \sigma \omega^n$$

$$B = 2\sigma^2 R_4 \omega^2 C_4^2 + 2\sigma R_4 \omega^n \omega C_4 + R_4 \omega^{2n} + \sigma \omega^n$$

$$C = 2\sigma^2 R_4 \omega^3 C_3 C_4^2 + 2\sigma R_4 \omega^n \omega^2 C_3 C_4 + R_4 \omega^{2n} \omega C_3 + \sigma \omega^n \omega C_3$$

$$D = 2\sigma^2 \omega^2 C_3 C_4 + \sigma \omega^n \omega C_3 + 2\sigma^2 \omega^2 C_4^2 + 2\sigma \omega^n \omega C_4 + \omega^{2n}$$

Impedancia total:

y)

$$Z = \frac{R_1 R_2^2 \omega^2 C_1^2 + R_1 + R_2 - J R_2^2 \omega C_1}{R_2^2 \omega^2 C_1^2 + 1} + \frac{R_3 - J R_2^2 \omega C_1}{R_3^2 \omega^2 C_1^2 + 1} + \frac{AC + BD - J(BC - AD)}{C^2 + D^2}$$

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



$$8.2 \quad W = \frac{1}{JY\omega}$$

$$A = -1$$

$$B = R_4\omega C_4 + R_4Y\omega$$

$$C = R_4\omega^2 C_3 C_4 + R_4Y\omega^2 C_3$$

$$D = \omega C_3 + \omega C_4 + Y\omega$$

Impedancia total:

z)

$$Z = \frac{R_1 R_2^2 \omega^2 C_1^2 + R_1 + R_2 - J R_2^2 \omega C_1}{R_2^2 \omega^2 C_1^2 + 1} + \frac{R_3 - J R_2^2 \omega C_1}{R_3^2 \omega^2 C_1^2 + 1} + \frac{AC + BD - J(BC - AD)}{C^2 + D^2}$$

$$8.3 \quad W = \frac{1}{Y}$$

$$A = -\omega C_4$$

$$B = R_4\omega^2 C_4^2 + R_4Y^2 + Y$$

$$C = R_4\omega^3 C_3 C_4^2 + R_4Y^2 \omega C_3 + Y\omega C_3$$

$$D = \omega^2 C_3 C_4 + \omega^2 C_4^2 + Y^2$$

Impedancia total:

aa)

$$Z = \frac{R_1 R_2^2 \omega^2 C_1^2 + R_1 + R_2 - J R_2^2 \omega C_1}{R_2^2 \omega^2 C_1^2 + 1} + \frac{R_3 - J R_2^2 \omega C_1}{R_3^2 \omega^2 C_1^2 + 1} + \frac{AC + BD - J(BC - AD)}{C^2 + D^2}$$

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN