



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DE DOCTOR EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE LOS MATERIALES

**ESTUDIO DE MATERIALES APTOS
PARA ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO**

Ariana Melisa Robina Merlino

BAHÍA BLANCA

ARGENTINA

2019

Prefacio

Esta tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctor en Ciencia y Tecnología de los Materiales, de la Universidad Nacional del Sur, y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otras. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el ámbito del Departamento de Física e IFISUR, durante el período comprendido entre 11 de Junio de 2012 y 27 de diciembre 2018, bajo la dirección de la Doctora en Ciencia y Tecnología de los Materiales Licenciada en Física María Estela Pronsato.

Ariana Melisa Robina Merlino



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR
Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

La presente tesis ha sido aprobada el/...../....., mereciendo la calificación de (.....)

A Emilia.

Agradecimientos

Gracias a Estela Pronsato, por haber estado en forma incondicional, tanto cuando estuve a metros de su oficina como cuando me separaron 1100 km. Gracias Estela por tu compañía, por darme la bienvenida a este *mundo teórico* y por permitirme trabajar sin miedos.

Gracias a Alfredo Juan, por su apoyo constante y por alentarme a terminar esta etapa. En él conocí la Humildad de los Grandes.

Gracias a Paula Jasen y a Estela González, mis vecinas de oficina, por ayudarme a calmar los tiempos y las decisiones. Fueron siempre muy valiosos sus consejos.

Gracias a las Noe's: Noel Gravina y Noelia D'Elía, por hacer que Bahía fuera mi nueva casa. Gracias también a Luciano Bisbal (Lucho), por su confianza y cariño de hogar.

Gracias a Gabriela Pasaretti y a Esteban Pintos, por recibirme en su casa con tanta amabilidad y desinterés todas las veces que volví a la *ciudad del puerto*.

Gracia a Jessica Wainstein, por el tiempo que me regaló para seguir, seguir y seguir escribiendo. Gracias Jessi, por brindarme este espacio, de oxígeno y ánimo, que tanto necesitaba.

Gracias a Jessica Jones y a Damián Vivanco por prestarme el silencio y la calidez de su casa para escribir los últimos capítulos de esta Tesis. Fueron el apoyo justo, en el momento justo.

Gracias a la familia Vignolo: Gustavo, Elena, Valen y Gino. Gracias por ser un *ejemplo de familia*.

Gracias a los *chicos del túnel*: Germán Soria, Matías Bórquez y Federico Lecci. Gracias por los mates matutinos (o por las tardes) y por crear, siempre, un ambiente agradable para compartir. Gracias por la paciencia y la consideración que me tuvieron.

Gracias a Pablo Bechthold, por su *santa* paciencia y por ser uno de mis grandes pilares durante el último tiempo de este trabajo. Gracias Pablo, por tu tiempo y tu amistad.

Gracias a mi familia, por acompañarme siempre en cada proyecto que emprendo. En especial, gracias a mis papás, Julio y Susana, a mi madrina, Aída y a mi sobrina, Giuliana.

Y gracias al Tano y a mi pequeña hija, Emilia. *Con Uds. siempre vale la pena esperar la primavera.*

Las últimas dos décadas han sido refugio de un gran número de investigaciones cuya principal área de atención es el almacenamiento de hidrógeno. Estos esfuerzos se deben, en principio, a la necesidad de hallar algún método de almacenamiento factible de ser empleado en celdas de combustible para automóviles y otras tecnologías de transporte. Se sabe que el hidrógeno puede almacenar una suma importante de energía química por unidad de masa aunque, en condiciones ambientales, sólo existe en forma de gas molecular de muy baja densidad. Por tanto, y con el objetivo de promoverlo como combustible, varios estudios han identificado el problema que representa su almacenamiento como el mayor obstáculo que debe sortearse para alentar la transición gradual de un sistema de transporte sustentado en combustibles tradicionales hacia otro donde éste se conciba como el principal portador de energía. Tal cambio de paradigma es, para muchos, una respuesta inteligente frente a la variedad de inconvenientes asociados a la dependencia que, en la actualidad, se tiene con las energías provenientes de reservas fósiles y que alcanzan, entre otros aspectos, su naturaleza finita, los cambios climáticos y los conflictos geopolíticos.

Dentro de las opciones en desarrollo, se destaca la existencia de un grupo particular de materiales intermetálicos, de estequiometría ideal AB_2 , que poseen la capacidad de almacenar hidrógeno en estado sólido, dado el gran número de intersticios tetraédricos presentes en sus redes cristalinas. Las fases de Laves, como suelen denominarse estas aleaciones, constituyen el eje principal de esta Tesis.

En efecto, uno de los trabajos primarios que conforman este escrito refiere al estudio teórico de la capacidad de almacenamiento de hidrógeno en la fase de Laves $Zr(Cr_{0.5}Ni_{0.5})_2$ y de las características de los sitios de absorción favorables para la localización de átomos de hidrógeno.

En segundo lugar, y no menos importante, se analizan los mecanismos de absorción en cinco materiales diferentes, representados bajo la familia de Laves $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni_{0.5}Cr_{0.5-x}V_x)_2$, con $x = 0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5$. Para este caso, también se reportan los intersticios de absorción que, desde el punto de vista energético, se consideran estables.

En ambas oportunidades, los estudios se abordan y complementan con diversas herramientas.

Todos los cálculos de energía se desarrollan conforme a la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) que se implementa en el código de simulación VASP. El análisis de redistribución de cargas se contempla dentro de la teoría de Bader. Las interacciones metal-metal y metal-hidrógeno se examinan a través del concepto de población de solapamiento (OP). Las contribuciones de los orbitales de cada especie se detallan por medio de la herramienta de densidad de estados (DOS).

Los resultados obtenidos se comparan con valores teóricos y experimentales publicados en recursos bibliográficos pertinentes.

Abstract

The last two decades have been refuge to a great number of investigations for which their main attention area is the hydrogen storage. These efforts are due, in principle, to the need to find some storage method that can be used in cars fuel cells and other transport technologies. It is known that hydrogen can store a significant amount of chemical energy per unit mass, although under environmental conditions it only exists in the form of very low molecular density gas. Therefore, and with the aim to promote it as a fuel, several studies have identified the storage problem as the biggest obstacle that must be overcome to encourage the gradual transition from a transportation system based on traditional fuels to another where it can be conceived as an ideal energy carrier. Such paradigm change is, for many, an intelligent answer to the variety of inconveniences associated with the current dependence on energies coming from fossil reserves and that reach, among other aspects, their finite nature, climatic changes and geopolitical conflicts.

Among options in development, there is a particular group of intermetallic materials, with ideal stoichiometry AB_2 , that have the ability of storing hydrogen in solid state because of the large number of tetrahedral interstices presented in their crystalline structures. The Laves Phases, as they are usually known, constitute the principal axis of this Thesis.

In fact, one of the works that is described refers to the theoretical study of hydrogen storage capacity of the Laves phase $Zr(Cr_{0.5}Ni_{0.5})_2$ and the characteristics of their favorable absorption sites for hydrogen atoms localization.

In second place, and not less important, absorption mechanisms are analyzed in five different materials represented under the Laves family $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni_{0.5}Cr_{0.5-x}V_x)_2$, with $x = 0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5$. In this case, absorption sites that from an energy point of view are considered stable are also reported.

In both opportunities, studies are carried out and complemented by different tools.

All energy calculations are developed according to the Density Functional Theory (DFT) implemented in the VASP simulation code. Charge distribution is analysed in the frame of Bader's theory. Metal-metal and metal-hydrogen interactions are examined through the overlap population (OP) concept. Elemental orbitals contributions are detailed by means of density of states (DOS).

Results obtained are compared with theoretical and experimental values published in pertinent bibliographic resources.

	Índice
<i>Resumen</i>	<i>i</i>
<i>Abstract</i>	<i>ii</i>
<i>Índice</i>	<i>iii</i>
<i>Índice de Figuras</i>	<i>vii</i>
<i>Índice de Tablas</i>	<i>xi</i>
<i>Comentarios preliminares</i>	<i>xiii</i>
Capítulo 1	Introducción
1.1	Introducción 1
1.2	Crisis energética y fundamentos del hidrógeno 3
1.3	Propiedades física del hidrógeno 5
	Nota 1.1 El problema de la densidad del hidrógeno: un ejemplo práctico 6
1.4	Producción de hidrógeno 7
1.4.1	Producción de hidrógeno a partir de la electrólisis del agua 8
	Nota 1.2 Hychico: desde la Patagonia, desarrollando el futuro sostenible 10
	Nota 1.3 ¿Cuántos kWh de energía son necesarios para extraer el hidrógeno presente en 1 litro de agua líquida? 13
1.4.2	Producción in situ de hidrógeno a partir de metanol 14
1.5	Retos en las tecnologías de almacenamiento de hidrógeno 16
1.5.1	Sistemas de almacenamiento de hidrógeno on board y off board 16
1.6	Hidruros metálicos 17
1.6.1	Hidruros metálicos reversibles 18
1.6.1.1	Hidruros basados en Zr y Mg 19
1.6.1.2	Aleaciones tipo A_xB_x 20
1.7	Fenómenos superficiales en la absorción de hidrógeno en aleaciones metálicas 22
1.7.1	Fisisorción 23
1.7.2	Quimisorción 24
1.7.3	Velocidad de los procesos superficiales 24
1.8	Fundamentos del proceso de almacenamiento de hidrógeno en hidruros metálicos 27
	Nota 1.4 Fragilización por hidrógeno 30
1.8.1	Curvas Presión-Composición-Temperatura (PCT) 32
1.8.2	Líneas de Van't Hoff para diferentes hidruros 33
1.9	Celdas electroquímicas: electrolíticas y galvánicas 36
1.9.1	Celdas galvánicas o voltaicas 37
1.9.2	Celdas primarias y secundarias 37

1.9.3	<i>Baterías de ión-Li y de NiMH</i>	39
1.9.3.1	<i>Baterías de ión-Li</i>	39
1.9.3.2	<i>Baterías de NiMH</i>	41
1.9.3.2.1	<i>Funcionamiento electroquímico de las baterías de NiM</i>	44
1.9.3.2.2	<i>Compuestos de interés para la absorción de Hidrógeno en baterías de NiMH</i>	45
Nota 1.5	<i>Aportes de esta Tesis</i>	46
	<i>Referencias</i>	47
Capítulo 2	<i>Técnicas de almacenamiento de hidrógeno</i>	
2.1	<i>Materiales y sistemas aptos para almacenamiento de hidrógeno</i>	53
2.2	<i>Gas comprimido</i>	56
2.2.1	<i>Celdas de combustible ("pilas de hidrógeno")</i>	60
2.2.2	<i>"TOYOTA MIRAI" (2015): Ejemplo de vehículo con celda de combustible de Hidrógeno.</i>	63
2.3	<i>Hidrógeno criogénico</i>	66
2.3.1	<i>"BMW HYDROGEN 7" (2014): Ejemplo de vehículo propulsado con hidrógeno líquido.</i>	68
2.4	<i>Sistemas de almacenamiento móviles (on board)</i>	70
2.4.1	<i>Compuestos intermetálicos</i>	71
2.4.1.1	<i>Tipo AB</i>	71
	<i>Nota 2.1 Fenómeno de histéresis</i>	73
2.4.1.2	<i>Tipo AB₅</i>	74
2.4.1.3	<i>Tipo AB₂</i>	75
2.4.1.4	<i>Aleaciones de solución sólida BCC</i>	75
2.5	<i>Materiales microporosos</i>	76
2.5.1	<i>Carbón activado o carbón activo</i>	77
2.5.2	<i>Nanoestructuras de carbono</i>	77
2.5.3	<i>Zeolitas</i>	78
2.5.4	<i>Estructuras Metal-Orgánicas (MOFs)</i>	79
2.5.5	<i>Polímeros orgánicos</i>	79
2.6	<i>Hidruros complejos</i>	79
2.6.1	<i>Alanatos</i>	80
2.6.2	<i>Sistema Li-N-H</i>	80
2.6.3	<i>Borohidruros</i>	81
2.7	<i>Microesferas de vidrio</i>	81
	<i>Referencias</i>	85

Capítulo 3	Modelo Teórico	
3.1	<i>La ecuación de Schrödinger y el problema de muchos cuerpos</i>	91
	Nota 3.1 <i>La función de onda: una cosa rara</i>	92
3.2	<i>Aproximación de Born-Oppenheimer</i>	94
3.3	<i>Aproximación de Hartree</i>	96
3.4	<i>Aproximación de Hartree-Fock</i>	98
3.5	<i>Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)</i>	100
3.5.1	<i>El modelo de Thomas-Fermi (T-F)</i>	101
3.5.2	<i>Teoremas de Hohenberg y Kohn</i>	103
3.5.2.1	<i>Primer teorema</i>	103
3.5.2.2	<i>Segundo teorema</i>	104
3.5.3	<i>Ecuaciones de Kohn y Sham</i>	105
3.5.4	<i>Aproximaciones al potencial de intercambio y correlación</i>	108
3.5.4.1	<i>Aproximación de la Densidad Local (LDA)</i>	108
3.5.4.2	<i>Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA)</i>	109
3.6	<i>Desarrollo del método computacional</i>	110
3.6.1	<i>Red cristalina y espacio recíproco</i>	111
3.6.2	<i>Teorema de Blöch</i>	112
3.6.3	<i>Expresión de las ecuaciones de K-S mediante ondas planas</i>	114
3.6.4	<i>Puntos K de la red recíproca</i>	115
3.6.5	<i>Aproximación del pseudopotencial</i>	115
3.7	<i>Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP): código basado en DFT</i>	118
	Nota 3.2 <i>Usuario de VASP</i>	119
3.8	<i>Herramientas para el análisis de resultados</i>	120
3.8.1	<i>Población de solapamientos (OP)</i>	120
3.8.2	<i>Densidad de Estados (DOS)</i>	121
3.8.3	<i>Cargas de Bader</i>	121
	<i>Referencias</i>	123
Capítulo 4	Fases de Laves	
4.1	<i>Fases de Laves. Descripción y caracterización.</i>	125
4.2	<i>Cristalografía de la Fase C14</i>	131
4.3	<i>Fases de Laves basadas en Zr</i>	135
4.4	<i>Diagrama de fase Zr-Cr</i>	136
	Nota 4.1 <i>Lo interesante de experimentar:</i>	
	<i>breve caracterización de la fase ZrCr₂</i>	137
	<i>Referencias</i>	143

Capítulo 5	Almacenamiento de hidrógeno en fase de Laves $Zr(Cr_{0.5}Ni_{0.5})_2$	
5.1	Introducción	147
5.2	Detalles de cálculos	148
5.3	Modelo cristalino	150
	Nota 5.1 Localización de átomos de hidrógeno en los centroides de los sitios tetraédricos irregulares	151
5.4	Optimización geométrica	152
5.5	Resultados y discusión	156
5.5.1	Análisis de cargas en el sitio A_2B_2 más estable	162
5.5.2	Análisis de población de solapamiento (OP)	162
5.5.3	Análisis de densidad de estados (DOS)	164
5.6	Conclusiones	172
	Referencias	173
Capítulo 6	Almacenamiento de hidrógeno en fase de Laves $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni_{0.5}Cr_{0.5-x}V_x)_2$, con $x = 0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5$.	
6.1	Introducción	177
6.2	Detalles de cálculos	179
6.3	Modelo cristalino	180
6.4	Optimización geométrica	183
6.5	Resultados y discusión	184
6.5.1	Estructura electrónica	190
6.5.2	Análisis de población de solapamiento (OP)	191
6.5.3	Análisis de densidad de estados (DOS)	193
6.6	Conclusiones	197
	Referencias	198
Capítulo 7	Conclusiones generales y perspectivas futuras	
7.1	Conclusiones generales	201
7.2	Perspectivas futuras	202
	Referencias	206
Actividades en el marco de esta Tesis		209

Índice de Figuras

Fig.		
1.1	Humorada sobre el problema que presenta la densidad de hidrógeno en unidades motrices.	7
1.2	Esquema ideal de obtención de hidrógeno a partir de energías limpias ("ciclo del hidrógeno solar"). Se destaca el almacenamiento en depósitos reversibles para su posterior combustión con oxígeno (fundamento de la pila de hidrógeno).	8
1.3	Reacciones involucradas en el proceso de electrólisis del agua.	10
1.4	Planta de hidrógeno de la empresa Hychico, en Diadema Argentina, Chubut.	11
1.5	Equipos electrolizadores y moto-generador de la empresa Hychico.	12
1.6	Ducto para transporte de hidrógeno de la empresa Hychico.	12
1.7	Elementos formadores de distintos tipos de hidruros.	18
1.8	En color rojo, elementos químicos que presentan afinidad con el hidrógeno para formar hidruros y en azul, aquellos que no tienen tendencia a formar ese tipo de compuestos.	22
1.9	Variación de energía potencial para la fisisorción de una partícula que se acerca en forma perpendicular a la superficie de un sólido. El valor de energía total presenta un mínimo a una distancia sustrato-adsorbato determinada (distancia de equilibrio).	23
1.10	Esquema de fisisorción y quimisorción para una molécula diatómica A_2 .	24
1.11	Perfil de energía potencial para la adsorción disociativa de una molécula tipo A_2 , para un proceso de quimisorción activado a temperatura 0K.	25
1.12	Perfil de energía potencial para la adsorción disociativa de una molécula tipo A_2 , para un proceso de quimisorción no activado a temperatura 0K.	26
1.13	Relación gráfica entre las energías de activación para un proceso de adsorción y desorción.	26
1.14	Curvas de energía potencial para hidrógeno molecular e hidrógeno atómico, próximos a la superficie de un metal. La molécula de hidrógeno es atraída por fuerzas de van der Waals (fisisorción). Previo a difundir al interior del sólido, la molécula debe disociarse sobre la superficie del metal (quimiadsorción).	28
1.15	Sitios tetraédricos (T) y octaédricos (O) donde pueden situarse los átomos de hidrógeno en redes metálicas. En los intersticios tipo T, el hidrógeno queda alojado en el interior de una geometría tetraédrica conformada por cuatro átomos de metal. En sitios tipo O, el hidrógeno se encuentra rodeado por seis átomos de metal que componen una figura octaédrica.	29
1.16	Expansión volumétrica de la estructura de Nb con el incremento gradual de contenido de hidrógeno.	30
1.17	Descripción del fenómeno de absorción y desorción de hidrógeno en una red cristalina a través de una curva PCT. La precipitación de la fase β (hidruro) se inicia una vez que la fase α (metal) alcanza la presión de equilibrio. En tal región, donde comienzan a coexistir ambas fases, la P se mantiene casi constante y presenta forma de meseta (presión de plateau).	32
1.18	Curvas PCT de absorción y desorción para tres isotermas diferentes	

	A la derecha, la línea de Van't Hoff correspondiente.	33
1.19	Líneas de Van't Hoff características para distintos hidruros y compuestos intermetálicos. La zona sombreada refiere a las condiciones de operación buscadas o deseadas.	34
1.20	Esquema de una batería secundaria en proceso de descarga y carga.	38
1.21	Proceso de descarga en una batería de ión-Li.	39
1.22	Formación de capa protectora (solid electrolyte interphase, SEI) en una batería de ión-Li.	41
1.23	Procesos de carga y descarga en una batería de NiMH.	45
2.1	Tecnologías disponibles para almacenamiento de hidrógeno.	54
2.2	Desviación del comportamiento ideal para la compresión de hidrógeno gaseoso.	57
2.3	Tipos de cilindros desarrollados para transporte y almacenamiento de hidrógeno.	58
2.4	Celda de combustible tipo PEM (Proton Exchange Membrane).	62
2.5	Toyota Mirai. Modelo de vehículo diseñado para funcionar con celda de combustible de hidrógeno.	65
2.6	Tanque esférico que contiene hidrógeno líquido, en el predio del Centro Espacial Kennedy.	68
2.7	BMW 7. Modelo limitado de vehículo que emplea hidrógeno líquido como combustible.	68
2.8	Tanque de almacenamiento de hidrógeno líquido, comercializado por la empresa Linde Group.	69
2.9	Curvas de PCT de absorción/desorción de FeTi deuterado para una isoterma de 25°C. La fase β representa el compuesto TiFeD y la fase γ , TiFeD ₂ .	72
2.10	Relación lineal de la presión de equilibrio como función del volumen de celda para varios compuestos tipo La _{1-y} R _y Ni _{5-x} M _x , a 25°C.	75
2.11	Nanotubos y nanofibras de carbono.	78
2.12	Detalle de los procesos de carga, almacenamiento, descarga y reciclado de microesferas de vidrio para almacenamiento de hidrógeno: 1) carga de hidrógeno; 2) almacenamiento y distribución; 3) descarga de hidrógeno; 4) control y reciclado de esferas.	82
2.13	Izquierda: microesferas de vidrio (modelo S38 de la empresa 3M) vistas a través de un microscopio electrónico de barrido (SEM). Derecha: corte transversal de una esfera hueca con la medida de su espesor. El polvo blanco entre las esferas es ácido silícico que funciona como agente antiaglomerante.	83
2.14	Imagen SEM de microesferas de vidrio con recubrimiento de TiO ₂ , por período de 1 hora.	84
2.15	Imagen SEM de la sección transversal de una microesfera de vidrio con recubrimiento de TiO ₂ , por período de 1 hora. El film presenta estructura columnar.	84
3.1	Bosquejo esquemático de cómo se encuentra el estado fundamental de un sistema como un mínimo estable de una cantidad relacionada con la energía. Saber qué cantidad específica relacionada con la energía se utiliza, depende del entorno en el que se encuentra el sistema.	95
3.2	a y b) Dos trayectorias de electrones clásicas. Si los electrones fueran partículas clásicas podrían distinguirse por la trayectoria seguida. Sin embargo, debido a las propiedades	

	ondulatorias mecano-cuánticas de los electrones, las trayectorias se dispersan del modo indicado por la región delimitada en c). Es imposible distinguir de qué electrón se trata una vez que ambos se separan.	97
3.3	Todas las contribuciones que definen la energía en el esquema de K-S.	106
3.4	Definición gráfica de la aproximación de la densidad local (LDA).	109
3.5	Resumen gráfico sobre las implicancias de la DFT. Las propiedades exactas de un sistema mecano cuántico se calculan a través de la resolución de la ecuación de Schrödinger (SE, Schrödinger Equation), parte izquierda de la figura. Una alternativa menos severa aunque igualmente equivalente de lidiar con esta tarea, es por medio de las ecuaciones de K-S basadas en DFT, parte derecha de la imagen. A pesar de ello, el funcional indicado de intercambio y correlación, aún es desconocido. Se requieren, entonces, distintas aproximaciones de las características de LDA o GGA que, si bien son pilares básicos para alcanzar resultados satisfactorios, también en cierto que limitan la exactitud de las ecuaciones de K-S.	110
3.6	Representación esquemática de un potencial iónico, la función de onda de electrones de valencia (líneas continuas) y los correspondientes pseudopotencial y pseudo-función de onda (líneas discontinuas). Para radios mayores que, el pseudopotencial coincide con el pseudopotencial obtenido de un cálculo con todos los electrones. El comportamiento brusco que tiene la función de onda de valencia cerca del núcleo se aproxima mediante una pseudo-función de onda que adopta la forma de una curva más suave.	116
4.1	Esquemas representativos de las tres fases de Laves.	126
4.2	Disposición atómica de las especies A y B para las estructuras de Laves, con su respectiva secuencia de apilamiento de planos.	126
4.3	Tipos de estructuras cristalinas reconocidas bajo la designación Strukturbericht. La clasificación "C" abarca más de 40 compuestos. Para mayor información, se recomienda visitar la siguiente página de la Universidad de Viena: https://homepage.univie.ac.at/michael.leitner/lattice/struk/index.html .	128
4.4	Relación entre presión y temperatura para tres aleaciones tipo AB ₂ patentadas.	130
4.5	Estructura cristalina de aleaciones tipo AB ₂ en función del factor de concentración de electrones e/a.	130
4.6	Arreglo atómico de una fase de Laves C14, en perspectiva lateral y superior.	132
4.7	Poliedro de Friauf. Geometría representativa de una estructura de Laves C14.	132
4.8	Estructura C14 con todos los sitios intersticiales disponibles para almacenar átomos de hidrógeno: en color naranja, átomos de H localizados en sitios A ₂ B ₂ ; en color rojo, átomos de H dispuestos en sitios AB ₃ y en color celeste, átomos de H ubicados en sitios B ₄ .	134
4.9	Átomos de H localizados en sitios A ₂ B ₂ , AB ₃ y B ₄ .	135
4.10	Diagrama de fases del sistema Zr-Cr.	137
4.11	Difractograma obtenido para el compuesto ZrCr ₂ en equipo generador de Rx, marca Philips	

	PW 1710, según $\lambda_{Cu_{K\alpha}} = 1.54056 \text{ \AA}$ y con tensión y corriente de trabajo de 40 kV y 30 mA, respectivamente. El barrido angular de la muestra se estableció de 15° a 60° , con un paso de 2 segundos cada 0.02° .	139
4.12	Imagen SEM fase de Laves ZrCr ₂ (x 1000 aumentos).	140
4.13	Imagen SEM fase de Laves ZrCr ₂ (x 2000).	141
4.14	Imagen SEM fase de Laves ZrCr ₂ (x 600).	141
4.15	Imagen SEM fase de Laves ZrCr ₂ (x 1000).	142
5.1	Sustitución parcial de átomos de Cr por Ni en una fase de Laves tipo C14 basada en Zr.	150
5.2	Sitios posibles propuestos para la absorción de átomos de hidrógeno en la celda unidad de una fase de Laves tipo C14 de Zr(Cr _{0.5} Ni _{0.5}) ₂ .	152
5.3	Energía Vs. Volumen de celda para la estructura Zr(Cr _{0.5} Ni _{0.5}) ₂ .	155
5.4	Valores de energía para la fase Zr(Cr _{0.5} Ni _{0.5}) ₂ conforme el agregado sucesivo de átomos de hidrógeno. Se aprecia un valor promedio de -3.4 eV hasta la adición de 28 especies.	161
5.5	Energía total por átomo de hidrógeno y cambio volumétrico de la celda unidad Vs. número de átomos de hidrógeno por celda unidad, para la fase Zr(Cr _{0.5} Ni _{0.5}) ₂ .	161
5.6	DOS proyectada para la estructura C14 de ZrCr ₂ .	165
5.7	Curvas de DOS total para la fase de Laves pura Zr(Cr _{0.5} Ni _{0.5}) ₂ y de DOS proyectadas sobre cada elemento. La línea roja punteada vertical señala el nivel de Fermi.	168
5.8	Curvas de DOS para la fase de Laves de Zr(Cr _{0.5} Ni _{0.5}) ₂ con un único átomo de hidrógeno situado en el intersticio tipo A ₂ B ₂ más estable. La línea punteada vertical señala el nivel de Fermi.	169
5.9	Curvas de DOS para la fase de Laves de Zr(Cr _{0.5} Ni _{0.5}) ₂ con 28 átomos de hidrógeno absorbidos en los sitios más estables del arreglo cristalino (A ₂ B ₂ y AB ₃ , según orden indicado en la tabla 5.5). La línea punteada vertical señala el nivel de Fermi.	170
5.10	Curvas de DOS total para la fase de Laves de Zr(Cr _{0.5} Ni _{0.5}) ₂ sin hidrogenar y con 28 átomos de hidrógeno absorbidos en los sitios más estables del arreglo cristalino (A ₂ B ₂ y AB ₃ , según orden indicado en la tabla 5.5). La línea punteada vertical señala el nivel de Fermi.	171
6.1	Supercelda creada para simular la fase C14 en estudio, con todas las sustituciones propuestas de Ti, Cr y V. La concentración de átomos de Cr decrece mientras que la de V, aumenta.	182
6.2	Energía Vs. volumen de celda para la estructura Zr _{0.9} Ti _{0.1} (Ni _{0.5} Cr _{0.25} V _{0.25}) ₂ .	184
6.3	Valores de módulo de bulk calculados para las fases \blacklozenge Zr _{0.9} Ti _{0.1} (Ni _{0.5} Cr _{0.5}) ₂ , \blacksquare Zr _{0.9} Ti _{0.1} (Ni _{0.5} Cr _{0.25} V _{0.25}) ₂ y \blacktriangle Zr _{0.9} Ti _{0.1} (Ni _{0.5} V _{0.5}) ₂ , según número de átomos de hidrógeno absorbidos.	188
6.4	Curvas de densidad de estados proyectada para las 5 fases en estudio, previo al proceso de hidrogenación.	195
6.5	Curvas de densidad de estados proyectada para las fases a) Zr _{0.9} Ti _{0.1} (Ni _{0.5} Cr _{0.5}) ₂ b) Zr _{0.9} Ti _{0.1} (Ni _{0.5} Cr _{0.25} V _{0.25}) ₂ y c) Zr _{0.9} Ti _{0.1} (Ni _{0.5} V _{0.5}) ₂ , antes y después del proceso de absorción de hidrógeno.	196

Índice de Tablas

Tabla

1.1	Datos comparativos de combustible tradicional vs. hidrógeno para ejemplificar el problema que representa la baja densidad del hidrógeno.	6
1.2	Principales sustituciones elementales para familias de intermetálicos A_xB_x .	22
1.3	Valores de densidad para los intermetálicos ZrH_2 y VH_2 , en comparación con hidrógeno líquido y gaseoso, este último en dos condiciones de operación diferentes.	36
2.1	Descripción de los diferentes tipos de cilindros aptos para almacenamiento de hidrógeno gaseoso a presión.	59
2.2	Características de las celdas de combustible que operan a baja y alta temperatura.	61
4.1	Parámetros de red de las Fases de Laves.	127
4.2	Designación antigua dada para estructuras cristalinas ordenadas poliatómicas.	127
4.3	Sitios tetraédricos en celdas C14 y C15 y energía de formación del hidruro en cada uno de ellos.	133
4.4	Descripción de fases para el sistema Zr-Cr, con sus respectivos porcentajes de composición en peso, nomenclatura estándar y grupo espacial.	137
4.5	Ángulos barridos por el equipo con sus respectivas distancias interplanares e intensidades de señal, propias de la muestra $ZrCr_2$.	139
5.1	Valores de energía y volumen de celda para distintos parámetros de red de la fase de Laves $Zr(Cr_{0.5}Ni_{0.5})_2$, conforme a un proceso de optimización geométrica para determinar el módulo de bulk del cristal.	154
5.2	Parámetros de red, módulo de Bulk (B), volumen de celda (Å^3) y momento magnético (μ_B) para las fases $Zr(Cr_{0.6}Ni_{0.4})_2$ (estudio experimental) y $Zr(Cr_{0.5}Ni_{0.5})_2$ (estudio teórico). También se exponen datos cristalográficos de la fase pura $ZrCr_2$. El módulo B descrito en este caso corresponde en verdad a la fase C15 de la estructura polimórfica de $ZrCr_2$ (aunque igualmente se indica por ser el único resultado experimental que existe como referencia, junto al valor del cristal C14 de $TiCr_2$).	155
5.3	Energía de enlace (EB), momento magnético (μ_B) y volumen de celda y de sitio intersticial para la fase $Zr(Cr_{0.5}Ni_{0.5})_2$, con un único átomo de hidrógeno situado en cada tipo de cavidad. Sólo los sitios más estables se puntualizan para los intersticios A_2B_2 y AB_3 .	156
5.4	Distancias entre átomos primeros vecinos antes y después del proceso de absorción de hidrógeno, en los sitios A_2B_2 y AB_3 energéticamente más favorables.	158
5.5	Energía de absorción (E_B) por átomo de hidrógeno, cantidad de átomos de hidrógenos localizados en la estructura, energía total (E_T), energía total del sistema por átomo de hidrógeno absorbido (E_T/H), momento magnético (μ_B), volumen de celda (V) y su porcentaje de expansión (ΔV) respecto al valor volumétrico	

	de la celda sin hidrogenar, para la fase $Zr(Cr_{0.5}Ni_{0.5})_2$.	159
5.6	Análisis de cargas de Bader sólo para el intersticio A_2B_2 más estable (sitio 29), luego de la absorción de hidrógeno. Los signos negativos que acompañan los valores indican un incremento en el número de electrones de la especie. Las variaciones de carga y los porcentajes informados refieren a la diferencia de cargas netas de los elementos entre los estados final (con H) e inicial (sin H).	162
5.7	Superposición de población (OP) para las uniones metal-metal y metal-hidrógeno, en los sitios A_2B_2 y AB_3 más estables, previo y posterior al proceso de absorción de hidrógeno. También se considera el sitio 28 A_2B_2 más estable con presencia de Ni, para analizar su influencia en el sistema.	164
6.1	Hidrógeno por fórmula unidad AB_2 y su respectiva equivalencia en átomos de hidrógeno absorbidos en las fases de Laves simuladas.	179
6.2	Composición atómica de las cinco fases de Laves en estudio. Los porcentajes de Zr, Ti y Ni son fijos en todos los casos, mientras que los de Cr y V varían.	181
6.3	Valores de energía y volumen de celda para distintos parámetros de red de la fase de Laves $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni_{0.5}Cr_{0.25}V_{0.25})_2$, según datos de optimización geométrica.	183
6.4	Parámetros de red, módulos de bulk, volúmenes de celda y momentos magnéticos para las cinco aleaciones estudiadas.	185
6.5	Energías de enlace (EB), momentos magnéticos (μ_B), volúmenes de celda (V) y su desviación del valor de volumen original (ΔV), para las cinco Laves estudiadas con diferentes cantidades de hidrógeno absorbidas.	186
6.6	Módulo de bulk para tres aleaciones simuladas con diferentes concentraciones de hidrógeno.	188
6.7	Cambios volumétricos de dos sitios tetraédricos diferentes seleccionados por su composición química diversa y analizados en las 5 aleaciones. ΔV (%) se calcula respecto al volumen del sitio sin H.	189
6.8	Promedio de cargas de Bader para cada elemento luego del proceso de absorción de hidrógeno para las estructuras hidrogenadas más estables. Entre paréntesis se indica la carga de la especie previa a la presencia de hidrógeno. Los signos negativos refieren a un incremento en el número de electrones mientras que los positivos, el efecto contrario.	191
6.9	Intersticios con absorción de hidrógeno compuestos por diferentes ambientes químicos para las aleaciones $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni_{0.5}Cr_{0.5})_2$, $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni_{0.5}Cr_{0.25}V_{0.25})_2$ y $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni_{0.5}V_{0.5})_2$.	192
6.10	Valores OP para diversos intersticios con diferentes entornos químicos, para las tres concentraciones detalladas.	193

Comentarios preliminares

La presente Tesis fue desarrollada en el transcurso de los años 2012 a 2018, en el Departamento de Física de la Universidad Nacional del Sur (UNS) y, posteriormente, en la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de la Patagonia San Juan Bosco (UNPSJB), sede Comodoro Rivadavia.

El trabajo de investigación fue sustentado económicamente por la Facultad de Ingeniería de la UNPSJB, a través del Proyecto de Mejoramiento de la Enseñanza en Ingeniería II (PROMEI II) y el programa de Fortalecimiento de Recursos Humanos, mediante resolución DFI 110/12.

La dirección del trabajo estuvo a cargo de la Dra. Ma. Estela Pronsato, Investigadora Independiente del Consejo Nacional de Investigaciones Científica y Técnicas (CONICET) y Profesora Adjunta con dedicación exclusiva del Departamento de Física de la UNS.

Esta obra aborda el estudio teórico de aleaciones basadas en Zr capaces de absorber hidrógeno en los intersticios de sus estructuras cristalinas. Este tipo de materiales, mejor conocidos como fases de Laves, se *diseñan* para optimizar las propiedades de los electrodos negativos de baterías de Níquel Metal Hidruro (NiMH).

El escrito se divide en 7 capítulos. El primero de ellos brinda los fundamentos básicos del hidrógeno como vector energético, detalla el mecanismo de absorción de hidrógeno en compuestos intermetálicos y ofrece los conocimientos primarios sobre el funcionamiento de baterías secundarias. Asimismo, da a conocer un proyecto piloto por parte de una empresa ubicada en la localidad de Diadema Argentina, a 20km de la ciudad de Comodoro Rivadavia, sobre almacenamiento de hidrógeno en reservorios de petróleo depletados.

El segundo apartado, expone varias técnicas de almacenamiento de hidrógeno, desde las tecnologías históricamente más usadas, hasta métodos que aún se encuentran en desarrollo. En particular, se hace una breve referencia a la técnica de almacenamiento de hidrógeno en microsferas de vidrio, conforme al trabajo de laboratorio del Dr. Gerwin Schmidt, hasta el 2015, tesista del Instituto de Física del Estado Sólido de la Facultad de Física de la Universidad de Viena (Austria).

El tercer capítulo expone los principios del modelo teórico que dan vida a la Teoría del Funcional de la Densidad, base del programa de simulación empleado para realizar todos los cálculos teóricos de este trabajo.

La cuarta sección describe, entre otros aspectos, la cristalografía de las fases de Laves, estructuras cristalinas sobre las cuales se argumenta la temática de esta Tesis y enseña una breve caracterización basada en las técnicas de *difracción de rayos x* (XRD) y *microscopía electrónica de barrido* (SEM) sobre una muestra de una fase de Laves compuesta por $ZrCr_2$.

Los capítulos cinco y seis abordan los estudios de almacenamiento de hidrógeno en las fases de Laves $Zr(Cr_{0.5}Ni_{0.5})_2$ y $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni_{0.5}Cr_{0.5-x}V_x)_2$, respectivamente.

Por último, la séptima división, trata sobre las conclusiones generales de los dos capítulos previos y presenta algunas líneas de investigación futuras.

Se subraya que los capítulos 4, 5 y 6 constituyen el centro temático de este trabajo y se escriben en forma exclusiva para el desarrollo de esta Tesis, acompañados con dibujos y gráficas de diseño personal.

CAPÍTULO 1

Introducción

“¿Qué es lo que van a quemar en lugar de carbón?”

- “Agua”, exclamó Harding

Julio Verne

La Isla Misteriosa, 1874.

1.1 Introducción

El *hidrógeno* diatómico gaseoso fue producido por primera vez en forma artificial por el físico, alquimista y astrónomo suizo, Theophrastus von Hohenheim, más conocido como Paracelso (1493-1541), cuando estudiaba la reacción química entre metales y ácidos fuertes. A pesar de ello, Paracelso nunca se dio cuenta de que el gas inflamable generado en estas reacciones estaba compuesto por un nuevo elemento químico. Ciento cincuenta años después, sobre 1671, el filósofo irlandés Robert Boyle (1627-1691) redescubrió la reacción entre limaduras de hierro y ácidos diluidos y describió que el gas que se emanaba de este fenómeno se trataba de hidrógeno molecular. Casi cien años después, el físico y químico británico Henry Cavendish (1731-1810), mientras experimentaba con ácidos y mercurio, notó el desprendimiento de una sustancia gaseosa que él mismo denominó “aire inflamable”. En forma errónea, atribuyó el gas al mercurio en vez de al ácido. No fue sino hasta 1781, cuando el propio Sr. Cavendish, tomó conciencia de la verdadera naturaleza del gas a través de una reacción de metal-ácido y notó que el “aire inflamable” ardía con el oxígeno y se combinaba para formar agua. Finalmente, en 1783, el científico francés Antoine Lavoisier (1743-1794), denominó en forma definitiva a esta especie química bajo el nombre de “hidrógeno”, cuyo nombre, de origen latín, significa “que genera o produce agua”.

En muchos aspectos, el hidrógeno es único entre los elementos químicos. Se trata de la especie más simple de la tabla periódica y la más abundante en todo el Universo. Comprende cerca del 75% de la masa visible del universo¹ y alrededor del 75% de la masa del Sol. Sin embargo, en la atmósfera

terrestre, el hidrógeno molecular gaseoso puro sólo está presente en cantidades muy pequeñas (5×10^{-5} fracción molar)². Esto se debe a que, a temperatura ambiente, la molécula de hidrógeno tiene tal velocidad (1.77 km/s)³ que una fracción significativa de su distribución de velocidad molecular resulta mayor que la velocidad de escape de la molécula de la Tierra (11 km/s)⁴. Por tanto, durante largos períodos de tiempo, cualquier molécula de hidrógeno existente en la atmósfera termina filtrándose al espacio.

Al igual que los átomos de los metales alcalinos, el átomo de hidrógeno se caracteriza por tener un solo electrón de valencia. Pero, al contrario que estos mismos, tiene poca tendencia a perderlo en reacciones químicas y una gran predisposición a aparearlo para dar origen a la formación de moléculas.

Presenta tres isótopos de masas atómicas 1.008123, 2.014708 y 3.01707, respectivamente⁵. Se llaman *protio* (${}^1_1\text{H}$, H), cuyo núcleo está compuesto únicamente por un protón; *deuterio* (${}^2_1\text{H}$, D), integrado por un protón y un neutrón; y *tritio* (${}^3_1\text{H}$, T), con un protón y dos neutrones. Los dos primeros se encuentran en la naturaleza en cantidades apreciables (99.9844% y 0.0156%), mientras que el último es una especie inestable que se produce por reacciones nucleares. La gran diferencia másica que existe entre ellos es responsable de las propiedades físicas y químicas tan distintivas en cada caso, e incluso mucho más destacadas que entre los isótopos de otros elementos⁵.

La alta reactividad del hidrógeno con otros elementos, si bien reduce la ocurrencia natural de la molécula de hidrógeno, se aprecia en la composición del agua (H_2O), el metano (CH_4), el carbón, el petróleo, la química orgánica de los sistemas vivos y un sinnúmero de productos realizados por el hombre. Así, a pesar de que el hidrógeno molecular es un gas inflamable, no existe en la Tierra en cantidades suficientes como para categorizarlo como un *combustible* que puede ser almacenado y luego combustionado para proveer energía. De hecho, si se quiere obtener sólo hidrógeno gaseoso, la molécula tiene que extraerse como tal de alguno de los compuestos químicos mencionados con anterioridad. Y estos procesos conllevan, lógicamente, un gran consumo de esfuerzo y energía. Por esta misma razón, a diferencia de otras fuentes de energía (primarias), el hidrógeno se promueve como un *vector*, un *portador* o un *medio para almacenar energía*: su obtención como elemento puro requiere del empleo de otros recursos primarios e implica, por tanto, una inversión considerable de energía adicional.

Pero, ¿cuánta energía se requiere para recuperar H_2 de estas sustancias? Su proceso de obtención demanda mayor energía que el circuito de producción de un combustible fósil, como el *gasoil*. En efecto, recientemente, la Comisión Europea realizó un análisis exhaustivo sobre el rendimiento energético de varios tipos de combustibles⁶. Este organismo consideró la relación energética $E_{\text{expended}}/E_{\text{fuel}}$, donde el término ubicado en el numerador identifica la energía primaria que se invierte para generar el combustible (una parte también se desperdicia) y el factor del denominador,

define la energía que genera o libera el combustible cuando se combustiona (concepto conocido, en el campo de la Termodinámica, como *poder calorífico inferior PCI*). La producción de hidrógeno a través del reformado de gas natural, el método de manufactura mayormente empleado, asume un valor para la razón expuesta de 0.75⁶. Esto quiere decir que es posible extraer más energía del hidrógeno que la que éste necesita para su formación. De esta manera, y a pesar de la controversia que puede generar el concepto de *extraer un combustible de otro combustible*, el hidrógeno se promueve como base para acompañar una infraestructura de transporte energéticamente viable.

Desde hace algunas décadas, en conjunto con otras fuentes de energía, el hidrógeno se vislumbra como un posible candidato para sustituir parcialmente al petróleo como combustible en el área de la automoción. Multitud de asociaciones ecologistas defienden su empleo por tratarse de una sustancia limpia. Sin embargo, el hidrógeno, por su carácter de vector energético, sólo puede ser considerado limpio si proviene a su vez de fuentes de energía limpias. Actualmente, el hidrógeno se obtiene en un 96% de combustibles fósiles (48% gas natural, 30% petróleo, 18% carbón) y sólo en un 4% mediante electrólisis⁷, aunque la energía suministrada para desarrollar ambas industrias proviene, a su vez, de combustibles tradicionales. Todos estos procesos, fundamentados en fuentes de energía no renovables, no son áreas sustentables y atentan contra los principios de protección del medio ambiente (fundamentalmente por la generación de CO₂). Este es uno de los móviles centrales para motivar la producción de hidrógeno a través de *tecnologías limpias*.

1.2 Crisis energética y fundamentos del hidrógeno

La necesidad de reconstruir la matriz energética mundial basada, en principio, en fuentes de energías limpias, alienta la proyección de una infraestructura sostenida en hidrógeno. Los siguientes tres puntos resumen los ítems más urgentes:

- *Agotamiento de los recursos de energía convencionales*

Se sabe que los combustibles fósiles, tales como carbón, gas natural y propano, como así también los combustibles líquidos, nafta y gasoil, derivados del petróleo crudo, algún día desaparecerán por ser recursos finitos. Este hecho se advierte desde el siglo pasado y merece la preocupación de todos los niveles de la Industria a nivel mundial, para dar con nuevas formas de *transformar* energía.

Se destaca que el hidrógeno puede ser obtenido a través de la electrólisis del agua, mediante energías renovables y consideradas *infinitas* (solar⁸⁻¹⁰, eólica^{8,9}, geotérmica¹¹, mareomotriz¹²).

- *Conflictos geo-políticos.*

Los países o regiones que, casual o fortuitamente, son ricos en petróleo, suelen truncar o manipular la cadena de producción/distribución de energía y ejercer, de esta manera, cierta presión sobre los países dependientes del suministro. Estos escenarios diarios, conocidos globalmente, generan guerras y agravan conflictos sociales.

En su modelo ideal comercial, el hidrógeno podría generarse y consumirse a nivel doméstico. Muchos lo proclaman como el *combustible de la libertad*, dado que redefiniría la dinámica geopolítica del mundo¹³.

· *Cambio climático.*

La combustión de recursos basados en combustibles fósiles libera gases nocivos para el medio ambiente, bien llamados *gases de efecto invernadero*, cuyos principales referentes son el dióxido de carbono CO₂ y el óxido de nitrógeno N₂O.

El hidrógeno es libre de carbono y su aprovechamiento como recurso energético en celdas de combustible no genera residuos perjudiciales para la Tierra.

Conforme a una actividad industrial progresiva basada en recursos hidrocarburíferos, se prevé que la energía que se almacena o atrapa sobre la superficie de la Tierra, genere un incremento significativo de la temperatura global y produzca cambios drásticos en los patrones atmosféricos. A saber. La superficie de la Tierra se calienta durante el día como resultado de la absorción de energía solar y se enfría por la noche al radiar parte de su energía hacia el espacio profundo en forma de radiación infrarroja. Los gases de combustión que se encuentran en la atmósfera, tales como el dióxido de carbono CO₂, el vapor de agua H₂O y algunos otros gases como el metano CH₄ y los óxidos de nitrógeno NO_x, se comportan transparentes a esta radiación y la transmiten en un gran porcentaje, aunque absorben la radiación infrarroja emitida por la superficie de la Tierra; es decir, estas sustancias actúan como una *sábana* que mantiene caliente al planeta en la noche al bloquear la energía en forma de calor que éste irradia. Cabe destacar que *no* todos los gases inmersos en la atmósfera tienen la facultad de absorber radiación de esta longitud de onda; por ejemplo, el nitrógeno N₂ y el oxígeno O₂, que constituyen más del 90% de la atmósfera terrestre, son moléculas incapaces de absorber fotones de tal energía. Las moléculas gaseosas de CO₂, CH₄, N₂O, ozono O₃ y H₂O tienen la particularidad de vibrar de diferentes modos al absorber y re emitir cuantos de radiación. Este comportamiento distintivo es el que convierte a estas sustancias en *trampas de calor* muy efectivas para potenciar el *efecto invernadero*¹⁴. Por lo general, se entiende que el vapor de agua queda fuera de la lista de gases nocivos dado que desciende en forma de lluvia o nieve como parte del ciclo del agua. Como consecuencia, las actividades humanas que involucran la producción de agua (por ejemplo, la quema de combustibles fósiles) no marcan una diferencia drástica en su concentración dentro de la atmósfera (que sobre todo se debe a la evaporación de ríos, lagos, y océanos), en comparación con el CO₂ y las actividades que el hombre desarrolla, que sí establecen discrepancias marcadas y directas en su concentración en la atmósfera. No obstante, debe señalarse que, aunque el CO₂ es el responsable controlante del efecto invernadero, el mayor contribuyente al *cambio climático global* es el vapor de agua¹⁵.

1.3 Propiedades físicas del hidrógeno

Desde el punto de vista de las propiedades físicas, y dicho coloquialmente, el hidrógeno se destaca por estar siempre *lejos del término medio*. Se señalan algunas de sus características más relevantes:

- Su punto de ebullición, a presión atmosférica, es extremadamente bajo: -253°C .
- Es el gas menos denso que existe: a 20°C y 1 bar, su densidad es de 0.08376 kg/m^3 .
- Como combustible, es el que tiene la máxima razón de energía específica pero, al mismo tiempo, la mínima relación de energía por unidad de volumen.
- Su poder calorífico inferior por unidad de masa es muy elevado (119.83 kJ/kg frente a 55.53 kJ/kg del gas metano CH_4). Sin embargo, por su baja densidad, su poder calorífico inferior por unidad de volumen es muy bajo (10050 kJ/m^3 frente a 32560 kJ/m^3 del CH_4 , a 15°C y 1 bar).
- Posee una energía de activación muy baja y amplios rangos de inflamabilidad y explotabilidad, razón por la cual, ante cualquier mezcla con aire, combustiona o explota fácilmente (la electricidad estática, el contacto con una superficie caliente o el impacto entre dos metales cercanos a él, resultan posibles fuente de ignición).
- Respecto de los combustibles fósiles, presenta un elevado índice de octano.
- Es incoloro, inodoro y de llama invisible.
- En contacto prolongado con un ambiente enriquecido, algunos aceros se vuelven frágiles y se ponen en riesgo sus prestaciones mecánicas (pueden darse fallas catastróficas si el fenómeno no se advierte a tiempo).
- En comparación con otras sustancias, dado el pequeño tamaño de su molécula, presenta una mayor tendencia a penetrar a través de pequeñas fisuras, juntas o incluso materiales poliméricos.

Para entender con mayor claridad el problema que radica en la baja densidad del hidrógeno, sólo basta con pensar en el valor exhibido en el segundo punto del listado anterior: 0.0898 kg/m^3 . Este número señala que, en condiciones normales de operación, 1 kg de masa de hidrógeno ocupa un volumen de 11.135 m^3 . Si este valor se compara con la densidad del metano, en condiciones termodinámicas equivalentes, se concluye que el volumen ocupado por 1 kg de este gas se reduce casi en un 90% (1.40 m^3). A pesar de ello, la ventaja de ocupar un espacio ocho veces menor, se contrarresta al comparar el potencial de energía de cada combustible: la energía específica del CH_4 representa un tercio de la energía del hidrógeno, sumado a que su combustión genera productos poco amigables con el ambiente.

De esta manera, se vuelve evidente la búsqueda de algún *método o técnica que densifique al hidrógeno* y permita transportarlo en forma segura y al menor costo posible.

Nota 1.1.- El problema de la densidad del hidrógeno: un ejemplo práctico.

Ya se mencionó anteriormente que el gran inconveniente de emplear hidrógeno como combustible radica en el valor de su baja densidad. Para materializar este concepto en una situación cotidiana, se pide al lector que imagine qué volumen, a igualdad de energía consumida, debería ocupar el tanque de combustible de un auto estándar si éste fuera propulsado con hidrógeno, en lugar de una sustancia fósil convencional (gasolina).

Si el móvil recorre una distancia de 20 km, a razón de un rendimiento de 12 km/l, con una velocidad media de 60 km/h y traccionado, en primera instancia, por hidrógeno y luego por gasolina, los cálculos pertinentes ofrecen los siguientes resultados (tabla 1.1):

	Gasolina	Hidrógeno
<i>Energía específica (kJ/kg)</i>	43400^{16}	120210^{16}
<i>Densidad (15°C, 1 atm)</i>	832^{16}	0.09^{16}
<i>Volumen tanque de combustible (l)</i>	1.6	4600
<i>Masa de combustible (kg)</i>	1.28	0.42
<i>Rendimiento (km/l)</i>	12	0.004

Tabla 1.1.- Datos comparativos de combustible tradicional vs. hidrógeno para ejemplificar el problema que representa la baja densidad del hidrógeno.

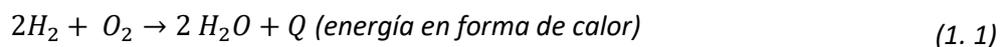
Se observa, mediante esta reflexión práctica y sencilla, que mientras el volumen del tanque de combustible del auto que circula con nafta requiere poco más del contenido de una botella de gaseosa de 1.5 l, el que circula con hidrógeno necesita el espacio de un acoplado cisterna de casi 5000 l. Y cuando, conforme al rendimiento planteado de $12 \frac{km}{l}$, el auto tradicional consume 1.28 kg de gasolina, el que funciona a hidrógeno *gasta* nada más que 400 g y por cada litro de combustible quemado, avanza tan solo 4 m. La humorada de la figura 1.1 revive muy bien esta situación.



Fig. 1.1.- Humorada sobre el problema que presenta la densidad de hidrógeno en unidades motrices¹⁷.

1.4 Producción de hidrógeno

Las tecnologías basadas en la economía del hidrógeno persiguen implementar y obtener los beneficios de la siguiente reacción química, al costo monetario más bajo y de la manera más eficiente posible:



Esta expresión demuestra que, si se ponen en contacto átomos de hidrógeno con átomos de oxígeno en proporciones y condiciones termodinámicas adecuadas, sólo se obtiene vapor de agua y energía en forma de calor. Este es el móvil sobre el que se fundamenta cualquier sistema tecnológico que proponga al hidrógeno como combustible. No obstante, dado que la energía de activación del hidrógeno es elevada, su reacción no tiene lugar a temperaturas cercanas al ambiente y las aplicaciones en celdas de combustible quedan, por tanto, seriamente limitadas. Pese a ello, mediante la acción de catalizadores o el suministro de una fuente de energía externa que favorezca la evolución de la reacción hacia la formación de productos, es factible alterar la barrera de energía impuesta. Todos los esfuerzos se centran, así, en atenuar la energía de activación y direccionar eficazmente la transformación de la reacción.

Pero, ¿de dónde se obtiene el hidrógeno que da vida a esta expresión? Al ser un portador y no una fuente de energía, el hidrógeno no se encuentra disponible en forma libre en la naturaleza y, por ende, es preciso obtenerlo mediante alguna reacción química, bien de disociación del agua o por alguna reacción en la que se consiga como producto. Si se lo obtiene a partir de la descomposición del agua, mediante electrólisis, el proceso es muy efectivo (por lo general, 75%) aunque la producción sólo se logra en pequeñas cantidades. Sin embargo, la eficiencia de producción de energía eléctrica depende del medio por el que ésta se produce; esto significa que la *eficiencia total* para la producción de hidrógeno mediante electrólisis se encuentra entre el 25-45% o incluso valores menores, si los equipos electrolizadores se alimentan con energía transformada por fuentes limpias¹⁸. Idealmente, por esta misma razón, se busca disociar la molécula de agua por electrólisis a costillas del suministro de energía proveniente de recursos renovables y almacenar el hidrógeno en depósitos sólidos que actúen en forma reversible (observar el esquema representado en la figura 1.2). De todas maneras, no hay que perder de vista que la producción de hidrógeno actualmente conlleva algunas dificultades relacionadas, en principio, con la eficiencia de los métodos y procedimientos empleados y con la posibilidad de generarlo a escalas industriales.

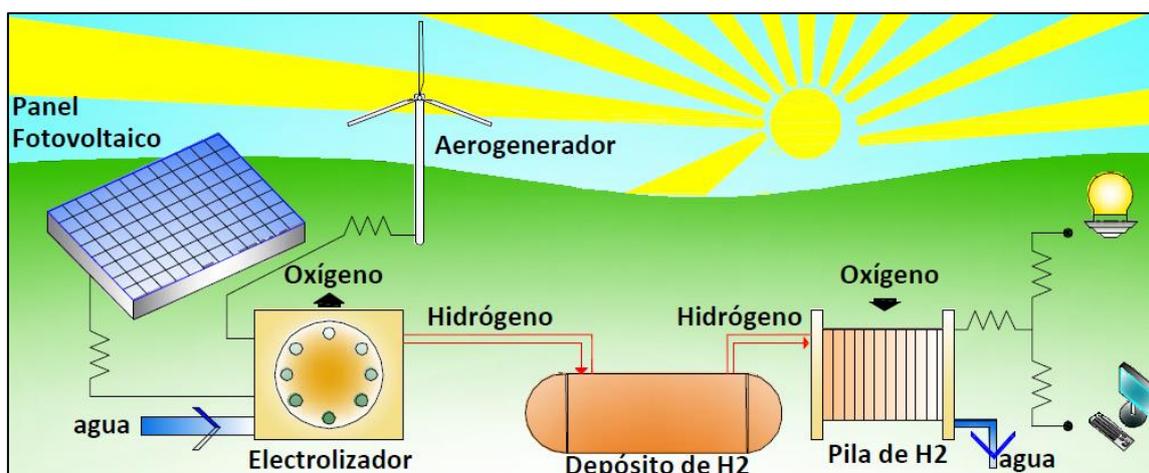


Fig. 1.2.- Esquema ideal de obtención de hidrógeno a partir de energías limpias ("ciclo del hidrógeno solar"). Se destaca el almacenamiento en depósitos reversibles para su posterior combustión con oxígeno (fundamento de la pila de hidrógeno).

1.4.1 Producción de hidrógeno a partir de la electrólisis del agua

El hidrógeno puede ser obtenido a través de la conversión del gas natural en hidrocarburos más livianos, de carbón, petróleo, biomasa y agua, tal cual se mencionó en párrafos anteriores. Estas dos últimas, soportadas en energías renovables, conforman las opciones más importantes para una economía sustentable de producción de hidrógeno⁷. A pesar de que se han explorado varias tecnologías con el objeto de *fisurar* la molécula de agua y separar, en consecuencia, los átomos de

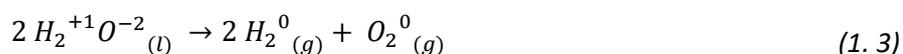
hidrógeno y oxígeno, aún no se ha alcanzado ni la eficiencia ni la escalabilidad necesarias para promover procesos de aplicación industrial.

Las principales ventajas que presenta la producción de hidrógeno a través del agua residen en que consiste en un proceso cuyos productos son inocuos y que da origen a un ciclo de energía renovable, sin impactos negativos sobre el medio ambiente. Electrólisis, termólisis catalítica, división fotocatalítica del agua y el ciclo de azufre-yodo son algunos procesos de interés en este campo.

La electroquímica se dedica al estudio de los cambios químicos que produce la corriente eléctrica y la generación de electricidad mediante reacciones químicas. Ya que todas ellas comprenden la transferencia de electrones son, también, reacciones de oxidación-reducción. En casi todas las aplicaciones del área, el sistema de reacción (electrolito) se encuentra confinado en una celda equipada con dos superficies sólidas (electrodos) e interconectadas a una fuente (caso de las celdas electrolíticas) o a un circuito externo (pilas o celdas voltaicas o galvánicas).

La electrólisis (*electro: electricidad; lisis: separación*) es el proceso mediante el cual se fuerza a que los compuestos se separen en sus elementos primitivos. Se tratan de reacciones químicas *no espontáneas* (donde se favorece la formación de reactivos en vez de productos) que se logran direccionar a través del suministro de energía eléctrica de una fuente externa. Dentro de los electrodos (*odos: camino; camino por el que van los electrones*), el cátodo (*catha: hacia abajo, camino por el que caen los electrones*) es donde tiene lugar la reacción de reducción y el ánodo (*anas: hacia arriba, camino por el que ascienden los electrones*), donde sucede la reacción de oxidación.

En el caso de la electrólisis del agua, la molécula se particiona en dos moléculas de hidrógeno gaseoso y una molécula de oxígeno gaseoso, tal como lo evidencian las siguientes expresiones:



Si se recuerdan los números de oxidación de cada especie, tanto en estado combinado como puro, es fácil determinar qué entidades se reducen y oxidan. Así, los átomos de hidrógeno, ávidos de captar electrones, tienden a reducirse mientras que los átomos de oxígeno, predispuestos a ceder sus cargas, tienden a aumentar su número de oxidación, es decir, a oxidarse (ver figura 1.3).

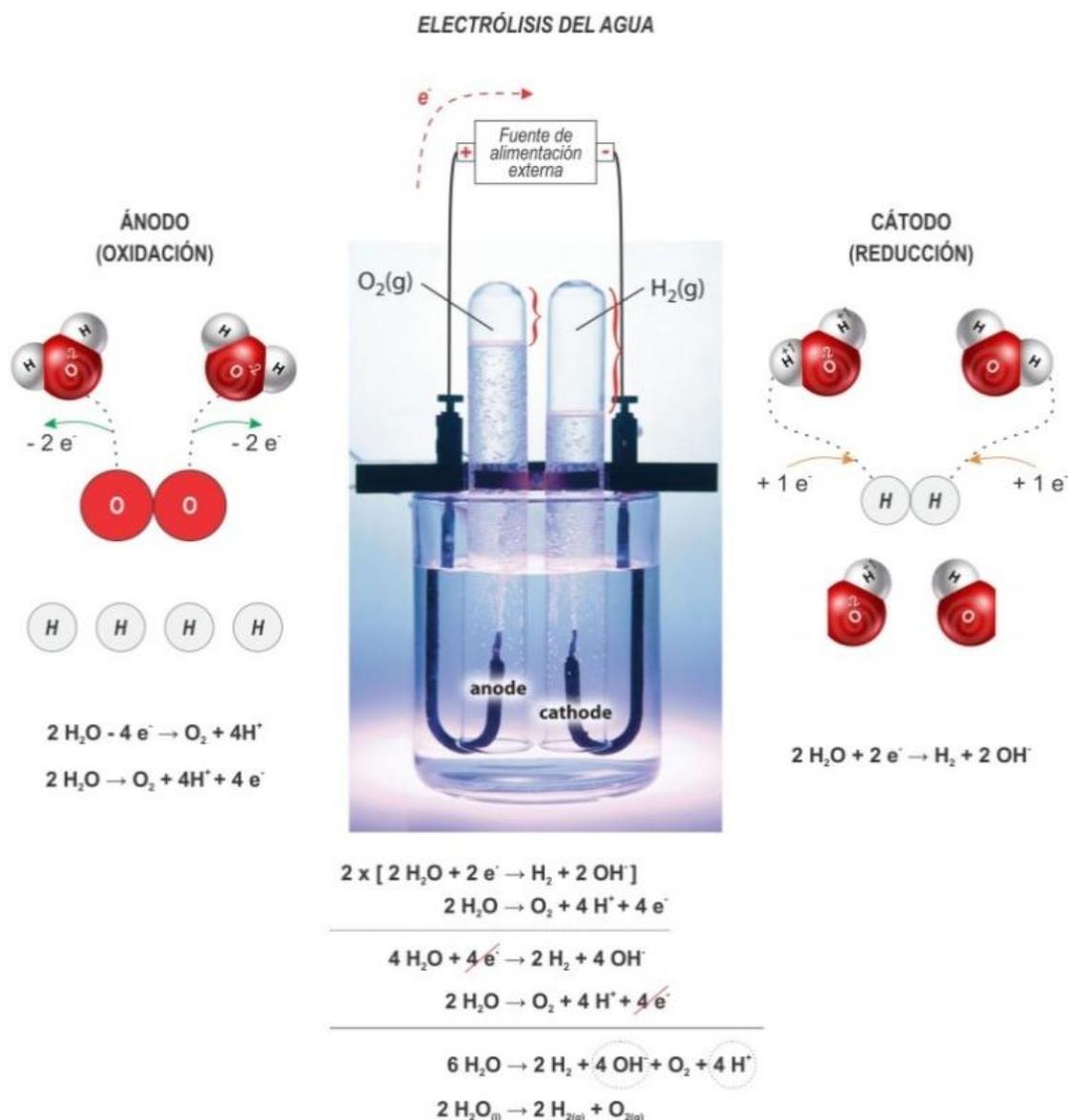


Fig. 1.3.- Reacciones involucradas en el proceso de electrólisis del agua.

Nota 1.2.- "Hychico": desde la Patagonia, desarrollando el futuro sostenible¹⁹.

Hychico es una empresa del grupo CAPSA, ubicada en la localidad de Diadema Argentin, a 20 km del centro de la ciudad de Comodoro Rivadavia. Se fundó en el año 2006, con la misión de generar energía eléctrica a partir de fuentes renovables y producir hidrógeno y oxígeno.

Hychico considera que el hidrógeno tendrá un papel significativo en el futuro como *vector energético* y ha enfocado sus acciones en la producción de hidrógeno a partir de energía eólica en la Patagonia Argentina, para acompañar el crecimiento de la demanda energética que no será

satisfecha con fuentes convencionales y mitigar, asimismo, las emisiones de gases de efecto invernadero. La empresa prioriza la necesidad de modificar la matriz energética hacia energías limpias y renovables.

Considerando la experiencia del Grupo Empresarial del cual forma parte la compañía en materia de exploración y explotación de recursos energéticos, Hychico comenzó a trabajar en un proyecto piloto que excede la escala de laboratorio: por una parte, el predio contempla una planta de producción de hidrógeno y oxígeno a partir de electrólisis del agua y, por otra parte, un parque eólico como fuente primaria de producción de energía eléctrica para vender la energía al mercado eléctrico mayorista.

La planta de hidrógeno (figura 1.4) cuenta con dos electrolizadores con una capacidad total de $120 \text{ Nm}^3/\text{h}$ de hidrógeno y $60 \text{ Nm}^3/\text{h}$ de oxígeno. El hidrógeno de alta pureza (99,998 %) se mezcla con gas natural para alimentar un moto-generador de 1,4 MW, que posee un motor de combustión interna adaptado especialmente para operar con gas rico y/o pobre mezclado con hidrógeno (figura 1.5). La pureza del hidrógeno producido es especialmente apto para su uso en *celdas de combustible*. Cabe señalar que las proporciones alcanzadas de hasta un 42% de hidrógeno en mezcla, se encuentran por encima de los rangos internacionales usuales para estos motores de alta potencia (se tienen buenos desempeños en cuanto a rendimientos y reducción de emisiones de gases nocivos). El oxígeno producido, también de alta pureza (99,998%), es comercializado a alta presión en el mercado de gases industriales.



Fig. 1.4.- Planta de hidrógeno de la empresa Hychico, en Diadema Argentina, Chubut.

Electrolizadores



Moto-Generador de 1,4 MW



Fig. 1.5.- Equipos electrolizadores y moto-generador de la empresa Hychico.

Dado que el almacenamiento es uno de los puntos claves para la inserción del hidrógeno en la matriz energética y el desarrollo de la economía del hidrógeno, la empresa también experimenta, como prueba piloto, en un *método de almacenamiento de hidrógeno bajo tierra*. Dada la cercanía de la planta de hidrógeno con algunos reservorios depletados de petróleo y gas, la entidad estudia la factibilidad del almacenamiento subterráneo y la tasa de permeabilidad de la sustancia al ambiente.

Para el transporte de hidrógeno desde la planta de electrólisis, Hychico construyó un ducto de 2.3 km (*hidrogenoducto*, figura 1.6) en base a un material polimérico de diseño alemán para conducir la sustancia hasta el pozo F-160, donde se desarrolla el proyecto de almacenamiento subterráneo.



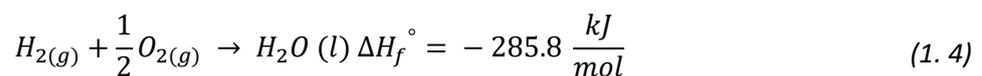
Fig. 1.6.- Ducto para transporte de hidrógeno de la empresa Hychico.

Por otra parte, la entidad también inició un proyecto piloto para la producción de metano a partir de hidrógeno y dióxido de carbono mediante *metanogénesis* subterránea controlada. Las tareas incluyen la caracterización biológica del sitio, la identificación y optimización de parámetros tanto operativos (caudales de inyección, composición de las mezclas H₂, CO₂, tiempos de residencia etc.), como del reservorio (temperatura, propiedades físico-químicas del agua de formación etc.). El objetivo es modelar el comportamiento del reservorio y disponer de un estudio de factibilidad de producción de “metano verde” para mediados de 2019.

La metanogénesis es la generación biológica de metano (CH₄) y puede lograrse bajo ciertas condiciones por microorganismos que utilizan hidrógeno (H₂) y dióxido de carbono (CO₂) en su metabolismo. Una posible aplicación del hidrógeno almacenado en forma subterránea es aprovechar la acción microbiana presente en los reservorios que podrían combinarlo con el dióxido de carbono contenido o inyectado en la formación para finalmente obtener metano. De este modo el reservorio se comportaría como un “reactor químico natural” con las ventajas de aprovechar los grandes volúmenes involucrados y la energía proveniente del gradiente geotérmico natural. El metano, principal componente del gas natural, podría utilizarse directamente en aplicaciones como combustible para turbinas, GNC, calefacción etc., empleando la infraestructura actualmente disponible del gas natural.

Nota 1.3.- ¿Cuántos kWh de energía se necesitan para extraer el hidrógeno presente en 1 litro de agua líquida?

La respuesta a esta pregunta se basa en considerar la energía de formación del agua líquida a partir de hidrógeno y oxígeno moleculares; es decir, la energía necesaria para formar un mol de este compuesto en condiciones estándar (298K y 1 atm) en función de sus elementos constitutivos y la cantidad de masa presente en el volumen de agua indicado. A saber:



$$1000 \frac{kg}{m^3} \cdot \frac{mol \text{ de agua}}{18 g} \cdot \frac{1000 g}{1 kg} \cdot \frac{1 m^3}{1000 l} = 55.56 \frac{mol \text{ de agua}}{l H_2O(l)} \quad (1.5)$$

De esta manera, la energía que debe suministrarse para disociar 1 litro de agua (por ejemplo, mediante electrólisis) en sus componentes originarios es:

$$E = 55.55 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot \left(-285.8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) = -15793.31 \frac{\text{kJ}}{\text{l}} \text{ o } -4.39 \frac{\text{kWh}}{\text{l H}_2\text{O(l)}} \quad (1.6)$$

Y, ¿cuántos kWh de energía se producen con la cantidad de hidrógeno extraída?

Tras la disociación, se obtienen dos moles de hidrógeno y un mol de oxígeno, por cada dos moles de agua conformados:



Para un litro de agua, se tiene entonces:

$$\frac{55.55 \frac{\text{mol}}{\text{l}}}{2} = 27.78 \frac{\text{mol O}_{2(\text{g})}}{\text{l}} \cdot \frac{32 \text{ g}}{\text{mol O}_{2(\text{g})}} = 888.89 \frac{\text{g O}_{2(\text{g})}}{\text{l H}_2\text{O(l)}} \quad (1.8)$$

$$55.56 \frac{\text{mol}}{\text{l}} = 55.56 \frac{\text{mol H}_{2(\text{g})}}{\text{l}} \cdot \frac{2 \text{ g}}{\text{mol H}_{2(\text{g})}} = 111.11 \frac{\text{g H}_{2(\text{g})}}{\text{l H}_2\text{O(l)}} \quad (1.9)$$

Es decir, se obtienen 0.111 kg de H₂ por cada litro de agua disgregada.

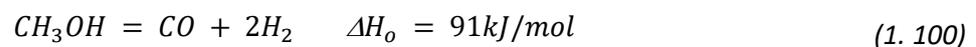
1.4.2 Producción in situ de hidrógeno a partir de metanol

Dado los inconvenientes que se derivan del almacenamiento de hidrógeno en sus diversos estados de agregación, una de las alternativas en las que se trabaja subyace en la producción de hidrógeno de alta pureza a partir de combustibles líquidos. Este concepto representa una solución atractiva a los problemas concernientes al manejo y almacenamiento de hidrógeno²⁰.

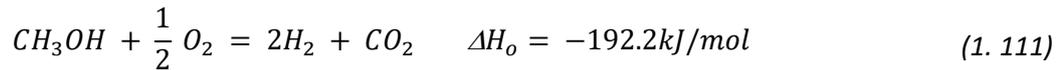
Distintos combustibles líquidos se han considerado como candidatos, aunque la opción que más expectativa despierta es el *reformado de metanol*^{20,21}. A pesar de que la mayor parte de metanol, hoy en día, es obtenido a partir del gas natural, también puede ser conseguido a partir de recursos renovables como la madera. En la actualidad, el metanol se concibe como una fuente de hidrógeno destacada dentro de los combustibles líquidos de alta energía, debido a que posee una gran tasa hidrógeno-carbono, un punto de ebullición bajo y, además, resulta fácil de almacenar en forma segura²².

El hidrógeno puede ser obtenido a partir del metanol a través de diferentes procesos:

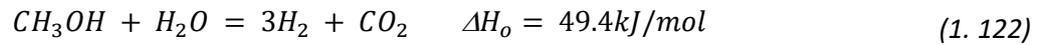
Descomposición²³⁻²⁵:



Oxidación Parcial de Metanol (POM, por sus siglas en inglés):



Reformado de Metanol por vapor de agua (MSR):

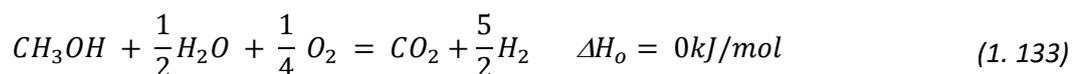


La reacción primera es altamente endotérmica y genera monóxido de carbono CO como subproducto en cantidades considerables, gas que debe ser eliminado para no dañar de manera irreversible, por ejemplo, los electrodos de platino de las celdas de combustible con membrana de intercambio de protones (PEMFC)²⁰, un tipo de generador electroquímico que, por lo general, se alimenta con hidrógeno y aire u oxígeno. En el capítulo siguiente se realiza una descripción más detallada de este ejemplar.

La oxidación parcial, por otra parte, es una reacción exotérmica, cuya energía puede inducir la sinterización de partículas y, de esta manera, la desactivación del catalizador actuante.

Como se aprecia, tanto el proceso POM como MSR producen CO, que suele eliminarse a través de una oxidación preferencial (PrOx). La PrOx permite reducir la concentración de CO en el gas reformado desde un 1% hasta menos de 10 ppm. Asimismo, el hidrógeno puede ser purificado en el reactor donde sucede el reformado mediante el agregado de una membrana de Pd.

El empleo de una etapa extra en la eliminación de CO implica que el proceso sea más complejo²⁶⁻²⁸ y reduce las posibilidades de implementar esta tecnología a escala global. Se busca, entonces, dar con un proceso de producción de hidrógeno a partir de metanol con alto rendimiento y ausencia de CO. Hace muy poco tiempo se propuso un nuevo proceso para la obtención de hidrógeno basado en la combinación de las reacciones POM y MSR, denominado *Reformado Oxidativo de Metanol por vapor de agua*^{20,29,30} (OMSR, por sus siglas en inglés):



En esta reacción, la tasa de los tres reactantes puede ser elegida de manera tal que el calor de la reacción total sea prácticamente neutral. Esto significa que el calor necesario para mantener el reformado de vapor puede suministrarse, exclusivamente, por la reacción POM. Cuando este procedimiento se lleva a cabo con el catalizador apropiado y en las condiciones adecuadas, se obtiene hidrógeno con concentraciones muy bajas de CO²⁹. El OMSR permite lograr grandes concentraciones de hidrógeno (hasta un 65% utilizando aire como oxidante) y, en comparación con el proceso MSR, requiere un menor volumen de reactor y un diseño más simple³¹.

1.5 Retos en las tecnologías de almacenamiento de hidrógeno

Químicamente, a elevadas temperaturas, el hidrógeno se combina con la mayoría de los elementos no metálicos y con muchas de las especies metálicas para formar compuestos llamados *hidruros*. Esta cualidad lo vuelve atractivo, principalmente, para el diseño de dispositivos de almacenamiento portátiles.

El hidrógeno gaseoso, a 700 bar y 300K (26.8°C) alcanza una densidad de 39 g/l. Si se enfría hasta 100K (-173.15°C) el gas intrínsecamente se vuelve más denso y sólo requiere una presión de compresión de 300 bar para densificarlo hasta 50 g/l. El hidrógeno líquido a 20K (-253.15°C) y presión atmosférica, por otra parte, ofrece una densidad de 70.7 g/l, aunque bajo una compresión isentrópica a 3 bar, puede aumentar su densidad hasta 90 g/l.

Empero todas las estrategias operacionales y termodinámicas puestas en juego, con las inevitables demandas energéticas que cada técnica conlleva, encontrar una forma para densificar el hidrógeno con un mínimo costo energético sigue siendo uno de los desafíos más importantes de la industria mundial. Así, desde hace décadas, se ha puesto interés en hallar otros medios de almacenamiento que logren combinar temperaturas de trabajo cercanas al ambiente, propias del almacenamiento de hidrógeno como gas comprimido, bajas presiones de operación, como las atribuibles al almacenamiento de hidrógeno criogénico y, por supuesto, altos valores de densidad.

Una alternativa interesante y en potencia consiste en almacenar hidrógeno a través de compuestos intermetálicos que idealmente tengan la capacidad de absorber y desorber hidrógeno con requerimientos de energía relativamente bajos en cada caso. Esto es factible gracias a la habilidad que tiene el hidrógeno para crear enlaces químicos con diferentes elementos metálicos, penetrar dentro de las redes cristalinas de las aleaciones y localizarse en determinados sitios o intersticios reticulares que resulten favorables energéticamente para la formación y estabilidad de compuestos³².

Almacenar hidrógeno en estado sólido bajo la forma de hidruros ofrece importantes ventajas frente a otras técnicas de almacenamiento, tales como bajas presiones de trabajo, compactabilidad, seguridad, reversibilidad, presiones de suministro personalizadas, cinéticas de absorción/desorción significativas, diseños modulares de escalabilidad accesible y ciclos de vida relativamente extensos.

1.5.1 Sistemas de almacenamiento de hidrógeno *on board* y *off board*

Los sistemas de almacenamiento de hidrógeno en fase sólida pueden clasificarse según materiales reversibles "*on board*" o materiales reversible "*off board*"³². En los primeros, como en el caso de las baterías de níquel metal hidruro (NiMH), los equipos de operación permanecen a bordo de unidades de transporte y son reabastecidos con hidrógeno molecular. En los segundos, los dispositivos de almacenamiento requieren ser extraídos de las unidades motrices y re-hidrogenados por medio de

determinados procesos industriales. Esta designación excede los objetivos de este trabajo de tesis y, por tanto, no serán analizados en esta oportunidad.

Los materiales *on board* incluyen los hidruros metálicos intersticiales e hidruros complejos, caracterizados por la existencia de enlaces químicos entre el hidrógeno y los elementos del material anfitrión, y los materiales de absorción, que implican la absorción física de hidrógeno en materiales de elevada densidad superficial, como los nanotubos de carbono, carbón activado o los de tipo metal orgánico (MOFs) y sus derivados³³. El siguiente capítulo se ocupa de profundizar sobre estos sistemas y brindar mayor información sobre cada uno de ellos.

1.6 Hidruros metálicos

En función de sus propiedades físicas y químicas y de las fuerzas interatómicas intervinientes, las uniones metal-hidrógeno pueden clasificarse en metálicas (hidruros metálicos o intersticiales), iónicas (hidruros iónicos o salinos) o covalentes (hidruros covalentes). Esta misma especificación también señala el grado de reversibilidad de la reacción de formación y descomposición del hidruro.

Así, aquellos materiales que comparten sus electrones con el hidrógeno sin distinguir la carga electrónica de cada uno de los átomos (tal cual *mar de electrones*, enlace metálico) son más reversibles que aquellos materiales cuyos elementos *pactan* la forma en que comparten sus electrones con el hidrógeno (enlace covalente). Por ejemplo, los compuestos de unión metálica TiFeH_2 , LaN_5H_6 y TiMn_2H_3 son todos reversibles. Con mayor dificultad, sucede lo mismo con los hidruros iónicos LiH , CaH_2 y MgH_2 . Y, por último, los enlaces covalentes entre el hidrógeno y los elementos metálicos o metaloides del grupo IB al VB de la tabla periódica dan como resultado compuestos químicos de tipo irreversible, como el CH_4 (metano) y el C_8H_{18} (octano)³³.

Expuesto lo anterior, a continuación se resumen las principales características de cada tipo de hidruro:

- *Iónicos o salinos.*

Se conforman a partir de metales alcalinos y alcalinotérreos (también lantánidos y actínidos) y son sólidos cristalinos blancos. En estos casos, el hidrógeno asume valencia -1 y las propiedades físicas de los compuestos logrados son, por lo general, similares a los haluros. Respecto a las características principales, estos hidruros suelen emplearse como bases heterogéneas o como reactivos reductores en síntesis orgánicas y se destacan por entalpías de formación elevadas y altos puntos de fusión y conductividad eléctrica en estado fundido. La mayoría de los hidruros iónicos existen como materiales binarios que implican solo dos elementos, incluido el hidrógeno.

- *Covalentes o moleculares.*

Se forman a partir de metales ubicados a la derecha del grupo VIII B de la tabla periódica. Sus propiedades evidencian las fuerzas de van der Waals débiles que existen entre las moléculas

covalentes. Se caracterizan por tener bajos puntos de fusión y ebullición (los que son líquidos y gaseosos, a temperatura ambiente) y por presentar inestabilidad térmica (caso de los sólidos).

· *Metálicos o intersticiales.*

Se componen de metales de transición e incluyen los elementos del grupo IIIB al VIII B de la tabla química (considerando lantánidos y actínidos). El titanio y el vanadio, por ejemplo, son elementos que absorben hidrógeno casi sin denotar cambios en el ordenamiento atómico de sus redes cristalinas (apenas se aprecia un ligero aumento de la distancia entre átomos vecinos más cercanos). Así, considerando que el hidrógeno ocupa posiciones intersticiales en las redes metálicas, estos *compuestos* suelen distinguirse como *hidruros intersticiales*. Dado por ello, en muchos casos, los mismos pierden la rigurosidad de ser identificados como compuestos verdaderos o soluciones de hidrógeno en el metal.

Si bien cada elemento de la tabla periódica puede conformar uno o más hidruros, la figura 1.7 muestra las especies que integran los ejemplares más comunes, conforme a la distinción mencionada. Para el caso particular de los hidruros metálicos, también se indica el límite de presión de hidrógeno bajo el cual se comportan de manera estable a temperatura ambiente.

IA	IIA	VIII B										IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
H	He											B	C	N	O	F	Ne		
Li	Be											Al	Si	P	S	Cl	Ar		
Na	Mg	III B	IV B	V B	VIB	VII B	VIII B			Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
Cs	Ba	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn			
Fr	Ra																		
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			

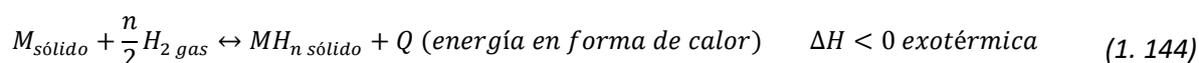
Hidruros iónicos
 Hidruros covalentes
 Hidruros metálicos (presión < 1 atm)
 Hidruros metálicos (presión > 1 atm)

Fig. 1.7.- Elementos formadores de distintos tipos de hidruros³⁴.

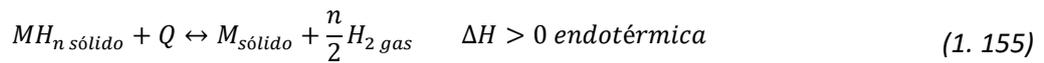
1.6.1 Hidruros metálicos reversibles

La mayoría de los elementos metálicos experimentan una *reacción reversible* cuando se unen químicamente con el hidrógeno. Ambos procesos, de absorción y de desorción, pueden ser descritos a través de las siguientes reacciones químicas:

Carga o absorción de hidrógeno



Descarga o desorción de hidrógeno



En estas expresiones, M representa un elemento metálico, una solución sólida o un compuesto intermetálico; MH_n , el hidruro metálico; n , el coeficiente de ajuste estequiométrico (relación $H/M_{\text{sólido}}$) y ΔH , la entalpía de formación del hidruro. Ya que la entropía del hidruro formado es menor a la del metal y a la del hidrógeno gaseoso, la reacción de carga o absorción debe ser exotérmica e implica que durante el desarrollo del proceso existe disipación de calor al ambiente. En contrapartida, la reacción inversa es endotérmica e involucra el aporte externo de energía para liberar hidrógeno.

1.6.1.1 Hidruros basados en Zr y Mg

Como en el caso de muchos hidruros compuestos por metales de transición, el circonio puede combinarse con el hidrógeno bajo diferentes estequiometrías y exhibir varias fases de hidruros, conforme a la fórmula ZrH_{2-x} (desde $ZrH_{1.33}$ hasta la fase saturada ZrH_2)³⁵. No obstante, debido a la escasa capacidad de almacenamiento de hidrógeno en porcentaje másico ($\cong 2\%$) y la baja presión de *plateau* en el rango de temperaturas de 0 a 150°C, tanto el Zr como el Ti y el Hf, en sus estados de hidruros puros, no se promocionan como materiales de almacenamiento de hidrógeno *reversibles*³⁶.

Pese a ello, en 1958, Libowitz y colaboradores descubrieron que el intermetálico ZrNi reaccionaba en forma reversible con hidrógeno gaseoso para formar el compuesto ternario de $ZrNiH_3$ ³⁷. Este hidruro tiene una estabilidad termodinámica que se encuentra justo entre las propiedades estables del hidruro de alta temperatura ZrH_2 ($\Delta H_f^0 = -169$ kJ/mol H_2) y las propiedades inestables del hidruro NiH ($\Delta H_f^0 = -8.8$ kJ/mol H_2). De esta forma, se halló que el enlace intermetálico de Zr-Ni ejercía un fuerte efecto desestabilizador sobre el enlace Zr-H y que la meseta de 1 bar se obtenía a 300°C, en comparación con los 900°C del hidruro binario puro ZrH_2 . Este evento abrió las puertas hacia un nuevo campo de investigación.

En línea con estos hallazgos, alrededor de 1970, otros hidruros con valores de entalpía de reacción con hidrógeno significativamente menores fueron descubiertos: $LaNi_5$, FeTi y Mg_2Ni , entre otros. A modo de ejemplo, mientras que en el caso del hidruro de alta temperatura LaH_2 , se requieren 1300°C para alcanzar una presión de desorción de 2 bar, en el caso de $LaNi_5H_6$, esa misma presión de equilibrio se logra a tan sólo 20°C³⁶.

Dentro de la línea de compuestos de bajo peso, el hidruro de magnesio, MgH, y sus posibles aleaciones, también representan una gran alternativa de almacenamiento de energía. El Mg es el octavo elemento más abundante en la Tierra, con amplia disponibilidad y costos relativamente bajos³⁶. La combinación exclusiva de hidrógeno y magnesio se caracteriza por tener la mayor

densidad de energía (9 MJ/kg Mg) de todos los hidruros reversibles aplicables con fines de almacenamiento, con una capacidad de reserva de 7.6% en peso³⁹, valor, por excelencia, muy competitivo frente a otras propuestas de compuestos hidrurados. Pese a todas estas buenas cualidades, sus aplicaciones industriales están limitadas por su elevada entalpía de formación ($\Delta H^0 = -75$ kJ/mol), cinéticas de reacción muy lentas (vinculadas con la formación de láminas de óxido protectoras a nivel superficial) y alta temperatura de deshidrogenación (720 K)³⁹. De hecho, una de las principales desventajas reside en este último punto: la gran estabilidad termodinámica de sus hidruros conduce a entalpías de desorción muy elevadas, que se corresponden con temperaturas de desorción cercanas a 300°C, a 1 bar de presión³⁹. Con claridad, condiciones muy desfavorables para usos prácticos.

Varias investigaciones han centrado sus esfuerzos en mejorar las propiedades de estos sólidos. Algunos experimentos sugieren cambiar la microestructura de los hidruros a través del empleo de un molino de bolas, en el que se involucren elementos que contribuyan a desestabilizar su formación. Otros, también proponen usar materiales catalizadores que ajusten de manera efectiva las cinéticas de absorción/desorción del compuesto⁴⁰⁻⁴³. En el primero de los casos, donde se persigue el objetivo de *diseñar* aleaciones bajo acción mecánica, el agregado de elementos tales como Ni y Cu significó un gran hallazgo. Dentro del sistema Mg-Ni, el hidruro conformado por Mg_2NiH_4 presenta una temperatura de desorción de 240°C a 1 bar de presión. En igualdad de condiciones, una concentración mayor de Ni o, incluso, una sustitución parcial de Ni por Cu, bajo la fórmula $Mg_2Ni_{0.5}Cu_{0.5}$, permite que se logren temperaturas próximas a 230°C⁴⁴. No obstante estas alternativas, cabe destacar que la capacidad de almacenamiento gravimétrica del compuesto Mg_2NiH_4 , por ejemplo, se reduce más de la mitad del valor impuesto por el hidruro original de MgH_2 (3.6% en peso). Por otra parte, entre otras variantes, también se han obtenido resultados similares a través de la hidrogenación de los compuestos $Mg_2Ni_{0.75}M_{0.25}$, donde *M* representa diferentes *elementos 3d* (V, Cr, Fe, Co, Zn)⁴³ y $MgNi_{0.86}M_{0.03}$, *M*: Cr, Fe, Co, Mn⁴⁵.

1.6.1.2 Aleaciones tipo A_xB_x

Los ejemplos expuestos con antelación dejan en evidencia, entonces, que la combinación estratégica de dos o más elementos metálicos (unos que actúen como responsables de la absorción de hidrógeno y otros, que ayuden a optimizar las propiedades de los procesos de absorción y desorción de hidrógeno) ofrece como resultado una aleación que tiende a formar hidruros con un grado de estabilidad termodinámica intermedia. Este comportamiento puede ser descrito a través de la regla semiempírica de Miedema⁴⁷, regida para muchas aleaciones de este tipo:

$$\Delta H(A_m B_n H_z) = \Delta H(A_m H_x) + \Delta H(B_n H_y) - \Delta H(A_m B_n) \quad (1.166)$$

donde A y B son dos elementos tendientes a formar hidruros A_mH_x (estable) y B_nH_y (inestable), con entalpías de formación ΔH_A y ΔH_B , respectivamente. El hidruro intermetálico resultante $A_mB_nH_z$ (donde $z=x+y$) tiende a tener una entalpía de formación ΔH_{AB} , siendo $\Delta H_A < \Delta H_{AB} < \Delta H_B$. Se tiene, entonces, un compuesto apto no sólo para absorber y retener átomos de hidrógeno, sino también para liberarlos con cierta facilidad cuando resulte necesario.

Tal como se mencionó en otra oportunidad, los *materiales huésped* que se emplean para almacenar hidrógeno en aleaciones metálicas, suelen ser compuestos estequiométricos ordenados que, por lo general, están integrados por dos elementos metálicos, A y B. La figura 1.8 muestra las especies que presentan afinidad con el hidrógeno para conformar hidruros estables y aquellas que tienden a facilitar el proceso de desorción.

Si estos elementos se sustituyen en forma total o parcial por otras especies de tamaño o naturaleza química similar, se da lugar a una familia muy grande de compuestos intermetálicos distinguida, en principio, por su composición atómica: AB_5 , A_2B_7 , AB_3 , AB_2 , AB , A_2B , etc. La parte A suele estar constituida, por lo general, por Zr, Ti y Mg, así como también aleaciones o mezclas de lantánidos en diversas proporciones (*mischmetals*), mientras que los elementos Ni, Al, Mn, Co, Cr, V y Fe suelen aparecer con frecuencia en la parte B⁴⁸⁻⁵¹. La tabla 1.2 lista las principales sustituciones elementales que se aplican a las diversas composiciones, así también como algunos compuestos referentes. Cabe subrayar que los materiales más estudiados y empleados como electrodos en baterías comerciales como las de NiMH, son los del tipo AB_2 y AB_5 .

Los compuestos AB_2 basados en Zr (ZrV_2 , $ZrMn_2$, $ZrCr_2$) y Ti ($TiMn_2$), de estructura cristalina hexagonal o cúbica (también denominadas *Fases de Laves*), presentan una gran flexibilidad para su elaboración en lo que concierne a multiplicidad de componentes, cualidad que da lugar al origen de diversas fases con distintas características electroquímicas^{52,53}. Este hecho, si bien vuelve más laborioso el diseño y fabricación de estos electrodos, permite que los materiales alcancen capacidades de almacenamiento superiores a las obtenidas por las aleaciones AB_5 ^{52,53}. Por otra parte, dentro de las desventajas, los intermetálicos AB_2 no presentan buenas propiedades cinéticas, en comparación con las AB_5 y su activación es un tanto dificultosa⁵⁴.

En cuanto a las aleaciones tipo AB_5 , la fórmula $LaNi_5$, por excelencia, de estructura cristalina hexagonal, no posee propiedades adecuadas como para ser empleada en baterías de NiMH⁵⁵. Sin embargo, la sustitución parcial de estos elementos resulta ser una alternativa viable para mejorar las propiedades de operación.

A pesar de la amplia variedad de materiales existentes, sin embargo, sólo algunos de ellos conforman hidruros reversibles en un rango de presiones y temperaturas accesibles. En este sentido, los compuestos AB , AB_5 y AB_2 representan las combinaciones y estequiometrías con mayor interés

práctico para almacenar hidrógeno. En el capítulo 2, se describen brevemente los principales exponentes e implicancias de cada material.

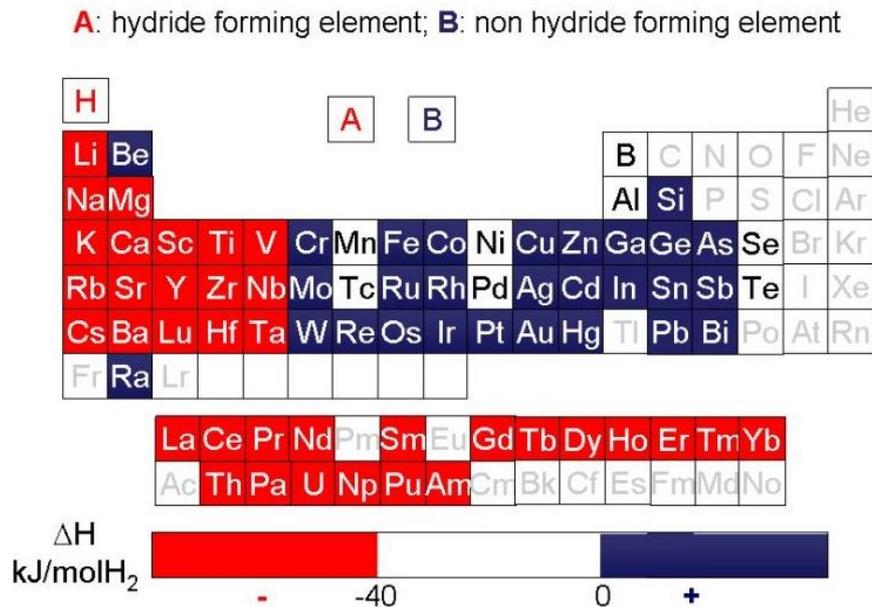


Fig. 1.8.- En color rojo, elementos químicos que presentan afinidad con el hidrógeno para formar hidruros y en azul, aquellos que no tienen tendencia a formar ese tipo de compuestos³⁸.

COMPOSITION	A	B	COMPOUNDS
A ₂ B	Mg, Zr	Ni, Fe, Co	Mg ₂ Ni, Mg ₂ Co, Zr ₂ Fe
AB	Ti, Zr	Ni, Fe	TiNi, TiFe, ZrNi
AB ₂	Zr, Ti, Y, La	V, Cr, Mn, Fe, Ni	LaNi ₂ , YNi ₂ , YMn ₂ , ZrCr ₂ , ZrMn ₂ , ZrV ₂ , TiMn ₂
AB ₃	La, Y, Mg	Ni, Co	LaCo ₃ , YNi ₃ , LaMg ₂ Ni ₉
AB ₅	Ca, La, Rare Earth	Ni, Cu, Co, Pt, Fe	CaNi ₅ , LaNi ₅ , CeNi ₅ , LaCu ₅ , LaPt ₅ , LaFe ₅

Tabla 1.2.- Principales sustituciones elementales para familias de intermetálicos A_xB_x⁵⁶.

1.7 Fenómenos superficiales en la absorción de hidrógeno en aleaciones metálicas

Las aleaciones o soluciones sólidas pueden ser *cargadas* con hidrógeno tanto en estado molecular gaseoso como en forma atómica a partir de un electrolito. Se habla de un proceso de adsorción cuando se evidencia interacción entre la superficie limpia de un sólido (adsorbente o sustrato) y una partícula (adsorbato), próxima a esa región. En dicha instancia, la partícula se mantiene a una distancia muy pequeña de los átomos dispuestos sobre la superficie del sólido. Conforme a la magnitud de las fuerzas intervinientes entre el adsorbato y el adsorbente, este fenómeno suele subdividirse en dos categorías: si la interacción es débil, se habla de un proceso de fisisorción o *fisiabsorción*, y si la interacción es fuerte, de un proceso de *quimisorción*. Luego, superada la barrera

de energía potencial propia de la superficie, los átomos difunden hacia la matriz de la solución metálica y son absorbidos como *solutos intersticiales*.

Si bien son competencia mayor del área de Física de Superficies (procesos en superficies sólidas), a continuación se abarcan varios conceptos importantes necesarios para comprender, con más precisión, el mecanismo de absorción y difusión de hidrógeno al cuerpo o *bulk* de los materiales aleados.

1.7.1 Fisisorción

El proceso a través del cual el sustrato y el adsorbato experimentan una interacción débil debido a fuerzas de tipo *van Der Waals*, sin que se evidencie intercambio electrónico, se denomina *fisisorción*. Se trata de un fenómeno fácilmente reversible, que puede ser descrito a través del *potencial de Lennard-Jones*:

$$V_r = V_0 \left\{ \left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right\} = V_{rep}(r) - V_{atrac}(r) \quad (1.177)$$

donde el primer valor exponencial representa el potencial de repulsión de Pauli, mientras que el término elevada a la sexta potencia señala la interacción dipolar, a una distancia r , entre los átomos o moléculas y la superficie. V_0 indica el valor potencial a la distancia de equilibrio r_0 . La figura 1.9 ayuda a interpretar esta expresión.

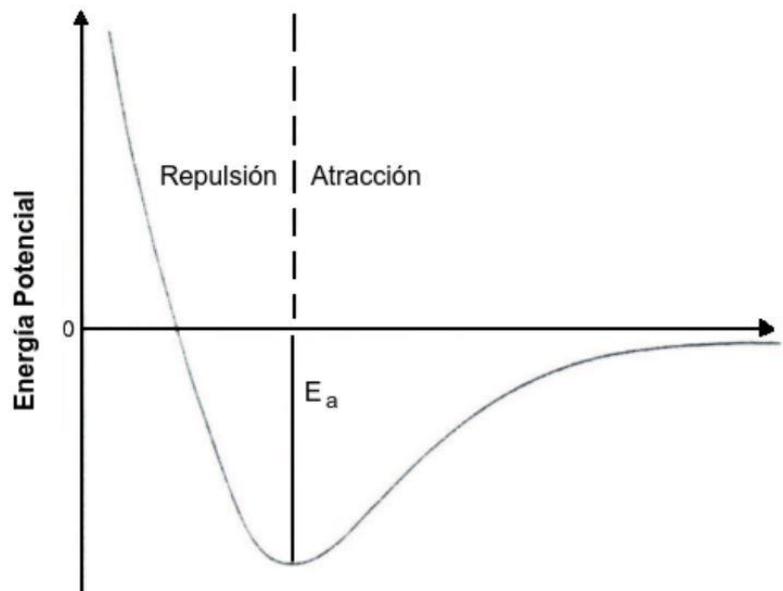


Fig. 1.9.- Variación de energía potencial para la fisisorción de una partícula que se acerca en forma perpendicular a la superficie de un sólido. El valor de energía total presenta un mínimo a una distancia sustrato-adsorbato determinada (distancia de equilibrio).

1.7.2 Quimisorción

La instancia que implica la formación de enlaces químicos entre el adsorbato y la superficie, se conoce bajo el nombre de *quimisorción*. A diferencia del proceso anterior, en esta oportunidad las moléculas o átomos se unen fuertemente al sólido expuesto, con tendencia a buscar posiciones que maximicen sus números de coordinación. Como se prevé, aquí se comprometen energías de enlace (fuerzas de adhesión) de mayor magnitud y distancias de equilibrio r_0 más pequeñas. Las uniones pueden ser del tipo covalente (compartición de electrones) o iónico (transferencia de electrones). Por lo general, se trata de un fenómeno completamente irreversible.

1.7.3 Velocidad de los procesos superficiales

Para estudiar la velocidad a la que ocurren los procesos de adsorción y desorción se emplea el concepto de superficie de energía potencial. La energía del estado de transición es una magnitud clave para conocer la energía de activación de un proceso y, por lo tanto, su velocidad. En este caso, la coordenada de reacción puede ser la distancia a la superficie de la molécula que va a adsorberse.

Se considera el caso de una molécula A_2 que puede sufrir fisisorción y también quimisorción disociativa sobre la superficie, tal cual la expresión:



Si se analiza cómo varía la energía potencial de la molécula a medida que esta se aproxima a la superficie, se comprueba que ésta se ioniza y cada uno de sus átomos ingresa al cuerpo del sólido como soluto intersticial (observar figura 1.10)

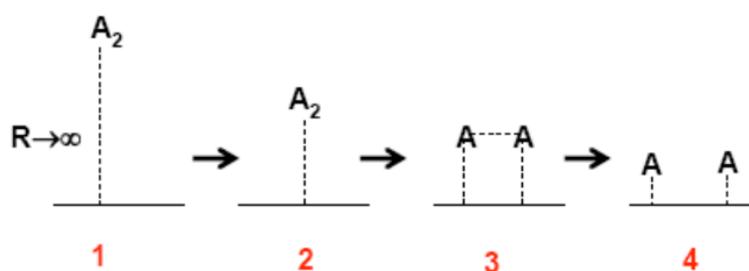


Fig. 1.10.- Esquema de fisisorción y quimisorción para una molécula diatómica A_2 .

La molécula A_2 , inicialmente, se encuentra en estado gaseoso y a una distancia infinita de la superficie. Esta situación (identificada como etapa 1, en la figura esquemática 1.10) constituye el origen para el análisis energético. A medida que la sustancia se aproxima a la superficie, su energía potencial disminuye debido a fuerzas de atracción de tipo *van der Waals*. Cuando alcanza el mínimo de energía, la molécula se halla en un estado de fisisorción (etapa 2), a menudo también denominado *estado precursor* de la quimiadsorción. Este mínimo de energía presenta un valor de

energía menor al del punto de partida aunque el pozo potencial es poco profundo. Si, a partir de esta condición, la molécula intenta lograr el estado de quimisorción (4), necesariamente tiene que pasar por una instancia de transición que implica el rompimiento de sus respectivos enlaces y la formación de nuevas uniones con la superficie sólida (3). Bajo esta circunstancia, la energía comienza a disminuir hasta alcanzar otro punto mínimo en el estado de quimisorción (4). Este valor de energía es significativamente mucho más bajo que el anterior. Todo este proceso puede interpretarse a través de la representación gráfica 1.11 de la energía potencial de la molécula en función de su distancia a la superficie.

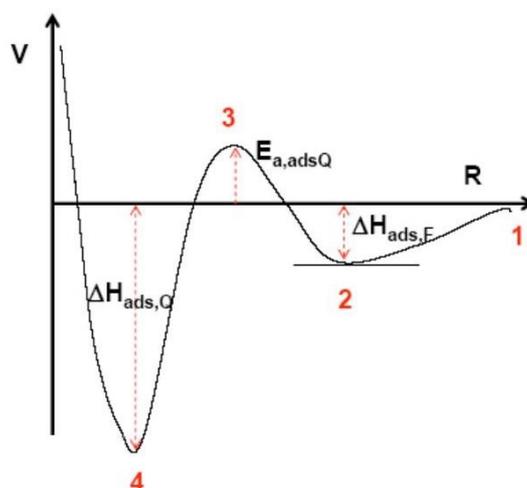


Fig. 1.11.- Perfil de energía potencial para la adsorción disociativa de una molécula tipo A_2 , para un proceso de quimisorción activado a temperatura $0K$.

En la figura 1.11 también aparecen representadas las entalpías de adsorción física ($\Delta H_{ads,F}$) y química ($\Delta H_{ads,Q}$), junto a la energía de activación del proceso de quimisorción ($E_{a,adsQ}$). El proceso de fisorción es no activado (sin energía de activación) dado que en él sólo se ponen en juego fuerzas atractivas. Entre los puntos mínimos de fisorción y quimisorción existe, por tanto, un valor máximo, que se relaciona con el concepto de *barrera de energía*. Para el caso representado, el máximo de esta barrera queda por encima de la energía de la molécula situada a distancia infinita de la superficie. De esta manera, la molécula tiene cierta energía de activación para la quimisorción.

Por otra parte, este máximo (3) puede también quedar por debajo de la energía de la molécula situada a distancia infinita de la superficie, punto donde la molécula experimenta un proceso no activado (sin energía de activación) y, consecuentemente, muy rápido (caso de adsorción de muchos gases sobre superficies metálicas limpias). La figura 1.12 exhibe una representación esquemática de la superficie de energía potencial para una quimisorción sin energía de activación.

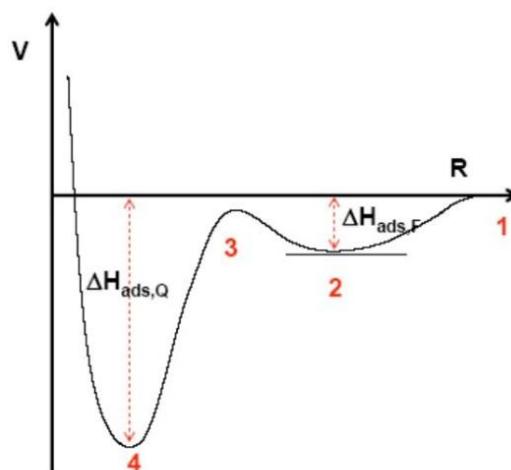


Fig. 1.12.- Perfil de energía potencial para la adsorción disociativa de una molécula tipo A_2 , para un proceso de quimisorción no activado a temperatura $0K$.

Una conclusión que se extrae de este análisis es que el estudio de la cinética de adsorción no representa un buen criterio para distinguir entre un proceso de fisorción y otro de quimisorción, ya que este último, de acuerdo a los valores de energía de activación, puede ser un fenómeno muy rápido o muy lento. La fisorción, por lo general, suele ser un proceso rápido (aunque también puede ser lento si toma lugar en medios porosos).

En resumen, la fisorción sin energía de activación es un proceso rápido. En cambio, la quimisorción puede ser:

- a) rápida, si E_a es pequeña o cero (en ese caso la velocidad no depende en forma significativa de la temperatura);
- b) lenta, si E_a es grande, la velocidad aumenta con la temperatura.

Comúnmente, para cualquier reacción existe una relación entre las energías de activación del proceso directo e inverso (figura 1.13):

$$\Delta H_r^\circ = E_{a,d} - E_{a,i} \quad (1.19)$$

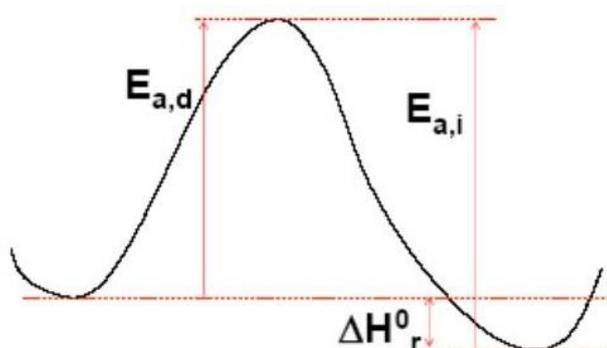


Fig. 1.13.- Relación gráfica entre las energías de activación para un proceso de adsorción y desorción.

Así, para un proceso de adsorción se tiene:

$$\Delta H^{\circ}_{\text{ads}} = E_{\text{a,ads}} - E_{\text{a,des}} \quad (1. 20)$$

donde $E_{\text{a,des}}$ es la energía de activación del proceso de desorción.

Por tanto:

$$E_{\text{a,des}} = E_{\text{a,ads}} - \Delta H^{\circ}_{\text{ads}} \quad (1. 21)$$

Como la adsorción (tanto física como química) suele ser un fenómeno exotérmico, $E_{\text{a,des}} \geq E_{\text{a,ads}}$, es decir, la constante de velocidad de desorción de una partícula es menor que la de adsorción.

Para una adsorción con energía de activación nula:

$$E_{\text{a,des}} = -\Delta H^{\circ}_{\text{ads}} \quad (1. 22)$$

La desorción es, por tanto, un proceso con cierta energía de activación.

Para una partícula fisisorbida, la energía de activación de la desorción es pequeña ya que el pozo de energía potencial no es muy profundo.

La cinética de desorción puede estudiarse por experimentos de desorción térmica. A medida que la temperatura aumenta, se incrementa la velocidad de desorción y aparecen aumentos súbitos de velocidad cuando la energía térmica de las moléculas adsorbidas es mayor que la energía de activación de la desorción.

1.8 Fundamentos del proceso de almacenamiento de hidrógeno en hidruros metálicos

Conforme a lo explicado con anterioridad, cuando una molécula de hidrógeno se aproxima a la superficie de un sólido, experimenta entonces una interacción atractiva dada exclusivamente por fuerzas de *van der Waals*. Durante las etapas subsiguientes, la molécula tiene que superar una barrera de activación para formar los respectivos enlaces metálicos con los átomos de la superficie del material y disociarse de su ión par para convertirse en hidrógeno atómico y luego difundir hacia el *bulk* del sólido.

Los valores de energía de fisisorción se comprenden, por lo general, en el orden de 4 a 6 kJ/mol H_2 para superficies de materiales basados en carbono⁵⁷. En la quimisorción, en cambio, se asumen valores significativamente superiores, en el rango de 20 a 150 kJ/mol H_2 (figura 1.14). De hecho, la energía que demanda una molécula de hidrógeno para disociarse se estima en 436 kJ/mol H_2 . Si se compara esta magnitud con la energía necesaria para debilitar el enlace H-O propio del agua (426 KJ/mol) se comprueba que, en términos energéticos, *cuesta* más romper el enlace de una molécula gaseosa que fragmentar una unión típica de un compuesto covalente.

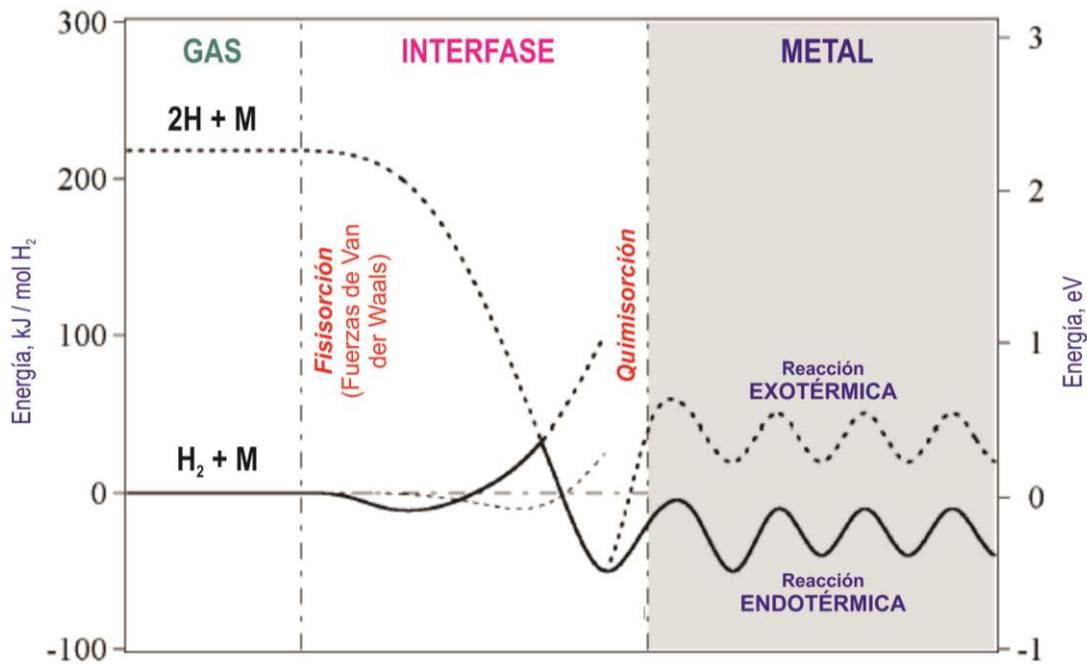


Fig. 1.14.- Curvas de energía potencial para hidrógeno molecular e hidrógeno atómico, próximos a la superficie de un metal. La molécula de hidrógeno es atraída por fuerzas de van der Waals (fisiabsorción). Pevio a difundir al interior del sólido, la molécula debe disociarse sobre la superficie del metal (quimisorción)⁵⁸.

Luego del fenómeno de disociación sobre la superficie metálica y pevio a reaccionar con el metal, los átomos de hidrógeno difunden en forma aleatoria hacia el interior del material y se disuelven en la estructura para formar la solución sólida metal-hidrógeno (MH), denominada usualmente *fase α* :



En metales o hidruros metálicos, y en condiciones normales de presión y temperatura, estos átomos de hidrógeno tienden a localizarse en sitios tetraédricos u octaédricos de la red cristalina madre (Figura 1.15).

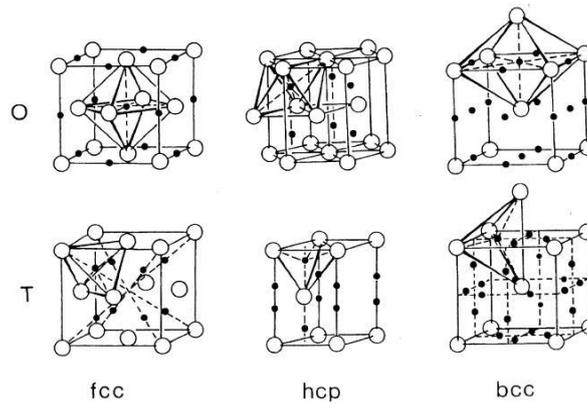
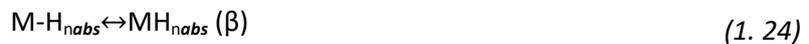


Fig. 1.15.- Sitios tetraédricos (T) y octaédricos (O) donde pueden situarse los átomos de hidrógeno en redes metálicas. En los intersticios tipo T, el hidrógeno queda alojado en el interior de una geometría tetraédrica conformada por cuatro átomos de metal. En sitiostipo O, el hidrógeno se encuentra rodeado por seis átomos de metal que componen una figura octaédrica⁵⁹.

En forma simultánea, más moléculas de hidrógeno continúan acercándose a la superficie del material. Esta situación origina una sobrepresión sobre el sustrato que provoca una mayor disolución de átomos en el seno del material y, consecuentemente, que la presión en el bulk se mantenga cuasi-constante. Cuando los átomos de hidrógeno, ya localizados en los sitios intersticiales del sólido, logran enlazarse químicamente con las especies metálicas de la red cristalina, aparece otra fase como precipitado, conocida como β :



Cuanto más hidrógenos se acercan a la superficie, esta última fase crece y se vuelve más evidente. En un escenario ideal, a una temperatura dada, la presión de hidrógeno en el sólido, es decir, la presión de equilibrio del sistema, debe ser constante en concordancia con lo dictado por la *regla de las fases de Gibbs*. Dado que en esa región las isotermas presentan una especie de *meseta*, a estas presiones de operación o de equilibrio se las suele reconocer como *presiones de plateau* y es uno de los datos más importantes para caracterizar un material apto para almacenar hidrógeno.

La formación de la fase β se corresponde con un mecanismo de nucleación y de crecimiento de átomos de hidrógeno que, por lo general, trae como consecuencia una expansión de la red cristalina del sólido de 2 a 3 Å³ por átomo de hidrógeno adicionado⁶⁰ (existen excepciones a la regla). En esencia, en muchos casos, y conforme el contenido de hidrógeno absorbido, el material anfitrión experimenta una expansión volumétrica de su red metálica comprendida hasta un 30-40%⁶¹. La figura 1.16 describe la expansión volumétrica que experimenta la matriz del elemento Nb, a medida que se incorpora hidrógeno a la estructura cristalina.

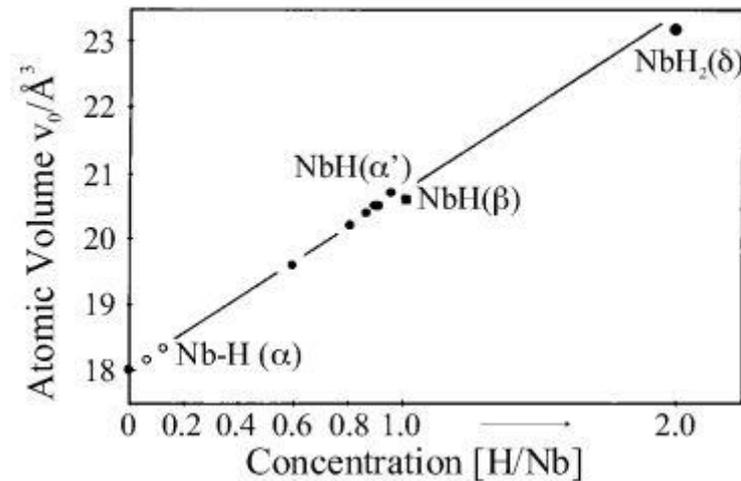


Fig. 1.16.- Expansión volumétrica de la estructura de Nb con el incremento gradual de contenido de hidrógeno⁶⁰.

Nota 1.4.- Fragilización por hidrógeno

Y aquí resulta de gran relevancia tener a consideración que el hecho de incrementar indiscriminadamente la concentración de hidrógeno en el *bulk* de un material puede alterar y degradar en forma drástica sus propiedades y prestaciones mecánicas. Este fenómeno, reportado en su momento sólo para aceros, se conoce con el nombre de *fragilización por hidrógeno* y se caracteriza por la pérdida de ductilidad o capacidad para absorber energía mecánica debido a la habilidad que tiene el hidrógeno de lesionar las fuerzas de enlace entre átomos metálicos. Esto produce que, en unos pocos ciclos de absorción-desorción, el material pueda decrepitarse y transformarse en polvo, con tamaño de partículas del orden del micrón. Si se toman en cuenta las propiedades combustibles del hidrógeno en un dispositivo pensado para almacenamiento, este escenario se convierte en un problema sumamente crítico.

Los átomos de hidrógeno presentan gran capacidad de difusión en una amplia variedad de materiales huésped y tienden a difundir en forma muy rápida hacia regiones de alta resistencia a la tracción, donde queda *atrapado* en cercanías a microfisuras⁶². La acumulación de átomos en estas regiones críticas, modifica las propiedades mecánicas del sólido según diversos mecanismos. Por ejemplo, en el hierro, una combinación del aumento de descohesión^{63,64} y plasticidad localizada de hidrógeno⁶⁵, operan en combinación para fragilizar la estructura, originando propagación de grietas, fractura intergranular o ampollamiento⁶⁶.

Más allá de la multiplicidad de factores intervinientes y la especificidad de cada metal, se sabe que el hidrógeno perturba fuertemente la estructura de los metales anfitriones. En términos generales, el electrón del estado 1s que acompaña al núcleo ingresa en las bandas s y p de los

metales *host* y altera la densidad de estados en la superficie de Fermi, causando desfasajes en las energías de enlace. Como, entonces, la energía electrónica de las bandas se ve afectada, hay interacción de largo rango entre los hidrógenos disueltos y, debido al apilamiento de electrones de Fermi cerca del núcleo, hay además interacciones de corto rango entre los propios átomos de hidrógeno.

Varias investigaciones apuntan a entender en forma específica cómo el hidrógeno afecta las propiedades mecánicas de estos materiales. Que un metal se fragilice significa que con una mínima fracción de hidrógeno disuelto en su interior, se requiere menos trabajo o esfuerzo para causar una fractura mecánica dada una cierta cantidad de ciclos de absorción/desorción. Este debilitamiento se evidencia a través de una disminución de la resistencia a la rotura de las piezas o dispositivos comprometidos, de un decrecimiento en el número de ciclos de carga (se altera la resistencia del material) o en un incremento en la velocidad de propagación de fisuras en sus diferentes secciones. No obstante, se debe reconocer que los efectos del hidrógeno son complejos y mutuamente interactuantes con la distribución de impurezas, la microestructura y distribución de fases, la historia mecánica y la química y geometría de la superficie para una determinada composición de la aleación. Así, contener una parte por millón de hidrógeno basta para desarrollar una fragilización catastrófica en aceros fuertemente tensionados⁶⁷; en otros materiales se requieren concentraciones suficientes para sustentar la formación de hidruros y generar una fragilización seria.

Ambas fases, α y β , coexisten en la región de presión de equilibrio en menor y mayor medida hasta que el hidrógeno atómico alcanza el valor límite de solubilidad en la aleación, punto a partir del cual la fase β deja de crecer. Una vez logrado este estadio, la muestra sólida deja de absorber hidrógeno y la presión de hidrógeno experimenta un aumento súbito.

Reviendo todo el proceso anterior de manera inversa, cuando la presión de hidrógeno decrece por debajo del valor de equilibrio para la fase β , los hidruros metálicos MH_n empiezan a liberar los átomos de hidrógeno que difunden hacia la superficie de la aleación para encontrarse otra vez con sus iones pares y formar hidrógeno molecular. Así, las moléculas de hidrógeno reformadas emigran del material y la red cristalina de la aleación se contrae nuevamente hasta lograr su forma original. Esta particular *flexibilidad* que presentan las redes cristalinas para expandirse y contraerse durante los fenómenos de absorción y desorción de hidrógeno permite establecer una analogía con materiales porosos, como las esponjas y el agua: así como en los poros o cavidades de las mismas se retienen gotas de agua que, luego, mediante un mecanismo externo, logran liberarse, de la misma

manera, ciertas aleaciones presentan intersticios o huecos en sus disposiciones atómicas que pueden ser útiles para refugiar átomos de hidrógeno, sólo que en este caso, se tratarían de reacciones químicas verdaderamente reversibles.

1.8.1 Curvas Presión-Composición-Temperatura (PCT)

Es común representar todos estos procesos mediante curvas de *Presión-Composición-Temperatura* (PCT), tal cual se muestra en las figuras 1.17 y 1.18.

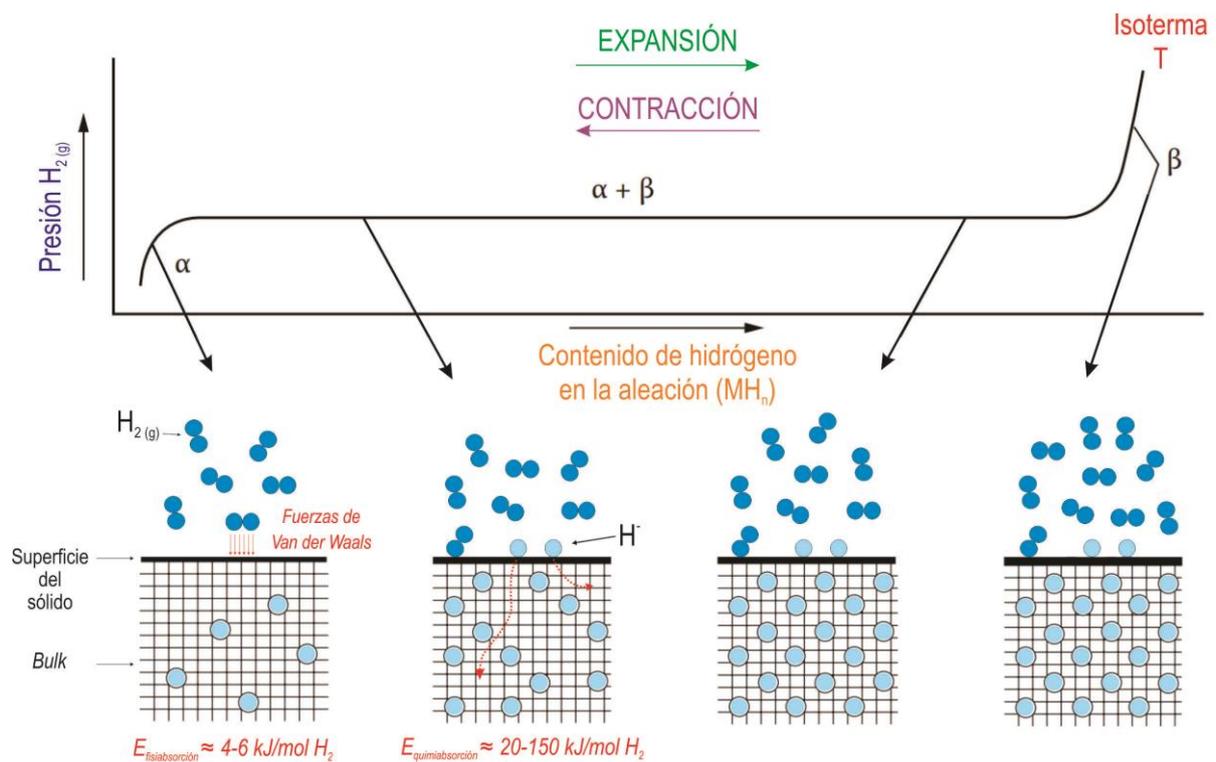


Fig. 1.17.- Descripción del fenómeno de absorción y desorción de hidrógeno en una red cristalina a través de una curva PCT. La precipitación de la fase β (hidruro) se inicia una vez que la fase α (metal) alcanza la presión de equilibrio. En tal región, donde comienzan a coexistir ambas fases, la P se mantiene cuasi constante y presenta forma de meseta (presión de plateau).

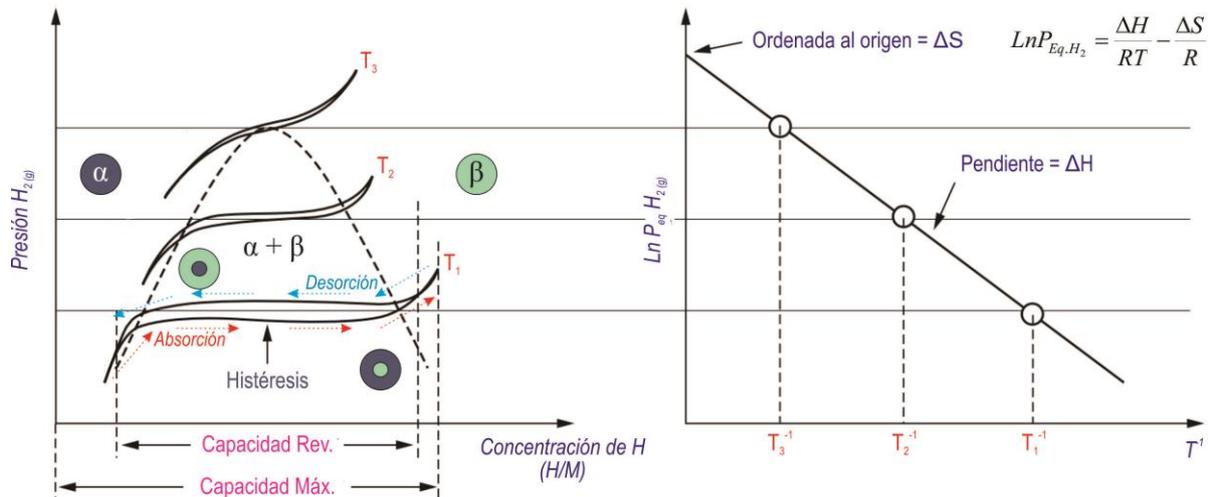


Fig. 1.18.- Curvas PCT de absorción y desorción para tres isotermas diferentes. A la derecha, la línea de Van't Hoff correspondiente.

1.8.2 Líneas de Van't Hoff para diferentes hidruros

Tanto la entalpía de formación ΔH como la entropía de formación ΔS de un hidruro metálico son datos que pueden ser obtenidos de las curvas PCT por medio de la ecuación de Van't Hoff:

$$\text{Ln } P_{\text{eq}} = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R}; P_{\text{eq}} [\text{atm}], T [\text{K}] \quad (1.25)$$

La presión de plateau o de equilibrio que dicta esta expresión, ofrece información muy valiosa acerca de la reversibilidad de la capacidad de almacenamiento del sistema en estudio. El ancho y la posición de la isobara a una determinada temperatura ayudan a prever una idea sobre la estabilidad de los hidruros formados. Así, hidruros estables (con entalpías de formación $\Delta H_f \ll 0$) requieren alcanzar temperaturas mayores en comparación con aquellos hidruros menos estables ($\Delta H_f < 0$), para lograr ciertas presiones de equilibrio.

Asimismo, de la representación gráfica de $\text{Ln } P_{\text{eq}}$ vs. $1/T$, se obtiene una recta cuya ordenada al origen permite evaluar el cambio de entropía relacionado, fundamentalmente, con la transición química de hidrógeno molecular a hidrógeno atómico o, en otras palabras, con la transformación del hidrógeno desde la fase gaseosa a la fase sólida. Si bien existen materiales más complejos que presentan valores muy diferentes, un valor típico de ΔS para sistemas M-H ronda los -120 J/K mol H_2 ⁶⁷. Por otra parte, con el valor de la pendiente también es posible calcular el cambio de entalpía ΔH , caracterizado por la estabilidad/fuerza del enlace M-H y la consecuente formación/descomposición del hidruro. En otros términos, esta diferencia determina la cantidad de energía en forma de calor que libera el sistema durante el proceso de absorción de hidrógeno y que, consecuentemente, debería suministrarse al sistema nuevamente para el caso inverso de desorción.

Por ejemplo, para alcanzar una presión de equilibrio equivalente a 1 bar, a 298K, con un valor de ΔS de -120 J/K molH_2 , el cambio de entalpía necesario debería ser de -35.8 kJ/mol H_2 ⁶⁸. La figura 1.19 muestra las reconocidas líneas de Van't Hoff para varios hidruros metálicos, en función de las presiones de disociación y temperaturas de trabajo. De esta representación, es posible comprobar que ciertos hidruros metálicos livianos (como el MgH_2 , citado líneas arriba), si bien presentan una gran capacidad de almacenamiento de hidrógeno ($\approx 7\%$ en peso), también requieren altas temperaturas de operación para promover el proceso de deshidrogenación.

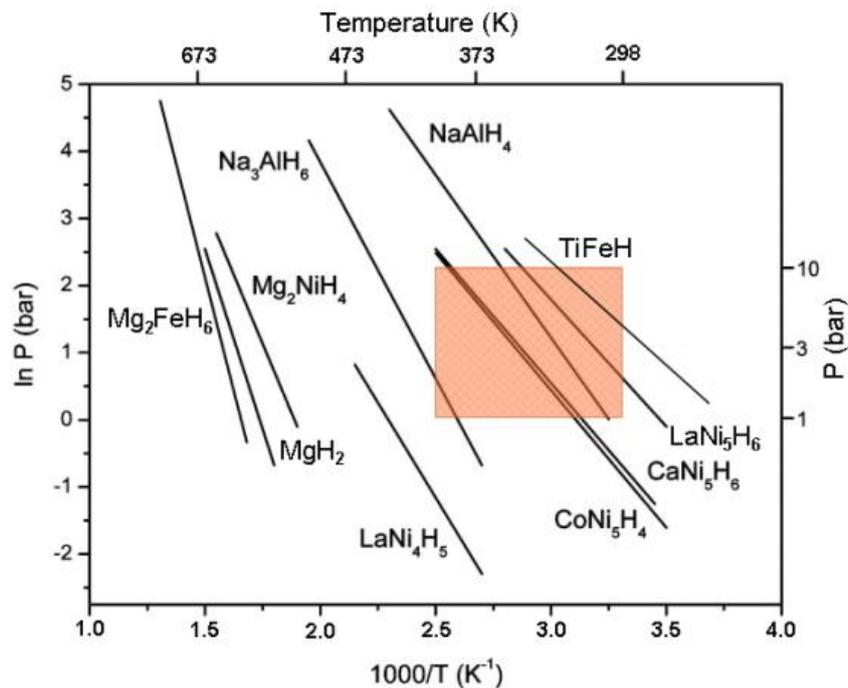


Fig. 1.19.- Líneas de Van't Hoff características para distintos hidruros y compuestos intermetálicos. La zona sombreada refiere a las condiciones de operación buscadas o deseadas⁶⁹.

Para simplificar los sistemas de transferencia de calor y maximizar el uso de la energía tanto durante el proceso de absorción como de desorción, resulta imprescindible almacenar el calor proveniente de la primera instancia y aprovechar la conversión energética, por ejemplo, de un motor de combustión interna para favorecer el segundo fenómeno. Se busca, de esta manera, que los valores de entalpía involucrados sean los más bajos posibles.

Dado que la entalpía y la entropía de un hidruro fijan la temperatura de operación y la presión de *plateau* para hidrogenar una aleación, son propiedades a tener en cuenta al diseñar el proceso termodinámico global. La mayoría de los hidruros binarios (MH) asume valores de entalpías de formación ΔH muy grandes y negativos, lo que significa que el enlace existente para generar el

compuesto es muy fuerte o altamente estable y, en efecto, esto también se traduce en demandas muy grandes de energía para quebrar la unión química, con temperaturas mayores a 150°C (423 K).

Es importante destacar que las isothermas PCT para hidruros no presentan, por lo general, un *plateau* horizontal, sino que en verdad tienen una cierta pendiente positiva. Esta inclinación se debe, principalmente, a las imperfecciones que posee el material absorbedor de hidrógeno y es un comportamiento notorio en aleaciones multicomponentes y compuestos no estequiométricos⁷⁰.

Asimismo, también es importante señalar la presencia del fenómeno de histéresis, basado en que la presión de equilibrio de hidrógeno en la etapa de formación del hidruro es mayor que en la instancia de descomposición del mismo. El origen de este tipo de evento aún no se conoce con precisión aunque se lo asocia con procesos irreversibles de deformación plástica y generación de dislocaciones durante la plena formación de las fases hidruros⁷¹. Este concepto, se retoma y profundiza en el siguiente capítulo, en la sección prevista para compuestos intermetálicos.

Actualmente, las principales restricciones de los sistemas de almacenamiento residen en cómo administrar y optimizar los sistemas de transferencia de calor y cómo evitar la contaminación sobre las superficies hidruradas. Para la mayoría de las aplicaciones tecnológicas y, en especial, en el ámbito de la industria automotriz, los materiales que actúen como dispositivos de almacenamiento de hidrógeno deberían poder manipularse en un intervalo de temperaturas entre 20 y 100°C y en un rango de presiones de 1 a 10 bar, a los fines de evitar un aumento indeseable de los requerimientos de energía y equipos de soporte.

Tal cual se aprecia en la gráfica de las líneas de Van't Hoff, *casi ningún compuesto reúne todas las propiedades termodinámicas deseadas*: la mayoría presenta una gran estabilidad termodinámica, fundamentada en el costo energético y en las altas temperaturas de operación (> 350 °C) a las que debe ser sometido para liberar hidrógeno a la mínima presión de 1 bar. ZrH₂ y LaH₂, por ejemplo, son *hidruros de alta temperatura* ya que, aunque pueden ser operados a 1 bar de presión, requieren temperaturas por encima de 700°C para desorber el hidrógeno³⁶. La tabla 1.3 describe las densidades volumétricas de almacenamiento de hidrógeno para los hidruros de Zr y V, en comparación con los valores de almacenamiento para hidrógeno en estado líquido y gas comprimido. Observar que, no obstante los valores de densidad son mayores en el caso de los hidruros, las condiciones termodinámicas de operación no son del todo accesibles o favorables.

Densidad ρ	ZrH ₂ (1 bar, 700°C)	VH ₂ (10bar, 100°C)	H ₂ líquido (1bar, -253°C)	H ₂ gas (20°C)	
				350 bar	700 bar
átomos H ₂ /cm ³	7·10 ²²	11.4·10 ²²	4.2·10 ²²	1.3·10 ²²	2.3·10 ²²
mol de H ₂ /l	58	95	35	11	19
g/l	116	190	70	21	38

Tabla 1.3- Valores de densidad para los intermetálicos ZrH₂ y VH₂, en comparación con hidrógeno líquido y gaseoso, este último en dos condiciones de operación diferentes³⁸.

1.9 Celdas electroquímicas: electrolíticas y galvánicas

Todas las reacciones electroquímicas comprenden la transferencia de electrones y, por lo tanto, son reacciones de oxidación-reducción. Los sitios donde suceden cada una de estas reacciones simultáneas se encuentran separados físicamente, por lo que la oxidación ocurre en una parte, y la reducción, en otra. En todos estos sistemas químicos de reacción se requiere de un medio tanto para introducir como así también para retirar y aprovechar una corriente de electrones. En casi todas las aplicaciones, el sistema de reacción está en una *celda* y la corriente electrónica ingresa o se retira a través de *electrodos*.

Las celdas electroquímicas se clasifican en dos grupos:

- *Electrolíticas.*

Aquellas en las que ocurren *reacciones químicas no espontáneas* a costas del suministro de energía eléctrica por parte de una fuente externa (pila, acumulador o batería); proceso conocido como *electrólisis*.

- *Galvánicas o voltaicas* (en honor a sus inventores, Luigi Galvani y Alessandro Volta).

También denominadas *pilas, acumuladores de energía o baterías*, son aquellas que aprovechan la naturaleza o espontaneidad de ciertas reacciones químicas para generar electricidad y canalizarla por un circuito externo.

Estas últimas celdas, es decir, las que favorecen la formación de productos, son competencia de este apartado. Ambas reacciones se suscitan en compartimientos aislados y la transferencia de electrones se obtiene como energía eléctrica útil a través de un conductor externo. Casi con total seguridad, cada persona en el mundo ha empleado alguna vez en su vida una celda electroquímica o pila de este tipo. Se usan en radios, relojes, juguetes y diversos aparatos eléctricos; incluso las

baterías de los automóviles están construidas por celdas voltaicas conectadas en serie para sumar sus potenciales de energía.

1.9.1 Celdas galvánicas o voltaicas

Además de otros elementos constructivos menores, una celda voltaica consta de cuatro componentes principales:

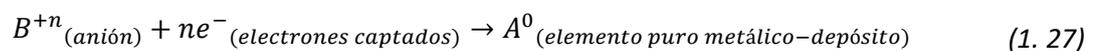
- *Ánodo.*

Electrodo de polo negativo donde tiene lugar la reacción de oxidación. Los átomos del material que componen este electrodo tienen la capacidad de ceder sus electrones ante un agente reducible y, por lo tanto, convertirse en cationes o iones con exceso de carga positiva para pasar a solución. Una expresión que describe lo expuesto tiene la forma:



- *Cátodo.*

Electrodo de polo positivo donde ocurre la reacción de reducción. Los aniones o iones con exceso de carga negativa presentes en la solución electrolítica, con objeto de buscar su estabilidad energética o neutralidad, captan o atraen los electrones liberados por un agente oxidable y, por lo tanto, se transforman en especies puras que se depositan en la superficie del electrodo. En otros términos:



- *Electrolito.*

Sustancia a través de la cual se conduce la corriente eléctrica por movimiento de iones (no electrones) entre ánodo y cátodo.

- *Separador.*

Membrana que aísla física y eléctricamente los electrodos; evita la existencia de cortocircuitos en el interior de la celda y permite el pasaje de iones.

1.9.2 Celdas primarias y secundarias

Conforme toda pila genera una corriente durante el proceso de *descarga*, se consumen productos químicos. Este tipo de celdas, al mismo tiempo, se distinguen en dos categorías:

- *Primarias.*

No pueden volver a recargarse; es decir, las reacciones que tienen lugar en su interior, por lo general, no admiten tratamiento inverso: una vez que se consumieron las especies involucradas no prosigue ninguna acción química. Los electrolitos o los electrodos, o ambos, no pueden regenerarse

revirtiendo el flujo de corriente a través de la celda mediante el empleo de una fuente externa de corriente directa. Estas baterías suelen usarse por única vez para luego reemplazarse por una nueva unidad primaria. Ej.: pilas "secas" (por el electrolito "pastoso" que emplean) de Zn-C o Zn-MnO₂, empleadas como fuentes de energía en luces de destellos, relojes, calculadoras, audífonos y otros aparatos de tamaño pequeño.

· *Secundarias* (figura 1.20).

También llamadas *reversibles*. Los reactivos originales pueden regenerarse por cientos o miles de ciclos, dependiendo de la tecnología interviniente. Este fenómeno se logra permitiendo el paso de corriente directa a través de la celda en dirección opuesta al flujo de corriente de descarga. Así, mediante el aporte de energía externa, los materiales consumidos son forzados a recombinarse para producir nuevamente las especies reactivas. Ej.: batería de plomo que usan los autos, de níquel-metal hidruro (NiMH), de níquel-cadmio (NiCd), de ión Litio (Li-ion), de uso común en dispositivos portátiles (notebooks, celulares) o de polímeros de iones litio (polímero de Li-ion), de avanzada generación.

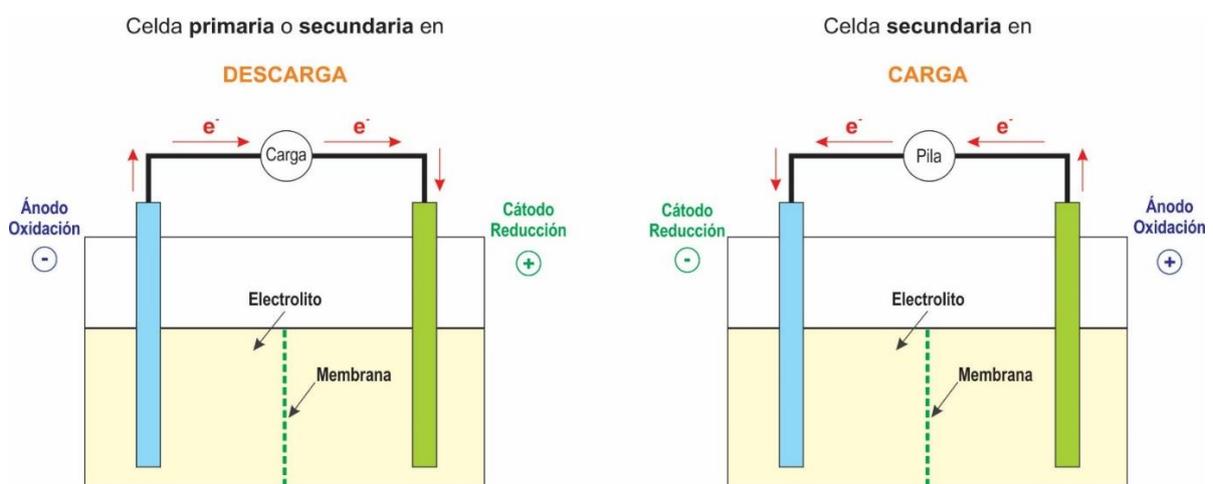


Fig. 1.20.- Esquema de una batería secundaria en proceso de descarga y carga.

Las pilas o baterías *secundarias* deben su fundamento a la existencia de reacciones químicas que pueden darse en ambos sentidos; es decir, de forma espontánea desde los reactivos hacia la formación de productos (el estado de descarga) o, de manera forzada, en dirección inversa (estado de carga). Si bien ambos fenómenos se llevan a cabo simultáneamente, una de las reacciones suele ser más rápida que la otra y por ello, no alcanza a apreciarse la condición de equilibrio químico presente.

1.9.3 Baterías de ión-Li y de NiMH

A continuación, se describen en detalle las baterías de ion-Li (comercializadas en remplazo a las baterías de Ni-Cd, por sus problemas de contaminación ambiental y riesgo de vida) y de NiMH, por ser uno de los eje principales de este trabajo de tesis.

1.9.3.1 Baterías de ión-Li

Las unidades de ión-Li se componen de una terminal negativa conformada por una sección de material grafito y un polo positivo constituido por un óxido de metal de Li (LiMO_2 , donde M suele ser Co). Ambos electrodos se encuentran en contacto con superficies de Cu y Al, conectadas por el exterior del conjunto a través de una guía conductora. Como electrolito se emplea una sal de Li con un disolvente orgánico y como separador de la celda, una membrana microporosa. Cuando la batería se encuentra en proceso de descarga o, de modo similar, aportando energía eléctrica, los átomo de Li situados en la superficie de grafito (ánodo) se convierten en iones positivos y viajan por medio del electrolito hacia la termina opuesta para ser almacenados en el óxido de metal de Li. Este proceso permite aprovechar la circulación externa de electrones como energía útil al mismo tiempo que los iones de Li se trasladan de un electrodo a otro para neutralizarse.

Reacciones durante el proceso de *descarga* (figura 1.21):

Ánodo:



Cátodo:

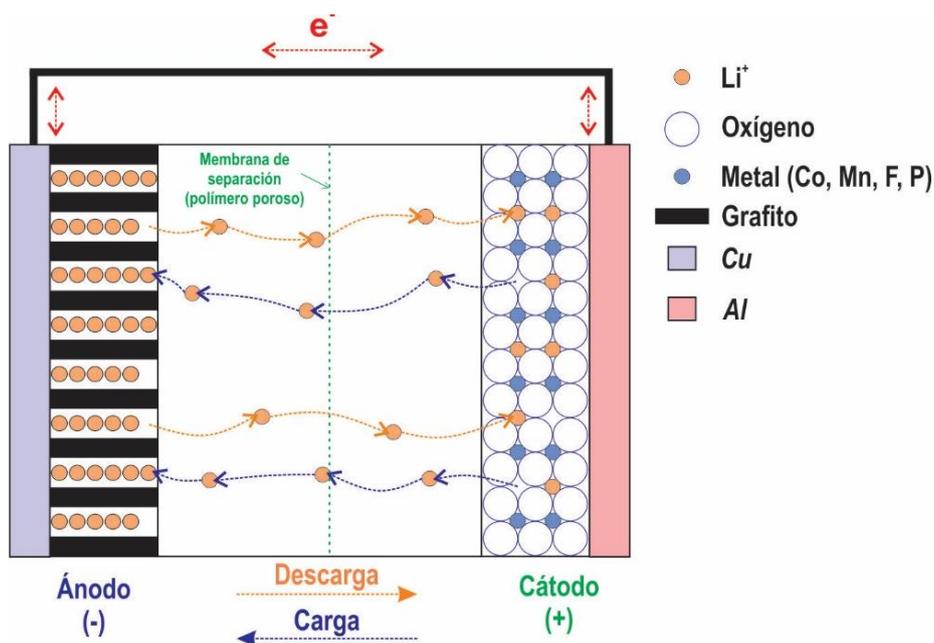
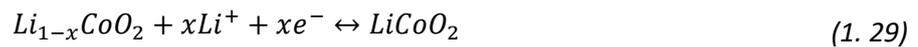


Fig. 1.21.- Proceso de descarga en una batería de ión-Li.

Durante el proceso de carga, y por efecto del aporte externo de energía, ocurren los procesos inversos: los átomos de Li presentes en el óxido de metal, nuevamente se ionizan y direccionan hacia la superficie de grafito, donde logran recuperar sus cargas y convertirse en compuestos de intercalación (LiC_6 , LiC_{12} , LiC_{18}). De esta manera, la batería se encuentra otra vez disponible para ser descargada y utilizada como fuente de energía. Se aprecia, por tanto, que el funcionamiento y ciclo de vida de estas celdas se debe pura y exclusivamente a la cinética que desarrollan los iones de Li.

Si bien la formación de los compuestos de intercalación se reconoce como un *proceso reversible*, pueden originarse también reacciones no deseadas, de carácter irreversible, en las que el Li se acumula en el ánodo en forma de óxido de litio. Este fenómeno no sólo provoca la disminución de iones de litio disponibles para el funcionamiento de la batería, además dificulta que los iones de litio restantes reaccionen normalmente (y reversiblemente) con el material grafito presente en el ánodo. Como resultado, la unidad de energía pierde capacidad y potencia.

Producción de óxido de Li (fenómeno irreversible):



Tiene sentido pensar, entonces, que estas baterías se vuelven aún más vulnerables a partir de ciertas temperaturas: las reacciones no deseadas tienen oportunidad de desarrollarse con mayor facilidad al aprovechar la energía en forma de calor que puede ofrecerles cualquier foco externo de temperatura.

Pese a lo expuesto con anterioridad, paradójicamente, el óxido de litio es considerado un *mal necesario*: su formación ayuda a proteger la batería. El grafito de las baterías de ión-litio es un material inestable, que tiende a reaccionar con el electrolito de la celda. Durante la primera carga de la batería, tiene lugar un proceso muy importante relacionado con el origen de una capa llamada *interfase sólido-electrolito (SEI, solid electrolyte interphase)*, puesta de manifiesto a través de una importante disminución de la capacidad específica del cátodo tras el primer ciclo de uso del ejemplar (figura 1.22). En el transcurso de este proceso, no obstante la batería pierde capacidad, la capa, aún permeable a los iones de litio, actúa protegiendo el cátodo de otras reacciones no deseadas. Existen dos situaciones que atentan contra este escenario y podrían llegar a disolver tal protección: que la batería sea expuesta a altas temperaturas o que sufra una descarga completa de su capacidad. La siguiente carga supondrá un nuevo consumo parcial de litio con el objetivo de formar otra SEI lo que, consecuentemente, provocará más pérdidas de iones de litio y agotamiento de la vida útil de la batería.

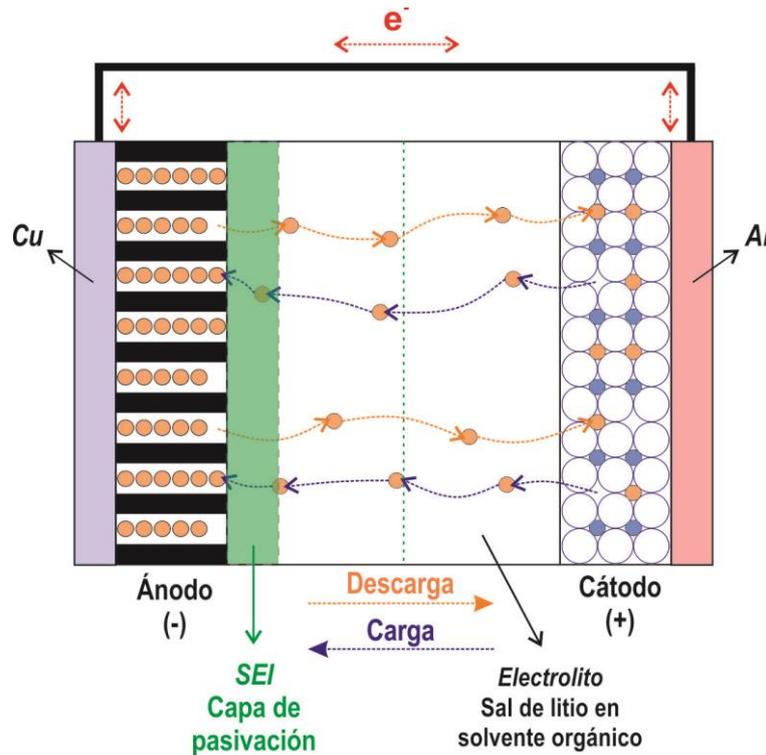


Fig. 1.22.- Formación de capa protectora (solid electrolyte interphase, SEI) en una batería de ión-Li.

Otro inconveniente que exhiben este tipo de baterías, propio de la electroquímica que caracteriza el desempeño de las unidades y con motivo de la reactividad de los electrodos, son los procesos de corrosión. Tanto el ánodo como el cátodo están en contacto con elementos metálicos (conductores) que motivan la circulación de electrones por el lado externo del equipo. El ánodo suele ser muy reductor, cede electrones y origina depósitos con facilidad, mientras que el cátodo oxida, inhibe electrones y puede llegar a oxidar el conductor, formando óxido de aluminio que limita la conexión con el cátodo.

La reactividad de los electrodos causa que los ciclos completos o descargas pronunciadas (más del 80%) produzcan reacciones irreversibles. Una descarga total provoca que la batería se aleje de su equilibrio termodinámico y se conforme óxido de Li que, nuevamente, consume el electrolito.

Asimismo, cuando la batería se carga del todo, se propicia la formación de óxido de cobalto, degradándose en este caso el cátodo. Por esta razón, los fabricantes ponen especial atención a los procesos de carga y descarga y al mantenimiento conciente que deben impartir los usuarios.

1.9.3.2 Baterías de NiMH

Las baterías de NiMH, mayormente empleadas en aplicaciones que requieren altas corrientes y descargas pronunciadas, también son conocidas como unidades de almacenamiento alcalino debido

a la solución acuosa de hidróxido de potasio (KOH) que usan como medio electrolito. Respecto a los electrodos, en el estado de carga, el polo positivo es de hidróxido de níquel (Ni(OH)_2) y el polo negativo, de una solución sólida formadora de hidruros; es decir, de un material apto para absorber, retener y desorber hidrógeno de los intersticios de su matriz estructural, según la prestación del servicio. Dado que aquí el hidrógeno cumple un rol principal, éste es también considerado un *material* activo en los procesos de reacción y suele considerarse, por tanto, como polo negativo de estas baterías⁷²⁻⁷⁴. Estos últimos electrodos, en un principio, estaban compuestos por aleaciones binarias que no presentaban un buen rendimiento. Luego, comenzaron a elaborarse con tierras raras (mezcla de diversos metales, también llamados *mischmetals*, como Ce, La, Nd y Pr, LaNi_5) y con materiales aleados basados en Li, C, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Zr, Tg, Mo y Sn, entre otros. De hecho, el éxito de la tecnología de estas baterías subyace en aleaciones capaces de sufrir una reacción reversible de absorción-desorción de hidrógeno conforme la unidad se encuentre en estado de carga o descarga, respectivamente⁴⁹.

En efecto, en 1982, el científico-empresario norteamericano Standfort Robert Ovshinsky (1922-2012) fundó Ovonic Battery Company (nombre asociado a la contracción de *Ovshinsky* y el vocablo inglés *electronic*), una entidad subsidiaria de su propia empresa Energy Conversion Devices Inc. (*ECD Ovonics*), con el objeto de concentrar todos los esfuerzos en el estudio de elementos constituyentes y estructuras de aleaciones para este tipo de sistemas de almacenamiento.

Así fue como en 1986, junto a su grupo de colaboradores, introdujeron una nueva tecnología fundamentada en el diseño y preparación de aleaciones *desordenadas, multicomponentes y multifase* como electrodos negativos para celdas de NiMH ^{48,49}. Este nuevo *concepto* revolucionó enormemente la producción de nuevos materiales para baterías similares, al punto tal que grandes fabricantes en el rubro trabajan, hoy en día, bajo ésta y otras patentes pertenecientes a la firma.

En una de sus tantas y exitosas publicaciones referidas al diseño e ingeniería de los polos para estas celdas, Ovshinsky sostiene que los metales requeridos para formar hidruros y, por lo tanto, constituir el electrodo de estas unidades, deben satisfacer una lista extensa de requerimientos. Por sobre todo, subraya que la cantidad de átomos de hidrógeno que puede absorber el material determina con rigor la capacidad de almacenamiento electroquímica del polo y, consecuentemente, la capacidad de almacenamiento de energía de la batería. Y para asegurar la reversibilidad de las reacciones químicas, indica que *uno de los aspectos más importantes reside en el rango de las fuerzas de los enlaces metal-hidrógeno, que debe estar comprendido entre 6 y 12 kcal/mol*⁴⁹. Así, si la fuerza del enlace es muy débil, el hidrógeno no reacciona con la aleación y, en contraste, evoluciona como gas; y si la fuerza es muy grande, el material se oxida por completo y no favorece el almacenamiento de hidrógeno reversible. Este último hecho es bastante crítico y sustancial ya que, incluso previendo

una fuerza de enlace óptima, la oxidación del electrodo parecería un problema irremediable, dado, además, el medio electrolítico altamente alcalino en el que operan las celdas.

En adición, en el mismo escrito mencionado en el párrafo anterior, Ovshinsky puntualiza que los elementos que incrementan el número de átomos de hidrógeno almacenados en el electrodo por átomo de metal son Mg, Ti, V, Zr, Nb y La. Al mismo tiempo, también señala que las especies relacionados con la fuerza del enlace H-M son V, Mn y Zr y que la responsabilidad de acelerar los procesos de carga y descarga y la recombinación gaseosa del H, recae en Al, Mn, Co, Fe y Ni. Por otra parte, asimismo sugiere que el Cr, Mo y Tg contribuyen a impartir propiedades deseables en las superficies (resistencia a la corrosión) y mejorar tanto la porosidad del material como las conductividades iónicas y electrónicas⁴⁹.

Teniendo en cuenta los beneficios que cada elemento químico podría aportar al sistema, el número de combinaciones posibles para dar con el *electrodo negativo perfecto*, tiende casi a ser infinito. En este aspecto se justifican y vislumbran todos los esfuerzos puestos en juego para optimizar el desempeño de estas baterías.

Una combinación elemental típica para electrodos negativos de celdas de NIMH, comercializadas por la compañía norteamericana de baterías *Ovonic*, reúne los elementos V, Ti, Zr, Ni y Cr, por excelencia. V, Ti y Zr, como elementos primarios del electrodo, son responsables del almacenamiento de hidrógeno: el Ti y el Zr conforman óxidos pasivos densos y de gran espesor en soluciones alcalinas y el V forma óxidos solubles. El Cr se emplea con el fin de limitar la corrosión que supone la presencia de V y para controlar la microestructura de la aleación. El Zr interviene en el proceso de fragilización causado por el hidrógeno al difundir en los intersticios de las redes metálicas y afectar los enlaces atómicos allí presentes. Si bien este fenómeno permite obtener áreas superficiales mayores y, por ende, acelerar las reacciones químicas, también puede provocar degradación y desintegración de las propiedades mecánicas del electrodo y comprometer su conductividad electrónica y polarización y ciclos de carga-descarga⁴⁹.

Por su parte, el Ni se incorpora para cumplir varias funciones. En primer lugar, en concentraciones apropiadas, sirve para disminuir las fuerzas de los enlaces Ti, Zr, V con el H. En segundo lugar, actúa como catalizador en la disociación del hidrógeno molecular y, subsecuentemente, en la absorción y difusión de los átomos de hidrógeno en la aleación. Y, por último, es un elemento resistente a la oxidación. De esta manera, la combinación prudente de Ni con Zr, V y Ti da origen a un *nuevo* material resistente a la corrosión que, además, favorece la formación de una película de óxido en la interfase electrodo/electrolito, con regiones de Ni expuestas, para facilitar la conductividad eléctrica y la actividad catalítica del film⁴⁹.

El lector habrá notado, quizás, que los materiales intermetálicos simulados en este trabajo de tesis son altamente compatibles con la combinación de elementos químicos propuestos por

Ovshinsky para el diseño y construcción de electrodos negativos para sus baterías. Bajo otras concentraciones y consideraciones, las fases de Laves basadas en Zr estudiadas para esta misma aplicación, deben en gran parte su fundamento a este gran hallazgo.

Un ejemplar de batería Ovonic puede apreciarse en la figura 1.23.

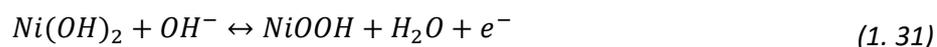


Figura 1.23.- Prototipo a bordo de batería de hidruro metálico Ovonic⁷⁵.

1.9.3.2.1 Funcionamiento electroquímico de las baterías de NiMH

Durante el proceso de carga, en el electrodo positivo, se produce la combinación de Ni(OH)₂ con un oxidrilo (OH⁻) del electrolito, dando como resultado oxihidróxido de níquel (NiOOH), agua y un electrón. Por otro lado, en la aleación metálica del electrodo negativo, el agua del electrolito y un electrón reaccionan para producir hidruro metálico en el electrodo y OH⁻ en el electrolito. A continuación se exponen las reacciones químicas reversibles de carga y descarga que suceden en ambos electrodos:

Electrodo positivo:



Electrodo negativo:



Reacción global:



Cuando la celda se descarga, las reacciones químicas se suscitan de manera inversa. El hidrógeno almacenado en la aleación del electrodo negativo se libera al electrolito para formar agua. Asimismo, el agua libera un ión de hidrógeno que es absorbido por el electrodo positivo para formar Ni(OH)₂.

Tal como se aprecia, durante la descarga, los átomos de hidrógeno almacenados en el bulk del material metálico llegan a la superficie del electrodo a través de un proceso de difusión. Una vez allí, deben reaccionar con los iones hidroxilo en la interfase electrodo-solución. Como consecuencia,

resulta intuitivo pensar que ciertas propiedades superficiales del electrodo (espesor de capa de óxido formado, conductividad eléctrica, porosidad y topología de la superficie, área expuesta y grado de actividad catalítica) afectan en forma crucial la razón a la cual la energía pueda ser almacenada y sustraída de la batería⁴⁹.

En la figura 1.23, se muestra un esquema de las reacciones que ocurren durante los procesos de carga y descarga para una batería de estas características.

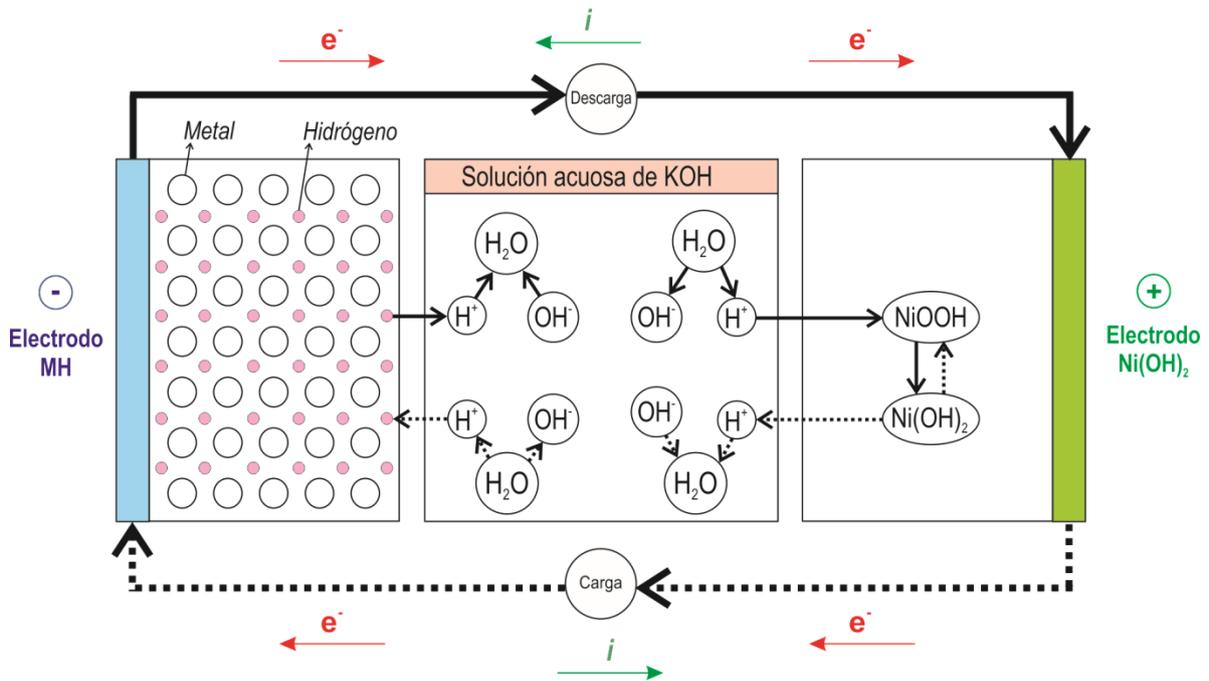


Fig. 1.23.- Procesos de carga y descarga en una batería de NiMH.

1.9.3.2.2 Compuestos de interés para la absorción de Hidrógeno en baterías de NiMH

En la década del '70, el fenómeno de absorción de hidrógeno en materiales sólidos se vio potenciado por el descubrimiento de los compuestos LaNi₅ en la empresa Philips⁷⁶ y FeTi en el Broohaven National Laboratory (EE.UU.)⁷⁷. El compuesto ZrCr₂, entre otros dentro de la familia de los intermetálicos AB₂, fue muy reconocido por su gran capacidad para almacenar hidrógeno en forma reversible pero su presión de equilibrio de disociación muy baja a temperatura ambiente lo volvió en un material poco interesante para usos tecnológicos⁵³.

Como se comprueba, existe un amplio rango de materiales referentes que se vislumbran como buenos candidatos para almacenar hidrógeno, aunque muchos de ellos conforman hidruros muy estables y, por tal razón, sus aplicaciones desde el punto de vista energético, se ven seriamente limitadas.

En el siguiente capítulo se detalla gran parte de las técnicas de almacenamiento de hidrógeno que, históricamente, han avalado décadas de uso y aplicaciones, aunque también se tratan otras,

quizás más alternativas y aún en desarrollo, que intentan mejorar las propiedades fisicoquímicas más deseadas para un material con fines de este tipo.

Uno de los objetivos primarios de este trabajo de tesis reside, precisamente, en el estudio y caracterización de aleaciones metálicas factibles de absorber y desorber grandes cantidades de hidrógeno bajo condiciones operativas accesibles y con bajos requerimientos de energía.

Nota 1.5.- Aportes de esta Tesis

A través de la *Teoría del Funcional de la Densidad* (DFT) que se implementa en el programa *Vienna ab-Initio Simulation Package* (VASP), se simulan dos tipos de aleaciones pertenecientes a la familia de la fase de Laves $ZrCr_2$. Ambos trabajos se basan, en principio, en el estudio del fenómeno de absorción y localización de hidrógeno en el *bulk* de esta aleación dentro de la tipología C14, aunque con diferentes sustituciones elementales en cada oportunidad. Por un lado, se aborda la estructura integrada por $Zr(Cr_{0.5}Ni_{0.5})_2$ y, por otra parte, la aleación multi-componente de $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni_{0.5}Cr_{0.5-x}V_x)_2$ con $x = 0, 0.125, 0.25, 0.375$ y 0.5 .

Resulta noble subrayar que, aún al día de hoy, no se ha descubierto un material que cumpla con todas las propiedades que amparen tanto el criterio energético, relacionado con la densidad gravimétrica del hidrógeno, como el criterio termodinámico, vinculado a la formación de hidruros. Es primordial, por tanto, que la ciencia asociada a esta área de investigación continúe en desarrollo para hallar, entre otros propósitos, la *combinación ideal* de elementos metálicos que definan nuevas aleaciones que puedan ser preparadas y testeadas desde lo experimental y también estudiadas desde lo teórico.

Los capítulos 5 y 6 ofrecen una explicación más profunda y comprometida de estos esfuerzos.

Referencias

- 1.1 Technical data for hydrogen. <http://periodictable.com/Elements/001/data.html>
- 1.2 Weast RC. The Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press, Boca Raton, FL. (1976) F-205.
- 1.3 Roth A. Vacuum Technology. Elsevier. Amsterdam, 36.
- 1.4 Weidner RT, Sells RL. Elementary Physics. Allyn y Bacon, Boston (1975) 212.
- 1.5 De AK. A text Book of Inorganic Chemistry. New Age International (2007) 214.
- 1.6 Well-to-wheels analysis of future automotive fuels and powertrains in the European context, well-to-tank-report (2007). <http://ies.jrc.ec.europa.eu/WTW>.
- 1.7 Balat M. Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems. Int J Hydrogen Energy, 33 (2008) 4013-4029.
- 1.8 Bockris JO, Veziroglu TN. Estimates of the price of hydrogen as a medium for wind and solar sources. Int J Hydrogen Energy, 32 (2007) 1605.
- 1.9 Granovskii M, Dincer I, Rosen MA. Exergetic life cycle assessment of hydrogen. Production from renewables. J Power Sources, 167 (2007) 461.
- 1.10 Charvin P, Stephane A, Florent L, Gilles F. Analysis of solar chemical processes for hydrogen production from watersplitting thermochemical cycles. Energy Conver Manage, 49 (2008) 1547.
- 1.11 Sigurvinsson J, Mansilla C, Arnason B, Bontemps A, Marechal A, Sigfusson TI. Heat transfer problems forthe production of hydrogen from geothermal energy. Energy Conver Manage, 47(2006) 3543.
- 1.12 Tarnay DS. Hydrogen production at hydro-power plants. Int J Hydrogen Energy, 10 (1985) 577.
- 1.13 Rifkin J. The Hydrogen Economy. Penguin Group. New York, 2004.
- 1.14 Cengel Y, Ghajar A. Transferencia de calor y masa. Fundamentos y aplicaciones. Mc Graw Hill (2011) 708.
- 1.15 Al-Ghussain L. Global Warming: review on driving forces and mitigation. Environmental Progress & Sustainable Energy (2018).
- 1.16 Payri F, Desantes JM. Motores de combustión interna alternativos. Universidad Politécnica de Valencia. Ed. Reverté (2011) 401-408.
- 1.17 Welleman P. http://www.toonpool.com/cartoons/Fuel%20cell_6345
- 1.18 Johannes T, Jochen L. Hydrogen and Fuel Cell, Technologies and Market Perspectives. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Alemania (2016).
- 1.19 <http://www.hychico.com.ar>
- 1.20 Lindstrom B, Pettersson L J. Hydrogen generation by steam reforming ofmethanol over copper-based catalysts for fuel cell applications. Int J of Hydrogen Energy, 26(2001)923–933.

- 1.21 Agrell J, Boutonnet M, Melián-Cabrera I, Fierro J L. Production of hydrogen from methanol over binary Cu/ZnO catalysts. *Applied Catalysis A*, 253 (2003) 201–211.
- 1.22 Bockris J. Hydrogen economy in the future. *Int J of Hydrogen Energy* (1999).
- 1.23 Shiozaki R, Hayakawa T, Liu Y, Ishii T, Kumagai M, Hamakawa S, Suzuki K, Itoh T, Shishido T, Takehira K. Methanol decomposition to synthesis gas over supported Pd catalysts prepared from synthetic anionic clays, 58 (1999) 131–140.
- 1.24 Shishido T, Sameshima H. Methanol decomposition to synthesis gas over supported Pd catalysts prepared from hydrotalcite precursors, 22 (2003) 261–269.
- 1.25 Cheng W H, Shiao CY, Liu TH, Tung HL, Lu JF, Hsu C C. Promotion of Cu/Cr/Mn catalyst by alkali additives in methanol decomposition. *Applied Catalysis A*, 170 (1998) 215–224.
- 1.26 Moon DJ, Sreekumar K, Lee SD, Lee BG, Kim HS. Studies on gasoline fuel processor system for fuel-cell powered vehicles application. *Applied Catalysis A*, 215 (2001) 1–9.
- 1.27 Korotkikh O, Farrauto R. Selective catalytic oxidation of CO in H₂: fuel cell applications. *Catalysis Today*, 62 (2000) 249–254.
- 1.28 Murcia-Mascaros S, Navarro RM, Gómez-Sainero L, Costantino U, Nocchetti M, Fierro JLG. Oxidative Methanol Reforming Reactions on CuZnAl Catalysts Derived from Hydrotalcite-like Precursors. *J Catalysis*, 198 (2001) 338–347.
- 1.29 Velu S, Suzuki K, Osaki T. Oxidative steam reforming of methanol over CuZnAl(Zr)-oxide catalysts; a new and efficient method for the production of CO-free hydrogen for fuel cells. *Chem. Commun*, 23 (1999) 2341–2342.
- 1.30 Papavasiliou J, Avgouropoulos G, Ioannides T. Production of hydrogen via combined steam reforming of methanol over CuO–CeO₂ catalysts. *Catalysis Communications*, 5 (2004) 231–235.
- 1.31 Lattner JR, Harold MP. Comparison of methanol-based fuel processors for PEM fuel cell systems. *Applied Catalysis B: Environmental*, 56 (2005) 149–169.
- 1.32 Kebanoff L. *Hydrogen Storage Technology. Materials and Applications*. CRC Press (2013) 109.
- 1.33 Kebanoff L. *Hydrogen Storage Technology. Materials and Applications*. CRC Press (2013) 110.
- 1.34 Valoen LO. Ph D Thesis. Norwegian University of Science and Technology. Department of Materials Technology and Electrochemistry (2000).
- 1.35 Hägg G. Röntgen investigations on the hydrides of titanium zirconium, vanadium and tantalum. *Zeitschrift für physikalische Chemie B*, 11 (1931) 433–445.
- 1.36 Dornheim M, Klassen T. High Temperature Hydrides, In: *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, Vol. 3, J. Garche, C. Dyer, P. Moseley, Z. Ogumi, D. Rand, B. Scrosati, pp. (459–472), Elsevier, Amsterdam (2009).
- 1.37 Libowitz GG, Hayes HF, Gibb TRG. The system zirconium-nickel and hydrogen. *J of Phys Chem*, 62 (1958) 76–79.

- 1.38 Dorheim M. Thermodynamics. Interaction studies - Solids, liquids and gases. Thermodynamics of metal hydrides: tailoring reactions enthalpies of hydrogen storage materials. Intech Open, 33 (2011) 891-918.
- 1.39 Hanada N, Ichikawa T, Orimo S-I, Fujii H. Correlation between hydrogen storage properties and structural characteristics in mechanically milled magnesium hydride MgH₂. J Alloys Comp, 366 (2004) 269-273.
- 1.40 Oelerich, W. Metal oxides as catalysts for improved hydrogen sorption in nanocrystalline Mg-based materials. Journal of Alloys and Compounds 315 (2001) 237-242.
- 1.41 Pranzas PK, Dornheim M, Bellmann D, Aguey-Zinsou KF, Klassen T, Schreyer A. SANS/USANS investigations of nanocrystalline MgH₂ for reversible storage of hydrogen. Phys B: Cond Mat, 385-386 (2006) 630-632.
- 1.42 Pranzas PK, Dornheim M, Boesenberg U, Ares Fernandez JR, Goerigk G, Roth SV, Gehrke R, Schreyer A. Small-angle scattering investigations of magnesium hydride used as a hydrogen storage material. J App Crystallography, 40 (2007) 383-387.
- 1.43 Dornheim M, Doppiu S, Barkhordarian G, Boesenberg U, Klassen T, Gutfleisch O, Bormann R. Hydrogen storage in magnesium-based hydrides and hydride composites. Viewpoint paper in: Scripta Materialia, 56 (2007) 841-846.
- 1.44 Klassen T, Oelerich W, Zeng K, Bormann R, Huot J. Nanocrystalline Mg-based alloys for hydrogen storage, In: Magnesium Alloys and their Applications. Mordike BL & Kainer KU Werkstoff-Informationsgesellschaft mbH Frankfurt, CODEN: 68TSA9, Wolfsburg, Germany (1998) 308-311.
- 1.45 Darnaudery JP, Darriet B, Pezat M.. The Mg₂Ni_{0.75}M_{0.25} alloys (M = 3d element): their application to hydrogen storage. Int J Hydrogen Energy, 8 (1983) 705-708.
- 1.46 Tsushio Y, Enoki H, Akiba E. Hydrogenation properties of MgNi_{0.86}M_{0.03} (M=Cr, Fe, Co, Mn) alloys. J Alloys Comp, 281 (1998) 301- 305.
- 1.47 Van Mal HH, Buschow KHH, Miedema AR Hydrogen absorption in lanthanum-nickel (LaNi₅) and related compounds. Experimental observations and their explanation. J Less-Common Metals, 35 (1974) 65-76.
- 1.48 Sapru K, Reichman B, Reger A, Ovshinsky SR, U.S. Patent 4, 623, 597 (1986).
- 1.49 Ovshinsky SR, Fetcenko MA, Ross J. Science 260 (1993) 176.
- 1.50 Huot J, Akiba E, Ogura T, Ishido Y. J. Alloys Compd. 218 (1995) 101.
- 1.51 Huot J, Akiba E, Iba H, J. Alloys Compd. 228 (1995) 181.
- 1.52 Didisheim JJ, YvonK, ShaltielD, FisherP. Solid State Commun. 31 (1979) 47.
- 1.53 Fruchart D, Rouaut A, Shoemaker CB, Shoemaker DP. J. Less-Common Metals 73(1980) 363.
- 1.54 Kebanoff L. Hydrogen Storage Technology. Materials and Applications. CRC Press (2013) 118.

- 1.55 Bittner HF, Badcock CC. *J. Electrochem. Soc.* 130 (1983) 193.
- 1.56 Dorheim M. Tailoring reaction enthalpies of hydrides. *Handbook of hydrogen storage*, Michael Hirscher. Wiley-VCH Verlag GmbH&Co, Weinheim (2010) 187-214.
- 1.57 Schmitz B, Mueller U, Trukhan N, Schubert M, Ferey G, Hirscher M. Heat of adsorption in microporous high-surface-area materials. *Chem Phys Chem*, 9 (2008) 2181-2184.
- 1.58 Züttel A. Materials for Hydrogen Storage. *Materials Today*, 6 (2003) 24-33.
- 1.59 Fukai Y. *The metal-hydrogen system*. Springer series in Materials Science. Springer, Berlin, 21 (1993).
- 1.60 Schober T, Wenzl H. The systems niobium hydride (deuteride), tantalum hydride (deuteride), vanadium hydride (deuteride): structures, phase diagrams, morphologies, methods of preparation, In: *Topics in Applied Physics 29 Hydrogen in Metals*, Vol. 2, G. Alefeld and J. Völkl, Springer, Berlin (1978) 11-71.
- 1.61 Kabanoff L. *Hydrogen Storage Technology. Materials and Applications*. CRC Press (2013) 111.
- 1.62 Ramasubramaniam A, Itakura M, Ortiz M, Carter E. Effect of atomic scale plasticity on hydrogen diffusion in iron: Quantum mechanically informed and on-the-fly kinetic Monte Carlo simulations. *J Mat Research*, vol. 23 (2011) 2757–2773.
- 1.63 Oriani RA. Hydrogen Embrittlement of Steels. *Annual Review of Materials Science*, 8 (1978) 327–357.
- 1.64 Serebrinsky S, Carter EA, Ortiz M. A quantum-mechanically informed continuum model of hydrogen embrittlement. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 52 (2004) 2403–2430.
- 1.65 Robertson IM. The effect of hydrogen on dislocation dynamics. *Engineering Fracture Mechanics*, 68 (2001) 671–692.
- 1.66 Ahn DC, Sofronis P, Dodds Jr R. Modeling of hydrogen-assisted ductile crack propagation in metals and alloys. *International Journal of Fracture*, 145 (2007) 135–157.
- 1.67 Ju C, Don J, Rigsbee J. A high voltage electron microscopy study of hydrogen-induced damage in a low alloy, medium carbon steel. *Materials Science and Engineering*, 77 (1986) 115–123.
- 1.68 Kabanoff L. *Hydrogen Storage Technology. Materials and Applications*. CRC Press (2013) 112.
- 1.69 Sandrock G. A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view. *J Alloy Comp* 293-295 (1999) 877-888.
- 1.70 Park C-N, Luo S, Flanagan TB. *J Alloys Comp.* 384 (2004) 203.
- 1.71 Rabkin E, Skripnyuk VM. *Scripta Materiala*, Chap. 5, 45 (2003) 477.
- 1.72 Gutjahr MA, Buchner H, Beccu KD, Saufferer H. *Power Sources 4*, D. H. Collins, Ed. (Oriel, Newcastle upon Tyne, United Kingdom, (1973) 79
- 1.73 Percheron-Guegen A. U.S. Patent 4, 107 (1978) 405.

- 1.74 van Rijswick MHJ. Proceedings of the International Symposium on Hydrides for Energy Storage Pergamon, Oxford, (1978) 261.
- 1.75 Young RC, Chao B, Li Y, Myasnikov V, Huang B, Ovshinsky SR. A Hydrogen ICE Vehicle Powered by Ovonic Metal Hydride Storage. Annual SAE International, 4 (2003) 285-295.
- 1.76 Van Vucht J, Kuijpers FA, Bruning H. Philips Research Report, 25 (1970) 133.
- 1.77 Reilly JJ, Wiswall RH. Inorganic Chemistry, 13 (1974) 218.

CAPÍTULO 2

Técnicas de almacenamiento de Hidrógeno

"The use of vegetable oils for engine fuels may seem insignificant today. But such oils may become in course of time as important as petroleum and the coal tar products of the present time."

*Rudolf Diesel
Inventor del motor Diesel, 1898.*

2.1 Materiales y sistemas aptos para almacenamiento de hidrógeno

En este apartado se resumen tanto las tecnologías de almacenamiento y transporte de hidrógeno que históricamente se han empleado en la Industria, como así también aquellas que aún se encuentran en desarrollo e intentan promoverse como nuevas alternativas. Así, en primer lugar, se profundiza en los métodos que, por excelencia, han sustentado la economía del hidrógeno a nivel mundial: gas comprimido y líquido criogénico. Luego, se destacan las técnicas de almacenamiento reversibles en estado sólido, de características móviles, transportables u *on board*, donde se consideran los materiales microporosos, los hidruros intersticiales y los hidruros complejos, cada división incluso con sus respectivas opciones. Por último, se tratan las microesferas de vidrio, tecnología en pleno desarrollo.

Los métodos de almacenamiento en estado sólido pueden clasificarse de diferentes maneras. Por ejemplo, según las temperaturas de operación, los materiales microporosos tienden a tener altas capacidades de almacenamiento a temperaturas cercanas al punto de ebullición del nitrógeno líquido (77.35K); los hidruros intersticiales, pueden absorber y desorber hidrógeno a temperaturas próximas al ambiente, y los hidruros complejos, requieren temperaturas en el rango de 100 a 300°C, o incluso mayores. Por otra parte, conforme al mecanismo a través del cual los sistemas interactúan

con el hidrógeno, los materiales microporosos adsorben hidrógeno molecular por fisisorción; los hidruros intersticiales absorben hidrógeno atómico como elemento intersticial, hábil para difundir rápidamente hacia la red metálica o *bulk* del sólido y, por último, los hidruros complejos, contienen hidrógeno atómico unido en forma iónica o covalente como parte de la estructura cristalina de estos cuerpos (materiales *host*).

El cuadro conceptual exhibido en la figura 2.1, brinda una guía visual útil para comprender este amplio espectro de sistemas y materiales. Si bien en el mismo diagrama se mencionan las tecnologías reversibles *off board*, esta Tesis sólo abarca los sistemas de almacenamiento donde el hidrógeno está físicamente contenido y los sistemas *on board*, en los que el hidrógeno se une químicamente a otras sustancias.

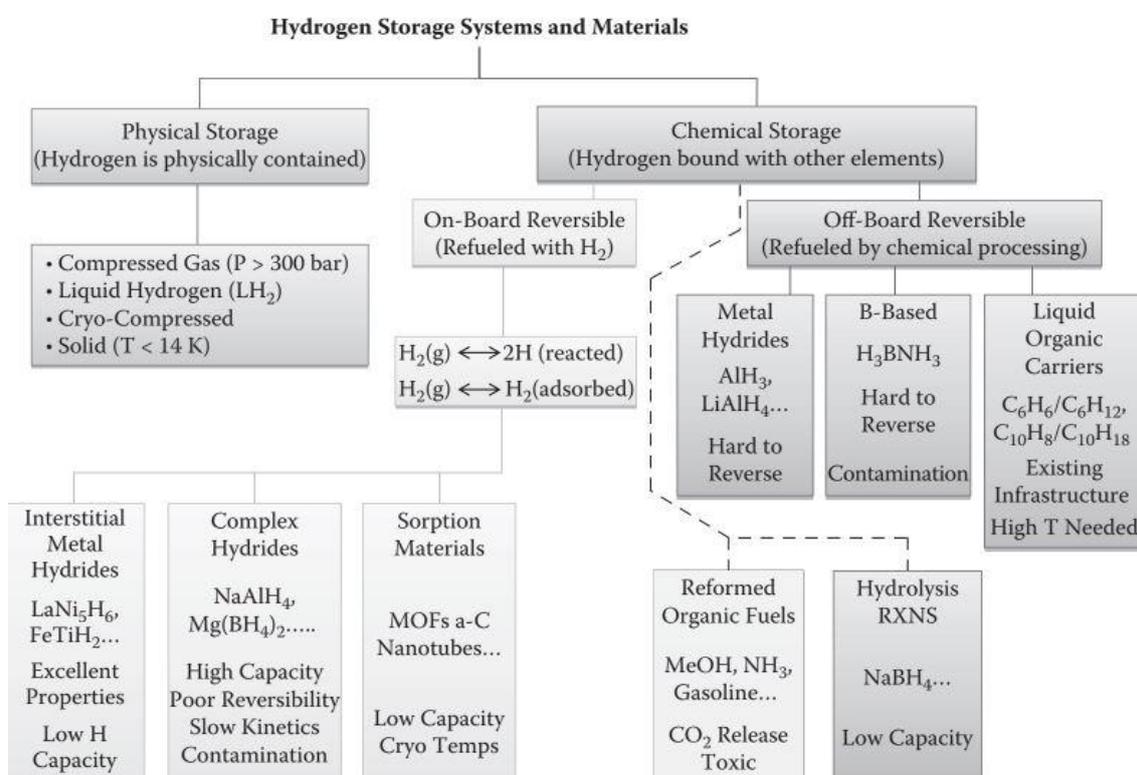


Fig. 2.1- Tecnologías disponibles para almacenamiento de hidrógeno¹.

A excepción de determinadas situaciones, como las que se suscitan en el área de la petroquímica, donde el hidrógeno es usado casi inmediatamente luego de su obtención como elemento derivado de la explotación hidrocarburífera, la mayoría de las operaciones o aplicaciones industriales requieren que el hidrógeno se almacene antes de su empleo efectivo. Las tecnologías de almacenamiento dispuestas en el mercado dependen de la aplicación del combustible y sugieren un compromiso entre características físicas, tecnológicas, económicas, de eficiencia y de seguridad. Así, las necesidades para un sistema de almacenamiento portátil se asumen mucho más exigentes que las

previstas para un sistema estacionario, donde variables como las dimensiones o el peso no representan condiciones tan limitantes. Por ejemplo, el hidrógeno es empleado comúnmente como reactivo en laboratorios y centros de investigación o en sectores de manufactura y fabricación y, para este tipo de aplicaciones, donde el suministro debe ser gradual y minuciosamente controlado, el mismo se encuentra en estado comprimido en cilindros de tamaño y material apropiados, cuyas presiones de trabajo se ubican en el orden de 200-300 bar. Por otra parte, también se lo aprovecha y reserva en estado líquido criogénico para el desarrollo de actividades espaciales, dadas sus extraordinarias propiedades termodinámicas para propulsar naves en lanzamientos celestes.

Entendido esto último, las diferentes técnicas y métodos propuestos para almacenar hidrógeno pueden clasificarse conforme a dos aspectos:

- Utilidad.

Relacionado con el fin útil que tiene el hidrógeno una vez retirado del dispositivo de almacenamiento. Los sistemas de almacenamiento pueden ser estacionarios, de tamaño variable, o móviles, para transporte o distribución o como combustible de reserva de máquinas motrices.

- Tiempo.

Asociado al período de tiempo que el hidrógeno requiere ser conservado hasta efectivizar su empleo. Los períodos a corto plazo (diario y semanal), se vinculan con aplicaciones pequeñas (≤ 30 kW, baterías o hidruros metálicos). A mediano plazo o estacional, se tratan aplicaciones mayores (≤ 300 kW, cilindros de hidrógeno gaseoso a presión, sistemas móviles y estacionarios). A gran escala, se tiene los requerimientos más importantes (>100 MW, hidrógeno en estado líquido).

La forma apropiada para almacenar hidrógeno depende, entre otros términos relevantes, de la aplicación industrial y de los siguientes criterios:

- Densidad gravimétrica del sistema (%): $\frac{\text{Masa de hidrógeno almacenado}}{\text{Masa total del sistema}}$
- Densidad volumétrica del sistema ($\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$): $\frac{\text{Masa de hidrógeno almacenado}}{\text{Volumen total del sistema}}$
- Manejo de dificultades eventuales: tiempo de carga y reabastecimiento, derrames.
- Seguridad: consecuencia de la liberación descontrolada de hidrógeno.

Las tecnologías de almacenamiento estacionario se juzgan por criterios diferentes y la atención se enfoca, en principio, en minimizar el costo total (*energía + equipos*) del almacenamiento y liberación de hidrógeno. Los métodos *a bordo* o móviles se evalúan considerando, fundamentalmente, la densidad gravimétrica y la densidad volumétrica, así como también la energía necesaria para almacenar y liberar el hidrógeno.

2.2 Gas comprimido

El almacenamiento y transporte de hidrógeno gaseoso comprimido por medio de tanques cilíndricos metálicos ha sido una técnica globalmente usada por más de cien años. El mayor inconveniente que presenta el hidrógeno está relacionado con su valor de densidad extremadamente bajo en condiciones normales de presión y temperatura: a 288 K y 1 atm, la densidad del hidrógeno es de $0.09 \frac{kg}{m^3}$, esto quiere decir que 1 kg de hidrógeno, bajo estas condiciones ambientales, ocupa un volumen de $11.135 m^3$, ocho veces más que el espacio que abarca 1 kg de gas metano en idénticas características de operación.

Desde el punto de vista práctico y mecánico, las diferencias son muy marcadas y aquí es donde se centran los esfuerzos para dar con alguna técnica o método que densifique al hidrógeno, sin demandas energéticas considerables.

Por otro lado, el hidrógeno exhibe una desviación significativa respecto al modelo de gas ideal cuando se lo somete a presiones elevadas (precisamente en condiciones donde la reconocida ecuación de estado pierde validez) y su densidad aumenta mucho más lento que el incremento de presión debido a la interacción repulsiva que sufren sus moléculas durante el procedimiento²⁻⁴. Este comportamiento se vislumbra en la figura 2.2 para una temperatura cercana a los 20°C. Allí se puede apreciar que para una presión equivalente a 700 bar (70MPa), la condición de idealidad se corresponde con un valor de densidad de $57 kg/m^3$ cuando, en circunstancias reales, sólo presenta una densidad de $37 kg/m^3$. Como resultado de este fenómeno, y a medida que la presión continúa en aumento, se requiere aplicar más trabajo mecánico sobre el sistema para lograr llevar el hidrógeno hasta los valores de densidad deseados. Así, almacenar hidrógeno en forma gaseosa a altas presiones demanda el uso de contenedores robustos, pesados, aptos para soportar altas presiones y, consecuentemente, muy costosos. Por ende, esta opción solo suele ser práctica para administrar pequeñas cantidades de sustancia. En adición, la carga y descarga de hidrógeno, mediante los procesos cíclicos de alta y baja presión, origina tensiones en las paredes de los recipientes, los que deben ser debidamente controlados y auditados para evitar consecuencias inesperadas³.

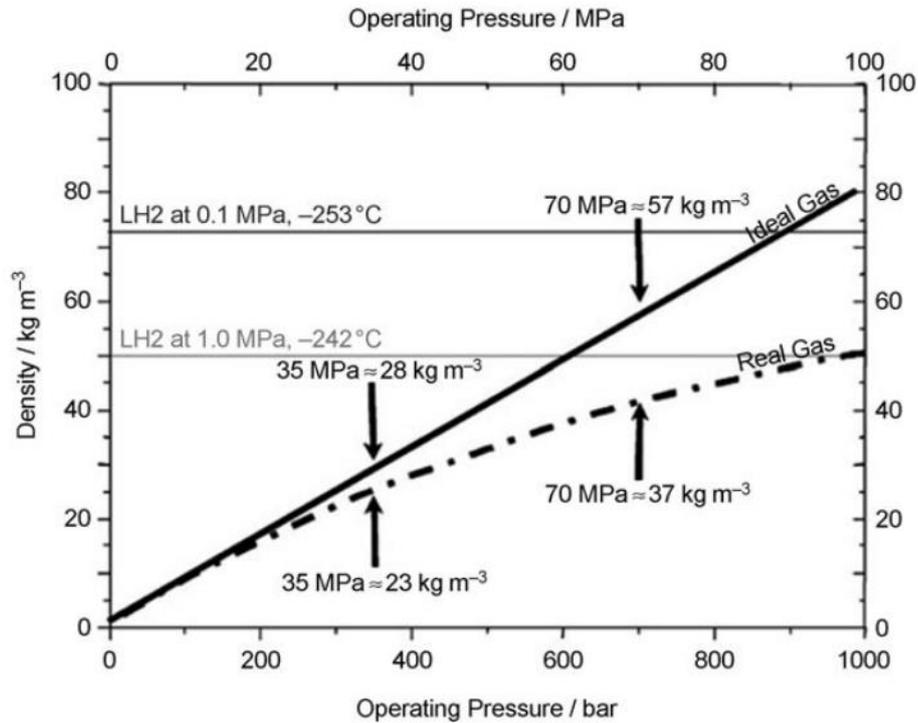


Fig. 2.2. Desviación del comportamiento ideal para la compresión de hidrógeno gaseoso⁴.

El diseño, la fabricación y manipulación, la calidad y los códigos y estándares de desarrollo de estos depósitos, son conceptos normalmente regulados tanto por agencias gubernamentales en cada país, como así también por parte de organizaciones del tipo ISO (International Organization for Standardization), la CGA (Compressed Gas Association) y la ASME (American Society of Mechanical Engineers). Los cuerpos geométricos más apropiados para operar con valores de presión altos (≈ 700 bar) son las esferas, pero a razón de optimizar el espacio disponible en vehículos, se emplean cilindros, cuyas formas constituyen la segunda mejor opción para resistir esfuerzos de este tipo, donde la tensión longitudinal es el parámetro decisivo que rige el espesor de pared requerido.

Históricamente, se han desarrollado cuatro tipos estándares de cilindros para transporte y almacenamiento de hidrógeno, aunque en la actualidad también se trabaja en el desarrollo de un quinto diseño. La figura 2.3 detalla estas estructuras y la tabla 2.1 resume los datos más relevantes para los primeros cuatro modelos.

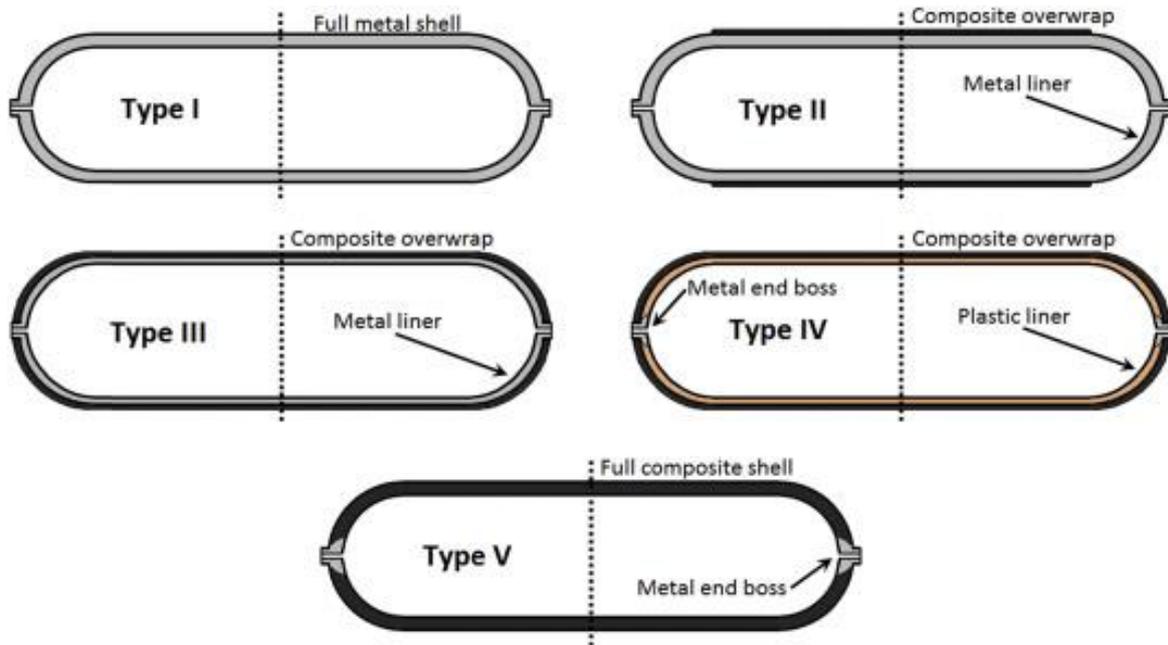


Fig. 2.3.- Tipos de cilindros desarrollados para transporte y almacenamiento de hidrógeno⁵.

Los materiales que más se usan en la construcción de tanques de almacenamiento para aplicaciones a bordo, con presiones de trabajo entre 200 y 700 bar, suelen ser compuestos poliméricos con revestimientos internos en acero o aluminio para aliviar el peso del vehículo.

Hidrógeno gaseoso comprimido y reservado a 280 bar en un cilindro de aluminio supone una densidad volumétrica de 12 kg de hidrógeno por metro cúbico de volumen almacenado, mientras que la densidad gravimétrica es del 2% en gramos de hidrógeno por gramo del sistema total⁶. Hidrógeno en grandes cantidades y moderadamente presurizado puede almacenarse en forma estacionaria en tanques esféricos (10.000 Nm³, entre 100 y 150 bar; o 15.000 Nm³, entre 120 y 160 bar). Otra alternativa es el almacenamiento subterráneo (millones de Nm³ entre 30 y 60 bar) en pozos de petróleo o de gas depletados, o en cavernas porosas de acuíferos subterráneos, con pérdidas entre el 1 y 3 %⁶.

Para aplicaciones industriales muy específicas, el hidrógeno también puede ser conservado en pequeñas botellas a alta presión (0.05Nm³, 200 bar) o en tanques cilíndricos de tamaño medio a mayor presión (10 a 20 Nm³, > 200 bar)⁶.

Como se observa, la única limitación significativa de almacenar hidrógeno como gas comprimido a alta presión es el gran volumen del cual tiene que disponerse. La densidad del hidrógeno gaseoso a temperatura ambiente y a 350 bar y 700 bar es de $23 \frac{g}{l}$ y $39 \frac{g}{l}$, en forma respectiva. En consecuencia, para almacenar 5 kg de hidrógeno a bordo de un vehículo ligero propulsado por este combustible, se requiere un volumen mínimo de 217 y 128 litros, con una autonomía cercana a 500 km⁷.

Cilindros de alta presión para almacenamiento de hidrógeno

	Tipo 1	Tipo 2	Tipo 3	Tipo 4
Composición	Todo metal: acero o aluminio (botellas tradicionales)	Metal(aluminio o material metálico inoxidable) + Materiales compuestos (cubierto en la parte recta con polímero reforzado con fibra de vidrio)	Revestimiento delgado metálico (liner) + Materiales compuestos (enrollado completamente con polímero reforzado con fibra de carbono)	Linero metálico (polímero)+ Materiales compuestos (enrollado completamente con polímero reforzado con fibra de carbono)
Características técnicas	<ul style="list-style-type: none"> · No permiten la permeación de hidrógeno. · Están sujetos a la fragilización por hidrógeno. · Aptos para soportar altas presiones de operación (300 bar) y ciclos de temperatura. · Mayor peso y volumen. · Inviabile en vehículos; apropiados para aplicaciones estacionarias. 	<ul style="list-style-type: none"> · Menor peso frente a los Tipo 1. · Aptos para uso en vehículos cuyo combustible es gas natural. · Alto costo de construcción por el uso de materiales compuestos. · Presión de trabajo: 300 bar. 	<ul style="list-style-type: none"> · El Al impide el fenómeno de fragilización por hidrógeno. · El recubrimiento de fibra brinda resistencia para soportar la presión del fluido; la capa de metal actúa como una barrera para la permeación del gas. · Menor peso frente a los Tipo 1. · Alto costo de construcción por el uso de materiales compuestos. · Presión de diseño en vehículos: 700 bar. · Presión en aplicaciones estacionarias: 880 bar. 	<ul style="list-style-type: none"> · Menor peso. · Mayor difusividad del hidrógeno a través del liner. · Problemas de seguridad. · Soportan menor cantidad de ciclos de carga y descarga. · Alto costo de construcción por el uso de materiales compuestos. · Presión de diseño en vehículos: 700 bar. · Presión en aplicaciones estacionarias: 880 bar.
Masa de hidrógeno almacenada	1% o menos, a 350 bar ³		5.9% - 4.7% a 350 y 700 bar, respectivamente ³ .	

Tabla 2.1- Descripción de los diferentes tipos de cilindros aptos para almacenamiento de hidrógeno gaseoso a presión.

Lo más llamativo es que en realidad los espacios a emplear deben ser aún más grandes con motivo de prever lugar para los conductos, válvulas, sensores y reguladores de presión, entre otros componentes. Por ejemplo, un tanque con hidrógeno a 345 bar ocupa tres a cuatro veces el volumen que necesita un tanque de gasolina en igualdad de circunstancias y el máximo de carga útil es de aproximadamente 0.3 toneladas, es decir, 12MWh, cuando el almacenamiento está limitado a 0.5 toneladas, 20 MWh. Se observa, entonces, que la carga útil representa menos del 3% del total en peso transportado⁶.

Si bien las dos opciones más factibles de almacenar hidrógeno en vehículos, desde las perspectivas técnica y económica, son como estado líquido y gas comprimido, la única forma de hacerlo a *temperatura ambiente* es, por el momento, en estado de gas comprimido. El almacenamiento de hidrógeno gaseoso presurizado en tanques cilíndricos a alta presión y factible de emplear a bordo de automóviles, sigue siendo una tarea actualmente en desarrollo. Pero a la hora de considerar que estos depósitos forman parte de la carrocería del móvil, además de los altos costos involucrados, también es importante subrayar los potenciales peligros de seguridad dados por el gran volumen y peso que significa el sistema de almacenamiento en su conjunto.

A pesar de todos los problemas técnicos mencionados, propuestos como un desafío para el avance científico, queda claro que el uso de hidrógeno a bordo de un vehículo supone, sobretodo, vislumbrar mejoras en lo que a emisiones nocivas al ambiente se refiere. La Agencia Internacional para la Energía (IEA)⁸, es una organización autónoma fundada en 1974 que examina un amplio espectro de temas abocados a la energía y aboga por políticas que mejoren la fiabilidad, accesibilidad y sostenibilidad de la energía mundial, entre 29 estados diferentes (Argentina *no* se encuentra inscripto como miembro, al igual que ningún país de América del Sur). Esta agencia realizó un estudio considerando la producción, transporte, distribución y emisiones de distintos combustibles, entre los que se incluyó el hidrógeno. Se obtuvo que el hidrógeno almacenado en estado líquido, y proveniente de una fuente de energía convencional, produce entre 53 y 400 g de CO₂ por kilómetro recorrido; resultado muy favorable en comparación con los 250 $\frac{g\ CO_2}{km}$ emitidos a la atmósfera por el uso de nafta y metanol o 231 $\frac{g\ CO_2}{km}$ del gas natural comprimido⁸.

2.2.1 Celdas de combustible (“pilas de hidrógeno”)

Las celdas de combustible, también llamadas celdas voltaicas secundarias o reversibles por su capacidad de *carga* o *recarga*, son dispositivos conversores electroquímicos en el que un combustible (típicamente hidrógeno) y un oxidante (aire u oxígeno) se ponen en contacto para producir corriente eléctrica continua, agua y calor, sin que exista una combustión directa. Estas unidades se perfilan como proveedoras portátiles de energía en el futuro, en particular para los

medios de transporte, ya que acopladas a motores eléctricos podrían reemplazar los motores de combustión interna de diferentes rodados y embarcaciones. Debido a que los reactivos deben alimentarse en forma continua durante la operación de la celda, se vuelve indispensable un medio contenedor de hidrógeno (el oxígeno por lo general se obtiene del aire) que facilite el suministro gradual y constante del gas. Aquí reside la importancia de los hidruros y compuestos intermetálicos, entendidos como medios de almacenamiento más seguros y de mayor eficiencia tecnológica.

Los primeros prototipos de laboratorio de estas celdas fueron desarrollados en el año 1842 por Sir William Robert Grove (1811-1896), un abogado inglés con vocación en la Física, aunque los principios básicos de funcionamiento se le atribuyen al químico germano-suizo Christian Friedrich Schonbein (1799-1868), ya en el año 1938. No obstante, el verdadero interés por utilizar estos dispositivos como generadores eléctricos no llegó sino hasta comienzos de los años sesenta del siglo pasado, cuando el programa espacial de los Estados Unidos seleccionó las celdas de combustible para proporcionar electricidad y agua a las naves espaciales Gemini y Apollo.

En función del tipo de electrolito empleado para facilitar la conducción iónica y del rango de temperaturas de operación, las celdas se clasifican en cinco grupos distintos (tabla 2.2):

Celdas de Combustible					
	↓ T			↑ T	
	Membrana de intercambio protónico (PEM)	Alcalinas (AFC)	Ácido fosfórico (PAFC)	Carbono fundido (MCFC)	Óxido sólido (SOFC)
Temperaturas de operación	50°C - 100°C	50°C - 200°C	≈ 220°C	≈ 600°C - 700°C	≈ 850°C - 1000°C
Electrolito	Polímero sólido	Hidróxido de Potasio	Ácido fosfórico líquido	Carbonatos de litio y potasio, retenidos en una matriz cerámica de LiAlO ₂ .	Componente de cerámica térmicamente resistente y no poroso
Ión móvil	H ⁺	OH ⁻	H ⁺	CO ₃ ⁻²	O ⁻²

Tabla 2.2.- Características de las celdas de combustible que operan a baja y alta temperatura.

En las celdas tipo PEM (Proton Exchange Membrane, figura 2.4), quizás la más simple de todas, el hidrógeno se introduce en el compartimento anódico, hecho de carbón poroso con una pequeña adición de catalizador (Pt, Ag o CoO), mientras que el oxígeno se inyecta en el compartimento catódico, también compuesto de carbón poroso e impregnado con un catalizador (Pt o Pd) en forma

de polvo fino. Una vez en el interior, las moléculas de hidrógeno se disocian ante la presencia del catalizador y se descomponen en protones y electrones. Estos últimos, impedidos de atravesar el electrolito, son conducidos por un circuito eléctrico externo hacia el cátodo, donde el catalizador presente en esa región los combina con los protones que viajan a través del electrolito y a los átomos de oxígeno que proporciona la corriente de aire entrante, para producir agua y energía en forma de calor.

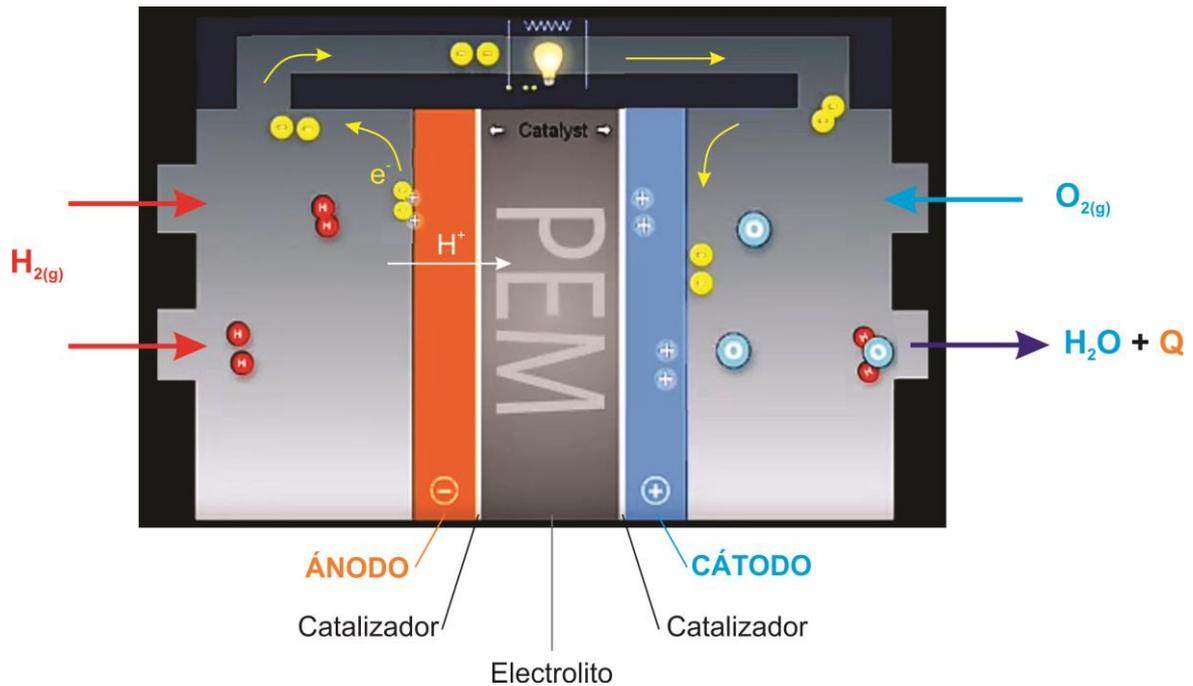
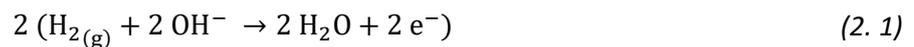


Fig. 2.4.- Celda de combustible tipo PEM (Proton Exchange Membrane).

Estas celdas no almacenan energía, sólo generan un flujo de cargas eléctricas factible de aprovechar en tanto y en cuanto los suministros de hidrógeno y oxígeno sean corrientes continuas.

Las semi-reacciones químicas que se evidencian en cada uno de los electrodos, asumen las formas:

Ánodo:



Cátodo:



Reacción global:



La reacción resultante equivale a quemar H_2 en O_2 para dar H_2O , pero en realidad la combustión no tiene lugar. Casi toda la energía química de la formación de los enlaces H-O se convierte en forma directa en energía eléctrica en vez de energía calorífica, como se tiene en la combustión.

2.2.2 "TOYOTA MIRAI" (2015): Ejemplo de vehículo con celda de combustible de hidrógeno^{9,10}.

En el mes de diciembre del año 2015, la empresa automotriz Toyota lanzó al mercado un nuevo concepto en vehículos urbanos bajo el nombre de *Mirai* (que en idioma japonés significa *futuro*). La figura 2.5 ofrece una perspectiva de la instalación interna del móvil y forma de funcionamiento.

Si bien Toyota aún no ve con claridad que los vehículos eléctricos sean la mejor solución de movilidad (dado que la autonomía no garantiza un uso adecuado para todas las necesidades), volcó sus esfuerzos en optimizar la tecnología de las pilas de combustible de hidrógeno. El *Mirai* promete una autonomía máxima de 500 kilómetros con sólo un depósito de hidrógeno y tiempos de recarga entre 3 y 5 minutos, una auténtica ventaja en comparación con los autos eléctricos cuya operación demanda varias horas.

Es un vehículo catalogado como *cero emisiones* y 100% amigable con el medio ambiente. El móvil cuenta con un pila de combustible situada debajo de la fila de asientos delanteros, de 56 kg de masa y 37 l de volumen, sin contar demás elementos auxiliares. La unidad de energía está conformada por un total de 370 celdas conectadas entre sí en serie, cuyo principio de funcionamiento fue explicado con anterioridad.

Una de las caras de cada electrodo está recubierta por un catalizador de aleación de platino y cobalto y cada celda se aparta de la siguiente mediante una placa de separación metálica de alto contenido en titanio, otorgando rigidez y aislamiento al equipo.

Como innovación respecto a otras pilas de combustible, los cátodos tienen un diseño especial que se asemeja a las escamas de un pez superpuestas (lo habitual son canales rectos y paralelos). Esta tecnología, denominada 3D fine-mesh, permite que la difusión del hidrógeno sea mejor en dirección al catalizador y que además, se evacue de una forma mucho más eficaz el agua que se produce durante la reacción. En total, cada 100 km se produce 7 litros de agua que se expulsan manualmente a través de una aplicación en el tablero interno.

Este vehículo también exhibe una batería de NiMH que descarga y recarga energía conforme los requerimientos que suplique su andar. En el capítulo 1 se realizó una descripción puntualizada sobre este tipo de dispositivo acumulador.

Como se anticipó, el *Mirai* cuenta con dos depósitos de hidrógeno de 60 litros de capacidad, uno ubicado debajo de los asientos traseros y otro encima del eje posterior. Estos 120 litros suponen 5 kilos de hidrógeno comprimidos a 700 bar. Los depósitos de almacenamiento, tal cual fue descrito en apartados previos, reúnen la rigidez y flexión suficientes para garantizar su uso y manipulación

segura. Los mismos están conformados por tres capas diferenciadas: una interna en polímero plástico con baja permeabilidad al hidrógeno, una intermedia en plástico reforzado con fibra de carbono para dar rigidez al conjunto y una exterior en plástico reforzado con fibra de vidrio. En función del lugar estratégico de su colocación y la forma geométrica con la que son fabricados, se impide que, ante un eventual accidente, la resistencia de los depósitos no se vea comprometida. Las pruebas realizadas por la entidad, evidencian que una colisión sobre la parte trasera del móvil a más de 80 km/h no suponen riesgos ni de rotura ni de deformación y, por lo tanto, tampoco de fuga de hidrógeno.

Dentro del grupo de los *automóviles híbridos*, se venderían 700 unidades durante el 2016 y 3.000, hasta 2017. Esta estadística rige aún en la actualidad, ya que, globalmente, no existen estaciones de hidrógeno comerciales (las pocas unidades vendidas a nivel mundial circulan como prueba piloto).

Resumen de características técnicas:

Propulsión: Pila de combustible con electrólito de polímero sólido, 370 células en la unidad central, motor eléctrico síncrono.

Batería: Níquel metal hidruro (NiMH).

Potencia: 154 CV. Par motor: 335 Nm. Transmisión: Una velocidad para delante y marcha-atrás. Peso: 1.850 kilos. Acelera de 0 a 100km/h en 9.5 segundos.

Depósitos: 2, con presión de hidrógeno de 700 bar, volumen total 122,4 litros (delantero con 60 litros, trasero con 62,4 litros). Largo/Ancho/Alto: 4.890m/1.815m/1.535m. Batalla: 2,780m.

Ocupantes: 4.

Prestaciones: Velocidad máxima: 178 km/h. 0 a 100 km/h: 9,6 s. Consumo mixto: n.d. Emisiones CO₂: 0 g/km. Autonomía: hasta 500 km.

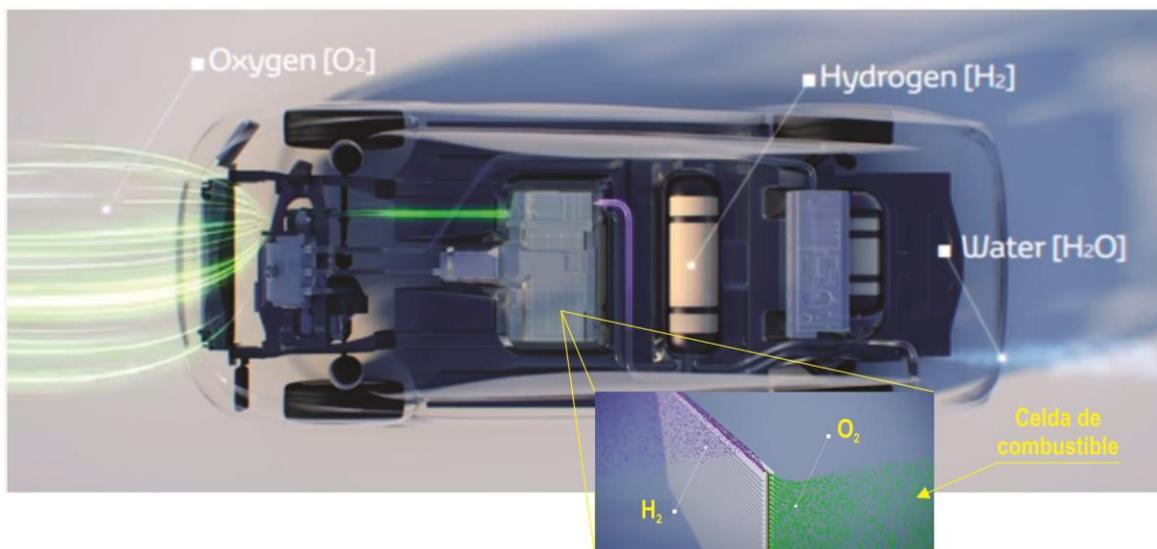
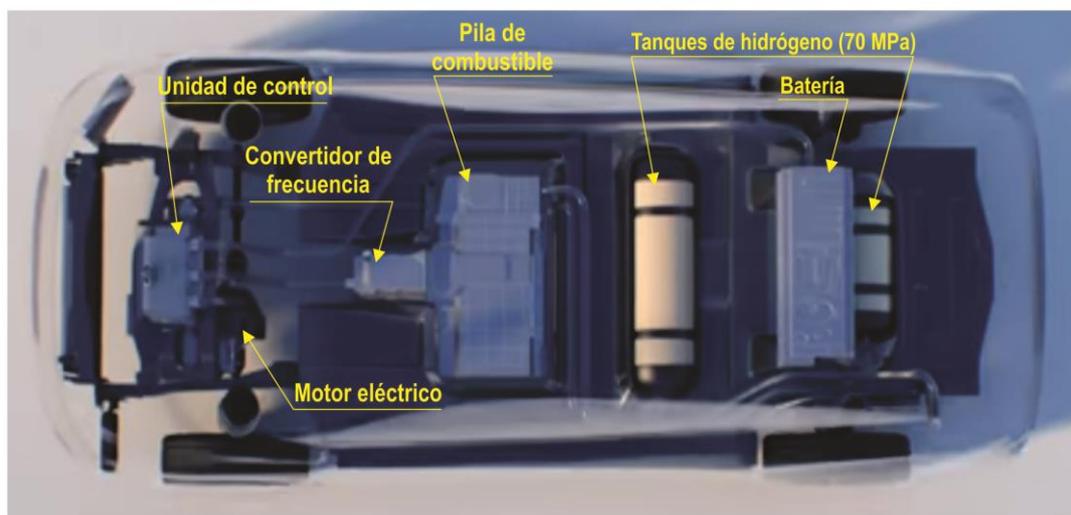
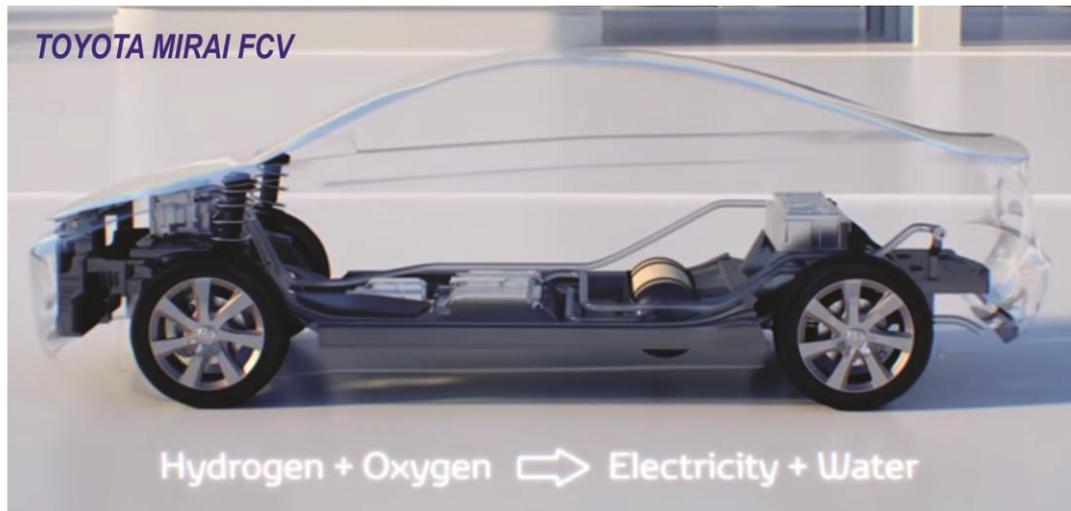


Fig. 2.5.- Toyota Mirai. Modelo de vehículo diseñado para funcionar con celda de combustible de hidrógeno.

2.3 Hidrógeno criogénico

Una posible estrategia para aumentar la densidad del hidrógeno y facilitar su transporte y almacenamiento consiste en enfriarlo por debajo de su punto de ebullición, de forma que pase al estado líquido. James Dewar (1842-1923) fue el primer físico y químico escocés que logró licuar hidrógeno molecular, en el año 1898.

Hidrógeno líquido, a presión atmosférica, sólo existe por debajo de 20K (-253.15°C) y se conoce con el nombre de *hidrógeno criogénico* (kryos: *frío*; geno: *producir*, generar; ico: *relativo a*), asociado al estudio y producción de temperaturas muy bajas. Su densidad, con este entorno termodinámico, es de $70.8 \frac{kg}{m^3}$, valor superior a la del hidrógeno gaseoso incluso a presiones tan elevadas como 1000 bar ($60.4 \frac{kg}{m^3}$), aunque muy inferior a la densidad de ciertos líquidos de uso cotidiano y familiar, como el agua ($1000 \frac{kg}{m^3}$) o la nafta ($700 \frac{kg}{m^3}$). Se aprecia, entonces, que uno de los grandes inconvenientes del hidrógeno líquido es su baja energía por unidad de volumen, vista como una tercera parte de la que tiene el gas natural o la nafta y una cuarta parte del equivalente en volumen del metano. De esta manera, el hidrógeno ocupa más espacio que el equivalente en energía de otros combustibles⁶.

La licuefacción del hidrógeno es un proceso fuertemente endotérmico; es decir, con un importante consumo de energía (entre el 30 y 40% del contenido energético del hidrógeno licuado) y muy complejo a nivel tecnológico; por ende, resulta un recurso muy caro no sólo por los materiales que se emplean para optimizar el aislamiento térmico de los depósitos que lo contienen sino también por la infraestructura energética necesaria y disponible para lograr transformarlo y conservarlo en tal estado de agregación¹¹. Sólo existen veinte plantas en el mundo dedicadas a esta actividad, de las cuales dos se encuentran en Alemania, una en Holanda y otra en Francia.

Una vez líquida, la sustancia se mantiene a bajas temperaturas en tanques especialmente diseñados para minimizar la transferencia de calor desde los alrededores hacia el sistema en cuestión. Si bien todos los depósitos tienen un aislamiento al vacío en el espacio anular entre las paredes internas y externas, los tanques de gran volumen presentan también aislantes a base de perlita (micro-estructura del acero caracterizada por su baja conductividad térmica), los de tamaño medio y pequeño y los tanques móviles, tienen un vacío súper aislado consistente en múltiples capas de aluminio (cerca de 30) separadas por láminas de fibra o esteras poliméricas. Asimismo, ya almacenado, el hidrógeno requiere de inspecciones constantes para controlar las proporciones de los dos tipos de moléculas que lo integran: orto-hidrógeno, de spin nuclear paralelo, y para-hidrógeno, de spin nuclear anti-paralelo. En su punto de ebullición, la concentración de equilibrio de moléculas del gas es prácticamente todo para-hidrógeno, pero a temperatura ambiente o superior, un 25% de moléculas se encuentran bajo la configuración de para-hidrógeno y el 75% restante, de forma orto-hidrógeno¹². Estas últimas, con el transcurso del tiempo, llegan a convertirse en moléculas para-

hidrógeno a través de una reacción de carácter exotérmico, es decir, liberando una cantidad importante de energía (527kJ/kg)¹¹. Si no se cumpliera estrictos procedimientos de control, tras la licuación, podrían coexistir moléculas orto-hidrógeno que espontáneamente irían disminuyendo su nivel energético hasta convertirse en moléculas para-hidrógeno en un período de días o semanas y emitiendo el calor de transformación suficiente como para vaporizar hasta un 50% del líquido contenido en los depósitos⁶. De hecho, varias técnicas buscan acelerar la conversión de las moléculas de un tipo a otro por medio de catalizadores (carbón activo, óxido férrico, compuestos de uranio, óxido crómico y algunos compuestos de níquel) o materiales que adsorban las moléculas para luego llevarlas a su estado de mayor relajación¹³. Por esta razón, este tipo de almacenamiento demanda tanques de aislamiento térmico efectivo a baja presión con objeto de evitar que el hidrógeno pase a estado gaseoso, efecto que puede ocurrir si aumenta la presión dentro de los recipientes.

Los tanques que se emplean a bordo de los vehículos contienen una mezcla bifásica de hidrógeno en un rango de presión de 3 a 10 bares, aproximadamente. Si la presión es demasiado baja, parte del hidrógeno se vaporiza por medio de una resistencia eléctrica o permitiendo el intercambio de calor con el exterior; si es muy alta, se expulsa parte del hidrógeno gaseoso. Los aislamientos que evidencian estos depósitos permiten estimar un período de diez días sin que sea necesario liberar hidrógeno al exterior¹¹, aunque una vez que comienzan a producirse las expulsiones, los índices de evaporación se estiman en el orden diario de 0.1% para tanques estacionarios de gran volumen (varios cientos de m^3 a miles m^3); del 1% para tanques móviles cilíndricos (38 a 55m^3) y alrededor de 1.7 a 3% para tanques pequeños de almacenamiento vehicular (100 a 400 l), dependiendo de los requisitos y la disposición específica¹⁴.

El empleo de temperaturas tan reducidas no sólo conlleva problemas relacionados con el aislamiento térmico, sino también con la contracción y fragilidad de los materiales que componen los tanques de almacenamiento, la congelación del oxígeno del aire circundante, el posible derrame en caso de accidente y su rápida expansión en contacto con el aire¹¹.

Un ejemplo de los más emblemáticos corresponde al tanque de almacenamiento de hidrógeno líquido ubicado en el Centro Espacial Kennedy, en Florida, EE.UU., con una capacidad instalada de 3800m^3 y una carga de 228 toneladas (figura 2.6).



Fig. 2.6- Tanque esférico que contiene hidrógeno líquido, en el predio del Centro Espacial Kennedy¹⁵.

2.3.1 "BMW HYDROGEN 7" (2014): Ejemplo de vehículo propulsado con hidrógeno líquido^{16,17}.



Fig. 2.7- BMW 7. Modelo limitado de vehículo que emplea hidrógeno líquido como combustible.

Este prototipo forma parte de una producción muy limitada de automóviles con motores de combustión interna a hidrógeno líquido, puestos en el mercado entre los años 2005 y 2007, por la compañía BMW (figura 2.7). Sólo 100 ejemplares fueron manufacturadas y testeadas con la finalidad de estudiar su rendimiento tecnológico e impacto en la sociedad. A diferencia de otras líneas de

desuso, una válvula de alivio se acciona. Y en el transcurso de 10 a 12 días, se estima que el contenido de hidrógeno líquido en el recipiente se pierda totalmente¹⁶.

2.4 Sistemas de almacenamiento móviles (*on board*)

Si bien existen varias propiedades físicas y químicas que son relevantes a la hora de seleccionar un material para almacenar hidrógeno en estado sólido, las más importantes están relacionadas con el comportamiento de absorción en fase gaseosa. Esto incluye, entre otros aspectos, la cantidad de gas hidrógeno absorbido y liberado por el material, la velocidad o razón a la cual estos procesos ocurren, las condiciones termodinámicas requeridas (temperatura y presión de operación) y la reversibilidad de los mecanismos asociados.

La capacidad de almacenamiento de hidrógeno de un sistema sólido, también expresada como densidad de almacenamiento de energía, ya sea en términos gravimétricos o volumétricos, tal como se mencionó al principio de este capítulo, se define también por la reversibilidad del proceso. Este fenómeno se entiende como la cantidad de hidrógeno absorbido y desorbido entre la presión de operación máxima y mínima que admite el depósito de hidrógeno²⁰. El Departamento de Energía (DOE) de Estados Unidos, sugiere que este rango se mantenga entre 3 y 100 atm²¹. No obstante, a medida que los materiales se cargan y descargan de hidrógeno en forma continua, este aspecto puede verse afectado, así como sucede con las pilas recargables luego de numerosos ciclos de uso. Los factores que, en principio, motivan estas circunstancias son la presencia de impurezas en el gas hidrógeno y el deterioro mecánico de las piezas que retienen el hidrógeno (rompimiento o fisuración de las estructuras que lo contienen). Los compuestos de monóxido de carbono, sulfuro de hidrógeno o amoníaco pueden contaminar las superficies de almacenamiento y ocupar y, por lo tanto bloquear, sitios de adsorción. La facultad que tiene un material para mantener en el tiempo su capacidad de almacenamiento reversible, se conoce como *estabilidad de ciclos* o *estabilidad cíclica a largo plazo*.

Por otra parte, las cinéticas de absorción y desorción hacen referencia a la velocidad con que el material carga y libera hidrógeno. Este es un dato no menor ya que permite determinar no sólo con qué rapidez los dispositivos de almacenamiento pueden ser realimentados sino también la razón en que estos devuelven el hidrógeno al proceso o medio para su posterior combustión o reacción. Al igual que en el caso anterior, esta propiedad puede considerarse como el período de tiempo que el material necesita para recargarse o vaciarse en el rango de presiones de 3 a 100 atm.

Otro factor a tener en cuenta es la facilidad de activación, es decir, el proceso por el cual el material está preparado para la absorción reversible de hidrógeno. En el caso de materiales microporosos, esto implica el proceso de desgasificación de la sustancia para eliminar los adsorbatos ambientales o restos del proceso de síntesis de la estructura porosa y superficies externas. En hidruros, a menudo involucra los mecanismos repetidos de hidrogenación y deshidrogenación del

material y en otros casos, la activación puede ser esencialmente parte del proceso de síntesis en sí mismo.

Por último, las propiedades termodinámicas del material también definen los rangos en los que pueden operarse presión y temperatura. Para los hidruros, por ejemplo, las propiedades primarias de interés son las entalpías de formación y descomposición y para los materiales microporosos, las entalpías de adsorción de hidrógeno. Ambos conceptos especifican la cantidad de hidrógeno que puede ser absorbido por el material a una presión y temperatura particular bajo condiciones de equilibrio. Estos últimos parámetros termodinámicos deben ser considerados en conjunto con las propiedades cinéticas de absorción de los materiales estudiados.

2.4.1 Compuestos intermetálicos

2.4.1.1 Tipo AB

El cloruro de Cesio CsCl, de estructura cúbica simple ($Pm3m$), lidera este grupo de compuestos. Ti y Zr, por lo general, suelen ser los elementos que ocupan los sitios identificados como A y Fe, Mn, Ni, Al y otros metales de transición de la tercera fila de la tabla periódica, los sitios representados por B. De hecho, la aleación de ZrNi fue el primer intermetálico reportado en el año 1958 por absorber hidrógeno en forma reversible²². TiFe, TiCo, TiNi y ZrCo son otros compuestos dentro de esta clasificación distinguidos por su capacidad para absorber hidrógeno con una relación molar hidrógeno/metal (H/M) dentro del intervalo 0.97-1.5.

Históricamente, estos materiales fueron estudiados por su relativa alta capacidad de almacenamiento, bajo peso específico y razonable costo de producción. TiFe es el material más popular comprendido en esta tipología por demostrar buenas propiedades termodinámicas tanto para absorber como para desorber hidrógeno en condiciones ambientales²³. Sus propiedades fueron originalmente descubiertas por Reilly y Wiswall, alrededor de la década del 70. Este compuesto cristaliza bajo una configuración BCC (a: 0.2976 nm) y presenta dos presiones de plateau diferentes, según lo demuestran las curvas PCT de absorción/desorción para una isoterma de 25°C (figura 2.9)²⁴.

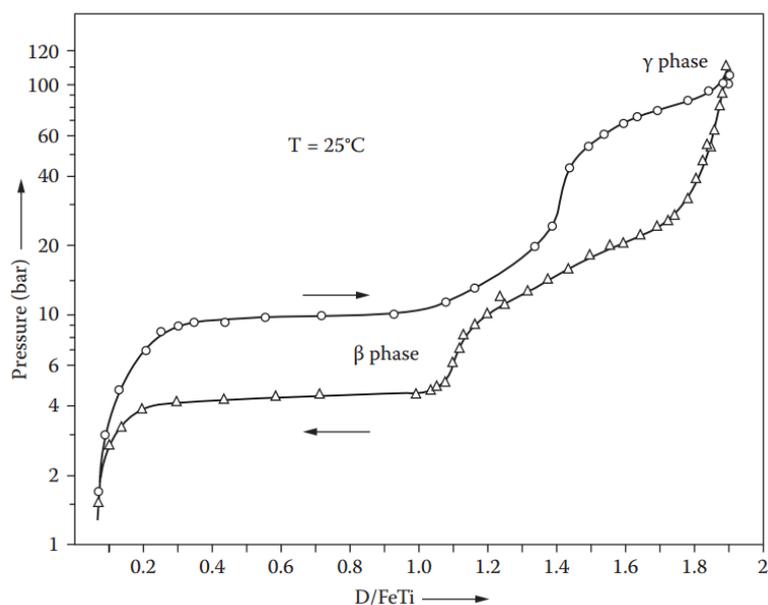


Fig. 2.9.- Curvas de PCT de absorción/desorción de FeTi deuterado para una isoterma de 25°C. La fase β representa el compuesto TiFeD y la fase γ , TiFeD_2 ²⁴.

Estudios por difracción de neutrones demostraron que el D ocupa primero los sitios octaédricos de la estructura cristalina original, fenómeno que distorsiona el arreglo atómico para dar origen a la fase β de TiFeD , ortorrómbica y de grupo espacial P222_1 . Si se continúa con el proceso de deuteración, se da lugar a la fase γ de TiFeD_2 , de red monoclinica y grupo espacial P2/m . La gráfica de las curvas PCT para el compuesto señalan una presión de plateau de desorción de 4.3 bar para la transición $\text{TiFeD}/\text{TiFeH}$ (fase β) y de 10 bar para la transición $\text{TiFeD}_2/\text{TiFeH}_2$ (fase γ), aproximadamente. La fase β supone una expansión volumétrica cercana al 11%, con un valor entálpico de -28.1 kJ/mol H_2 , mientras que la fase γ acusa una expansión del 18%, con un valor de entalpía de -30.6 kJ/mol H_2 ²³.

Cabe destacar que el material estequiométrico, completamente activado, podría alcanzar una capacidad de almacenamiento de hidrógeno de 1.5% en peso²⁵; es decir, 105.7 g de TiFeH_2 (1 mol) podrían contener 1.58 g de H (0.78 mol H_2). Aunque la relación molar H/TiFe ofrece un buen resultado, el bajo porcentaje en peso se debe exclusivamente al uso de elementos relativamente *pesados* o de gran masa, como son el Ti y el Fe. Elementos más livianos como Li, Al y B se han empleado últimamente para mejorar este valor porcentual.

Sumado a ello, este compuesto también presenta una gran sensibilidad a la contaminación superficial por impurezas gaseosas, situación que dificulta su activación y reactividad con el hidrógeno^{26,27}. Sin embargo, se encontró que la sustitución parcial de Fe por Mn y Ni podrían mejorar la reactividad del hidrógeno²⁰. Aún más, el reemplazo parcial por Mn puede provocar que la curva de presión adquiera mayor pendiente durante los procesos de absorción y desorción, sin modificar la

capacidad de almacenamiento de hidrógeno y reduciendo significativamente el fenómeno de histéresis²⁵. Este último concepto merece una atención especial.

Nota 2.1.- Fenómeno de histéresis

Este comportamiento, clásico en casi todos los hidruros metálicos durante los procesos de absorción y desorción de hidrógeno, se produce como resultado de la discrepancia de valores de presión observados entre las etapas de hidrogenación y deshidrogenación del compuesto. En otros términos, la presión que se aplica al material para realizar la *carga* de hidrógeno es mayor que la presión que se ejerce sobre la aleación a la *misma composición elemental* cuando esta está siendo *descargada* de la sustancia gaseosa: es decir, se tienen dos valores posibles para la presión de *plateau* de equilibrio, para los mismo estados elementales de la muestra. Los autores Flanagan y Clewley ofrecieron una explicación al respecto, provista en su publicación del año 1982²⁸.

Estos investigadores sugieren que cuando se hidrogena un metal, sucede una expansión volumétrica acompañada de una deformación plástica, producto del movimiento de dislocaciones en la red²⁹. Estos defectos toman energía libre y cambian la termodinámica del proceso. En efecto, en un determinado punto del proceso de hidrogenación, la presión aplicada sobre la aleación corresponde a la presión requerida para alcanzar esa composición en particular como consecuencia de un número de dislocaciones presentes en la red cristalina. Luego, cuando la pieza se deshidrogena y esta comienza a contraerse, algunas dislocaciones se aniquilan a sí mismas, situación que disminuye (pero no elimina) las distorsiones en la matriz para cualquier composición dada. Como resultado, ninguna de las dos mesetas o líneas de presión que aparecen en los diagramas PCT se relaciona con la presión de equilibrio verdadera en ausencia de defectos lineales: la presión de equilibrio real queda comprendida, entonces, entre ambas observaciones.

Cabe destacar que el fenómeno de histéresis en estos materiales afecta sustancialmente las aplicaciones prácticas, ya que la energía libre de las dislocaciones se pierde hacia los alrededores como energía en forma de calor justo en el momento en que las piezas se *deshidrogenan* y los defectos lineales se aniquilan. Este escenario, en esencia, impacta en forma negativa sobre la eficiencia térmica del proceso total.

2.4.1.2 Tipo AB₅

Por otra parte, dentro de la familia de las aleaciones tipo AB₅, se destaca el cristal de estructura hexagonal CaCu₅ (P6/mmm). Por tal motivo y, nuevamente, bajo la posibilidad de realizar una serie de sustituciones elementales, uno de los hidruros metálicos más estudiados es el LaNi₅³⁰⁻³³, cuyos primeros reportes datan del año 1970 por Van Vucht y colaboradores³⁰. Este intermetálico puede alcanzar, fácil y reversiblemente, una capacidad de absorción de hidrógeno del orden de 1.4% en peso, a temperatura ambiente y presiones de equilibrio moderadas. Su entalpía de formación y descomposiciones de -15.7 kJ/mol H y -15.1 kJ/mol H, respectivamente. Las estructuras de este tipo contienen tanto sitios tetraédricos como octaédricos disponibles para alojar átomos de hidrógeno en su interior, no obstante, se sabe que estos mismos prefieren localizarse en intersticios conformados por ambos elementos metálicos, A y B, por fórmula unidad (A₂B₂, B₄ y AB₃, por ejemplo)³⁴⁻³⁶. Es interesante resaltar que para el material de fórmula LaNi₅D_x (con x=6-6.7), se reportó una expansión volumétrica de la celda unidad del orden del 25%³⁶⁻³⁷.

Si bien se trata de un compuesto que se destaca por sus propiedades para almacenamiento, no es un sólido apropiado para ser empleado como electrodo anódico en baterías de NiMH, dado que, en condiciones ambientales, presenta una presión de equilibrio muy alta y un ciclo de vida muy corto³⁸.

Para este tipo de aplicaciones, varios estudios han demostrado que el reemplazo parcial de La por Ce, Pr, Nd, o incluso una mezcla de estas especies como solución sólida (*mischmetals*), como también Zr y Mg³⁹⁻⁴¹, mejoran las propiedades del material. La idea original de crear una solución de *mischmetals* tenía como finalidad reducir el costo de producción de los electrodos MH; luego se corroboró que esta estrategia también mejoraba el ciclo de vida del sistema⁴². Asimismo, la sustitución parcial de Ni por Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Al evidenció bajas presiones de plateau, mejores tasa de descarga y rendimiento a baja temperatura y ciclos de vida más largos y estables⁴³⁻⁵³.

En base a trabajos recientes del autor Achard⁵⁴, se demostró que existe una relación lineal entre el volumen de la celda unidad de diferentes compuestos intermetálicos, con sustituciones en los sitios A y B, y el logaritmo de sus presiones de operación³⁴. La figura 2.10 describe lo enunciado. Esta gráfica demuestra los cambios significativos que se suscitan cuando se reemplazan los elementos constituyentes de la aleación y se altera la composición global del sólido. Este detalle no menor sirve para definir qué presión de operación requerirá una determinada aplicación.

En la actualidad, la aleación de La_{10.5}Ce_{4.3}Pr_{0.5}Nd_{1.4}Ni₆₀Co_{12.7}Mn_{5.9}Al_{4.7} es ampliamente usada en el campo de la baterías y en la industria de vehículos eléctricos, con una capacidad de almacenamiento reversible de hidrógeno cercana al 1.2%³⁹.

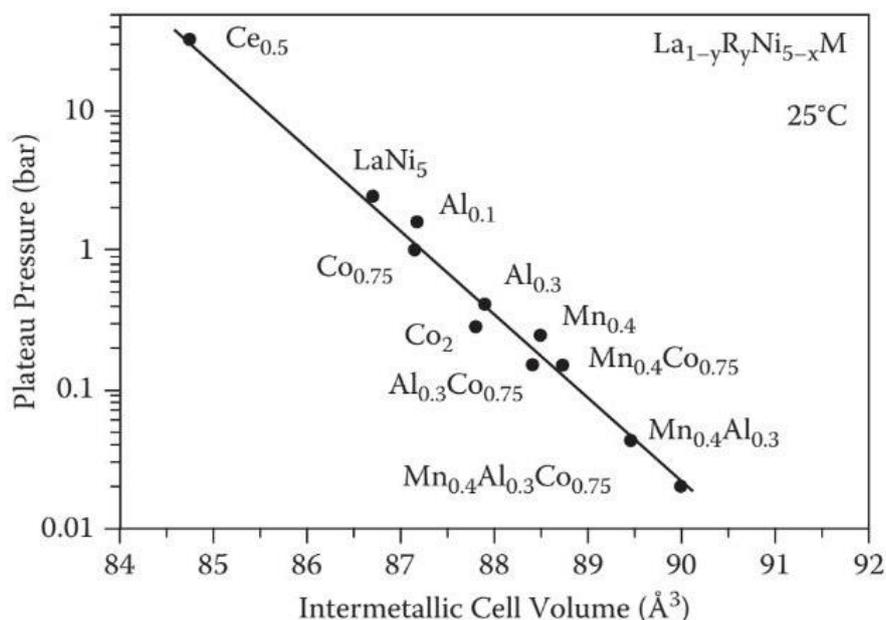


Fig. 2.10.- Relación lineal de la presión de equilibrio como función del volumen de celda para varios compuestos tipo $La_{1-y}R_yNi_{5-x}M_x$ a $25^\circ C$ ³⁴.

2.4.1.3 Tipo AB_2

Los materiales de fórmula AB_2 , al igual que los expuestos previamente, pueden ser conformados por combinación de varios elementos. La parte A suele componerse principalmente por Mg, Zr y Ti, mientras que la parte B, por V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn y Al⁵⁵⁻⁵⁸. Estos intermetálicos se conocen con el nombre de *fases de Laves* y constituyen uno de los grupos candidatos más prometedores como materiales de almacenamiento de hidrógeno en estado sólido. En el capítulo 4 se realiza un análisis detallado de estas fases y se describe con precisión la estructura cristalina que ha sido foco central de este trabajo de investigación.

2.4.1.4 Aleaciones de solución sólida BCC

Este tipo de aleaciones, de estructura cristalina tipo BCC, se conforma a través de la disolución de uno o varios elementos metálicos que tengan la capacidad de absorber hidrógeno, en otro elemento químico. Es decir, a determinados elementos principales (como Ti, V y Cr) se incorporan elementos adicionales (como Zr, Mg, Fe, Co, Ni, Cu y Zn) con el fin de modificar las propiedades de la matriz sólida resultante. Con el propósito de asegurar ventajas en la capacidad de almacenamiento, el total de estos últimos elementos no suele ser mayor al 15% (porcentaje atómico).

Los elementos mayormente empleados como solventes (también reconocidos como *elementos host*) incluyen Pd, Ti, Zr, V. Las aleaciones basadas en Pd, aparte de estar constituidas por una sustancia muy costosa, también poseen bajas capacidades gravimétricas. Los compuestos sustentados en Ti y Zr, por otra parte, tienden a ser muy estables. En cambio, los intermetálicos basados en V, han

demostrado tener muy buenas propiedades para la absorción de hidrógeno y considerables ventajas en términos de almacenamiento. No obstante se trata de un elemento significativamente costoso, se lo emplea en combinación con Fe (*ferrovanadio*). Esta estrategia ha evidenciado no sólo reducir los compromisos económicos en la obtención de las aleaciones, sino también alcanzar resultados prometedores en el área del almacenamiento de energía.

La capacidad de absorción de hidrógeno teórica en esta familia de materiales ronda el 3.85% en peso, a temperatura ambiente y presión de hidrógeno moderada.

2.5 Materiales microporosos

Este tipo de materiales se distinguen por adsorber hidrógeno molecular. Se tratan de sustancias de gran tamaño superficial (usualmente mayor a 1000 m²/g) y de estructuras altamente porosas, donde el ancho tan estrecho de las microcavidades, a temperaturas por debajo del ambiente, contribuye a aumentar la densidad del hidrógeno⁵⁹. Dado que el fenómeno de adsorción se da por las fuerzas atractivas de Van der Waals entre la molécula de H₂ y la superficie del sólido, las energías de unión se encuentran comprendidas, por lo general, entre 2 y 10 kJ/mol (relativamente débiles, tal como se explicitó en la sección 1.7 del capítulo 1). Esto limita significativamente las capacidades de almacenamiento a temperaturas ambiente que requieren que los materiales sorbentes se enfríen a temperaturas criogénicas.

El tamaño de los poros, conforme el esquema de clasificación dado por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés)⁶⁰ puede dividirse en tres categorías: *microporos*, cuyas dimensiones no superan los 2 nm; *mesoporos*, de entre 2 y 50 nm; y *macroporos*, de tamaño mayor a 50 nm. No obstante, los materiales que predominan en la fisisorción de hidrógeno gaseoso son los *microporosos*, aunque también se los suele considerar bajo la subcategoría de *ultramicroporosos*, donde el tamaño de los poros no alcanzan los 0.7 nm (muy próximo al tamaño de una molécula de hidrógeno). A esta escala, los potenciales de adsorción de las paredes opuestas de los poros se superponen, situación que aumenta de manera significativa la densidad del hidrógeno adsorbido, en comparación con la fase gaseosa, a cualquier presión y temperatura⁵⁹.

Una gran ventaja de estos materiales es que tienen elevada cinética de adsorción, propiedad que los vuelve interesante para aplicaciones prácticas. Sin embargo, como se mencionó con anterioridad, se requieren temperaturas bajas a los fines de conseguir capacidades significativas a una presión de almacenamiento útil (de hecho, a temperatura ambiente, las capacidades de almacenamiento son muy pobres para usos prácticos). Por lo tanto, tal cual el lector debe estar pensando, almacenar hidrógeno a bajas temperaturas necesariamente merece un equipo de enfriamiento, lo cual suma peso y robustez a la unidad de almacenamiento total. Por otra parte, con el propósito de lograr altas capacidades volumétricas, el hidrógeno adsorbido entre los poros debe ser almacenado a densidades

relativamente altas y las estructuras microporosas deben ocupar una baja proporción del volumen geométrico del material.

Dentro de estos materiales, el carbón activado, los compuestos de estructuras orgánicas de metal (*metal organic frameworks* MOF's), los nanotubos de carbono, las zeolitas y los polímeros microporosos, entre otros, son las variantes que, por más de dos décadas, han demandado interés y esfuerzo⁶¹⁻⁶⁴. Los materiales basados en carbono son técnicamente muy atractivos por ser livianos, químicamente estables y versátiles a la hora de sintetizarlos bajo diferentes formas. Desde el punto de vista práctico, se tratan de compuestos ampliamente comercializados para diversas aplicaciones y a un costo relativamente bajo.

A continuación, se exponen las principales características de las estructuras porosas.

2.5.1 Carbón activado o carbón activo

Corresponde a un término genérico que describe una familia de adsorbentes carbonáceos, de elevada cristalinidad y porosidad interna altamente desarrollada. Puede ser sintetizado a través de métodos de activación químicos o físicos. En función de esta elección, el material empleado y otras condiciones termodinámicas, el material carbonado resultante tendrá una estructura porosa específica, aunque no necesariamente bien definida. Con respecto a las formas, si bien estos compuestos tienden a presentar poros en forma de hendiduras, también pueden exhibir una amplia distribución de tamaños. Este hecho, quizás, es la principal diferencia con otros adsorbentes cristalinos, como las zeolitas y los MOF's, cuyos poros se encuentran bien definidos y bajo un arreglo geométrico determinado.

Ciertos estudios sobre adsorción de hidrógeno en estos materiales han evidenciado capacidades de almacenamiento próximas al 5.5% en peso, a 77K⁶⁵.

2.5.2 Nanoestructuras de carbono

El hidrógeno molecular también puede adsorberse en nanotubos y nanofibras de carbono (figura 2.11). Este fenómeno es posible debido a las fuerzas de atracción física que experimenta la molécula de hidrógeno en proximidades a la superficie de carbono sólida. Dado que en esta interacción intervienen, entonces, las fuerzas de van der Waals, el proceso se define como una fisisorción.

Los nanotubos son macromoléculas cilíndricas de carbono formadas por rollos de grafeno. Conforme los métodos de síntesis que se emplean para desarrollarlos, pueden diferenciarse en dos especies determinadas, caracterizadas, principalmente, por la estructura de sus paredes: los nanotubos de paredes simples (*SWNT, single-walled nanotubes*) y los nanotubos de paredes múltiples (*MWNT, multi-walled nanotubes*). Los primeros consisten en una lámina de grafeno enrollada con forma de cilindro de unos pocos nanómetros de diámetro y varios micrómetros de

longitud. La mayoría de ellos se encuentran alineados y empaquetados en forma de cuerda, de 10 a 100 tubos paralelos. La producción en grandes cantidades de este tipo particular de estructura aún sigue siendo un gran desafío a nivel científico, fundamentalmente por las dificultades que implican la obtención de los mismos con un elevado grado de pureza.

Los nanotubos de paredes múltiples, por otra parte, se distinguen por ser arreglos de láminas de grafito, dispuestos en forma cilíndrica y coaxial, compuestos desde dos a cincuenta tubos, aproximadamente. En cada uno de estos tubos, del orden de 1 micrómetro de longitud y unas pocas decenas de nanómetros de diámetros, los átomos de carbono respetan una geometría helicoidal a lo largo de todo el eje tubular.

Las nanofibras de carbono, en cambio, se describen como láminas de grafeno, apiladas en diferentes orientaciones, incluyendo geometrías perpendiculares, paralelas y bajo ángulos intermedios (*espina de pescado, herring bone*).

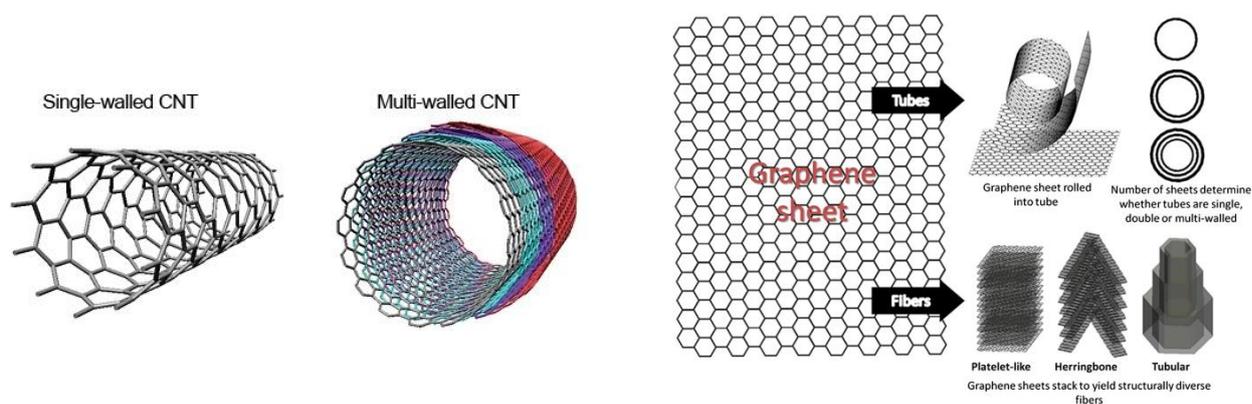


Fig. 2.11.- Nanotubos y nanofibras de carbono.

2.5.3 Zeolitas

Las zeolitas son minerales aluminosilicatos microporosos altamente cristalinos, conformados, principalmente, por tetraedros de AlO_4 y SiO_4 . Fueron caracterizadas y nombradas en el año 1756 por el barón sueco Cronstedt debido a que son los únicos representantes de la familia de los silicatos que hierven al ser calcinados (del griego zeo: “que hierve” y lithos: “piedra”). No obstante Al y Si son los elementos que comúnmente predominan, sus estructuras también pueden estar integradas por P, Ga, Ge, B y Be (denominados, en estos casos, *materiales zeotipos*).

Esta clase de sólidos presentan disposiciones cristalográficas muy diversas. Se destacan por ser estructuras abiertas altamente ordenadas por naturaleza y con cavidades y canales internos perfectamente definidos. Se tratan de cuerpos relativamente rígidos, de gran porosidad y alta densidad superficial. Precisamente, estas dos últimas cualidades, favorecen la adsorción y almacenamiento de hidrógeno.

2.5.4 Estructuras Metal-Orgánicas (MOFs)

Las estructuras metal-orgánicas, mejor conocidas como MOFs, constituyen una clase de sólidos híbridos cristalinos conformados por átomos o grupos de metales unidos entre sí a través de puentes o ligandos orgánicos. De esta manera, se conforman estructuras tridimensionales extendidas en el espacio y con porosidad permanente. Los poros y cavidades de los MOFs se determinan por las características geométricas de sus unidades básicas de construcción, es decir, las uniones orgánicas y los grupos de átomos metálicos que los integran. Gracias a esta naturaleza modular, estos materiales poseen una riqueza química y estructural difícil de encontrar en otra clase de sólidos. El enorme número de posibles variaciones en sus componentes permite obtener diversos materiales cuyas aplicaciones, entre otros aspectos, se vinculan con la adsorción de gases. De hecho, los valores elevados de densidad superficial y el tamaño y volumen de sus poros, promueven a los MOFs como candidatos interesantes para almacenar hidrógeno con fines energéticos⁶⁶. Tal cual sucede con las tecnologías mencionadas más arriba, estos materiales adsorben hidrógeno por medio de un proceso de fisiadsorción, donde las interacciones que se evidencian, nuevamente, son de magnitudes relativamente pequeñas. Esta situación limita la aplicabilidad de estas estructuras como reservas de hidrógeno a temperaturas cercanas al ambiente.

2.5.5 Polímeros orgánicos

Ciertos polímeros, denominados PIMs (*Polymers of Intrinsic Microporosity*), presentan una estructura macromolecular rígida y contorsionada. Por esta disposición atómica tan desorientada, estos sólidos no pueden lograr una configuración de empaquetamiento espacial eficiente y, por tanto, dejan al descubierto cavidades o poros en el orden de los micrómetros e ideales para sugerir la adsorción de hidrógeno⁶⁷. Los PIMs combinan áreas superficiales internas relativamente altas con la posibilidad de sintetizar casi cualquier polímero orgánico.

2.6 Hidruros complejos

En contraste con los hidruros metálicos intersticiales, en estos compuestos el hidrógeno se combina en forma iónica o covalente a las especies que integran la matriz del material *host*. Por lo general, estos sólidos se encuentran conformados por metales alcalinos o alcalinotérreos y los hidruros aniónicos AlH_4^- , NH_2^- y BH_4^- .

No obstante se trata de hidruros que fueron sintetizados varios años atrás, investigaciones recientes han señalado su potencial como medios prácticos y reversibles de almacenamiento de hidrógeno. El ejemplo más notable es el caso del alanato de sodio (NaAlH_4), con el descubrimiento de la mejora catalítica por dopaje con Ti en los procesos de hidrogenación y deshidrogenación⁶⁸.

2.6.1 Alanatos

Dentro del grupo de los alanatos, el material prototipo para almacenamiento de hidrógeno es el alanato de sodio, NaAlH_4 . Su respectivo proceso de deshidrogenación, involucra dos reacciones consecutivas, ambas acompañadas con desprendimiento de hidrógeno gaseoso. No obstante, este fenómeno no ocurre hasta que el material alcanza los 425°C , aproximadamente; condición que desfavorece la reversibilidad del proceso en aplicaciones prácticas. En adición, la irreversibilidad de la reacción, la inestabilidad termodinámica del hidruro y la lentitud en la cinética del mecanismo, desestimaron este hidruro como un medio de almacenamiento prometedor. Con el pasar de los años, varios autores verificaron que el agregado de dopantes, como TiCl_3 , ScCl_3 , CeCl_3 y PrCl_3 , mejoraba drásticamente algunas propiedades relacionadas con la reversibilidad y la cinética de reacción⁶⁸⁻⁷².

2.6.2 Sistema Li-N-H

Otra forma de almacenamiento potencial se vislumbra con los compuestos basados en Li-N-H, reportados por primera vez por los autores Chen y Tan⁷³. Este sistema forma tres compuestos ternarios estequiométricos: imida de litio (Li_2NH), amida de litio (LiNH_2) e hidruro de nitruro de litio (Li_4NH), aunque este último no forma parte del proceso de almacenamiento de hidrógeno en forma reversible. El nitruro de litio, Li_3N , se hidrogena para formar una combinación de imida de litio e hidruro de litio (LiH). Si la reacción con hidrógeno prosigue, termina conformándose más hidruro de litio, junto con amida de litio. La reacción global puede interpretarse según la siguiente expresión:



La deshidrogenación de la imida requiere condiciones de alto vacío y temperaturas superiores a 600K ⁷³. Si bien estas condiciones son inadecuadas para promover un sistema de almacenamiento reversible de hidrógeno, la reacción entre la imida y la amida de litio se vuelve reversible frente a valores moderados de presión y temperatura. El hidruro y la imida de litio mezclados a la derecha de la reacción primaria, ofrece una capacidad de almacenamiento de hidrógeno teórica elevada (10.4% en peso), mientras que la capacidad reversible entre la imida y la amida es de 6.5% en peso, aproximadamente (una vez liberada la molécula de hidrógeno para favorecer la reacción $\text{LiNH}_2 + 2\text{LiH}$).

Como se observa, el sistema Li-N-H presenta temperaturas de hidrogenación y deshidrogenación elevadas y una particular sensibilidad al aire y a la humedad. Otro punto en desventaja es que durante la reacción de deshidrogenación existe evolución de amoníaco⁷⁴, sustancia que contribuye a

degradar los materiales en ciclos de alta duración y muy venenosa para las membranas de baterías tipo PEM.

2.6.3 Borohidruros

Estos compuestos poseen la capacidad gravimétrica de almacenamiento de hidrógeno más alta respecto al resto de los hidruros complejos. El borohidruro de litio (LiBH_4), por ejemplo, tiene una densidad gravimétrica de hidrógeno de 18.5% y puede liberarlo a través de una de estas dos reacciones:



Cabe destacar que este compuesto libera tres de sus cuatro átomos de hidrógeno sólo al fundirse a la temperatura de 280°C (553 K), con una entalpía de descomposición equivalente a -88.7 kJ/mol H_2 , una condición de descomposición demasiado alta para propósitos prácticos.

El LiH es una sustancia muy estable y su deshidrogenación ocurre únicamente a temperaturas superiores a 727°C (1000 K). Pese a estas variables de operación, la reacción de deshidrogenación del LiBH_4 es un proceso reversible. El mecanismo de rehidrogenación se vuelve factible, no obstante, a valores altos de presión y temperatura (35MPa a 600°C y 20 MPa a 690°C).

2.7 Microesferas de vidrio

Otro medio híbrido para almacenar hidrógeno a alta presión, propuesto en primera instancia por Teitel^{75,76} en 1981, son las esferas de vidrio huecas, con diámetros que oscilan entre 25 y 300 micrones, conocidas por tanto como *microesferas*, microcápsulas o microcavidades.

Esta técnica se fundamenta en la dependencia exponencial que presenta el vidrio con la temperatura para ser permeable por el hidrógeno. Para la carga de hidrógeno, los cuerpos esféricos se sumergen en un ambiente saturado de hidrógeno y se calientan y presurizan en un equipo autoclave hasta alcanzar una temperatura dentro del intervalo de 200°C a 500°C y una presión comprendida entre 600 y 1000 bar. Dadas las altas temperaturas de trabajo, el hidrógeno difunde a través de las paredes de vidrio hacia el seno de las microesferas. Una vez en su interior, y todavía bajo la presión de hidrógeno, las esferas se enfrían en forma gradual hasta lograr la temperatura ambiente con el objeto de *atrapar* y retener el hidrógeno dentro de las estructuras. Ya en estas condiciones, las esferas se despresurizan y pueden conservarse en ese estado durante semanas en tanques o recipientes de plástico comunes para su almacenamiento y/o traslado, sin padecer pérdidas significativas de masa⁷⁷⁻⁷⁹.

Cuando resulte necesario, el hidrógeno puede ser liberado nuevamente mediante el aporte externo de energía. Para lograr este último efecto, conforme el caudal de hidrógeno requerido y las propiedades del material contenedor, suelen emplearse dos métodos⁸⁰⁻⁸²: inducción lumínica por radiación infrarroja o inducción térmica por medio de un calentador eléctrico. También, cabe la posibilidad de desorber el hidrógeno tan solo destruyendo las microesferas, aunque es una práctica poco aceptada por los costos que implica la pérdida de material, por no respetar los principios de reciclabilidad de recursos y por presentar serios riesgos para la salud.

La figura 2.12 muestra el ciclo de vida de las microesferas para almacenamiento de hidrógeno.

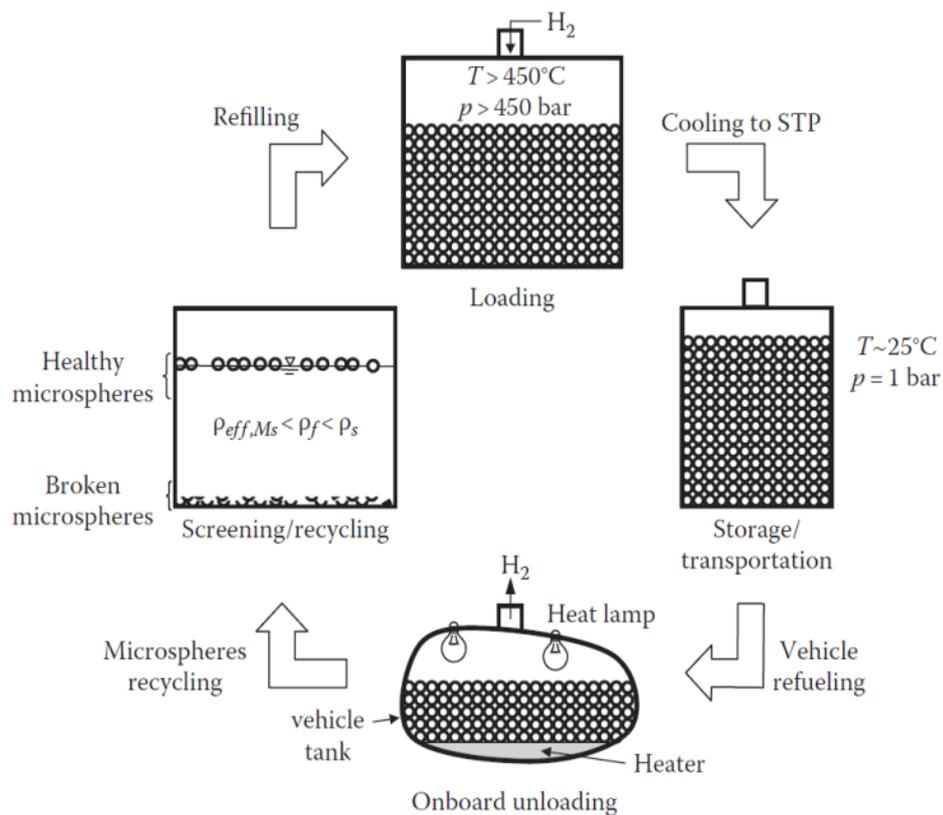
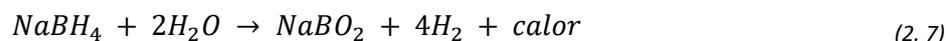


Fig. 2.12.- Detalle de los procesos de carga, almacenamiento, descarga y reciclado de microesferas de vidrio para almacenamiento de hidrógeno: 1) carga de hidrógeno; 2) almacenamiento y distribución; 3) descarga de hidrógeno; 4) control y reciclado de esferas⁸³.

Otra alternativa muy interesante y actualmente en desarrollo, reside en aprovechar la generación de hidrógeno y energía en forma de calor que liberan ciertos hidruros cuando reaccionan en forma irreversible con agua o alcohol. Estas reacciones se llaman hidrólisis o alcoholólisis y tienen la particularidad de promover la producción de hidrógeno en forma controlada. Dentro de los sistemas hidrolíticos, el contacto de *borohidruro de sodio* y agua proporciona energía necesaria para inducir

el proceso de difusión de hidrógeno desde el interior hacia el exterior de las microesferas. La reacción mencionada asume la siguiente forma, con una densidad gravimétrica de 10.9%⁸⁴:



Para tal fin, las esferas de vidrio deben mezclarse en una solución acuosa de NaBH_4 , que se estabiliza con el agregado de NaOH . Con el propósito de iniciar la reacción hidrolítica de la solución estabilizada, se emplea un catalizador, sustancia que debe aplicarse sobre la superficie de las esferas para garantizar la evolución de energía en esas regiones.

Un grupo de investigación del Instituto de Física del Estado Sólido, de la Facultad de Física de la Universidad de Viena (Austria), liderado por el Prof. Christoph Eisenmenger-Sittner^{85,86}, propuso estudiar la absorción de hidrógeno en microesferas de vidrio en interacción con borohidruro de sodio en estado sólido (en forma de polvo de grano fino), con recubrimientos de TiO_2 , Ru y Pt , como catalizadores de la reacción descrita líneas arriba y dispuestos sobre las esferas en láminas ultra delgadas mediante la técnica de pulverización catódica (*magnetron sputtering*). En esencia, la tesis doctoral del Ing. Gerwin Schmid⁸⁷ explica en forma detallada y precisa todos estos procedimientos con sus respectivos análisis y resultados. Las imágenes de las figuras 2.13-15, extraídas del trabajo mencionado, reflejan parte de la dedicación y esfuerzo de Gerwin.

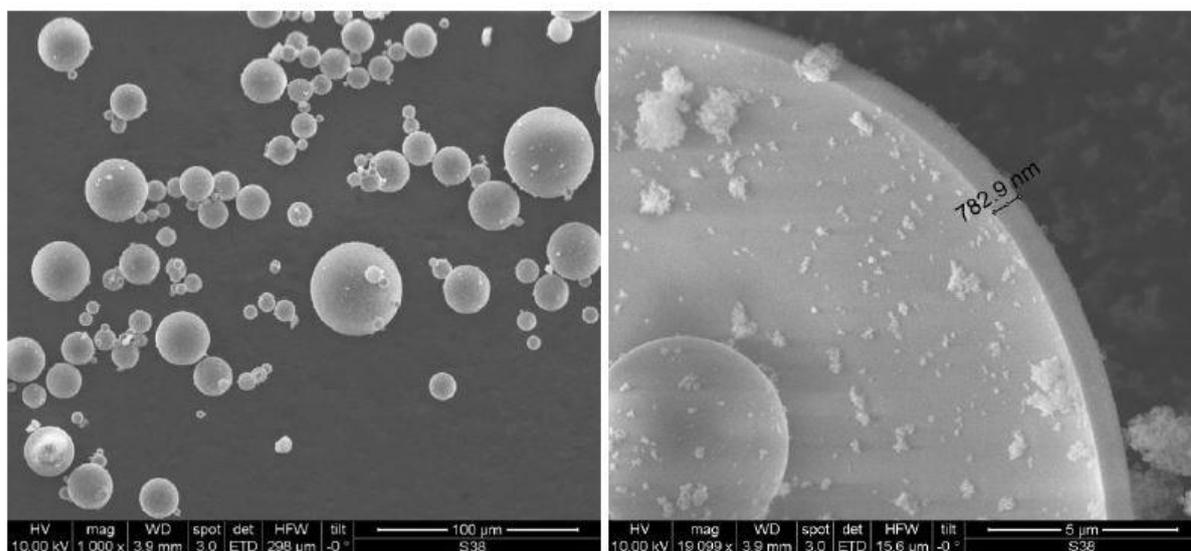


Fig. 2.13.- Izquierda: microesferas de vidrio (modelo S38 de la empresa 3M) vistas a través de un microscopio electrónico de barrido (SEM). Derecha: corte transversal de una esfera hueca con la medida de su espesor. El polvo blanco entre las esferas es ácido silícico que funciona como agente antiaglomerante⁸⁷.

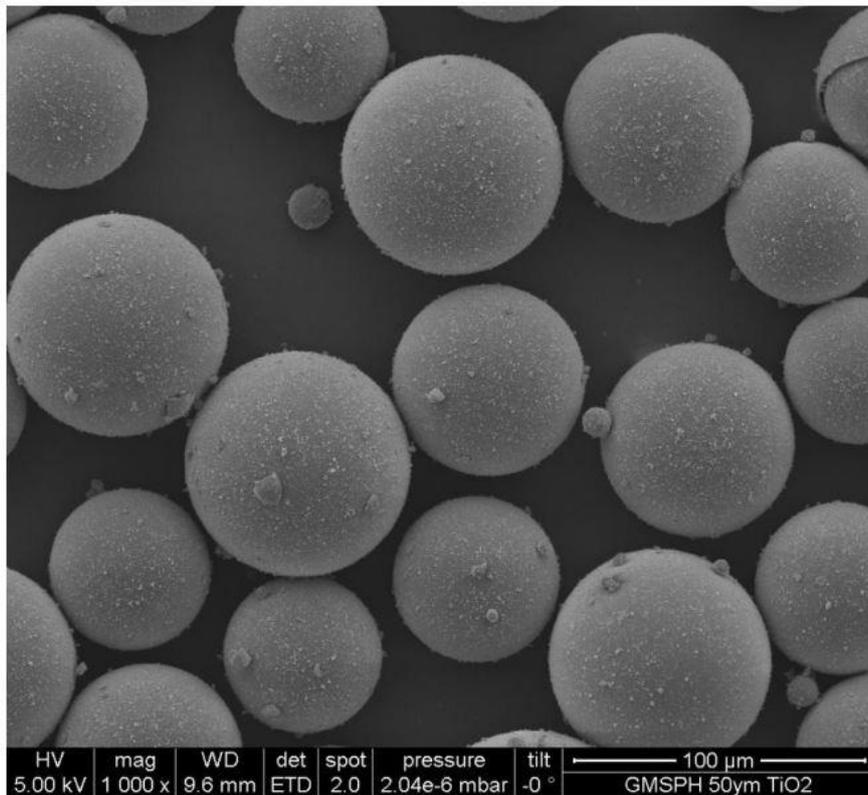


Fig. 2.14.- Imagen SEM de microesferas de vidrio con recubrimiento de TiO₂, por período de 1 hora⁸⁷.

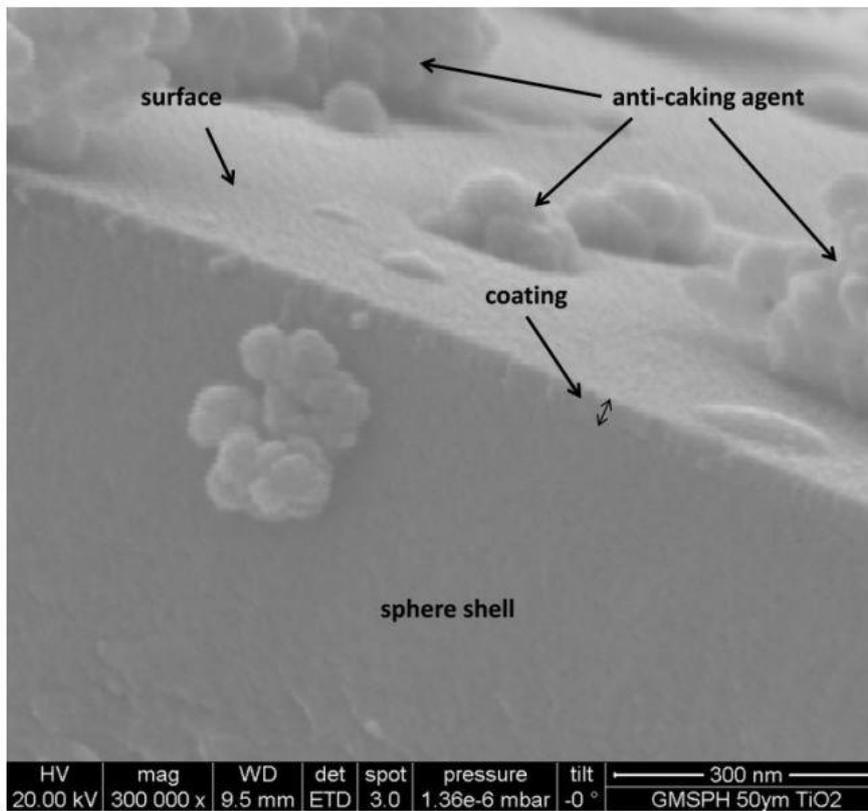


Fig. 2.15.- Imagen SEM de la sección transversal de una microesfera de vidrio con recubrimiento de TiO₂, por período de 1 hora. El film presenta estructura columnar⁸⁷.

Referencias

- 2.1 Kabanoff L. Hydrogen Storage Technology. Materials and Applications. CRC Press (2013) 67.
- 2.2 Züttel A, Hirscher M, Yvon K. Hydrogen storage. In Hydrogen as a Future Energy Carrier, ed. Züttel A, Borgschulte A, Schlapbach L, Weinheim, Germany, Wiley-VCH. Chap 6 (2008) 165–264.
- 2.3 Kabanoff L. Hydrogen Storage Technology. Materials and Applications. CRC Press (2013) 68.
- 2.4 Eberle U, Felderhoff M, Schüth F. Chemische und physikalische Lösungen für die Speicherung von Wasserstoff. Angewandte Chemie, 121 (2009) 6732-6757.
- 2.5 Fowler CP, Orifici AC, Wang CH. A review of toroidal composite pressure vessel optimisation and damage tolerant design for high pressure gaseous fuel storage. I J of Hydrogen Energy, 41 (2016) 22067-22089.
- 2.6 Sánchez Guervós MEG. Principales técnicas de almacenamiento de hidrógeno. (2003). <http://estherguervos.galeon.com>
- 2.7 Kabanoff L. Hydrogen Storage Technology. Materials and Applications. CRC Press (2013) 69.
- 2.8 International Agency Energy. <https://www.iea.org/>
- 2.9 <https://www.toyota.com.ar/innovacion/sustentable/>
- 2.10 www.elmundo.es. Toyota Mirai. Unidad Editorial Información General S.L.U.(2018).
- 2.11 Rodríguez AC. Las tecnologías de almacenamiento de hidrógeno en vehículos y su proyección de futuro. Escuela Técnica Superior de Ingeniería. Anales de mecánica y electricidad (2006) 20-23.
- 2.12 Noganow LS. Hydrogen. In McGraw-Hill Encyclopedia of Science & Technology, 7th ed. 8 New York: McGraw-Hill, (1992) 581–588.
- 2.13 Timmerhaus KD, Flynn TMCryogenic process engineering. Plenum Press, (1989).
- 2.14 Klell M. Storage hydrogen in the pure form. Handbook of Hydrogen Storage, ed. Hirscher M. Weinheim, Germany, Wiley-VCH (2010).
- 2.15 National Aeronautics and Space Administration (NASA) <https://www.nasa.gov/topics/technology/images/index.html>
- 2.16 <https://www.bmw.com/en/index.html>
- 2.17 <http://www.hydrogen-motors.com/bmw-hydrogen-7>
- 2.18 HFCIT Hydrogen Storage: Gaseous and Liquid Hydrogen Storage. US Department of 2007 http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/storage/hydrogen_storage.html
- 2.19 https://www.the-linde-group.com/en/clean_technology/index.html
- 2.20 Sandrock GD. A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view. J Alloy Comp. 293-295 (1999) 877-888.

- 2.21 United State Department of Energy. FreedomCar and fuel partnership: hydrogen storage technologies roadmap. United State Department of Energy, Washington (2005).
- 2.22 Libowitz GG, Hayes HF, Gibb Jr. TRP. *J. Phys. Chem.* 62 (1958)76.
- 2.23 Reilly JJ, Wiswall RH. *J. Inorg. Chem.* 13 (1974)218.
- 2.24 ScheferJ, Fischer P, Halg W, Stucki F, Schlapback L, Andresen AF. *Mater. Res. Bull.* 14(1979) 1281.
- 2.25 Reilly JJ, Johnson JR. Proceedings First World Hydrogen Energy Conference, Miami, Florida (1976).
- 2.26 Sandrock GD, Goodell PD. *J. Less-Common Metals* 104 (1984) 159.
- 2.27 Schlapback L. Hydrogen in Intermetallic Compounds II, ed. L. Schlapback (Topics in Applied Physics), Springer, Berlin, 63 (1992) 76.
- 2.28 Flanagan TB, Clewley JD. *J. Less Common Metals* 83 (1982) 127.
- 2.29 Scholtus NA, Hall WK. *J. Chem. Phys.* 39 (1963) 868.
- 2.30 Van Vucht JHN, Kuijpers FA, Brunning HCAM. *Philips Res. Rep.* 25 (1970) 133.
- 2.31 Van Mal HH, Buschow KHJ, Miedema AR. *J. Less-Common Metals* 35 (1974) 65.
- 2.32 Schlapback L. *J. Less-Common Metals* 73 (1980) 145.
- 2.33 Sandrock GD. Proceedings Second World Hydrogen Energy Conference, Zurich, edited by T.N. Veziroglu and W. Seifritz, Pergamon Press, New York, 3 (1978) 1625.
- 2.34 Cuevas F, Joubert J-M, Latroche M, Percheron-Guegan A. *Appl. Phys.* A72 (2001) 225.
- 2.35 Percheron-Gregan A, Lartigue C, Achard J-C. *J. Less-Common Metals* 74 (1980) 1.
- 2.36 Latroche M, Rodriguez-Carvajal J, Percheron-Guegan A, Bouree-Vigneron F. *J. Alloys Compd.* 218 (1995) 64.
- 2.37 Fischer P, Furrer A, Busch G, Schlapbach L. *Helv. Phys. Acta* 50 (1977) 421.
- 2.38 Bittner HF, Badcock CC. *J. Electrochem. Soc.* 130 (1983) 193C.
- 2.39 Ogawa H, Ikoma M, Kawano H, Matsumoto I. *J. Power Sources* 12, 393 (1988).
- 2.40 Sakai T, Miyamura H, Kuriyama N, Kato A, Oguro K, Ishikawa H. *J. Electrochem. Soc.* 137,795(1990).
- 2.41 Folonari C, Lemmi F, Manfredi F, Rolle A. *J. Less-Common Metals* 74, 371 (1980).
- 2.42 G.D. Adzic, J.R. Johnson, J.J. Reilly, J. McBreen, and S. Mukerjee, *J. Electrochem. Soc.* 142, 3429 (1995).
- 2.43 J.J.G. Williams, *Philips J. Res.* 39, 1 (1984).
- 2.44 P.H.E. Notten, R.E.F. Einerhand, and J.L.C. Daams, *J. Alloys Compd.* 210, 221 and 233 (1994).
- 2.45 Z.-P. Li, Y.-Q. Lei, C.-P. Chen, J. Wu, and Q.-D. Wang, *J. Less-Common Metals* 172–174, 1256 (1991).

- 2.46 T. Sakai, K. Oguro, H. Miyamura, N. Kuriyama, A. Kato, and H. Ishikawa, *J. Less-Common Metals* 161, 193 (1990).
- 2.47 S. Wakao and Y. Yonemura, *J. Less-Common Metals* 89, 481 (1983).
- 2.48 T. Sakai, H. Miyamura, N. Kuriyama, A. Kato, K. Oguro, and H. Ishikawa, *J. Less-Common Metals* 159, 127 (1990).
- 2.49 Z. Li, D. Yan, and S. Suda, *Res. Rep. Kagakuin Univ.* 75, 113 (1993).
- 2.50 T. Hara, N. Yasucha, Y. Takeuchi, T. Sakai, and A. Uchiyama, *J. Electrochem. Soc.* 140, 2450 (1993).
- 2.51 T. Sakai, H. Yashinaga, H. Miyamura, N. Kuriyama, and H. Ishikawa, *J. Alloys Compd.* 180, 37 (1992).
- 2.52 J. Choi and C.-N. Park, *J. Alloys Compd.* 217, 25 (1995).
- 2.53 F. Meli, A. Zuttel, and L. Schlapback, *J. Alloys Compd.* 190, 17 (1992) and 202, 81 (1993).
- 2.54 J.-C. Achard, A. Perccheron-Guegan, H. Diaz, F. Briaucourt, and F. Demany, *Proc. 2nd Int. Congr. Hydrogen Metals (Paris 1977)*, p. 1E12.
- 2.55 B.S. Chao, R.C. Young, S.R. Ovshinsky, D.A. Pawlik, B. Huang, J.S. Im, and B.C. Chakoumakos, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 575, 193 (2000).
- 2.56 K. Young, J. Nei, T. Ouchi, and M.A. Fetcenko, *J. Alloys Compd.* 509, 2277 (2011).
- 2.57 O. Bernauer, J. Topler, D. Noreus, R. Hempelmann, and D. Richter, *Int. J. Hydrogen Energy* 14, 187 (1989).
- 2.58 K. Young, T. Ouchi, B. Huang, J. Nei, and M.A. Fetcenko, *J. Alloys Compd.* 501, 236 (2010).
- 2.59 Broom DP. *Hydrogen Storage Materials. The Characterization of their storage properties.* Chap. 2, Springer (2011).
- 2.60 Sing KSW, Everett DH, Haul RAW, Moscou L, Pierotti RA. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl Chem*, 57 (1985) 603-619.
- 2.61 Menon VC, Komarneni S. Porous adsorbents for vehicular natural gas storage: a review. *J Porous Mater*, 5 (1998) 43-58.
- 2.62 Carpetis C, Peschka W. A Study on hydrogen storage by use of cryadsorbents. *Int J Hydrogen Energy*, 5 (1980) 539-554.
- 2.63 Chahine R, Bose TK. Low pressure adsorption storage of hydrogen. *Int J Hydrogen Energy*, 19 (1994) 161-164.
- 2.64 Agarwal RK, Noh JS, Schwartz JA, Davini P. Effect of surface acidity of activated carbon on hydrogen storage. *Carbon*, 25 (1987) 219-226.

- 2.65 S. Sherif, D. Yogi Goswami, E. K. Stefanakos and A. Steinfeld, Handbook of Hydrogen Energy, Boca Raton, London, New York: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2014.
- 2.66 Yürüm Y, Taralp A, Veziroglu TN. Storage of hydrogen in nanostructured carbon materials. Int J Hydrogen Energy 34 (2009) 3784-3798.
- 2.67 Gándara F. Metal-organic frameworks:nuevos materiales con espacios llenos de posibilidades. Real Soc Esp Quím, 108 (2012) 190-196.
- 2.68 Bodganović B, Schwickardi M. Ti-doped alkali metal aluminium hydrides as potential novel reversible hydrogen storage materials. J Alloys Comp, 253-254 (1997) 1-9.
- 2.69 Jensen CM, Yang Y, Chou MY. Alanates as hydrogen storage materials. Solid-state hydrogen storage: materials and chemistry, ed. Walker G. Woodhead Publishing, Cambridge (2008).
- 2.70 Jensen CM, Zidan R, Mariels N, Hee A, Hagen C. Advanced titanium doping of sodium aluminium hydride: segue to a practical hydrogen storage material? Int J Hydrogen Energy, 24 (1999) 461-465.
- 2.71 Zidan RA, Takara S, Hee AG, Jensen CM. Hydrogen cycling behavior of zirconium and titanium-zirconium-doped sodium aluminium hydride. J Alloy Comp 285 (1999) 119-122.
- 2.72 Bodganović B, Felderhoff M, Pommering A, Schüth F, Spielkam N. Advanced hydrogen-storage materials based on Sc-, Ce- and Pr-doped NaAlH₄. Adv Mater, 18 (2006) 1198-1201.
- 2.73 Chen P, Xiong Z, Luo J, Lin J, Tan KL. Interaction of hydrogen with metal nitrides and imides. Nature, 420 (2002) 302-304.
- 2.74 Hino S, Ichikawa T, Ogita N, Udagawa M, Fujii H. Quantitative estimation of NH₃ partial pressure in H₂ desorbed from the Li-N-H system by Raman spectroscopy. Chem Commun, (2005) 3038-3040.
- 2.75 Teitel R. Hydrogen Storage in Glass Microspheres. Report BNL 51439. Brookhaven National Laboratories, U.S. DOE, Suffolk County, New York (1981).
- 2.76 Teitel R. US Patent 4 302 217 (1981).
- 2.77 A. Akunets, N. Basov, V. Bushuev, V. Dorgogotovtsev, A. Gromov, A. Isakov, V. Kovylnikov, Y. Merkulev, A. Nikitenko and S. Tolokonnikov, "Super-high-strength microballons for hydrogen storage," *International Journal of Hydrogen Energy*, pp. 697-700, 1994.
- 2.78 J. Shelby, "FY 2008 Annual Progress Report of DOE Hydrogen Program: IV.D.5 Glass Microspheres for Hydrogen Storage," U.S. Department of Energy, Alfred, New York, USA, 2008.
- 2.79 M. Herr and J. Lercher, "Hydrogen Storage in Microspheres - Final Report ESTEC," European Space Agency, Noordwijk, Netherlands, 2003.
- 2.80 T. Halvordson and J. Shelby, "DOE Final Report: Controlled Permeation of Hydrogen Through Glass," U.S. Department of Energy, Alfred, New York, USA, 1998.

- 2.81 D. Rapp and J. Shelby, "Photo-induced hydrogen outgassing of glass," *Journal of Non-Crystalline Solids* 349, pp. 254-259, 2004.
- 2.82 J. Shelby, M. Hall, M. Snyder and P. Wachtel, "A Radically New Method for Hydrogen Storage in Hollow Glass," U.S. Department of Energy, Alfred, New York, USA, 2009.
- 2.83 S. Sherif, D. Yogi Goswami, E. K. Stefanakos and A. Steinfeld, *Handbook of Hydrogen Energy*, Boca Raton, London, New York: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2014.
- 2.84 T. Umegaki, J.-M. Yan, X.-B. Zhang, H. Shioyama, N. Kuriyama and Q. Xu, "Boron- and nitrogen-based chemical hydrogen storage materials," *International Journal of Hydrogen Energy*, pp. 2303-2311, 2009.
- 2.85 <https://www.ifp.tuwien.ac.at/index.php?id=63>
- 2.86 <https://tiss.tuwien.ac.at/adressbuch/adressbuch/person/46247>
- 2.87 Schmid G. A hybrid hydrolytic hydrogen storage system based on catalyst sputter-coated hollow glass microspheres. Ph.D. Thesis. Vienna University of Technology, (2015).

CAPÍTULO 3

Modelo Teórico

"I am your density! I mean, your destiny."

George McFly

De la película "Back to the Future", 1985.

3.1 La ecuación de Schrödinger y el problema de muchos cuerpos

Uno de los avances científicos más poderosos del siglo XX fue el desarrollo de la Mecánica Ondulatoria, área que persigue describir y determinar, en base a reiteradas observaciones experimentales y con una exactitud verdaderamente asombrosa, cómo se cuantifican los niveles energéticos de un sistema determinado. Sobre la Cuántica se basa la comprensión del mundo moderno, desde los procesos internos del núcleo atómico hasta los espectros de radiación de las galaxias distantes.

Erwin Rudolf Josef Alexander Schrödinger (1887-1961), fue un físico y filósofo de origen austríaco que logró materializar en una expresión una descripción matemática muy precisa sobre el comportamiento de partículas en el marco de la teoría de la Mecánica Cuántica¹. Por su gran aporte científico, esta expresión se reconoce como *la ecuación de Schrödinger*. Desde su formulación, en el año 1926, la Mecánica Cuántica no cesa de buscar formas, incluso aproximaciones, que la resuelvan y verifiquen. Y es que, como toda ley, esta ecuación fundamental carece de deducción: *su validez descansa en su acuerdo con la experiencia*. El atrevimiento, quizás, de considerar soluciones *aproximadas* reside en que la expresión sólo puede ser resuelta con exactitud para sistemas simples, como una partícula confinada en una caja o, una situación más realista, un oscilador armónico.

En efecto, el átomo de hidrógeno es también un ejemplo particular que puede ser definido exactamente por medio de la ecuación de Schrödinger. En este caso, un solo electrón se mueve en el potencial del Coulomb del núcleo que está formado por un único protón. Si bien este escenario parece ser un problema de dos cuerpos interactuantes (electrón + protón), el protón posee una masa

mucho mayor que el electrón, condición que demanda una corrección muy pequeña al momento de hallar la energía total del átomo a través de la resolución de la ecuación mencionada líneas arriba. Este procedimiento resulta sencillo, visto tanto desde la Mecánica Clásica como Cuántica. Por lo tanto, la interacción de ambas partículas en el átomo de hidrógeno puede ser modelada de una manera simple.

A medida que el sistema se complejiza, esto es, *más cuerpos intervienen en el sistema* (átomo con dos o más electrones), más difícil se vuelve describir las interacciones que existen entre ellos. En este punto, las complicaciones que surgen de la identidad de los electrones responden a fenómenos puramente mecánico-cuánticos, debidas al conocido *principio de incertidumbre* que predice que es imposible seguir el rastro de cada uno de ellos. Aquí surge la necesidad de acudir a métodos aproximados para múltiples cuerpos.

La ecuación de Schrödinger para sistemas complejos, en su forma no-relativista e independiente del tiempo, viene dada por:

$$H \Psi(x_i, R_A) = E \Psi(x_i, R_A) \quad (3.1)$$

donde H es el operador Hamiltoniano o de energía total (cinética + potencial), Ψ es la función de onda (conjunto de soluciones o estados propios del Hamiltoniano) y E , un número real que satisface la ecuación de autovalores y define las energías permitidas para el sistema. Desde el punto de vista estrictamente teórico, la ecuación representa un problema de autovalores para el Hamiltoniano: *si el operador se aplica a una función y este entrega la misma función multiplicada por un escalar, entonces, $\Psi(x_i, R_A)$ es una función de onda, función propia o autofunción del operador H , con valor propio o autovalor, E .*

Nota 3.1.- La función de onda: una cosa rara.

La función de una onda correspondiente a las ondas de una cuerda es el desplazamiento de la cuerda. La función de onda para las ondas sonoras puede ser o bien el desplazamiento de las moléculas de aire, o bien la presión. La función de onda para las ondas electromagnéticas es el campo eléctrico y el campo magnético. Ahora bien, *¿cuál es la función correspondiente a las ondas electrónicas?* Cuando Schrödinger publicó su ecuación de onda, ni él ni nadie sabía cómo interpretar la función de onda Ψ , aunque expresó su forma matemática para describir un comportamiento electrónico determinado ignorando la realidad de su tratamiento. Fue el matemático y físico alemán Max Born (1882-1970), quien estableció que el cuadrado de la función de onda Ψ debía interpretarse como una *medida de probabilidad* de encontrar un electrón en un punto dado del espacio.

Desde la perspectiva de la Mecánica Cuántica, una función de onda es una expresión compleja y especifica simultáneamente dos funciones reales: una parte real y una parte imaginaria. Esto está en contraste con una función de onda propia de la Mecánica Clásica, aunque este hecho no debe considerarse como un punto débil de esta área. En verdad, este es un detalle deseable ya que de inmediato hace evidente que *no se debería intentar dar a las funciones de onda una existencia física*, en el mismo sentido que la tienen las ondas en el agua o en una cuerda. La razón es que una cantidad compleja no se puede medir por ningún instrumento físicamente real. El mundo “real” (utilizando el término en su sentido no matemático) es el mundo de las cantidades “reales” (empleando, ahora sí, el término en su sentido matemático). Por lo tanto, no se deberá responder, ni siquiera plantear la pregunta: *¿qué es exactamente una función de onda y qué es lo que está ondulando?* Se recordará que consideraciones de preguntas como ésta, concernientes a la naturaleza de las ondas electromagnéticas, condujeron a los físicos del siglo XIX al concepto erróneo del éter. Como las funciones de onda son complejas, no existe la tentación de cometer otra vez el mismo error. Por el contrario, resulta evidente desde el principio que las funciones de onda son *dispositivos computacionales* que solamente toman significado en el contexto de la teoría de Schrödinger, de la cual forman parte. Estos comentarios, sin embargo, no implican que las funciones de onda no tengan interés físico sino que, a la inversa, contienen toda la información que el principio de incertidumbre de Heisenberg permite conocer acerca de la partícula asociada. En esencia, tal como lo anunció Born, la conexión básica entre las propiedades de la función de onda Ψ y el comportamiento de la partícula asociada está expresada en términos de la *densidad de probabilidad*.

Cualquier sistema, entonces, puede quedar explícitamente caracterizado por la función de onda $\Psi(x_i, R_A)$, que depende tanto de las coordenadas espaciales como de spin de los electrones $x_i = (r_i, \sigma_i)$ y de las coordenadas espaciales del núcleo R_A ^{2,3}. En contraste con el tratamiento relativista, donde el spin de los electrones surge de manera natural, en este caso, el valor cuántico debe ser introducido de manera adicional, por ello la dependencia de σ_i en la expresión.

Para un sistema de N electrones y M núcleos, el operador Hamiltoniano se define como:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{m_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad (3. 2)$$

Los índices i y j se extienden sobre los N electrones mientras que A y B , sobre los M núcleos. ∇_i^2 es el operador Laplaciano aplicado sobre la partícula i (operador diferencial de segundo orden). m_A es la masa del núcleo A , Z_A es la carga nuclear y r_{ij} la distancia entre las partículas i y j .

Así, el Hamiltoniano se obtiene como suma de cinco contribuciones: los operadores de energía cinética para los electrones y el núcleo (T_e y T_n) y las interacciones coulombianas atractivas entre los electrones y núcleos (V_{en}) y las repulsivas, entre los mismos electrones (V_{ee}) y núcleos (V_{nn}). De esta manera, la ecuación 3.2 puede abreviarse como sigue:

$$H = T_e + T_n + V_{en} + V_{ee} + V_{nn} \quad (3.3)$$

No obstante el Hamiltoniano se conoce por completo, resulta complejo resolverlo por el gran número de variables dependientes de la función de onda. En un sistema con N electrones y M núcleos, hay $4N + 3M$ grados de libertad: las $3N$ coordenadas espaciales (r_i) y las N coordenadas de spin de los electrones (σ_i) y las $3M$ coordenadas espaciales de los núcleos atómicos (R_A).

Un primer paso para simplificar el operador Hamiltoniano consiste en la aproximación de Born-Oppenheimer⁴, que se detalla a continuación.

3.2 Aproximación de Born-Oppenheimer

Uno de los aspectos más fundamentales deseables de conocer en el caso de una molécula aislada o de un conjunto de átomos que integran el cristal de un mineral, es el cambio que experimentan en su energía cuando se mueven los átomos de su alrededor. Para definir en qué posición se encuentra un átomo es necesario puntualizar dos hechos: dónde está su núcleo y dónde están sus electrones. Una observación clave a la hora de aplicar la Mecánica Cuántica a partículas atómicas es que sus núcleos son mucho más pesados que cada uno de sus electrones, es decir, *cada protón o neutrón dentro de un núcleo posee más de 1800 veces la masa de un electrón*. Esto significa, rápidamente hablando, que los electrones responden con mayor facilidad a los cambios que afectan sus alrededores en comparación con lo que pueden apreciar o ver sus núcleos. Una profesora de un curso de postgrado ofreció una analogía muy didáctica para explicar este fenómeno: *los núcleos son los abuelos de los electrones, niños corriendo por doquier. Estos últimos, por la agilidad, ansiedad y movimiento que caracteriza a la etapa infantil, enseguida aprenden los juegos y movimiento. Los abuelos, en cambio, asumen el reto con mayor lentitud y paciencia*.

Por lo tanto, es común subdividir la ecuación de Schrödinger en dos problemas matemáticos independientes: uno electrónico y otro nuclear. Este estudio diferenciado se denomina *aproximación de Born-Oppenheimer*.

En primer lugar, se resuelven las ecuaciones que describen el movimiento de los electrones considerando posiciones fijas para los núcleos atómicos. Para un determinado número de electrones

que se mueven en el campo de un conjunto de núcleos, se encuentra la configuración o el estado de menor energía. Este valor de energía mínimo se conoce como *estado fundamental del sistema* y se corresponde con un estado donde no se induce ningún cambio (ver figura. 3.1).

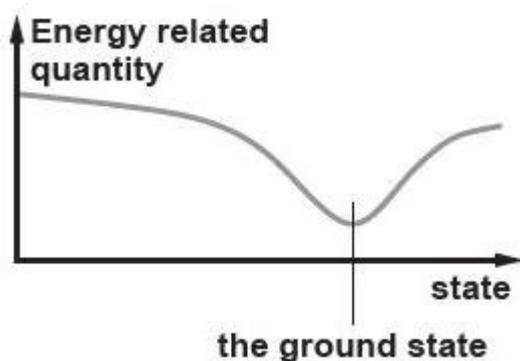


Fig. 3.1.- Bosquejo esquemático de cómo se encuentra el estado fundamental de un sistema como un mínimo estable de una cantidad relacionada con la energía. Saber qué cantidad específica relacionada con la energía se utiliza, depende del entorno en el que se encuentra el sistema.

Si se tienen M núcleos en las posiciones R_1, \dots, R_m , el estado fundamental de energía E puede expresarse como una función de las posiciones de estos núcleos mediante la forma $E(R_1, \dots, R_m)$. Esta relación recibe el nombre de energía adiabática potencial de la superficie de los átomos. Una vez calculada esta energía, es posible abordar el problema original expuesto al principio: ¿cómo cambia la energía del material cuando se mueven los átomos de su alrededor?

Si, en resumen, se considera que la respuesta de los electrones a una perturbación externa es mucho más rápida que la del núcleo, que los mismos son capaces de seguir cualquier movimiento del núcleo de manera quasi-instantánea y que, por tanto, podrían desplazarse en un campo constante con núcleos posicionados en coordenadas fijas, el término correspondiente a la energía cinética del núcleo (T_n) en la ecuación 3.3 se anula y el término correspondiente a la repulsión internuclear (V_{nn}) se agrega como una constante a la energía total.

Con todas estas aclaraciones, la ecuación de Schrödinger queda bajo la forma:

$$H_e \Psi_e(x_i, R_A) = [T_e + V_{en} + V_{ee}] \Psi_e(x_i, R_A) = E_e \Psi_e(x_i, R_A) \quad (3.4)$$

donde H_e es el operador Hamiltoniano electrónico, $\Psi_e(x_i, R_A)$ representa las funciones de onda electrónica y E_e la energía electrónica.

A pesar de que la aproximación de Born-Oppenheimer simplifica considerablemente la ecuación de Schrödinger original, el término de interacción electrónica V_{ee} de la ecuación 3.4 sigue siendo muy difícil de describir dado que los electrones se encuentran correlacionados.

Tal como lo anunció Wolfgang Pauli a través de su principio de exclusión, los electrones de igual spin tratan de apartarse unos de otros. Este comportamiento trae como consecuencia una disminución en la energía total del sistema y es un fenómeno conocido como *energía de intercambio*. Por otra parte, los electrones con diferente spin también tienden a separarse para reducir la repulsión coulombiana, procedimiento que se denomina *energía de correlación* y se asocia con una disminución de la energía del sistema. Precisamente esta última correlación es la responsable de que la función de onda termine convirtiéndose en una expresión muy compleja, sin la admisión de una solución exacta. Con el fin de intentar salvar este problema, en el año 1928, el físico y matemático inglés Douglas Hartree (1897-1958) propuso una solución que hoy en día se concibe popularmente como la *aproximación de Hartree*⁵.

3.3 Aproximación de Hartree

Desconocer la correlación entre los electrones es un inconveniente complejo de abordar. Y tampoco es un término factible de despreciar ya que la energía de interacción entre dos partículas electrónicas a una distancia equivalente a 1 \AA , se ubica en el orden de 14 eV . Resulta imposible ignorar, por ende, un valor de energía tan significativo.

Una manera sencilla de enfrentar este hecho es pensar bajo el supuesto de que los electrones no tienen efectos unos sobre otros. Esta aproximación, llamada *de Hartree*, entiende que cada electrón en particular se mueve dentro de un *campo efectivo* generado por la presencia de los núcleos y restantes electrones de las especies que integran el sistema. Este conjunto multielectrónico se reemplaza por otro mucho más simple que consta de un potencial esféricamente simétrico. Así, la interacción coulombiana entre los diversos electrones puede expresarse como:

$$V_{ee} = \sum_i^N v_i^H \quad (3.5)$$

donde v_i^H recibe el nombre de *potencial de Hartree* y representa el potencial promedio que experimenta el i -ésimo electrón debido a la interacción de los demás electrones circundantes.

Gracias a esta simplificación, el Hamiltoniano del sistema de N partículas (H) puede escribirse como la suma de operadores de electrones individuales $h_{(i)}$:

$$H = \sum_i^N h_{(i)} \quad (3.6)$$

A su vez, cuando esto ocurre, las autofunciones de H pueden tratarse como producto de las funciones de onda de cada partícula individual (*producto Hartree*):

$$\Psi_H(r_1\sigma_1, r_2\sigma_2, \dots, r_n\sigma_n) = \Psi(r_1\sigma_1)\Psi(r_2\sigma_2) \dots \Psi(r_n\sigma_n) \quad (3.7)$$

Por supuesto, partiendo de la base que en cualquier sistema el número de electrones siempre es significativamente mayor al número de núcleos, existe una gran motivación para proceder de esta manera. Por ejemplo, la función de onda de una molécula de CO_2 comprende una función de *66 dimensiones* (3 dimensiones por cada uno de los 22 electrones: 6 del C y 16 del O_2). Y la función de onda de un *nanocluster* de 100 átomos de Pd requiere más de ¡*23000 dimensiones*! Estos valores ofrecen, desde ya, una idea preliminar de por qué resolver la ecuación de Schrödinger para sistemas materiales ha ocupado el tiempo de muchas mentes brillantes durante una buena fracción de siglo.

Sin embargo, la aproximación planteada por Hartree no tiene en cuenta la *indistinguibilidad* de los electrones, es decir, la función de onda obtenida mediante esta simplificación no satisface el principio de exclusión de Pauli y no toma en cuenta, por cuanto, la energía de intercambio electrónica³ (ver Fig. 3.2).

La interacción de dos electrones entre sí es de índole electromagnética y, esencialmente, coincide con la interacción clásica de dos partículas cargadas. No obstante, las complicaciones que surgen por la identidad de los electrones son puramente mecano-cuánticas y se deben al hecho de que es imposible seguir la posición de cada electrón. En la Física Clásica, partículas idénticas se identifican por sus posiciones, que pueden determinarse con exactitud ilimitada. En la Mecánica Cuántica, esto no se puede hacer por causa del principio de indeterminación. La indiscernibilidad de partículas idénticas tiene, así, consecuencias importantes.

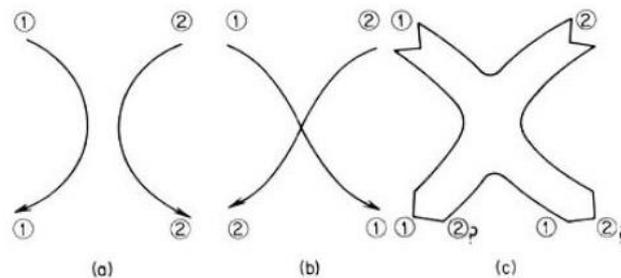


Fig. 3.2.- a y b) Dos trayectorias de electrones clásicas. Si los electrones fueran partículas clásicas podrían distinguirse por la trayectoria seguida. Sin embargo, debido a las propiedades ondulatorias mecano-cuánticas de los electrones, las trayectorias se dispersan del modo indicado por la región delimitada en c). Es imposible distinguir de qué electrón se trata una vez que ambos se separan.

El principio de exclusión de Pauli demanda que la función de onda electrónica del sistema tenga un comportamiento *asimétrico*; esto es, que la función de onda cambie su signo al intercambiar las coordenadas espaciales y altere el spin en cualquier par de electrones.

La inclusión de esta corrección fue ideada por el físico soviético Vladimir Fock (1898-1974), en el año 1930. Fock generalizó el modelo de Hartree considerando la *naturaleza fermiónica* de los electrones. Esta mejora se conoce como el *método o aproximación de Hartree-Fock* y se desarrolla en el siguiente apartado.

3.4 Aproximación de Hartree-Fock

A los fines de incluir la energía de intercambio en el modelo de Hartree, Fock⁶ propuso construir la función de onda del sistema como una combinación lineal de las funciones de onda asociadas a cada electrón, en vez del producto de ellas. Esta nueva forma de escribir la función de onda del sistema se logra a través del determinante de Slater o función determinantal y es la herramienta matemática que satisface las condiciones del principio de exclusión de Pauli y garantiza la antisimetría de las expresiones en cuestión.

Para un sistema generalizado de N electrones, el determinante de Slater se define como:

$$\Psi_{HF}(r_1\sigma_1, r_2\sigma_2, \dots, r_n\sigma_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1\sigma_1) \Psi_1(r_2\sigma_2) \dots \Psi_n(r_n\sigma_n) \\ \Psi_2(r_1\sigma_1) \Psi_2(r_2\sigma_2) \dots \Psi_2(r_n\sigma_n) \\ \dots \\ \Psi_N(r_1\sigma_1) \Psi_N(r_2\sigma_2) \dots \Psi_N(r_n\sigma_n) \end{vmatrix} \quad (3.8)$$

Donde $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ es el factor de normalización y refiere a que la probabilidad de encontrar a una partícula en una región determinada del espacio de análisis, debe ser igual a la unidad.

Esta última expresión puede escribirse en una forma más compacta:

$$\Psi_{HF}(r\sigma) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det|\Psi(r\sigma)| \quad (3.9)$$

Una vez definida la función de onda del sistema, la obtención de la energía se realiza a través de un *método variacional*. Este principio establece que el cociente de Rayleigh (R_c) para una dada función de onda aproximada (Ψ_{HF}) representa una cota superior de la energía exacta del estado fundamental:

$$R_c = E_{HF}[\Psi_{HF}] = \frac{\langle \Psi_{HF} | H | \Psi_{HF} \rangle}{\langle \Psi_{HF} | \Psi_{HF} \rangle} \quad (3.10)$$

Es decir, la energía calculada por medio del método de H-F (E_{HF}) y la energía exacta del estado fundamental (E_0) se relacionan de la siguiente manera:

$$E_{HF} \geq E_0 \quad (3.11)$$

Conforme a esto último, los orbitales de spin ($\Psi_i(r\sigma)$) que conforman el determinante de Slater de la ecuación 3.8, deben ser aquellos que minimicen el funcional energía $E[\Psi_{HF}]$. De esta manera,

la energía del estado fundamental del sistema se obtiene al minimizar iterativamente este funcional con respecto a los orbitales de spin, que deben permanecer ortonormales entre sí.

Como seguramente el lector ya habrá interpretado, el significado del término matemático *funcional* hace referencia a una función que opera a otra función, es decir, una función que actúa sobre otra función o conjunto de funciones para producir un número escalar.

En conclusión, el teorema variacional ofrece una manera de resolver el problema de la energía electrónica y encontrar, así, el estado fundamental de un sistema partiendo de una función de onda aproximada (3.9) para luego converger en forma iterativa hacia una función de onda más exacta.

Como las funciones de onda se encuentran normalizadas, es decir:

$$\langle \Psi_{HF} | \Psi_{HF} \rangle = 1 \quad (3.12)$$

de la ecuación 3.10 se deduce que el valor esperado de energía⁷ está dado por:

$$E_{HF}[\Psi_{HF}] = \langle \Psi_{HF} | H | \Psi_{HF} \rangle = \sum_i^N H_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (3.13)$$

donde:

$$H_i = \int \Psi_i^*(x) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(x) \right] \Psi_i(x) dx \quad (3.14)$$

es la energía de la partícula aislada y $x = r\sigma$ para simplificar la notación;

$$J_{ij} = \int \int \Psi_i(x_1) \Psi_i^*(x_1) \frac{1}{r_{12}} \Psi_j^*(x_2) \Psi_j(x_2) dx_1 dx_2 \quad (3.15)$$

es la conocida integral de Coulomb, presente también en el modelo de Hartree; y

$$K_{ij} = \int \int \Psi_i^*(x_1) \Psi_j(x_1) \frac{1}{r_{12}} \Psi_j(x_2) \Psi_i^*(x_2) dx_1 dx_2 \quad (3.16)$$

es la integral de intercambio y aparece como producto de la antisimetría de la función de onda.

Los valores de energía que se obtienen a través del funcional H_i (3.14), dependen explícitamente de los orbitales de spin seleccionados para la construcción de la función de onda. Si se tiene en cuenta que las funciones de onda están normalizadas, la minimización del funcional de la energía conduce a las reconocidas ecuaciones de Hartree-Fock (H-F)⁷:

$$\hat{f} \Psi_i = \lambda_i \Psi_i \quad i = 1, 2, 3, \dots, N \quad (3.17)$$

Como se habrá denotado, estas N expresiones se asemejan a las ecuaciones de autovalores descriptas al inicio de este capítulo, sólo que en esta oportunidad los λ actúan como multiplicadores de Lagrange y representan los autovalores del operador de Fock \hat{f} . Este último, es un operador efectivo para un electrón y se define como:

$$\hat{f} = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + V_{HF}(i) \quad (3.18)$$

Los primeros dos términos indican la energía cinética y potencial dado por la atracción electrón-núcleo, respectivamente. V_{HF} es el potencial de Hartree-Fock e identifica la repulsión promedio experimentada por el i -ésimo electrón como consecuencia de la presencia de los $N-1$ electrones restantes. Se rige por la expresión:

$$V_{HF}(x_1) = \sum_j^N (\hat{J}_j(x_1) - \hat{K}_j(x_1)) \quad (3.19)$$

donde,

$$\hat{J}_j(x_1) = \int |\Psi_j(x_2)|^2 \frac{1}{r_{1,2}} dx_2 \quad (3.20)$$

es el operador de Coulomb y enseña el potencial que percibe un electrón en la posición x_1 debido a la distribución de cargas promedio de otro electrón en el orbital de spin Ψ_j ; y,

$$\hat{K}_j(x_1)\Psi_i(x_1) = \int \Psi_j^*(x_2) \frac{1}{r_{12}} \Psi_i(x_2) dx_2 \Psi_j(x_1) \quad (3.21)$$

representa la contribución debida al intercambio electrónico en el potencial de H-F. Este término no posee una analogía clásica y debe interpretarse como el efecto que se produce al actuar sobre un orbital de spin.

De esta manera, de las ecuaciones abordadas con anterioridad, se evalúa que el potencial de H-F no es local y depende de los orbitales de spin. *Esta es la razón por la cual el método de H-F debe resolverse de manera autoconsistente.*

Ahora bien, la energía de intercambio considerada en esta metodología se trata de manera exacta, sin embargo, los efectos debido a la correlación electrónica se tienen en cuenta a través del campo efectivo promedio que generan los electrones restantes del sistema. Esta aproximación conduce a una sobreestimación de la repulsión electrón-electrón. Si bien se han propuesto varias teorías para mejorar este hecho, muchas de ellas basadas exclusivamente en la función de onda, la teoría del Funcional de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés) resulta ser la alternativa actual más empleada para realizar simulaciones de estructura electrónica y dinámica molecular.

3.5 Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)

A diferencia de los métodos anteriores, cuyo objeto de cálculo es computar la función de onda completa del electrón $\Psi_e(x_i)$, la teoría del Funcional de la Densidad⁸ centra sus bases en la *densidad electrónica* del sistema $\rho(r)$, concepto que es función de tan sólo tres coordenadas espaciales y

contiene gran parte de la información que es físicamente observable desde la solución de la función de onda total de la ecuación de Schrödinger, que depende de $3N$ coordenadas espaciales. La densidad electrónica $\rho(r)$ se define como el número de electrones por volumen en un determinado punto del espacio. Es una cantidad física que, en teoría, puede medirse.

No está demás observar que los métodos basados en la función de onda electrónica mantienen una ventaja crucial sobre los cálculos realizados por DFT y es que, con tiempo computacional infinito, pueden converger hacia la solución *exacta* de la ecuación de Schrödinger.

La concepción de la DFT llega para simplificar, entonces, el problema de múltiples cuerpos.

El primer intento de resolver el operador Hamiltoniano electrónico por medio de la densidad electrónica del sistema fue formulado por los físicos británico e italiano, Llewellyn Thomas⁹ (1903-1992) y Enrico Fermi¹⁰ (1901-1954), en el año 1927.

3.5.1 El modelo de Thomas-Fermi (T-F)

Bajo este enfoque, el átomo se describe según consideraciones estadísticas y se lo percibe como una distribución uniforme de electrones alrededor de un núcleo en un espacio de fase constituido por seis dimensiones (momentos y coordenadas). Para vincular la energía y la densidad electrónica, este modelo plantea un espacio dividido en pequeños cubos de lado l , cada uno de los cuales contiene un número fijo de electrones N , aunque el valor puede diferir de cuerpo a cuerpo. Asimismo, se asume que los electrones propios de cada volumen se comportan como fermiones independientes y que incluso cada cubo es independiente uno del otro.

Los niveles de energía de una partícula dentro de un pozo de potencial tridimensional infinito vienen dados por:

$$\varepsilon = \frac{h^2}{8ml^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \frac{h^2}{8ml^2} R^2 \quad n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3 \dots \quad (3.22)$$

Para valores grandes de R , es decir, para valores grandes de números cuánticos n_x, n_y, n_z , el número de distintos niveles de energía con menor energía que ε se aproxima al volumen de un octante de una esfera de radio R en el espacio n_x, n_y, n_z . Es decir:

$$\phi(\varepsilon) = \frac{1}{8} \left(\frac{4\pi R^3}{3} \right) = \frac{\pi}{6} \left(\frac{8ml^2 \varepsilon}{h^2} \right)^{3/2} \quad (3.23)$$

Por su parte, la cantidad de niveles de energía ε y $\varepsilon + \delta\varepsilon$ se define como:

$$g(\varepsilon)\Delta\varepsilon = \phi(\varepsilon + \delta\varepsilon) - \phi(\varepsilon) = \frac{\pi}{4} \left(\frac{8ml^2}{h^2} \right)^{3/2} \varepsilon^{1/2} \delta\varepsilon + O(\delta\varepsilon^2) \quad (3.24)$$

donde $g(\varepsilon)$ es la función densidad de estados.

Si el sistema se encuentra a una temperatura de $0K$, todos los niveles de energía por debajo de la energía de Fermi (ε_f) se hallan ocupados, mientras que los estados por encima de ese valor, vacíos. Así, la probabilidad de que los estados se encuentren ocupados responde a la siguiente función:

$$f(\varepsilon) = \begin{cases} 1 & \varepsilon < \varepsilon_f \\ 0 & \varepsilon > \varepsilon_f \end{cases} \quad (3.25)$$

Y, de esta manera, es factible calcular la energía total de los electrones en cada volumen a través de la contribución de cada estado energético:

$$\Delta E = 2 \int_0^{\varepsilon_f} \varepsilon f(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{8\pi}{5} \left(\frac{2ml^2}{h^2} \right)^{3/2} \varepsilon_f^{5/2} \quad (3.26)$$

El factor 2 en la integral advierte que cada nivel se halla doblemente ocupado por electrones con spin diferente.

La energía de Fermi se relaciona con la cantidad de electrones en cada celda de la siguiente forma:

$$\Delta N = 2 \int f(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{2/3} l^3 \varepsilon_f^{3/2} \quad (3.27)$$

Combinando las ecuaciones 3.26 y 3.27, se tiene:

$$\Delta E = \frac{3}{5} \Delta N \varepsilon_f = \frac{3h^2}{10m} \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{2/3} l^3 \left(\frac{\Delta N}{l^3} \right)^{5/3} \quad (3.28)$$

Esta expresión describe la relación que existe entre la energía cinética de una celda y su densidad electrónica $\rho(r)$, definida como:

$$\rho(r) = \left(\frac{\Delta N}{\Delta V} \right) = \left(\frac{\Delta N}{l^3} \right) \quad (3.29)$$

Si se suman las contribuciones de todos los cubos, se obtiene la energía cinética total del sistema en función de la densidad electrónica:

$$T_{TF}[\rho] = C_F \int \rho^{5/3}(r) dr \quad C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \quad (3.30)$$

Este el funcional de T-F para la energía cinética del sistema y es función de la densidad electrónica local. Si se adicionan las contribuciones clásicas por la repulsión electrón-electrón y electrón-núcleo, se llega al *funcional energía de la teoría de T-F*.

$$E_{TF}[\rho] = C_F \int \rho^{5/3}(r) dr^3 - Z \int \frac{\rho(r)}{r} dr^3 + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1^3 dr_2^3 \quad (3.31)$$

donde Z representa la carga del núcleo.

En este modelo, la energía del estado fundamental se consigue a través del principio variacional, minimizando el funcional último (3.30) con la densidad electrónica, conforme a la restricción:

$$N = \int \rho(r) dr^3 \quad (3.32)$$

La expresión de energía descrita a través de la ecuación 3.31 es una aproximación un tanto burda ya que no toma en cuenta los efectos de correlación e intercambio electrónicos. No obstante, fue *quasi* el primer borrador para definir la energía del sistema como función única de la densidad electrónica. Este modelo, por tanto, constituyó el primer paso hacia la elaboración de la *Teoría del Funcional de la Densidad*.

Cabe aclarar que en la formulación original de T-F el fundamento por el cual la energía podía ser obtenida a través de la aplicación del principio variacional, fue tan sólo una presunción. La demostración matemática llegaría 40 años después, de la mano de Pierre Hohenberg y Walter Kohn¹¹, ambos físicos teóricos. Kohn incluso fue galardonado con el premio Nobel en Química en el año 1998, por sus aportes en el desarrollo de la DFT.

3.5.2 Teoremas de Hohenberg y Kohn

Todo el campo de la Teoría del Funcional de la Densidad descansa en dos teoremas matemáticos fundamentales planteados por Kohn y Hohenberg y una serie de ecuaciones impartidas por Khon y el físico chino Lu Jeu Sham¹², a mediados de la década del 60.

Ambas proposiciones sugieren la densidad electrónica como variable básica en la determinación de la energía total del sistema. A saber.

3.5.2.1 Primer teorema

“La energía del estado fundamental de la ecuación de Schrödinger es un funcional único de la densidad electrónica.”

En otras palabras, establece que existe un mapeo uno a uno entre la función de onda del estado fundamental y la densidad electrónica del estado fundamental. O bien, que la energía del estado fundamental puede ser expresada como $E[\rho(r)]$, donde $\rho(r)$ es la densidad electrónica del estado fundamental, único concepto que define todas las propiedades del estado fundamental, incluidas la energía y la función de onda. Este valioso resultado invita a pensar, entonces, en que es factible resolver la ecuación de Schrödinger o, mejor dicho, determinar la energía del estado fundamental del sistema, mediante el empleo de una función de tres variables espaciales (densidad electrónica) en vez de una función de $3N$ variables (función de onda).

De esta manera, para el ejemplo del nanocluster de 100 átomos de Pd mencionado anteriormente, este enunciado reduce un problema de más de 23000 dimensiones a uno de tan sólo 3.

Desde una concepción estrictamente teórica, el teorema afirma que existe una correspondencia unívoca entre el potencial externo V_{ext} , la función de onda ψ_e y la densidad electrónica $\rho(r)$ para el estado fundamental (no degenerado) de un gas de electrones inmerso en el potencial V_{ext} . Y así, la energía del sistema puede ser pensada como un funcional de la densidad electrónica:

$$E[\rho(r)] = \int \rho(r)V_{ext}dr + F_{HK}[n(r)] \quad (3.33)$$

donde F_{HK} es un potencial universal (independiente del potencial externo), conocido como de Hohenberg-Kohn y definido según:

$$F_{HK}[\rho] = T_e[\rho] + E_{ee}[\rho] \quad (3.34)$$

$T_e[\rho]$ representa la energía cinética de los electrones y $E_{ee}[\rho]$, la interacción electrón-electrón.

De hallarse una expresión explícita para el funcional F_{HK} , la ecuación 3.33 ofrecería una solución exacta a la ecuación de Schrödinger del sistema. Lamentablemente, al día de hoy, se desconoce la forma que tiene este funcional.

Por su parte, la interacción electrón-electrón puede ser clasificada en dos partes: una dada por la interacción coulombiana $J[\rho]$ y otra no clásica $E_{ncl}[\rho]$:

$$E_{ee}[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{ncl}[\rho] = J[\rho] + E_{ncl}[\rho] \quad (3.35)$$

El término $E_{ncl}[\rho]$ abarca todas las atribuciones que surgen como resultado de la propia interacción, el intercambio y la interacción coulombiana. Encontrar una buena aproximación para $J[\rho]$ y $E_{ncl}[\rho]$, sigue siendo uno de los retos más importantes de esta teoría.

3.5.2.2 Segundo teorema

“La densidad electrónica que minimiza la energía de todos los funcionales es la densidad electrónica verdadera correspondiente a la solución completa de la ecuación de Schrödinger.”

A pesar de que el primer teorema prueba determinadamente la existencia de un funcional de la densidad electrónica que puede emplearse para resolver la ecuación de Schrödinger, no dice nada acerca de qué funcional se trata. En relación, el segundo teorema define una propiedad muy importante del funcional. De hecho, sostiene que el principio variacional es un método apropiado para minimizar la energía con respecto a la densidad electrónica. Es decir, para una densidad electrónica arbitraria dada que satisfaga:

$$\rho(r) \geq 0 \quad y \quad \int \rho(r) dr = N \quad (3.36)$$

El menor valor de energía E_0 se expresa como un funcional de la verdadera densidad electrónica del estado fundamental $\rho_0(r)$

$$E_0 = E[\rho_0(r)] \leq E[\rho(r)] \quad (3.37)$$

Esta relación implica que el estado fundamental obtenido mediante el funcional aproximado $F_{HK}[\rho]$ no necesariamente constituye un límite superior a la verdadera energía del estado fundamental del sistema. El principio variacional, así, sólo brinda información de la energía del estado fundamental del sistema especificado por el funcional aproximado. La minimización de la energía se lleva a cabo teniendo en cuenta la restricción que impone el número constante de electrones del sistema (3.36). Cuando se cumple este procedimiento, se originan las ecuaciones de Euler-Lagrange:

$$\mu = \frac{\delta E[n(r)]}{\delta n(r)} = V_{ext}(r) + \frac{\delta F_{HK}[n(r)]}{\delta n(r)} \quad (3.38)$$

donde μ es el multiplicador de Lagrange y, en este caso, también el potencial químico de los electrones.

3.5.3 Ecuaciones de Kohn y Sham

Como se mencionó más arriba, a pesar de que ambos teoremas de H-K probaron fehacientemente que es posible encontrar la energía total del sistema a partir de la densidad electrónica del estado fundamental, no especifican de manera alguna cómo hallar el funcional $F_{HK}[\rho]$ y la densidad electrónica $\rho(r)$. En el año 1965, un año después de la publicación de los postulados, Kohn y Sham (K-S)¹¹ presentaron una forma de aproximar el funcional F_{HK} .

El método de K-S se basa en el concepto de que la densidad del estado fundamental puede ser representada a través de la densidad del estado fundamental de un sistema no interactuante equivalente. Esto es, K-S sugieren separar en dos partes el funcional de energía cinética T_e de la ecuación 3.34: por un lado, lo que concierne al sistema no interactuante (T_s); por otro, todo lo desconocido (T_c), que contiene la correlación consecuencia de la interacción electrónica en el sistema real. El funcional F_{HK} puede reescribirse, entonces, de la siguiente manera:

$$F_{HK}[n] = T_s[n] + J[n] + E_{xc}[n] \quad (3.39)$$

donde la energía de intercambio y correlación asume la forma:

$$E_{xc} = T_e[n] + E_{ee}[n] - T_s[n] - J[n] \quad (3.40)$$

La energía de intercambio y correlación aborda la diferencia de energía cinética entre el sistema real (interactuante) y el sistema no interactuante. También incluye información sobre la parte no clásica de la repulsión entre electrones. En definitiva, ampara todos los efectos mecano-cuánticos que el resto de los términos ignora (para una descripción rápida y simplificada, observar figura 3.3). Con esta aproximación, el problema que en principio se afrontaba como de múltiples cuerpos, ahora se reduce a uno equivalente de una sola partícula efectiva, en el que todos los factores desconocidos se agruparon en un término denotado como *funcional de intercambio y correlación*.

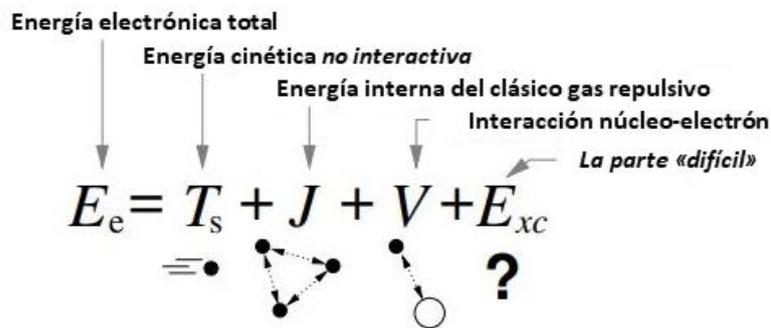


Fig. 3.3.- Todas las contribuciones que definen la energía en el esquema de K-S.

E_{xc} es el término que engloba todos los efectos que se desconocen sobre el comportamiento electrónico y es una cantidad, usualmente de menor magnitud, que a excepción de algunos supuestos fundamentales, resulta ser la única parte que debe ser aproximada para dar con una solución forzada a la mecánica cuántica. Por lo tanto, todo lo que se "pierde" en un cálculo de DFT, se condensa en esta variable. Así, aproximaciones cada vez más precisas a E_{xc} proporcionan una descripción más ajustada y acertada sobre la materia en estudio.

Así, las funciones de onda de una partícula individual pueden ser determinadas por medio de las ecuaciones equivalentes de una sola partícula, bajo la condición de reproducir la densidad del sistema interactuante real. Dicho procedimiento conduce a las famosas ecuaciones de K-S:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc}(r) \right] \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (3.41)$$

$$V_{ext}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc}(r) = V_{eff}(r) \quad (3.42)$$

El término $V_{eff}(r)$ engloba el potencial externo $V_{ext}(r)$, el potencial coulombiano clásico y el potencial de intercambio y correlación $V_{xc}(r)$. Este segundo término describe la repulsión coulombiana entre el electrón que se toma en cuenta en una de las ecuaciones de K-S y la densidad electrónica total de todos los electrones que integran el problema. Por tanto, es un potencial que

incluye una contribución de autointeracción ya que el electrón que se está describiendo mediante la ecuación de K-S es también parte de la densidad electrónica total. Este fenómeno de interacción del electrón consigo mismo no tiene sentido físico y su corrección es parte de uno de los tantos efectos que se encuentran reorganizados dentro del potencial de intercambio y correlación $V_{xc}(r)$ para las ecuaciones en estudio.

Cabe resaltar que la expresión 3.41 es superficialmente similar a la combinación de las ecuaciones 3.1 y 3.2, sólo que se han omitido las sumatorias que aparecen adentro de la ecuación completa de Schrödinger. Esto es porque la solución de las ecuaciones de K-S se corresponde con funciones de onda de electrones individuales que dependen únicamente de tres variables espaciales.

$\rho(r)$, la densidad del sistema real, puede escribirse en términos de los orbitales de K-S, φ_i :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (3.43)$$

Y el potencial de intercambio y correlación (3.40), como la razón diferencial de la energía de intercambio y correlación respecto de la densidad electrónica:

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (3.44)$$

La lectura paciente de estas expresiones conlleva a reflexionar sobre la existencia de un lazo circular o de iteración. Y es que para resolver las ecuaciones de K-S es necesario definir un potencial efectivo (potencial de Hartree) y para definir este potencial, se requiere conocer la densidad electrónica. Pero para hallar la densidad electrónica, es preciso conocer las funciones de onda de cada electrón del sistema y para conocer estas funciones, se necesitan resolver las ecuaciones de K-S. Para romper este *loop*, el problema debe abordarse mediante un proceso secuencial repetitivo. En conclusión, *las ecuaciones de K-S deben resolverse de manera autoconsistente*.

A continuación, se puntualizan los pasos para llevar a cabo un procedimiento de estas características:

- [1] Se parte de una densidad electrónica de prueba.
- [2] Se calcula el potencial efectivo según ecuación 3.42 (potencial de Hartree).
- [3] Se hallan las autofunciones de la ecuación 3.41 (Hamiltoniano de K-S).
- [4] Se calcula un nuevo valor de densidad electrónica, a través de la ecuación 3.43.
- [5] Se comparan ambos valores de densidad (supuesta vs. calculada) y se fija un criterio de convergencia.
- [6] Si no se satisfacen los criterios de convergencia impuestos, se vuelve al paso 2 con el último valor encontrado.

Este método permitiría determinar en forma exacta el estado fundamental del sistema de múltiples cuerpos si se tuviera noción de la forma que asume el potencial de intercambio y correlación, actualmente imposible de descifrar.

Otro de los principales desafíos de la teoría moderna de la DFT radica en descubrir aproximaciones ajustadas para este potencial. En la sección siguiente, se detallan las formas más empleadas para amortiguar esta incertidumbre.

3.5.4 Aproximaciones al potencial de intercambio y correlación

Kohn, Hohenberg y Sham probaron que es posible hallar el estado fundamental de un sistema minimizando el valor de energía de un funcional de la energía. También manifestaron que este logro puede ser alcanzado si se resuelven de manera autoconsistente un grupo de ecuaciones de partículas individuales. No obstante, y si bien demostraron efectivamente su existencia, no aclararon la forma que asume el funcional de intercambio y correlación: *es imprescindible conocer explícitamente la forma que asume; sin su especificación, no se pueden satisfacer las ecuaciones de K-S*. A los fines de subsanar este hecho, dentro del campo de la Física de Materia Condensada, se han desarrollado varias aproximaciones. Las utilizadas con mayor frecuencia son la *aproximación de la densidad local* (LDA, por sus siglas en inglés) y la *aproximación del gradiente generalizado* (GGA). La siguiente sección brinda detalles de cada una de ellas.

3.5.4.1 Aproximación de la Densidad Local (LDA)

Fue la primera aproximación propuesta por Hohenberg y Kohn¹² en el año 1964. En ella, se asume que la energía de intercambio y correlación puede ser obtenida aproximando *en forma local* la densidad del sistema heterogéneo a la densidad inherente de un gas uniforme de electrones. Es decir, establece un potencial de intercambio y correlación en cada posición del espacio para luego tratarlo como el potencial conocido del gas uniforme de electrones a la densidad de electrones observada en esa misma posición (figura 3.4). Así, estos efectos sólo dependen del valor de la densidad electrónica que se dispone como constante para todos los puntos del espacio ($\rho(r) = \text{cte}$).

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) dr \quad (3.45)$$

Donde $\varepsilon_{xc}(\rho(r))$ es la energía de correlación del gas homogéneo de electrones, también expresada como la suma de las contribuciones debidas al intercambio y a la correlación:

$$\varepsilon_{xc}(\rho(r)) = \varepsilon_x(\rho(r)) + \varepsilon_c(\rho(r)) \quad (3.46)$$

El término de la energía de intercambio puede indicarse como:

$$\varepsilon_x(\rho(r)) = -\frac{3}{4} \sqrt{\frac{3\rho(r)}{\pi}} \quad (3.47)$$

No existe aún una expresión explícita para la energía de correlación aunque hay métodos que permiten obtener cálculos bastante precisos, factible incluso de ser parametrizados para utilizar en DFT.

Por lo general, mediante esta aproximación, las energías son sobreestimadas y las distancias de enlace, subestimadas. Además, los resultados disminuyen su precisión a medida que aumenta la heterogeneidad del sistema. Es importante resaltar, e insistir, que los resultados expedidos por esta aproximación no resuelven de manera exacta la ecuación de Schrödinger ya que no se está empleando el funcional de intercambio y correlación verdadero.

A pesar de vislumbrarse como una aproximación poco realista, dado que justamente la variación de la densidad electrónica define los enlaces químicos y motiva el estudio de ciertas particularidades en los materiales, es la base de casi todos los funcionales de intercambio y correlación que se operan hoy en día.

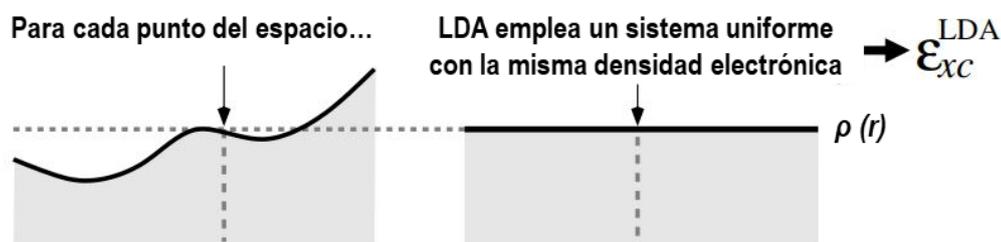


Fig. 3.4.- Definición gráfica de la aproximación de la densidad local (LDA).

3.5.4.2 Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA)

Después de LDA, la Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA) es el método más conocido. Esta alternativa introduce información acerca de cómo varía la densidad electrónica alrededor de cada punto: considera, por tanto, no sólo el comportamiento de la densidad local, sino también el de su gradiente:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r), \nabla \rho(r)) dr \quad (3.48)$$

Al igual que en LDA, el funcional suele expresarse como suma de dos partes: la energía de intercambio E_x^{GGA} , y la energía de correlación E_c^{GGA} .

Tanto que existen muchas formas en las que la información del gradiente de la densidad local puede ser integrada al funcional, las aproximaciones GGA suelen clasificarse en dos grupos

principales. De esta suerte, se tienen las aproximaciones que parten de principios físicos (caso funcionales Perdew-Wang, PW91 y Perdew-Burke-Ernzerhof, PBE¹³) y las que utilizan parámetros obtenidos a través de datos experimentales (como el funcional Becke, three-parameter, Lee-Yang-Parr, B3LYP¹⁴), por mencionar unos pocos ejemplos.

Es tentador pensar que, como esta aproximación incluye *más* información física que la LDA, tiene que ser más exacta o más *ajustada*. Por desgracia, esto no siempre es correcto.

Por último, dado que el empleo de funcionales diferentes ofrecen resultados distintos para cualquier disposición atómica, *siempre es importante especificar qué tipo de funcional se utilizó para desarrollar las iteraciones autoconsistentes*. Esta aclaración vale mucho más que referir el trabajo como un *cálculo a través de DFT*.

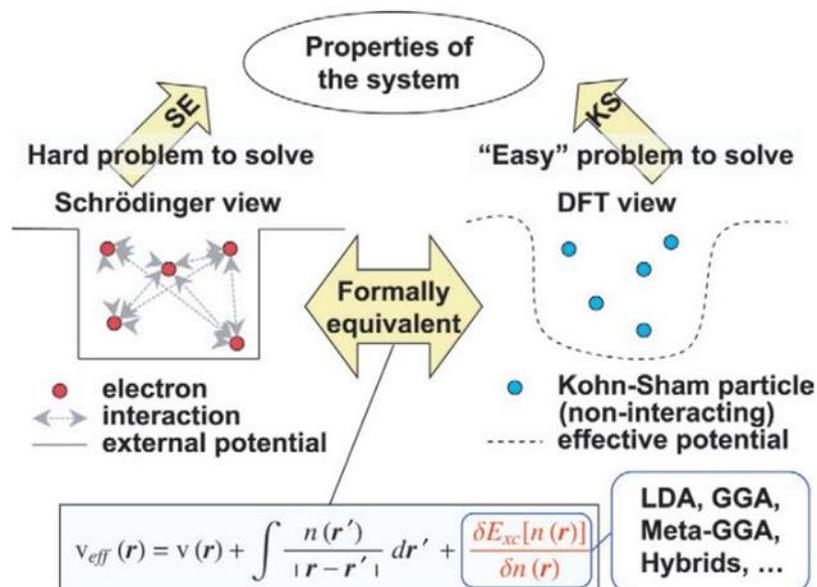


Fig. 3.5.- Resumen gráfico sobre las implicancias de la DFT¹⁵. Las propiedades exactas de un sistema mecano cuántico se calculan a través de la resolución de la ecuación de Schrödinger (SE, Schrödinger Equation), parte izquierda de la figura. Una alternativa menos severa aunque igualmente equivalente de lidiar con esta tarea, es por medio de las ecuaciones de K-S basadas en DFT, parte derecha de la imagen. A pesar de ello, el funcional indicado de intercambio y correlación E_{xc} , aún es desconocido. Se requieren, entonces, distintas aproximaciones de las características de LDA o GGA que, si bien son pilares básicos para alcanzar resultados satisfactorios, también en cierto que limitan la exactitud de las ecuaciones de K-S.

3.6 Desarrollo del método computacional

El objeto de estudio de esta tesis son las fases de Laves, materiales intermetálicos aleados cuyo orden atómico espacial presenta una simetría periódica y extendida. Esta disposición espacial tan

particular facultad optimizar el número de especies que deben ser consideradas al momento de llevar a cabo los cálculos, es decir, permite tomar en cuenta al mínimo sólo los átomos que constituyen la celda unidad del material.

3.6.1 Red cristalina y espacio recíproco

Los materiales cristalinos son sustancias cuyos componentes están dispuestos con periodicidad rigurosa, conformando así una estructura geoméricamente regular. Para construir el Hamiltoniano de K-S sería necesario detallar cada una de estas posiciones. Por lógica, una ardua tarea. Pero, dada la mencionada simetría periódica que caracteriza a los cristales, este problema se reduce a especificar tan solo las coordenadas espaciales de electrones y núcleos que integran la celda unidad de la estructura en estudio, o sea, el patrón estructural, la unidad repetitiva, la porción mínima de materia o el *ladrillo básico* que guarda la identidad completa de la sustancia en análisis (una suerte de *huella digital* del cristal)¹⁶.

Un cristal queda íntegramente definido, entonces, cuando se indican las posiciones y tipos de átomos de la celda unidad y se señalan las reglas que replican la estructura. En general:

$$red + base = estructura cristalina$$

donde se denomina *base* a las coordenadas y tipos de especies que integran la celda unidad y *red* a la disposición regular de puntos en el espacio. Este último concepto es una abstracción matemática, una construcción geométrica que ayuda a poner de manifiesto las redes de simetría de la estructura del cristal. Por tanto, *red espacial* no es lo mismo que *estructura cristalina*, que sí tiene un sentido y realidad físicos.

Al conjunto de traslación de puntos idénticos que replican y generan el cristal en su máxima expresión recibe el nombre de *red de Bravais* (equivalencia de puntos en cuanto al arreglo y a la orientación). Además de las operaciones de traslación, también existen otras reglas de simetría que determinan un cristal y que hacen al concepto de *grupo puntual*. La suma del grupo de traslaciones (red de Bravais) y el grupo puntual, constituyen el *grupo espacial* de un material.

Una operación de traslación en la red o en el cristal es un desplazamiento paralelo del cristal a sí mismo mediante un vector de traslación:

$$\bar{T} = i_1 \bar{a}_1 + i_2 \bar{a}_2 + i_3 \bar{a}_3 \quad (3.49)$$

donde i_i toma valores enteros y \bar{a}_i representa los vectores directores o primitivos para construir el cristal. Las posiciones de los átomos dentro de la celda unidad se describen, por tanto, en función de estos vectores primitivos.

Ya que, en principio, son posibles infinitos conjuntos de vectores unitarios, un cristal no tiene una celda unidad única. No obstante, la unidad de menor volumen se designa *celda primitiva*. Un tipo

muy útil dentro de esta categoría es la llamada celda de *Wigner-Seitz*, cuya construcción abarca una región del espacio cerrada, con centro en un punto elegido de la red de Bravais, todos los puntos de la cual se encuentran más cerca de él que de cualquier otro punto de la red.

Asimismo, dada la periodicidad de la red, toda función periódica es factible de ser operada por la transformada de Fourier. El nuevo espacio que define esta herramienta se denomina *espacio recíproco*, mientras que al conjunto de vectores que actúan en este campo, *vectores recíprocos*.

Los vectores recíprocos \bar{b}_i y los vectores primitivos \bar{a}_j , se vinculan mediante la relación:

$$\bar{b}_i \cdot \bar{a}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad (3.50)$$

Donde δ_{ij} es la función delta de Kronecker, definida por:

$$\delta_{ij} = 0 \quad \text{si } i \neq j \quad \delta_{ij} = 1 \quad \text{si } i = j \quad (3.51)$$

Análogamente al concepto de red de Bravais en el espacio real, se define la *red recíproca* para el espacio recíproco. De esta manera, cualquier traslación en el espacio recíproco puede denotarse en términos de los vectores recíprocos mediante:

$$\bar{G} = i_1\bar{b}_1 + i_2\bar{b}_2 + i_3\bar{b}_3 \quad (3.52)$$

En este caso, la *primera zona de Brillouin* es el equivalente a la celda de Wigner-Seitz en el espacio recíproco.

Cabe destacar que la red recíproca no existe verdaderamente en el cristal. Es una abstracción cómoda que da la posibilidad de describir matemáticamente con bastante sencillez y exactitud las condiciones en que transcurre tal o cual fenómeno en un sólido cristalino (difracción, movimiento de electrones en un campo de potencial periódico, dispersión de fonones, etc.).

De todo lo enunciado se infiere que las redes *directa* y *recíproca* son mutuamente conjugadas. La red inversa de la recíproca es simplemente la red directa inicial: cada punto de la red recíproca se corresponde con una familia de planos paralelos de la red cristalina. Se debe también tener en cuenta que la red recíproca se construye en cristalografía con respecto a una red concreta de Bravais y ella en sí misma es una red de Bravais.

3.6.2 Teorema de Blöch

El teorema de Blöch es una proposición matemática enunciada por el físico suizo, Félix Blöch, en el año 1928, sobre la forma que tienen las funciones de onda de los electrones que se propagan en un potencial periódico. Las bases de este teorema radican en que es necesario considerar el efecto de los pozos de potencial de los átomos presentes en una red cristalina, con motivo de explicar por qué hay regiones de energía prohibidas y permitidas en el desplazamiento de estas partículas. Al parecer, este comportamiento no se debe tanto al uso de la ecuación de Schrödinger, sino a la periodicidad que define a la estructura.

Si se ignoran las fronteras del sólido y se asume la existencia de un potencial perfectamente periódico que se extiende hasta el infinito, y además, tiene un comportamiento simétrico alrededor del centro de cada celda unidad, las soluciones de la ecuación de Schrödinger para la función de onda electrónica pueden escribirse como el producto de una parte periódica $\mu_j(r)$ y una fase $e^{ik \cdot r}$, llamadas *funciones de Bloch*¹⁵:

$$\Psi_k(r) = \mu_k(r)e^{ik \cdot r} \quad (3.53)$$

donde $\mu_j(r)$ tiene la misma periodicidad del potencial de la red; es decir:

$$\mu_k(r) = \mu_k(r + R) \quad (3.54)$$

siendo R cualquier vector de la red. Y k es el *vector de onda de Bloch*, confinado en la primera zona de Brillouin del espacio recíproco.

Dicho de otra manera, las autofunciones de la ecuación de onda para un potencial cristalino periódico pueden interpretarse como el producto de una onda plana y una función periódica, con igual periodo que la red cristalina.

Es muy importante la naturaleza del número de ondas $k = 2\pi/\lambda$, que depende la energía E del electrón y que debe satisfacer cualquier ecuación resultante de sustituir la expresión 3.54 en la ecuación de Schrödinger. De hecho, cuando los pozos de potencial atómicos son muy débiles, se dan rangos de energía finitos para los cuales k es complejo o imaginario; es decir, para los cuales la función de onda contiene un término exponencial que diverge en $\pm\infty$, situación que físicamente es inaceptable. Aparece aquí, por tanto, un esquema de bandas de energía para las que existe un continuo de soluciones válidas y *gaps* o bandas de energía prohibidas.

Dado que $\mu_k(r)$ tiene la misma periodicidad del potencial de la red cristalina, es posible expresarlo como un conjunto discreto de ondas planas, con vectores de onda G del espacio recíproco:

$$\mu_k(r) = \sum_G C_G e^{iG \cdot r} \quad (3.55)$$

Donde C_G son los coeficientes de la onda plana.

Esto último evidencia, a su vez, que la función de onda de un electrón (3.53) puede expandirse como una combinación lineal de ondas planas:

$$\Psi_k(r) = \sum_G C_{k+G} e^{i(k+G) \cdot r} \quad (3.56)$$

Las ondas planas conforman una herramienta simple para representar funciones de onda. Ofrecen una base completa independiente del tipo de cristal y tratan a todo el espacio de manera equitativa, en contraste con otras bases que emplean funciones localizadas y que guardan un vínculo directo con las posiciones de los átomos.

3.6.3 Expresión de las ecuaciones de K-S mediante ondas planas

Las funciones de onda electrónicas en sistemas periódicos también pueden ser expandidas en un conjunto de ondas planas. Este comportamiento particular conduce a una formulación más simple de las ecuaciones de K-S.

Por el teorema de Blöch, el potencial de K-S puede describirse como:

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \bar{v}_{eff}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (3.57)$$

Donde $\bar{v}_{eff}(\mathbf{G})$ representa la transformada de Fourier del potencial. Si esta relación se combina con la expresión para las funciones de onda electrónicas (3.56), las ecuaciones de K-S (3.41) asumen la forma:

$$\sum_{\mathbf{G}'} \left[\frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} + \bar{v}_{ext}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + \bar{v}_H(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + \bar{v}_x(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \right] c_{\mathbf{K}+\mathbf{G}'} = \epsilon_i(\mathbf{k}) c_{\mathbf{K}+\mathbf{G}'} \quad (3.58)$$

donde se aprecia que la energía cinética es diagonal y el potencia efectivo se presenta como la suma de las contribuciones debidas al potencial externo \bar{v}_{ext} , el potencial de Hartree \bar{v}_H y el potencial de intercambio \bar{v}_x .

Para realizar un cálculo exacto de esta última ecuación, sería necesario contar con un número infinito de ondas planas. Por fortuna, y en la mayor parte de los casos, no todas las ondas planas de la base desempeñan un papel importante en la descripción de las funciones de onda: comúnmente, las ondas planas con menor energía son las más relevantes. Este hecho permite, por tanto, establecer un límite superior para la energía cinética de estas ondas y acotar el número que se va a emplear. Este límite se llama *energía de corte* E_{cut} y viene dado por:

$$\frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}| < E_{cut} \quad (3.59)$$

La precisión de los cálculos puede incrementarse de manera sistemática simplemente incrementando el valor de este término. Esta ventaja no se repite en otras bases formadas por funciones localizadas y constituye en sí otra ventaja adicional importante.

Sin embargo, las ondas planas no son eficientes a la hora de describir funciones de onda con una curvatura pronunciada, tal cual es el caso de las regiones cercanas a los núcleos atómicos. Estas zonas requieren un número elevado de ondas planas para alcanzar resultados precisos, lo que convierte al método en un sistema computacionalmente poco útil. La *aproximación del pseudopotencial*, que se detalla en el apartado 3.6.5., ofrece una alternativa para sortear este obstáculo.

3.6.4 Puntos K de la red recíproca

Conforme al teorema de Blöch, cualquier integral sobre un sistema periódico con extensión infinita puede ser reemplazada por una integral en el espacio recíproco sobre la primera zona de Brillouin (BZ). A pesar de esta simplificación, aún resta calcular las funciones periódicas para un número infinito de puntos en el espacio recíproco: los *puntos K*. Si se considera que las funciones de onda en este espacio ficticio mantienen su forma en distancias pequeñas, las integrales pueden ser sustituidas por sumatorias sobre una malla con un número suficientemente grande, aunque finito, de puntos K . De esta manera, cualquier función $f(r)$, como la densidad electrónica o la energía total, pueden ser interpretadas a través de sumatorias discretas:

$$\int_{BZ} F(K) dK = \frac{1}{\Omega} \sum_j \omega_j F(K_j) \quad (3.60)$$

donde $F(K)$ es la transformada de Fourier de $f(r)$, Ω el volumen de la celda y ω_j , un factor de peso.

El número de puntos K requerido para llevar adelante un trabajo preciso se determina a través de un proceso mediante el cual se busca el mínimo valor de energía para diferentes puntos K propuestos. Los puntos K dentro de la zona de Brillouin deben ser ubicados con cuidado, dado que una elección criteriosa conducirá a una descripción eficiente de sistema sin costos computacionales de cálculo excesivos.

Para dar con el conjunto óptimo de puntos K , existen varias fórmulas de aproximación¹⁷⁻²¹. Los cálculos desarrollados para caracterizar los materiales intermetálicos de esta tesis, es decir, las fases de Laves C14 de $Zr(Cr_{0.5}Ni_{0.5})_2$ y $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni_{0.5}Cr_{1-x}V_x)_2$ con $x = 0, 0.125, 0.25, 0.375$ y 0.5 , se realizaron con el método del punto Gamma Γ centrado²⁰, punto crítico de alta simetría ubicado en el centro de la zona de Brillouin de la estructura hexagonal de ambas aleaciones, sugerido para estas geometrías.

3.6.5 Aproximación del pseudopotencial

Hay dos clases principales de electrones en la materia: los electrones nucleares, que se encuentran en orbitales cerrados y son los más cercanos al núcleo, y los electrones de valencia, situados en las capas más externas del núcleo. La descripción mediante ondas planas de las funciones de onda de los primeros electrones no es un escenario muy útil desde el punto de vista computacional, ya que sería necesario considerar un número prohibitivo de ondas planas que reflejen las oscilaciones electrónicas en dicha región. Un cálculo que ampare todos los electrones del sistema resulta, en esencia, un procedimiento ineficiente. No obstante, si se toma en cuenta que la mayoría de las propiedades físicas de los sólidos dependen exclusivamente de los electrones de valencia y que la estructura de los electrones más cercanos al núcleo conserva prácticamente su

forma, es posible emplear entonces una aproximación que desestime la rigurosidad del comportamiento electrónico próximo al centro atómico. Este enfoque se define como *aproximación de pseudopotencial*.

Esta aproximación propone reemplazar el fuerte potencial iónico $v_{ión}(r)$ en la región contigua al núcleo por un pseudopotencial más débil $v_{ión}^{PS}(r)$.

En la parte exterior de una esfera con un radio de corte determinado r_c , las pseudo-funciones de onda $\Psi^{PS}(r)$ y las verdaderas funciones de onda $\Psi(r)$ del sistema, tienen un comportamiento semejante. Sin embargo, en la parte interior, las pseudo-funciones presentan una forma más suave en comparación con las versiones verdaderas. Esta diferencia facilita que se necesiten menos cantidad de ondas planas para representar el sistema en ese contexto. La figura 3.6 muestra un esquema de lo explicado.

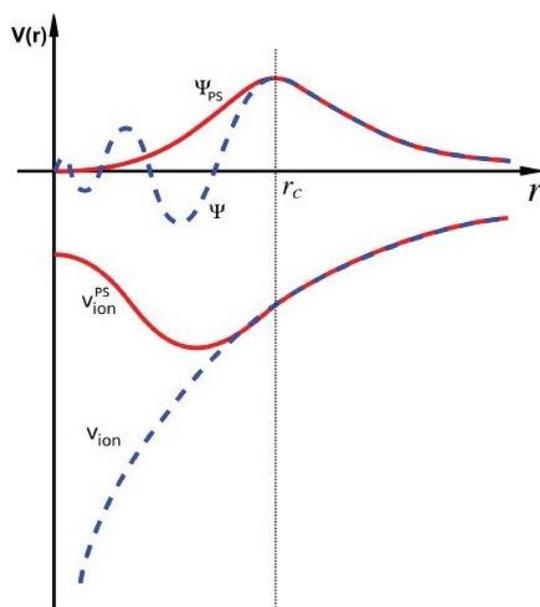


Fig. 3.6.- Representación esquemática de un potencial iónico, la función de onda de electrones de valencia (líneas continuas) y los correspondientes pseudopotencial y pseudo-función de onda (líneas discontinuas). Para radios mayores que r_c , el pseudopotencial coincide con el pseudopotencial obtenido de un cálculo con todos los electrones. El comportamiento brusco que tiene la función de onda de valencia cerca del núcleo se aproxima mediante una pseudo-función de onda que adopta la forma de una curva más suave.

La mayoría de los pseudopotenciales utilizados en DFT se generan a partir de la resolución autoconsistente de la ecuación de Schrödinger, considerando la totalidad de los electrones del sistema:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} - \frac{Z}{r} + v_H(r) + v_x(r) \right] \Psi_l^{AE}(r) = \varepsilon_l \Psi_l^{AE}(r) \quad (3.61)$$

Donde $v_H(r)$ y $v_x(r)$ son los potenciales de Hartree y de intercambio, respectivamente, y Ψ_l^{AE} es la función de onda del sistema real (con todos los electrones) de momento angular l .

La construcción de los pseudopotenciales se realiza siguiendo cuatro condiciones sustanciales:

- [1] La pseudofunción de onda $\Psi_l^{PS}(r)$ debe ser igual a la función de onda $\Psi_l^{AE}(r)$, para valores de $r \geq r_c$
- [2] La carga contenida dentro de una esfera de radio r_c debe ser la misma para ambas funciones de onda y las pseudo-funciones de onda deben satisfacer la condición de normalización:

$$\int_0^{r_c} |\Psi_l^{PS}(r)|^2 dr = \int_0^{r_c} |\Psi_l^{AE}(r)|^2 dr \quad (3.62)$$

$$\int_0^{r_c} |\Psi_l^{PS}(r)|^2 dr = \int_0^{r_c} |\Psi_l^{AE}(r)|^2 dr = 1 \quad (3.63)$$

- [3] $\Psi_l^{PS}(r)$ debe ser continua en r_c , al igual que sus primeras dos derivadas, y no tener nodos.
- [4] Los autovalores de valencia del sistema real y el aproximado, deben ser coincidentes.

Como se aprecia, no hay una única forma de construir un pseudopotencial y existe una gran libertad a la hora de definir las pseudoautofunciones. Una vez creada la pseudoautofunción, el pseudopotencial iónico se obtiene en relación a la expresión 3.61:

$$v_{ión,l}^{PS}(r) = \varepsilon_l - v_H^{PS}(r) - v_x^{PS}(r) - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2\Psi_l^{PS}(r)} \frac{d^2}{dr^2} \Psi_l^{PS}(r) \quad (3.64)$$

donde los términos $v_H^{PS}(r)$ y $v_x^{PS}(r)$ se obtienen a través de las pseudoautofunciones.

Estos pseudopotenciales de tipo ultrasuaves (US) fueron ideados por el físico norteamericano David Vanderbilt²², en el año 1991. El método se caracteriza por emplear pseudofunciones de onda más suaves que las obtenidas por otros procedimientos, lo que se traduce en el uso de una menor cantidad de ondas planas para alcanzar la misma precisión.

Pese a la existencia de esta técnica, todos los cálculos involucrados en esta Tesis se efectuaron mediante el *método de proyección de onda aumentada (projected augmented wave (PAW) method)*, originalmente introducido por Peter Blöchl y luego adaptado por G. Kresse y D. Joubert para cálculos basados en ondas planas, publicado en el año 1999^{23,24}.

Por lo general, caben citar dos razones por las cuales los potenciales tipo PAW son más exactos que los US: en primer lugar, los radios nucleares son más pequeños que los usados en los potenciales US y, en segundo lugar, esta clase de potenciales logra reconstruir la función de onda de valencia en forma exacta con todos los nodos en la región próxima al núcleo. No obstante, dado que los radios centrales son más pequeños, cuando se usan los potenciales PAW, las energías de corte requeridas y

los conjuntos de bases de ondas planas asumen valores relativamente grandes. Si los cálculos no demandan tanta precisión, los potenciales US quizás son los más indicados.

3.7 Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP): código basado en DFT

Los cálculos computacionales que sustentan este trabajo de tesis fueron todos desarrollados a través del código de simulación VASP. Este programa, desarrollado por el grupo del profesor Jürgen Hafner, entre quienes se destacan los físicos Jürgen Furthmüller y Georg Kresse, del Instituto de Física de la Universidad de Vienna, Austria, brinda una herramienta muy poderosa para realizar simulaciones ab-initio de dinámica molecular mecano-cuántica. El término *ab-initio* significa “*a partir de primeros principios*” o “*desde el comienzo*”, e implica que el tratamiento de los cálculos que realiza este paquete se apoyan en leyes básicas y muy bien establecidas, sin abordar, por ejemplo, tablas de parámetros externos o modelos simplificadores.

De esta manera, VASP aplica la teoría DFT a sistemas periódicos a través de ondas planas y pseudopotenciales basados en el *método de proyección de onda aumentada (projected augmented wave (PAW) method PAW)*.

En cuanto a la forma del funcional de intercambio y correlación, el *software* emplea la aproximación del Gradiente Generalizado de Perdew Burke Ernzerhof (PBE), ya que ofrece una descripción acertada de las energías de enlace.

Las ecuaciones de K-S se resuelven en forma autoconsistente mediante diagonalización matricial iterativa junto con una combinación muy efectiva de mezclado de densidad de carga tipo Pulay/Broyden. Ambas prácticas permiten que el código pueda emplearse para caracterizar sistemas poliatómicos, en especial, aquellos que involucran metales de transición cuyas estructuras de bandas alrededor del nivel de Fermi son muy complejas. El esquema de mezclado de densidad de carga tipo Broyden/Pulay acredita la combinación lineal de dos o más densidades de carga, lo que deriva en importantes beneficios computacionales.

Asimismo, el programa utiliza algoritmos Fast Fourier Transformations (FFT) para alternar los estados entre espacios real y recíproco, escenario que permite no sólo reducir el número de ondas planas sino también proceder con diagonalizaciones parciales.

VASP también calcula las fuerzas que actúan sobre los átomos, magnitudes que luego se emplea para relajar la geometría del sistema.

La mayor parte de los algoritmos implementados en este paquete hacen uso de un esquema repetitivo de diagonalización de matrices. Los mismos están basados en la configuración de gradiente conjugado o de minimización residual y funcionan de la siguiente manera: primero, calculan el estado electrónico fundamental para una geometría dada; segundo, obtienen las fuerzas para esa disposición espacial y tercero, teniendo en cuenta las fuerzas computadas, predicen secuencialmente

una nueva geometría. Esta repetición de pasos se da hasta alcanzar un criterio de convergencia impuesto por el usuario del programa que, por lo general, se logra cuando las diferencias en el valor de las energías halladas entre ciclo y ciclo son menores a 10^{-4} eV.

Nota 3.2.- Usuario de VASP

El libro de David S. Sholl y Janice A. Steckel, de nombre "*Density Functional Theory. A practical Introduction*"⁸, sumamente valioso a la hora de emprender una experiencia con DFT, sugiere por lógica en su capítulo introductorio entender esta teoría desde los conceptos básicos a los fines de poder concretar cálculos propios o interpretar los de otras personas. Ofrece un ejemplo muy alentador cuando, sin tener experiencia de cálculo (e incluso también después de tenerla), la DFT resulta ser un gran mundo colapsado de información y conceptos matemáticos, a veces, un tanto agotador.

Sholl y Steckel piensan la DFT como una analogía a saber conducir un auto. Para usar un automóvil es importante conocer los fundamentos básicos que lo controlan: cargarle nafta regularmente, mantener limpias sus luces y vidrios, chequear su batería, etc. Su conductor necesita, por supuesto, saber conducir, conocer las leyes de tránsito, ver y escuchar bien. Todas prácticas de criterio común. No obstante, muchos conductores desconocen cómo funciona un motor o cómo trabajan sus inyectores o qué restricciones se emplean para construir el radiador que lo enfría. Estos son conocimientos que, con determinación, tienen que saber las personas que diseñan y construyen unidades motrices pero no necesariamente los usuarios que las manipulan. Y es que los fundamentos teóricos que soportan a la DFT, suelen abrumar. La DFT se desarrolla sobre la base de algoritmos complejos, avalados por un análisis matemático y diferencial muy extenso, abarcativo y extraordinario.

"*Small brains and big computer calculations*" es el lema que un profesor empleó alguna vez para reclamar que muy pocas personas hoy en día entienden los fundamentos teóricos de los complejos métodos que utilizan. Y mientras más descripciones abundan para generar imágenes agradables o algunos datos útiles (incluso publicables) sobre los sistemas de interés, hay que tener bien en claro que *los programas no distinguen entre cálculos razonables y no razonables*. Para un enfoque teórico serio, es requisito *sine qua non* una revisión profunda de los métodos. Frente a todo riesgo, los cálculos o no convergen o se desvían del modo más sutil o dan con un resultado irrisorio. Siempre, en caso de duda, es más aconsejable preguntar y pedir una opinión competente que *pasear por la ciudad sin saber conducir*.

Esta Tesis intenta desafiar la frase expuesta líneas arriba y ofrecer un *tour* por las fases de Laves, con razón y comprensión de los procedimientos elegidos y decisiones tomadas.

3.8 Herramientas para el análisis de resultados

Si bien VASP es el eje central para desarrollar un cálculo basado en DFT, no provee de herramientas para analizar las simulaciones de dinámica molecular o detallar las estructuras electrónicas de las disposiciones atómicas en estudio. Pese a ello, los datos de salida generados por el programa contienen la información necesaria para evaluar las propiedades del sistema con el apoyo de otros recursos.

A continuación, se presenta una breve introducción a los conceptos de *población de solapamientos (OP)*, *densidad de estados (DOS)* y *cargas de Bader*.

3.8.1 Población de solapamientos (OP)

La mayoría de las propiedades de los materiales se deben a las características de los enlaces químicos de las especies que los integran. La densidad de estados o, en su defecto, el análisis de la estructura de bandas, son las técnicas que generalmente se adoptan para cuantificar las contribuciones de cada elemento a las uniones químicas de los cristales. Estos procedimientos, sin embargo, no brindan información explícita acerca de la naturaleza de los estados enlazantes o antienlazantes de la sustancia. Una manera de solucionar este inconveniente es mediante el análisis de la población de solapamientos de orbitales cristalinos (COOP), que se representan como curvas.

Estas gráficas muestran dos tipos de regiones: unas con valores positivos, correspondientes a interacciones enlazantes, y otras con valores negativos, que identifican las interacciones antienlazantes. Las amplitudes de estas curvas dependen del número de estados en el intervalo de energía, del solapamiento y de la magnitud de los coeficientes de orbitales moleculares. La integral de la curva de COOP hasta el nivel de Fermi, da el valor total de la población de solapamiento (OP) del enlace especificado.

Un análisis de estas características se efectuó para cada una de las aleaciones abordadas en esta Tesis. La última sección de los capítulos 5 y 6 brindan información de este procedimiento.

3.8.2 Densidad de Estados (DOS)

La densidad de estados es, esencialmente, el equivalente de la Física del Estado Sólido al diagrama de energía de orbitales moleculares. En el caso de las moléculas, cada orbital puede en principio aislarse uno de otro y distinguir así los orbitales propios del núcleo y los más externos,

responsables de la estructura molecular. No obstante, este procedimiento es imposible de realizar cuando el número de orbitales es infinito y se encuentran confinados en un pequeño intervalo de energía. Los orbitales cristalinos, por desgracia, presentan este último comportamiento y su descripción no puede concretarse de manera tradicional. A los fines de corregir esta situación, el campo de la Física del Sólido plantea la concepción de agrupar conjuntos de orbitales cristalinos (en vez de considerarlos aislados). Existen muchas variantes para realizar esta tarea; en efecto, un ejemplo son las bandas de energía, que representan una cantidad de puntos K en un pequeño intervalo de energía $E + dE$.

Otra forma de realizar este agrupamiento es contar cuántos orbitales cristalinos se encuentran en un intervalo de energía dado. Esta cantidad recibe el nombre de *densidad de estados (DOS)* y se entiende como la suma de todas las bandas de energía posibles en la primera zona de Brillouin.

Las DOS también se representan mediante una gráfica de curvas. La integral de estas funciones hasta el nivel de Fermi, da el número total de orbitales moleculares y su dibujo, por tanto, la distribución de todos los electrones en la energía.

Por último, la DOS total, asimismo, se puede particionar conforme a las contribuciones particulares de cada orbital o átomo. Esta forma de análisis se llama *densidad de estados proyectada (PDOS)* y es una herramienta que se empleó para estudiar la estructura electrónica de todos los trabajos publicados, previo y post al proceso de hidrogenación.

3.8.3 Cargas de Bader

Como no hay una respuesta única ni bien definida para determinar qué carga actúa sobre un átomo en particular en una molécula, el químico canadiense Richard Bader²⁵⁻²⁸(1931-2012) desarrolló una forma intuitiva de dividir las macroestructuras en unidades menores. Bader señala que la manifestación de la materia en el espacio real está representada por la distribución espacial de la densidad electrónica asociada a los sistemas que dan forma a la materia, es decir, los átomos y las moléculas. Desde su perspectiva, esta densidad electrónica contiene toda la información física de la materia y su topología incluye los conceptos de átomo, enlace, estructura y estabilidad estructural. Así, una teoría basada en la densidad electrónica puede establecer un enlace entre el lenguaje de la química y la física.

Bader usó lo que se llama *superficies de flujo cero* para dividir los átomos, comprendida como una superficie 2D en la que la densidad de carga es un mínimo perpendicular a la superficie. Típicamente, en los sistemas moleculares, la densidad de carga alcanza un mínimo entre los átomos y este lugar natural es el punto adecuado para separar los átomos entre sí. Además de ser un esquema intuitivo para visualizar átomos en moléculas, la definición de Bader a menudo también es útil para el análisis de cargas.

En su teoría, primero se calcula una función de onda aproximada para la molécula y a partir de ella, se calcula la densidad de probabilidad electrónica ρ . Se imagina, luego, un boceto del gráfico de todas las superficies de contorno de ρ constante (superficies isodensas). Entonces, se dibujan las líneas (llamadas caminos del gradiente) a través del espacio tridimensional, de modo que cada punto está sobre una línea dada, que es perpendicular a la superficie isodensa y pasa a través del punto. Un ejemplo simple de este esquema es el átomo de hidrógeno en el estado fundamental: las superficies isodensas son esferas centradas en los núcleos y los caminos de gradiente son los radios que emergen de esos núcleos. Se obtiene que la mayor parte de los caminos de gradiente parten del infinito y finalizan en uno de los núcleos.

La región del espacio tridimensional Ω_A que pertenece al átomo A de la molécula, se define así como la región que contiene todos los caminos de gradiente que finalizan en el núcleo del átomo A .

La carga del átomo A se determina como:

$$Q_A = Z_A - \int_{\Omega_A} \rho dV \quad (3.65)$$

Se puede demostrar que el gradiente ∇_ρ en el punto P es perpendicular a la superficie isodensa en P . Solamente hay una dirección perpendicular a la superficie en un punto particular, de modo que la línea dibujada perpendicular a las superficies isodensas tendrá, en cualquier punto, la misma dirección que ∇_ρ . Por tanto, tal línea recibe en nombre de *camino de gradiente*.

Debido a que ∇_ρ tiene una única dirección en cada punto del espacio (excepto para los puntos en que es cero o indefinida), los caminos de gradiente de los diferentes núcleos no se pueden cruzar unos con otro, y los caminos de gradiente que terminan en cada núcleo dividen el espacio en regiones sin solapamiento, una para cada átomo.

La carga incluida en el *volumen Bader* es una buena aproximación a la carga electrónica total de un átomo.

Este recurso se empleó para describir el estado de cargas de las fases de Laves analizadas, antes y después de ser hidrogenadas.

Referencias

- 3.1 Schrödinger E. An undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules. *Physical Review*, 28 (1926) 1049–1070.
- 3.2 Levine I. *Quantum Chemistry* (2000).
- 3.3 Szabo A, Neil O. *Modern Quantum Chemistry Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. McGraw-Hill Publishing Company, New York (1989).
- 3.4 Born M. Das Adiabatenprinzip in der Quantenmechanik. *Z Physik*, 40 (1927) 167–192.
- 3.5 Hartree DR. The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field (Part III) Term values and intensities in series an optical spectra. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24 (1928) 426–437.
- 3.6 Fock V. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. *Zeitschrift Für Physik*, 61 (1930) 126–148.
- 3.7 Parr RG, Yang W. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, vol. 16 of International series of monographs on chemistry. Oxford University Press (1989).
- 3.8 Sholl D. *DFT: A Practical Introduction*.
- 3.9 Thomas LH. The calculation of atomic fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 23 (1927) 542–548.
- 3.10 Fermi E. Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprieta dell' atomo. *Rend. R. Acc. Naz. dei Lincei*, 6 (1927) 602–607.
- 3.11 Kohn W, Sham LJ. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, 140 (1965) A1133–A1138.
- 3.12 Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review* 136 (1964) B864–B871.
- 3.13 Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys Rev Lett* 77, 18 (1996) 3865–3868.
- 3.14 Lee C, Yang W, Parr R. Development of the Colle-Salvetti correlation energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, (1988).
- 3.15 Mattson AE, Schultz PA, Desjarlais MP, Mattson TR, Leung K. Designing meaningful density functional theory calculations in materials science – a primer. *Modelling Simul Mater Sci Eng*, 13 (2005) R1-R31.
- 3.16 Kittel C. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 6th ed. (1986).
- 3.17 Froyen S. Brillouin-zone integration by Fourier quadrature: special points for superlattice and supercell calculations. *Physical Review B*, 39 (1989) 3168–3172.
- 3.18 Moreno J, Soler JM. Optimal meshes for integrals in real and reciprocal space unit cells, 45 (1992) 891–898.

- 3.19 Monkhorst H, Pack J. Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 13 (1976) 5188–5192.
- 3.20 <https://www.vasp.at/vasp-workshop/slides/k-points.pdf>
- 3.21 https://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp/hexagonal_lattices.html
- 3.22 Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical Review B*, 41 (11) (1990) 7892–7895.
- 3.23 Blöchl PE. Projector augmented-wave method. *Phys Rev B*, 50 (1994) 17953.
- 3.24 Kresse G, Joubert J. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented wave method. *Phys Rev B*, 59 (1999) 1758.
- 3.25 R. Bader. *Atoms in molecules. A quantum theory*. 1st ed. Oxford: Clarendon Press (1990).
- 3.26 Tang W, Sanville E, Henkelman G. A grid-based Bader analysis algorithm without lattice bias. *J Phys Compute Mater*, 21 (2009) 204.
- 3.27 Sanville E, S D Kenny, Smith R, Henkelman G. An improved grid-based algorithm for Bader charge allocation. *J Comp Chem*, 28 (2007) 899-908.
- 3.28 Henkelman G, Arnaldsson A, Jónsson H. A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density. *Comput Mater Sci*, 36 (2006) 254-360.

CAPÍTULO 4

Fases de Laves

"The important thing in science is not so much to obtain new facts as to discover new ways of thinking about them."

*Sir William Lawrence Bragg
Premio Nobel de Física, 1915.*

4.1 Fases de Laves. Descripción y caracterización.

Las aleaciones intermetálicas constituyen una clase de materiales metálicos que ofrecen una combinación de propiedades únicas, particularmente atractivas para el área de almacenamiento de hidrógeno. En efecto, en la naturaleza existe un gran número de compuestos intermetálicos de estequiometría ideal AB_2 , que adoptan tres tipos diferentes de estructuras cristalinas completamente determinadas, bajo las siguientes formas representativas: una cúbica centrada en las caras de $MgCu_2$ (también reconocida como C15) y dos hexagonales, $MgZn_2$ (C14) y $MnNi_2$ (C36); esta última con menor frecuencia de aparición¹⁻⁴.

La estructura C14 pertenece al grupo espacial de simetría $P6_3/mmc$, se clasifica como hP12 según la notación de Pearson y contiene cuatro fórmulas unitarias AB_2 por celda unidad (4 F.U./C.U.), con 24 átomos por celda⁵.

La estructura C15, compuesta de 8 F.U./C.U. y 12 átomos por celda, se describe como $Fd\bar{3}m$ y en la nomenclatura de Pearson se conoce como cF24⁶.

La disposición C36 puede observarse como una representación doble de la estructura hexagonal C14, con el mismo grupo espacial de simetría aunque reconocida como hP24 en la simbología de Pearson, también integrada por 8 F.U./C.U. y 24 átomos por celda⁷. Esta última fase es estructuralmente una secuencia intermedia de planos de apilamiento entre las estructuras C14 y C15.

En las figuras 4.1 y 4.2 se ejemplifican los tres tipos de cristales AB_2 en sus respectivos prototipos base, junto a la disposición y secuencias de planos cristalográficos y en la Tabla 4.1 se detallan los parámetros de red pertenecientes a cada ejemplar.

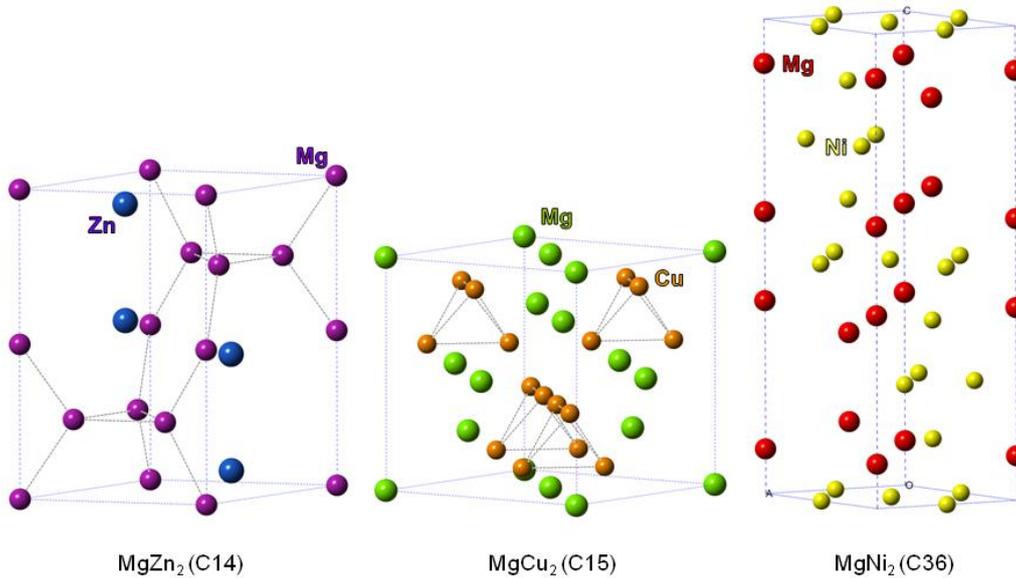


Fig. 4.1.-Esquemas representativos de las tres fases de Laves.

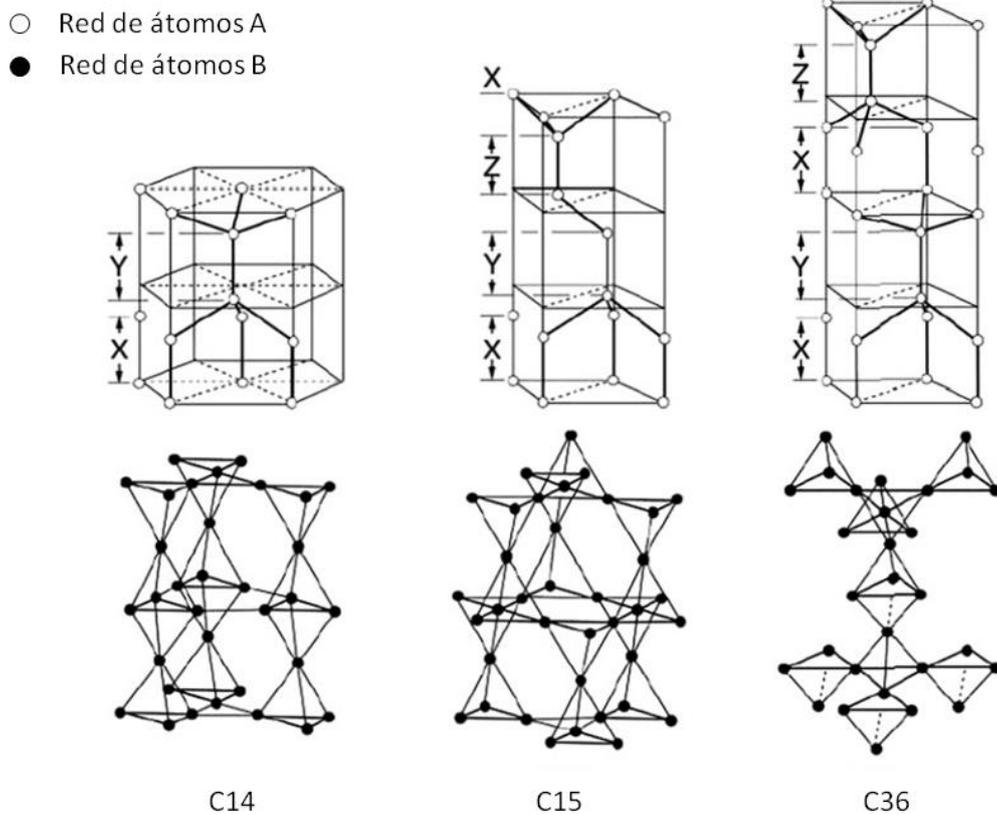
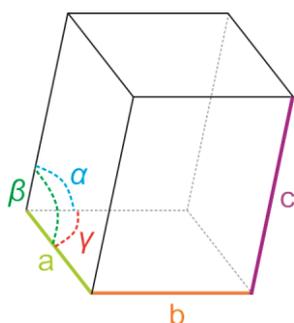


Fig. 4.2.- Disposición atómica de las especies A y B para las estructuras de Laves, con su respectiva secuencia de apilamiento de planos.



	MgZn ₂ (C14)	MgCu ₂ (C15)	MgNi ₂ (C36)
a (Å)	5.221	7.048	4.815
b (Å)	5.221	7.048	4.815
c (Å)	8.567	7.048	15.8
A (°)	90	90	90
B (°)	90	90	90
γ (°)	120	90	120

Tabla 4.1.- Parámetros de red de las Fases de Laves.

El lector habrá notado que, si bien la capa de unidad básica es la misma para todas las fases, la secuencia de apilamiento es diferente en cada caso. Cada Laves se compone, así, de cuatro subcapas. El politipo C14 se caracteriza por exhibir una secuencia en las capas de apilamiento según XYXYXYXY, en acuerdo con el orden de empaquetamiento en metales convencionales de tipo hexagonal compacto (hcp). La estructura C15, por su parte, mantiene una serie de planos de apilamiento en el orden XYZXYZ, similar a la disposición que presentan los metales cúbicos centrados en las caras. Y la fase C36, se define por una sucesión de capas XYZZXYXZ.

La designación que identifica a cada cristal, compuesta por la letra C y un número de dos cifras, se corresponde con una antigua nomenclatura dada por una revista de cristalografía alemana ("The Strukturbericht Journal"), con el fin de especificar y clasificar diversas estructuras cristalinas ordenadas poliatómicas (tabla 4.2, figura 4.3). Si bien este formalismo dejó de estar en uso, ciertas estructuras aún se siguen referenciando de esta manera. Por ejemplo, tres de los cinco polimorfismos que presenta el TiO₂, rutilo (tetragonal distorsionada), anatasa (tetragonal) y brooquita (ortorrómbica), son señalados como C4, C5 y C21, respectivamente⁸.

Designación "Strukturbericht"	Tipo de Cristal
A	Elementos (monoatómicos)
B	Compuestos AB
C	Compuestos AB₂
D	Compuestos A _m B _n
E, F, ..., K	Compuestos complejos
L	Aleaciones
O	Compuestos orgánicos
S	Silicatos

Tabla 4.2.- Designación antigua dada para estructuras cristalinas ordenadas poliatómicas.

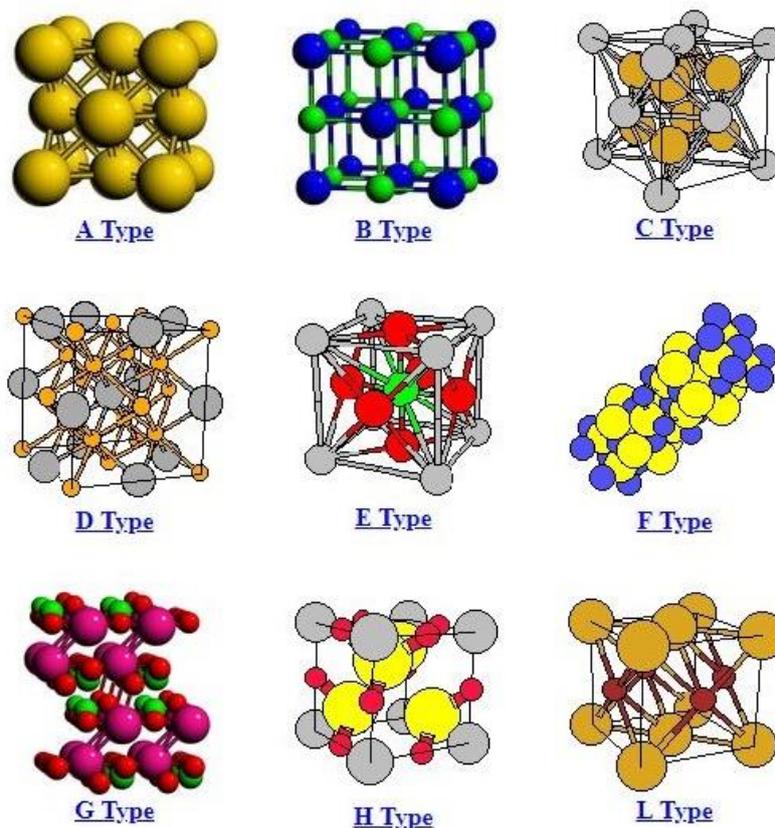


Fig. 4.3.- Tipos de estructuras cristalinas reconocidas bajo la designación Strukturbericht. La clasificación "C" abarca más de 40 compuestos. Para mayor información, se recomienda visitar la siguiente página de la Universidad de Viena:

<https://homepage.univie.ac.at/michael.leitner/lattice/struk/index.html>^{9,10}

Las tres formas cristalógraficas mencionadas con anterioridad también reciben el nombre de *fases de Friauf-Laves-Komura* (FLK), de *Friauf-Laves* o simplemente *de Laves*, en honor a las contribuciones efectuadas por estos tres científicos. James B. Friauf^{11,12} (1896-1972), Ingeniero Eléctrico estadounidense, fue quien las descubrió por primera vez en 1927 y desarrolló trabajos de difracción de rayos X sobre las estructuras de $MgCu_2$ y $MgZn_2$. Posteriormente, en la década del 30, el cristalógrafo alemán *Fritz Henning Emil Paul Berndt Laves*¹³⁻¹⁶ (1906-1978) lideró una larga y exhaustiva investigación acerca de las características y particularidades de cada uno de los compuestos. En adición, sobre la década del 60, Y. Komura¹⁷ brindó información complementaria sobre las estructuras cristalinas y diversas formas de apilamiento de sus planos cristalógraficos.

En este tipo de combinaciones binarias basadas en metales de transición, A es la especie de mayor tamaño atómico que es responsable de la absorción de hidrógeno: facilita el proceso de absorción y promueve la formación de hidruros dentro de la estructura cristalina^{18,19}. B, por su parte, suele ser un elemento que contribuye a optimizar las propiedades de absorción/desorción de hidrógeno en la matriz, ya sea disminuyendo la corrosión y/o pulverización del compuesto, variando

el valor de la presión de equilibrio o actuando como catalizador de las reacciones involucradas^{18,19}. Se observa, entonces, que tanto la parte A como B, pueden estar constituidas por más de un elemento. En efecto, este fue el concepto que introdujo Ovshinsky y su equipo de trabajo a fines de la década del 80, sobre el *diseño de aleaciones multielementales, de fases múltiples y de composición desordenada*, que lideró el camino hacia la comercialización exitosa de la tecnología de las baterías de NiMH^{20,21}.

Si bien Zr y Ti son las especies que comúnmente se encuentran ubicadas en los sitios A, también se han localizado pequeñas cantidades de Y, Hf, Nb, Mo, Ta y W. Por otro lado, en la parte B del compuesto, suelen aparecer con frecuencia los elementos Ni, Mn, Al, Mg, Co, Cu, Cr, V, Fe y Zn²⁰⁻²³.

Cabe señalar que, para el diseño de electrodos de baterías, Zr y Ni son los metales dominantes en los sitios A y B, respectivamente, y que para aplicaciones de almacenamiento de hidrógeno en fase gaseosa Ti y Mg son los elementos clave también para ambos sitios.

La gran variedad de opciones que hay para combinar diferentes elementos a los fines de optimizar las propiedades de absorción/desorción de hidrógeno en este tipo de aleaciones, motiva y sustenta la original idea de *proyectar y crear* compuestos que puedan reaccionar con los átomos de hidrógeno de tal manera que se cumplimenten determinadas condiciones de presión y temperatura, con un relativo bajo costo energético. Esto se debe, fundamentalmente, a la existencia de una relación funcional conocida entre la temperatura y la presión necesarias para la formación/descomposición de las fases hidruros, y a que es factible modificar dicha relación con el agregado prudente de distintos elementos al material. Luego, cambiando la temperatura de operación del compuesto previamente hidrurado, es posible modificar la presión de hidrógeno gaseoso dentro del sistema que lo contiene²⁴.

En esencia, en comparación con las demás familias de intermetálicos y dada la posibilidad de variar su composición, este tipo de aleaciones ofrece la mayor flexibilidad y versatilidad para modificar las presiones de equilibrio. Se sabe, por tanto, que un aumento en el volumen de la celda unidad de estos materiales, mediante la selección de elementos A y B de mayor radio atómico o el enriquecimiento del compuesto en elementos A, trae aparejado consigo una disminución de la presión de desorción del sistema²⁵. La figura 4.4 expone lo enunciado y describe la relación que existe entre presión y temperatura para tres intermetálicos tipo AB₂ patentados. A 20°C, por ejemplo, se tiene una presión de desorción de 30 psia (correspondiente con el compuesto clasificado como OV694), de 120 psia (OV679) y de 250 psia (OV610), con energías de formación de -30.4, -25.8 y -24 kJ/mol H₂, respectivamente. La capacidad de absorción reversible de estas aleaciones se encuentra en el orden de 2.3% en peso²⁶.

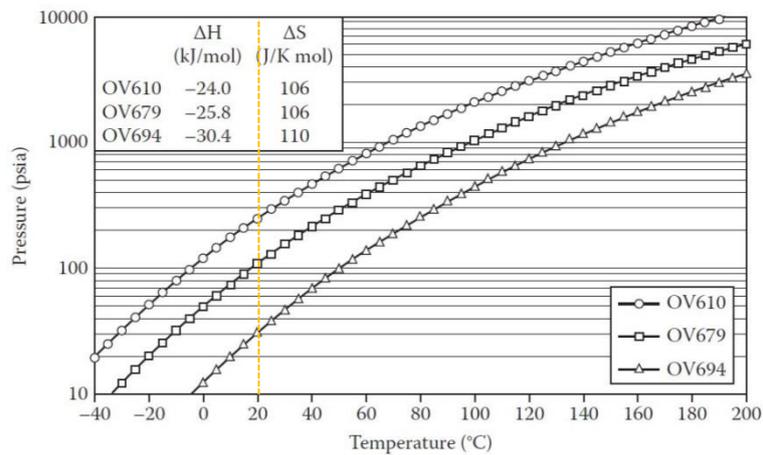


Fig. 4.4.- Relación entre presión y temperatura para tres aleaciones tipo AB_2 patentadas²⁶.

La estabilidad de estas estructuras suele estar influenciada, entre otros aspectos, por el factor de concentración de electrones e/a , entendido como el número promedio de electrones por átomo fuera de las capas electrónicas cerradas de los átomos componentes^{13,27,28}. Esta información se presenta en la figura 4.5 para ciertos elementos claves, generalmente empleados en aleaciones basadas en metales de transición. De esta misma gráfica es posible interpretar que los compuestos intermetálicos que poseen un valor elevado de la razón e/a (>7.1) favorecen la formación de estructuras cúbicas centradas en las caras tipo C15. De la misma manera, aquellas aleaciones que demuestren un factor aproximado a 6.5, tienden a conformar estructuras hexagonales tipo C14. Por otra parte, los compuestos cuya relación e/a se encuentra comprendida entre 6.5 y 7.1, suelen ser una combinación de estructuras C14 y C15²⁹⁻³². Por último, cuando la razón e/a se encuentra por debajo del valor 5.5, la aleación cristaliza bajo la forma de una estructura cúbica centrada en el cuerpo.

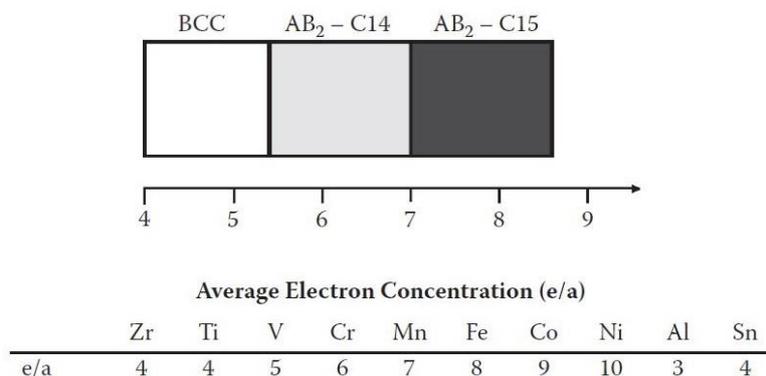


Fig. 4.5.- Estructura cristalina de aleaciones tipo AB_2 en función del factor de concentración de electrones e/a .

4.2 Cristalografía de la Fase C14

La clasificación de las fases de Laves se basa exclusivamente en un factor geométrico de sus cristales, con indiferencia acerca de la naturaleza química de los elementos metálicos involucrados o el número de sus electrones de valencia; es decir, el único factor decisivo es la relación de radios atómicos entre las especies A y B. Cuando $R_A/R_B \approx \sqrt{3}/\sqrt{2} \approx 1.225$ (aunque este valor oscila entre 1.05 y 1.68), se pueden presentar agrupaciones de esferas empaquetadas que ocupan de forma particularmente satisfactoria el espacio disponible (71% en volumen de la celda unidad). Así, tanto las átomos A (de índice de coordinación 4) como los B (de índice de coordinación 6) se encuentran relacionados en un retículo cristalino de tal manera que la distancia entre los átomos A y B más próximos en el metal es mayor que la distancia media entre los átomos A más próximos o entre los átomos B más próximos entre sí. En otras palabras, ambas redes se encuentran intercaladas de manera tan extraordinaria que el espacio queda muy bien optimizado y cada átomo A queda rodeado por doce vecinos y cada átomo B, por seis (que son los índices de coordinación máximos para una combinación de composición AB_2)³³.

En el caso particular de las estructuras C14 y C15, cada átomo A queda rodeado por dieciséis átomos: cuatro de ellos son A y se encuentran ubicados en los vértices de un tetraedro y los doce B restantes, están posicionados en las esquinas de otro poliedro (conocido como *poliedro de Friauf*) consistente en cuatro triángulos B_3 unidos en sus extremos superiores (ápices) para conformar un tetraedro truncado de cuatro caras triangulares y cuatro hexagonales³⁴. Si se toman en cuenta los cuatro átomos A vecinos vistos desde cada una de las caras hexagonales, se tiene un poliedro de coordinación para A de 16 vértices y 28 caras y, por lo tanto, 28 tetraedros con centro principal en un átomo A como vértice. De estos últimos, doce son A_2B_2 , cuatro AB_3 y uno B_4 , lo que resulta en un total de 17 *sitios intersticiales tetraédricos por fórmula unidad AB_2* ³⁵.

La descripción anterior se ilustra en los dibujos de las figuras 4.6 y 4.7, especialmente estudiados para la fase de Laves C14, competencia principal de este trabajo de Tesis. Si se consideran los 7 intersticios independientes por fórmula unidad factibles de ser ocupados por átomos de hidrógeno y si se los multiplica por su simetría, entonces se tiene 68 sitios posibles para absorción de hidrógeno. Esta configuración resulta en un intermetálico de fórmula $Zr_4Cr_8H_{68}$.

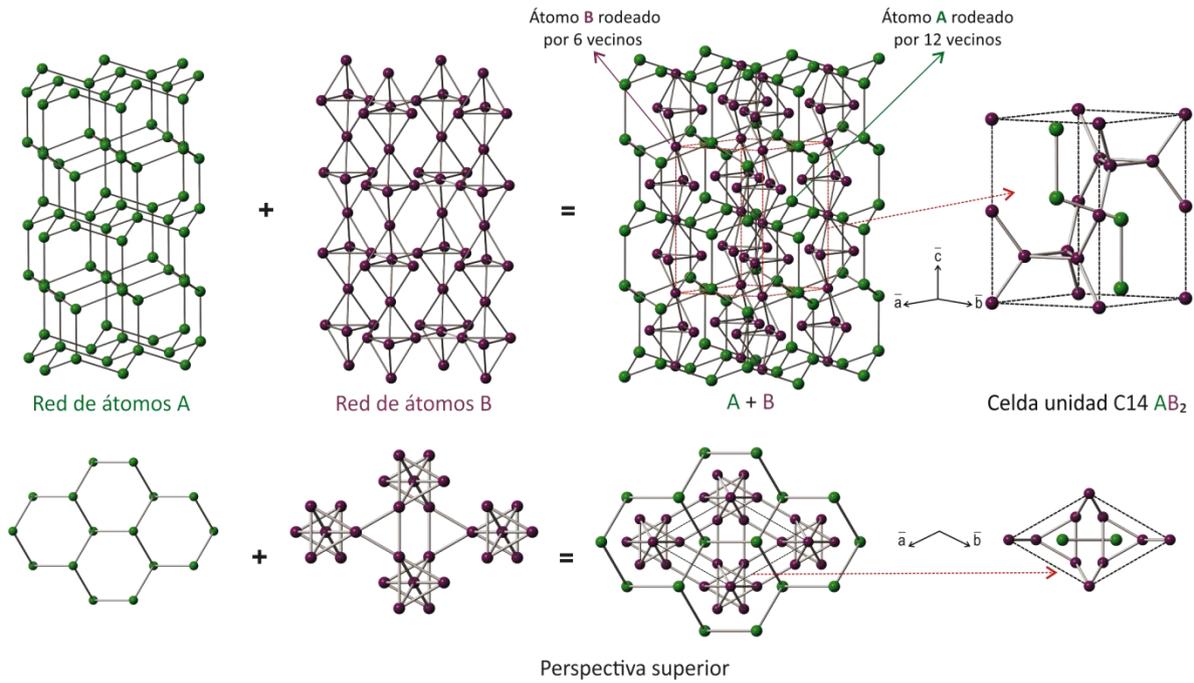


Fig. 4.6.- Arreglo atómico de una fase de Laves C14, en perspectiva lateral y superior.

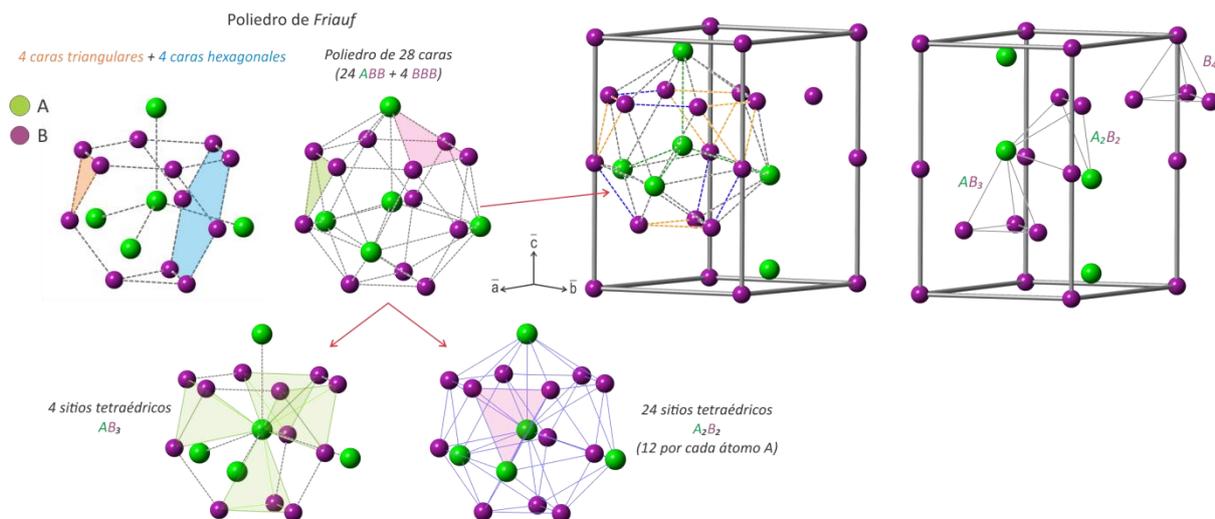


Fig. 4.7.- Poliedro de Friauf. Geometría representativa de una estructura de Laves C14.

En línea con lo recién expuesto, se destaca que estos cristales se distinguen por ser estructuras compactas tetraédricas (*tetrahedrally close-packed structures, TCP*) ya que todos los intersticios, cavidades o espacios disponibles en sus retículos atómicos son de geometría tetraédrica de regularidad variable^{34,35}, en comparación con otras estructuras compactas tradicionales, como la cúbica centrada en las caras o hexagonal compacta propias de sólidos monoatómicos o aleaciones compuestas por especies de tamaños semejantes, que exhiben tanto sitios tetraédricos como octaédricos. Precisamente en estos sitios tetraédricos es donde se dispone la absorción de átomos de hidrógeno.

La tabla 4.3 describe la cantidad de intersticios por fórmula unidad AB_2 para las fases C14 y C15 y la energía de formación necesaria para cada uno de ellos. Así, ΔH_{fh} es la entalpía de formación del hidruro: cuánto más favorable resulta la formación del compuesto, más negativo se torna este valor. De acuerdo con esta premisa, los intersticios que se muestran energéticamente más estable son los tipo AB_3 . Sin embargo, se encontró que en la mayoría de los compuestos AB_2 -H C15, para bajas concentraciones de hidrógeno ($x \approx 2.5$), los átomos solamente ocupan sitios A_2B_2 ³⁶⁻³⁹. En especial, datos obtenidos por difracción de neutrones permitieron descubrir que en la aleación tipo C15 de $ZrCr_2H_x(D_x)$, para $x \leq 3$, los átomos de hidrógeno (deuterio) ocuparon sitios A_2B_2 ^{36,40,41}. Otros estudios han corroborado que los átomos de hidrógeno sólo ocupan menos de la mitad de los sitios disponibles, con preferencia de ubicación en sitios A_2B_2 , en primera instancia, y luego en los AB_3 , sin permanecer nunca en sitios B_4 ^{36,42}.

Sitio tetraédrico	Sitios / F. U. AB_2	ΔH_{fh} (kJ/mol H_2)
A_2B_2	12	-33.07
AB_3	4	-82.46
B_4	1	-6.28
Total = 17		

Tabla 4.3.- Sitios tetraédricos en celdas C14 y C15 y energía de formación del hidruro en cada uno de ellos⁴³.

Las figuras 4.8 y 4.9 exhiben un esquema representativo de una celda tipo C14 con todos los sitios intersticiales probables para localizar átomos de hidrógeno.

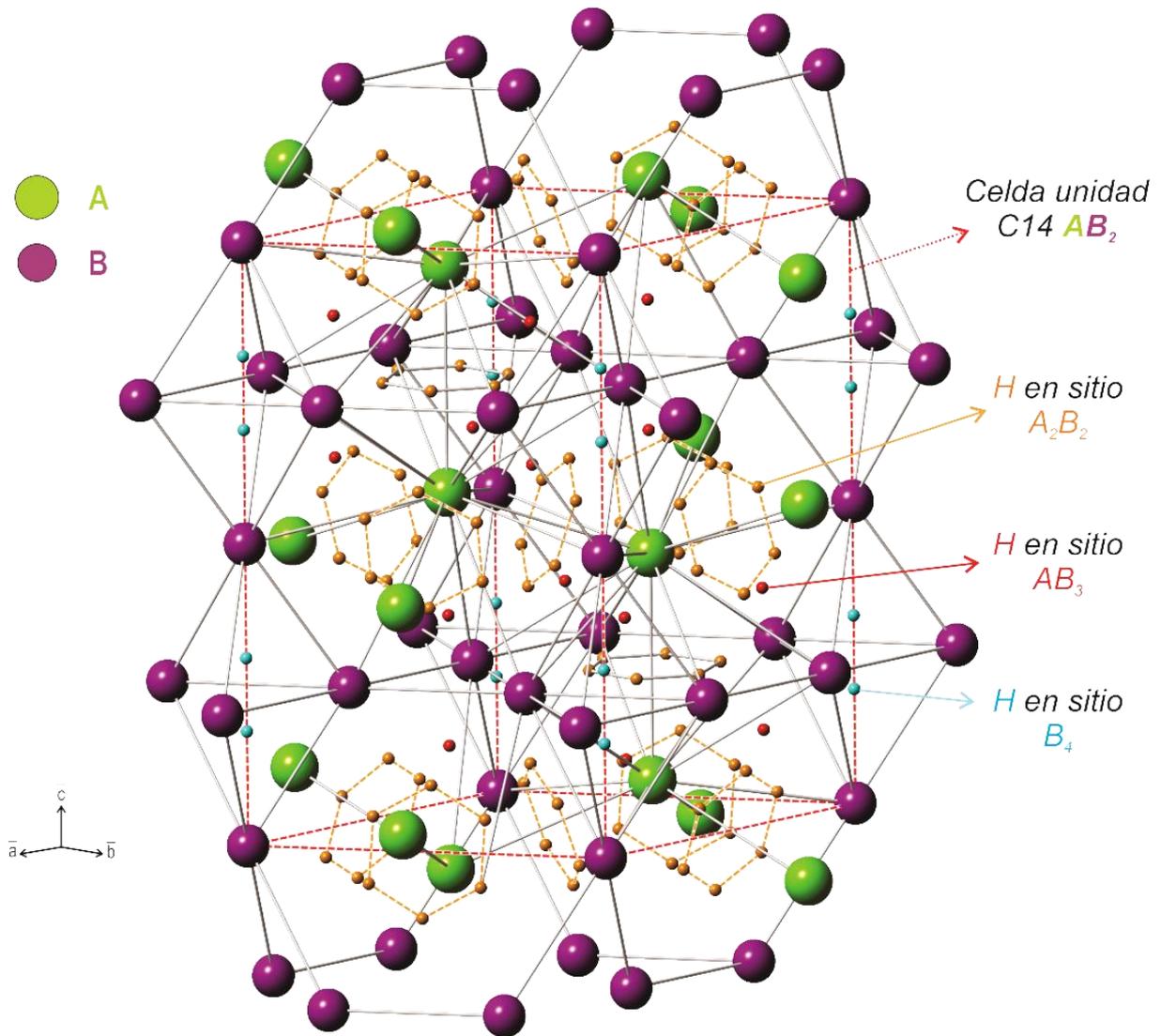


Fig. 4.8.- Estructura C14 con todos los sitios intersticiales disponibles para almacenar átomos de hidrógeno: en color naranja, átomos de H localizados en sitios A₂B₂; en color rojo, átomos de H dispuestos en sitios AB₃ y en color celeste, átomos de H ubicados en sitios B₄.

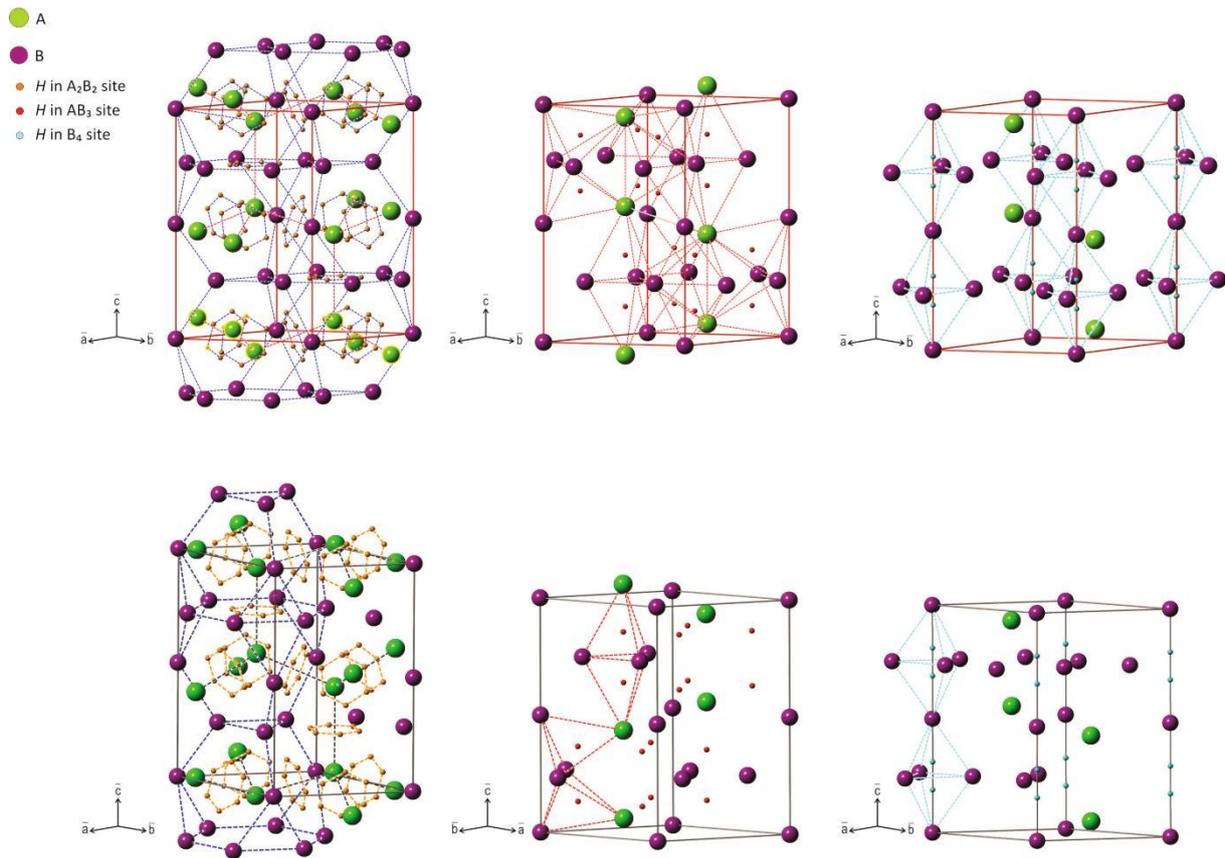


Fig. 4.9.- Átomos de H localizados en sitios A_2B_2 , AB_3 y B_4 .

Claro está que la absorción de hidrógeno en estos materiales nunca se acerca a la razón de 17 átomos de hidrógeno por fórmula unidad AB_2 . Se vuelve evidente, entonces, la existencia de algún principio vinculado a la electrónica cuántica, electrostática o efectos de histéresis, o una combinación de estos y otros fenómenos, que limitan la cantidad de materia factible de absorber³⁵. En esencia, si se consideran ciertas limitaciones de tamaño propuestas para la absorción de átomos de hidrógeno, relativas a la separación entre intersticios, que debería ser mayor a 0.21nm, y al diámetro de los mismos, mayor a 0.08nm⁴⁴, sólo 6 sitios por fórmula unidad se encontrarían prácticamente disponibles para ser ocupados por hidrógeno (AB_2H_6). En otros términos, únicamente dos átomos de hidrógeno por cada átomo de metal ($H/M = 2$) sería la máxima capacidad de absorción de hidrógeno ($\approx 3.8\%$ en peso) que se esperaría para este grupo de intermetálicos⁴⁵.

4.3 Fases de Laves basadas en Zr

Las aleaciones binarias basadas en ZrX_2 ($X=Cr, Ni, V, Mn$), además de ser materiales aptos para aplicaciones estructurales a altas temperaturas o funcionales dentro del campo del magnetismo⁴⁶ y la superconductividad^{47,48}, también son atractivos para emplear como sistemas de almacenamiento de hidrógeno o como electrodos negativos en baterías de NiMH⁴⁹⁻⁵³. Entre otros aspectos, presentan

muy buenas propiedades mecánicas, gran resistencia a la corrosión y a la oxidación frente a temperaturas extremas y una alta capacidad para absorber hidrógeno en sus retículos, debido a la gran variedad de sitios intersticiales que disponen. Sin embargo, en perjuicio de este último punto, los hidruros que conforman (ej. $ZrCr_2H_4$, ZrV_2H_6) suelen ser compuestos muy estables en condiciones ambientales para la mayoría de las aplicaciones energéticas (por ejemplo, la presión de equilibrio para la disociación de hidrógeno en $ZrCr_2$ es de 0.12bar a $25^\circ C$ ^{54,55}). A raíz de ello, a menos que se efectúen sustituciones elementales parciales tanto para el elemento A como B, estos intermetálicos *puros* tienen uso restringido en el área del almacenamiento de hidrógeno^{54,55}.

4.4 Diagrama de fase Zr-Cr

Dado que la fase de Laves de $ZrCr_2$ constituye el eje central de esta tesis, es oportuno y apropiado conocer el diagrama del sistema intermetálico Zr-Cr, donde se aprecian con claridad las tres fases distintivas C14, C15 y C36 (figura 4.10, tabla 4.4). En efecto, a composiciones atómicas mayores a la estequiométrica (66.68% át. Cr), se extiende una zona de equilibrio entre dos fases en la que coexisten el compuesto $ZrCr_2$ y la solución sólida terminal de Cr en Zr. A composiciones atómicas menores a la de $ZrCr_2$, se extiende otra zona de equilibrio entre esta fase y la solución sólida terminal de Zr en Cr. Este intermetálico se extiende casi uniformemente a ambos lados de su composición estequiométrica y tiene un rango de existencia de casi 5% (at). No obstante, esta zona del diagrama, al igual que las correspondientes a la de formación eutéctica, todavía no ha sido bien determinada. En la parte central del diagrama, puede observarse que la aleación $ZrCr_2$ experimenta dos transiciones de fase: a temperaturas inferiores a $1592^\circ C$, la fase más estable es una estructura cúbica, de nombre C15 o α - $ZrCr_2$; a temperaturas mayores, la estructura más estable cristaliza en forma hexagonal (C36 o β - $ZrCr_2$) y a temperaturas superiores a $1622^\circ C$, esta última sufre una transición a una estructura hexagonal tipo diamante (C14 o γ - $ZrCr_2$). Conforme a las últimas apreciaciones, la fase C14 se mantiene estable entre $1673^\circ C$ y $1640^\circ C$; la C36, entre $1640^\circ C$ y $1573^\circ C$ y la C15, por debajo de $1573^\circ C$ y transicionan de una estructura a otra según la aleación se caliente o enfríe.

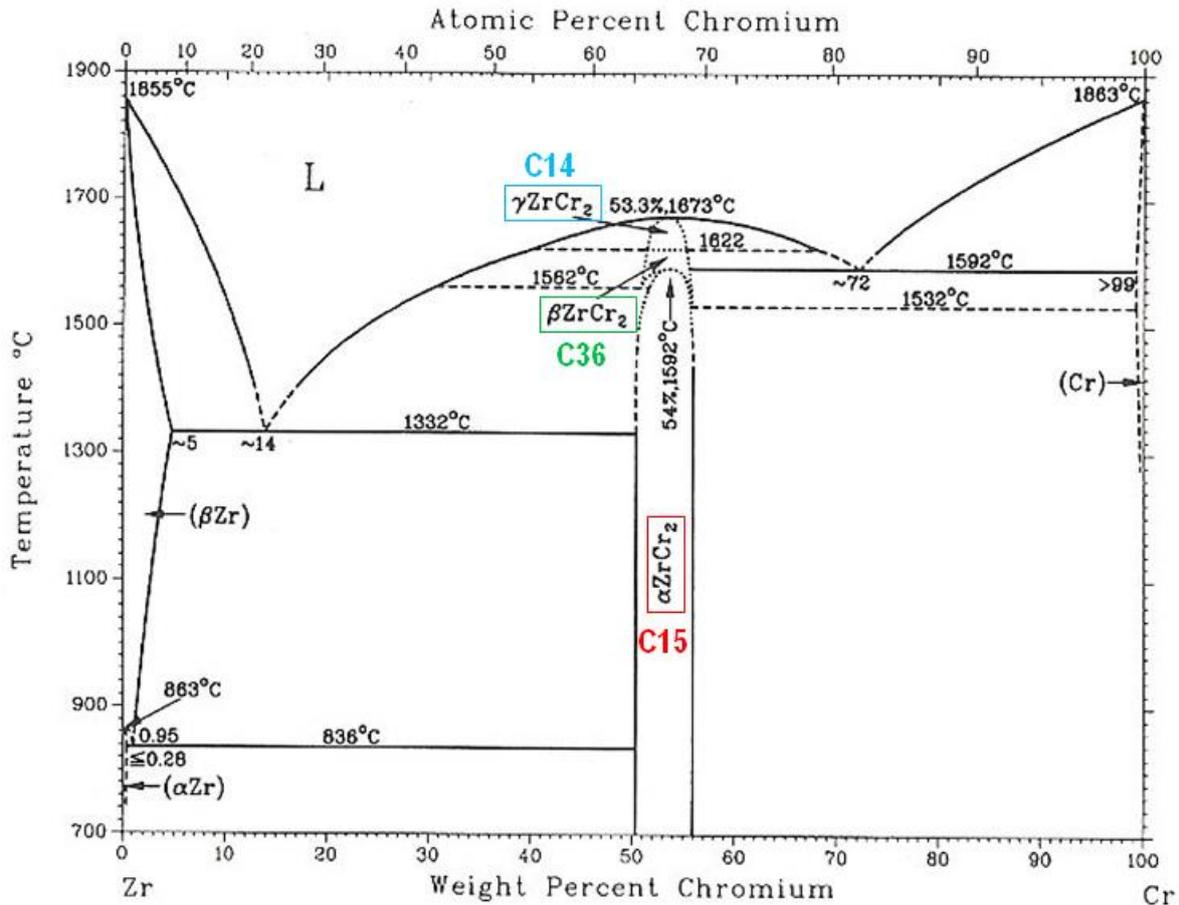


Fig. 4.10.- Diagrama de fases del sistema Zr-Cr⁵⁶.

Phase	Composition, wt% Cr	Pearson symbol	Space group
(αZr)	0 to 0.28	<i>hP2</i>	<i>P6₃/mmc</i>
(βZr)	0 to ~5	<i>cI2</i>	<i>Im$\bar{3}m$</i>
γZrCr ₂	50 to 56	<i>hP12</i>	<i>P6₃/mmc</i>
βZrCr ₂	50 to 56	<i>hP24</i>	<i>P6₃/mmc</i>
αZrCr ₂	50 to 56	<i>cF24</i>	<i>Fd$\bar{3}m$</i>
(Cr)	>99 to 100	<i>cI2</i>	<i>Im$\bar{3}m$</i>
Metastable phases			
ω	...	<i>hP3</i>	<i>P$\bar{3}m1$ (P6/mmm?)</i>

Tabla 4.4.- Descripción de fases para el sistema Zr-Cr, con sus respectivos porcentajes de composición en peso, nomenclatura estándar y grupo espacial⁵⁶.

Nota 4.1.- Lo interesante de experimentar: breve caracterización de la fase ZrCr₂

Si bien esta tesis se fundamenta, principalmente, en cálculos teóricos, los aportes provenientes del ámbito de la práctica y la experimentación, cuando así resultan posibles, son también herramientas extremadamente valiosas.

Con la sana ambición de unir y, al mismo tiempo contrastar, el campo de lo teórico con el experimental, se solicitó al Dr. Fabricio Ruiz, investigador perteneciente al Departamento de Materiales Metálicos y Nanoestructurados del Centro Atómico de Bariloche, una muestra de material de la fase $ZrCr_2$, para proceder con una breve caracterización. Una pequeña fracción se observa en la figura 4.11.

No obstante esta Tesis no abarca un análisis detallado de esta fase en su estado puro, es el intermetálico *madre* de todas las aleaciones propuestas para estudiar con sus respectivas sustituciones elementales y significa, también, un primer acercamiento con el *mundo real* para tener una noción sobre la densidad del material, percibir su masa, conocer su color, textura, brillo superficial y dureza. Todas propiedades y características que a través de una descripción literaria o una simulación computacional, es cuasi imposible de distinguir.



Fig 4.11.- Trozo de material correspondiente a la fase de Laves $ZrCr_2$.

Es así como, a través del Laboratorio de Difracción de Rayos X de la Facultad de Ciencias Naturales de la Universidad Nacional de la Patagonia San Juan Bosco (UNPSJB), se analizó una pequeña porción de muestra para verificar su estructura cristalina. El difractograma obtenido, en efecto, coincidente con la estructura cristalina hexagonal del compuesto $ZrCr_2$, se expone en la figura 4.11. Asimismo, la tabla 4.5 ofrece un detalle de los datos explorados.

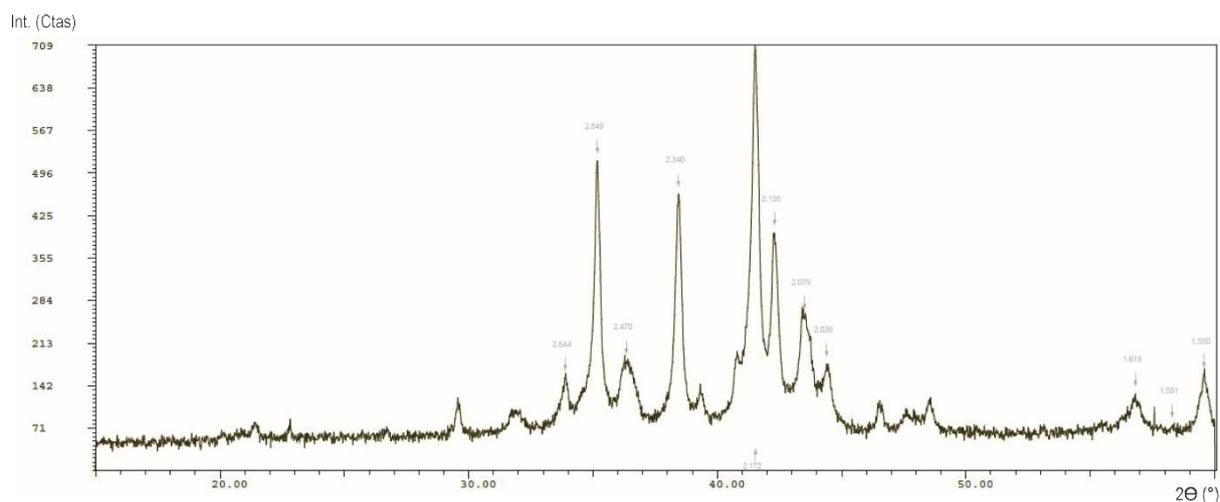


Fig. 4.11.- Difractograma obtenido para el compuesto $ZrCr_2$ en equipo generador de Rx, marca Philips PW 1710, según $\lambda_{Cu_{k\alpha}} = 1.54056 \text{ \AA}$ y con tensión y corriente de trabajo de 40 kV y 30mA, respectivamente. El barrido angular de la muestra se estableció de 15° a 60° , con un paso de 2 segundos cada 0.02° .

Datos de difracción		
2θ ($^\circ$)	d (\AA)	Int.
21.4982	4.13	4
35.3070	2.54	65
41.5829	2.17	100
43.6923	2.07	25
55.5120	1.654	2
63.2019	1.47	20
67.5258	1.386	25
74.4023	1.274	16
78.4569	1.218	4
85.0146	1.14	2
88.9972	1.099	8
90.2470	1.087	6
95.5743	1.04	2
106.2364	0.963	10
110.409	0.938	25

Tabla 4.5.- Ángulos barridos por el equipo con sus respectivas distancias interplanares e intensidades de señal, propias de la muestra $ZrCr_2$.

Luego, mediante el uso de uno de los microscopios electrónicos de barrido (marca JEOL-35CF) situados en el Centro Científico Tecnológico (CCT) de Bahía Blanca, se obtuvieron las imágenes SEM presentes en las figuras 4.12 a 4.15, a los fines de reportar ciertas características superficiales

relacionadas con la textura y topografía de las piezas, así como también la morfología de sus partículas. Cabe destacar que, al momento de la observación, el único equipo operativo del CCT no disponía de detector de electrones retrodifundidos que son los responsables de formar imágenes a partir de la diferencia de números atómicos. El tratamiento y pulido de las muestras, en estos casos, ayuda a resaltar su morfología.

Las imágenes tomadas para esta instancia muestran superficies cóncavo convexas y algunas planas estriadas, que posiblemente se correspondan con planos de exfoliación, es decir, planos de debilidad por los cuales el material se rompería ante determinados esfuerzos en el campo frágil.

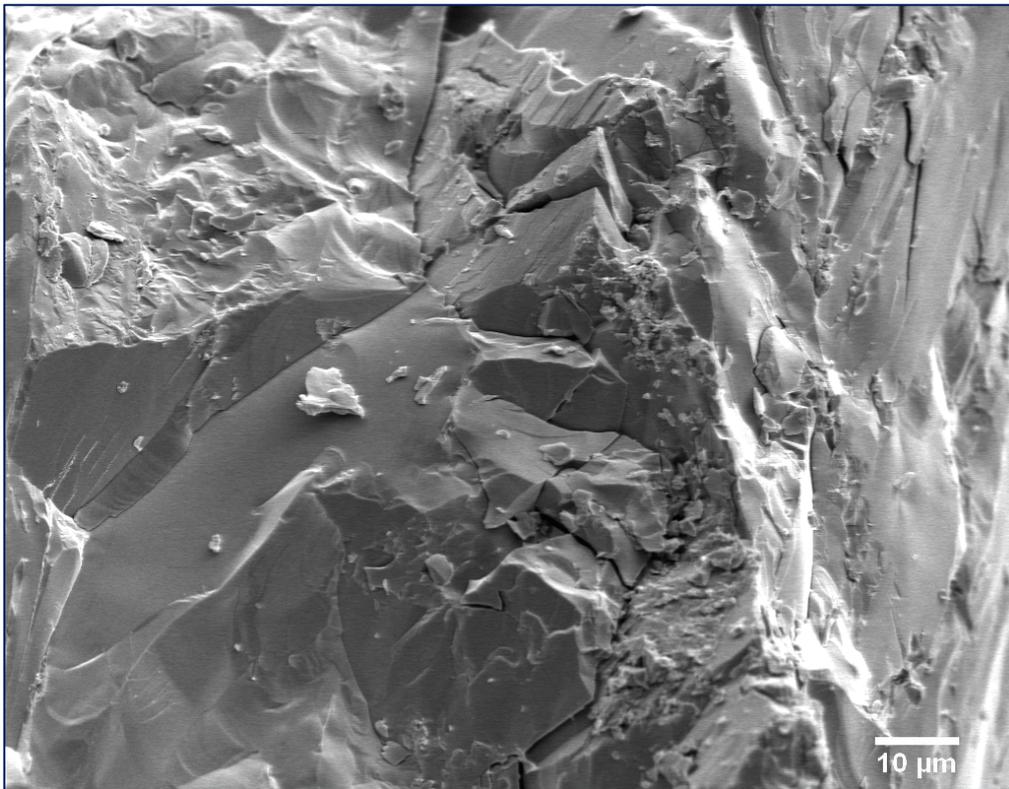


Fig. 4.12.- Imagen SEM fase de Laves ZrCr₂ (x 1000 aumentos).

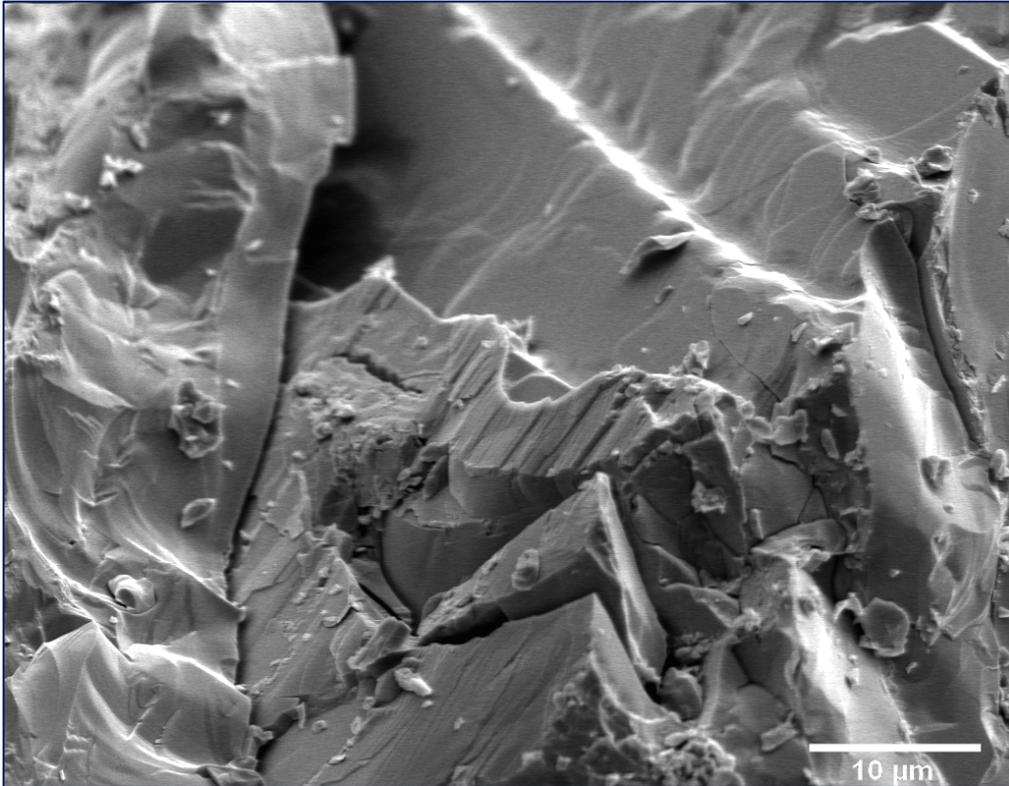


Fig. 4.13.- Imagen SEM fase de Laves ZrCr₂ (x 2000).

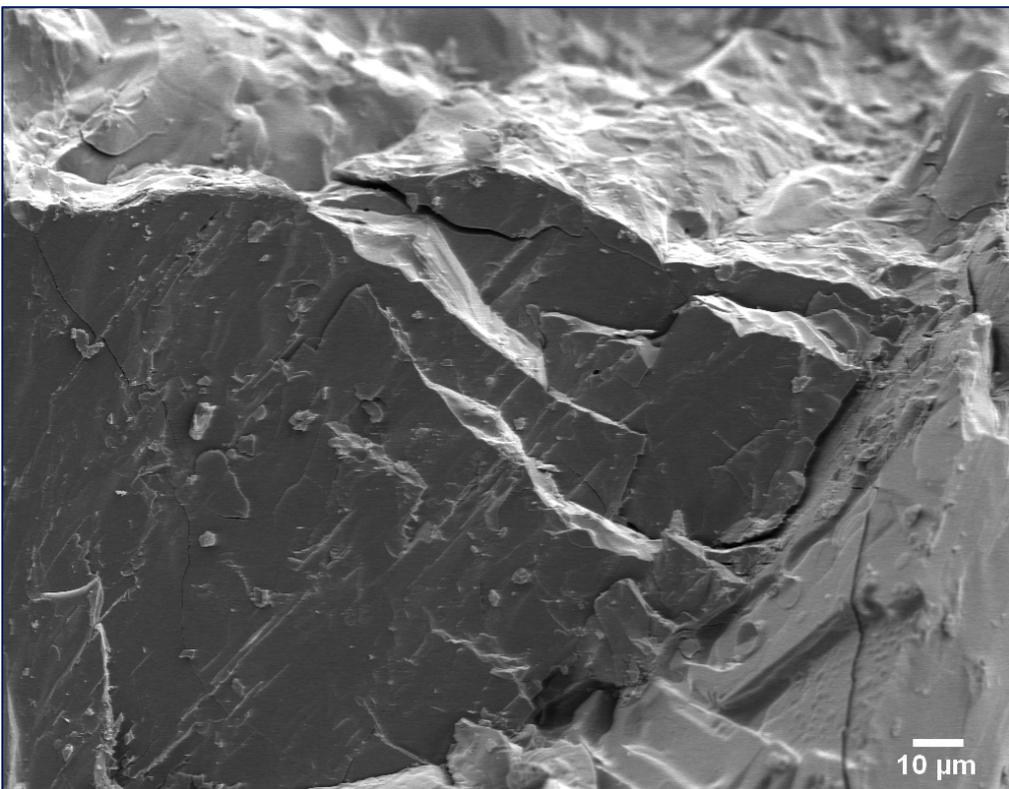


Fig. 4.14.- Imagen SEM fase de Laves ZrCr₂ (x 600).

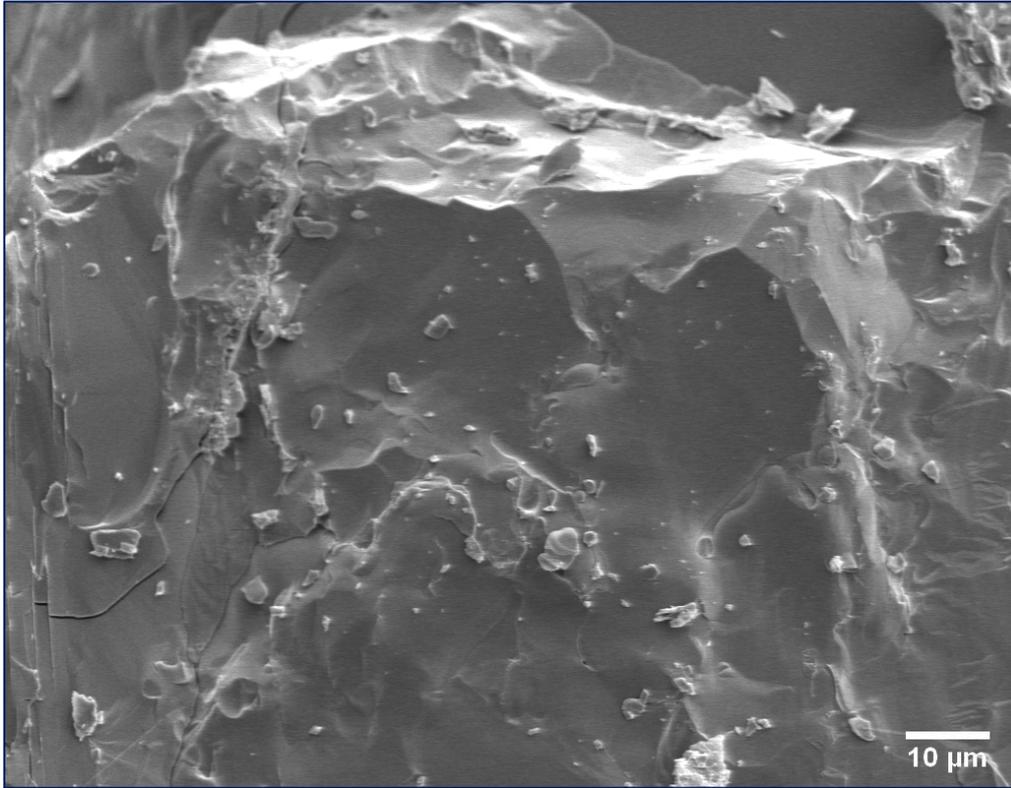


Fig. 4.15.- Imagen SEM fase de Laves ZrCr₂ (x 1000).

Referencias

- 4.1 Villars P, Culvert LD. Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases. 2nd Ed. The Materials Information Society, Materials Park (1991).
- 4.2 Pearson WB. The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys., Wiley, New York
- 4.3 Westbrook JH. Intermetallic Compounds, Wiley, New York (1967).
- 4.4 Theory of Alloy Phases, American Society of Metallurgists, Cleveland (1956).
- 4.5 <http://som.web.cmu.edu/addmat.html> (033) CrystalMaker
- 4.6 <http://som.web.cmu.edu/addmat.html> (032) CrystalMaker
- 4.7 <http://som.web.cmu.edu/addmat.html> (034) CrystalMaker
- 4.8 http://www.aflowlib.org/CrystalDatabase/struk_C.html
- 4.9 <https://homepage.univie.ac.at/michael.leitner/lattice/struk/index.html>
- 4.10 Mehl MJ, Hicks D, Toher C, Levy O, Hanson RM, Hart G, Curtarolo S. The AFLOW Library of Crystallographic Prototypes: Part 1. *Comp Mat Sc*, 136 (2017) S1-S828.
- 4.11 Friauf JB. *J Am Chem Soc*, 49 (1927) 3107.
- 4.12 Friauf JB. *Phys Rev*, 29 (1927) 34.
- 4.13 Laves E, Witte H. *Metallwirt.* 14 (1935) 645
- 4.14 Laves E. Ref. [4.13], 124.
- 4.15 Laves E. Ref. [4.13], 129.
- 4.16 Schuzze GER. *Z Elektrochem*, 45 (1939) 849.
- 4.17 Komura Y. Stacking Faults and Two New Modifications of the Laves Phase in Mg-Cu-Al System. *Acta Cryst*, 15 (1962) 770-778.
- 4.18 Douglas G, Northwood I, Northwood DO. Storing hydrogen in AB₂ Laves-Type compounds. *Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge*, 147 (1968) 191-209.
- 4.19 Johnston RL, Hoffmann R. Structure-Bonding relationships in the Laves Phases. *Z Anorg allg Chem*, 616 (1992) 105-120.
- 4.20 Sapru K, Reichman B, Reger A, Ovshinsky SR, U.S. Patent, 4 (1986) 623 597.
- 4.21 Ovshinsky SR, Fetcenko MA, Ross J. *Science*, 260 (1993) 176.
- 4.22 Huot J, Akiba E, Ogura T, Ishido YJ. *Alloys Compd*, 218 (1995) 101.
- 4.23 Huot J, Akiba E, Iba HJ. *Alloys Compd*, 228 (1995) 181.
- 4.24 Peretti C. *Hidrógeno y la energía del futuro*. Buenos Aires, 1 ed. (2004).
- 4.25 Kebanoff L. *Hydrogen Storage Technology. Materials and Applications*. CRC Press (2013) 121.
- 4.26 Chao BS, Young RC, Myasnikov V, Li Y, Huang B, Gingl F, Ferro PD, Sobolev V, Ovshinsky SR. *Mater Res Soc Symp Proc*, 801-BB1.4 (2003) 27.
- 4.27 Laves F, Witte H. *Metallwirtschaft*, 15, 840 (1936).
- 4.28 Zhu JH, Liaw PK, Liu CT. *Mater Sci Eng*, A239-240 (1997) 260.

- 4.29 Chao BS, Young RC, Ovshinsky SR, Pawlik DA, Huang B, Im JS, Chakoumakos BC. *Mater Res Soc Symp Proc*, 575 (2000) 193.
- 4.30 Young K, Nei J, Ouchi T, Fetcenko MA. *J Alloys Compd*, 509 (2011) 2277.
- 4.31 Bernauer O, Topler J, Noreus D, Hempelmann R, Richter D. *Int J Hydrogen Energy*, 14 (1989) 187.
- 4.32 Young K, Ouchi T, Huang B, Nei J, Fetcenko MA. *J Alloys Compd*, 501 (2010) 236.
- 4.33 *Fundamentos de la Química General e Inorgánica*. Christen HR. Reverté, España, 1 (1977) 243.
- 4.34 Samson S. *Structural chemistry and molecular biology*. Rich A, Davidson N. San Francisco, Freeman, (1968) 687.
- 4.35 Shoemaker DP, Shoemaker CB. Concerning atomic sizes and capacities for hydrogen absorption in the AB₂ Friauf-Laves Phases. *J Less Com Met*, 68 (1979) 43-58.
- 4.36 Fruchart D, Rouault A, Shoemaker CB, Shoemaker DP. *J Less Com Met*, 73 (1980) 363.
- 4.37 Somenkov VA, Irodova AV. *J Less Com Met*, 101 (1984) 481.
- 4.38 Fischer P, Fauth A, Skripov V, Podlesnyak A, Padurets LN. *J Less Com Met*, 282 (1997) 253.
- 4.39 Eberle U, Majer G, Skripov V, Koshanov VN. *J Phys: Cond Mat*, 14 (2002) 153.
- 4.40 Yartys VA, Burnasheva VV, Fadeeva NV, Solovev SP, Semenenko KN. *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 255 (1980) 582.
- 4.41 Kohlmann H, Fauth F, Fischer P, Skripov AV, Kozhanov VN, Yvon K. *J Alloys Compd*, 327 (2001) L4.
- 4.42 Yvon K, Fischer P. *Hydrogen in Intermetallic Compounds I*, edited by L. Schlapbach (Topics in Applied Physics), Springer, Berlin, 63 (1988) 87.
- 4.43 Shaltiel D. Hydride properties of AB₂ Laves Phase Compounds. *J Less Com Met*, 62 (1978) 407-416.
- 4.44 Westalke DG. *J Alloys Compd*, 90 (1983) 251.
- 4.45 Kebanoff L. *Hydrogen Storage Technology. Materials and Applications*. CRC Press (2013) 119.
- 4.46 Moffet, MB, Clark AE, Wun-Fogle M, Lindberg J, Teter JB, Mc Laughlin EA. *J Acous Soc Am*, 89 (1991) 1448.
- 4.47 Olzi E, Maticotta FC, Setina PJ. *J Less-Common Met*, 139 (1988) 123-132.
- 4.48 Inoue K, Tachikawa K, *JEEE Trans Magn*, 15 (1979) 635.
- 4.49 Cuevas F, Joubert JM, Latroche M, Percheron-Guegan A. *Appl Phys A*, 72 (2001) 225-238.
- 4.50 Ivey DG, Northwood DO. *Phys Chem*, 147 (1986) 191-209.
- 4.51 Fernandez JF, Bodega J, Sánchez C. *J Alloys Compd*, 356-357 (2003) 343-347.
- 4.52 Ivey DG, Northwood DO. *J Mater Sci*, 18 (1983) 321.
- 4.53 Hong S, Fu CL. *PhysRev B*, 66 (2002) 094109.
- 4.54 Pebler A. *Gulbransen EA. Electrochem Technol*, 4 (1966) 211.

- 4.55 Shaltiel D, Jacob I, Davidov D. *J Less-Common Metals*, 53 (1977) 117.
- 4.56 Massalski TB, Murray JL, Bennet LH, Baker H. Binary alloy phase diagram. Metals Park (OH), American Society for Metals, (1986) 882.

CAPÍTULO 5

Almacenamiento de hidrógeno en fase de Laves $Zr(Cr_{0.5}Ni_{0.5})_2$

*“The real voyage of discovery consists not in seeking
new landscapes, but in having new eyes.”*

Marcel Proust

Novelista francés, 1913.

5.1 Introducción

Tal como se remarcó en capítulos previos y con motivo de alcanzar un efecto sinérgico en el desempeño de electrodos negativos en baterías de NiMH, los intermetálicos de clase AB_2 suelen admitir más de una especie química sustituyente tanto para el elemento A como B, a los fines de mejorar los mecanismos de absorción y desorción de hidrógeno y optimizar diversas características mecánicas y electroquímicas de los sistemas.

Es así como, entre las publicaciones más destacadas en esta temática, Yongquan y colaboradores¹, mediante el empleo de técnicas de difracción de rayos X, analizan los cambios que sufre la estructura cristalina de la aleación $Zr(Cr_xNi_{1-x})_2$ con $0.15 \leq x \leq 0.65$, para diversas concentraciones de Cr. Concluyen que un incremento en la cantidad de átomos de Cr intensifica la capacidad de almacenamiento de hidrógeno del material y que la absorción de hidrógeno se aprecia en los sitios intersticiales que acusan mayores dimensiones.

Van Midden y colaboradores², por su cuenta y a través de métodos semiempíricos y ab-initio, estudian las propiedades estructurales y electrónicas de la fase de Laves hidrogenada de $ZrCr_2$. Ellos corroboran lo que se sostiene en varias oportunidades previas en el marco de esta Tesis: *los sitios*

que preferentemente ocupan los átomos de hidrógeno al ser absorbidos en una matriz del tipo AB_2 , son los tetraedros de clasificación A_2B_2 .

La Dra. Gesari, junto a otros científicos de la UNS³, simulan la absorción de hidrógeno en una fase de Laves C14 de fórmula $Zr_{0.9}Ti_{0.1}NiMn_{0.5}Cr_{0.25}V_{0.25}$ y computan los valores de energía de enlace de hidrógeno en diferentes sitios tetraédricos con diferentes entornos químicos. Los resultados de este trabajo se mantienen en coherencia con los expuestos por Van Midden.

Matar⁴, asimismo, reporta un escrito muy pormenorizado sobre hidruros intermetálicos en Laves binarias y ternarias.

Y por último, Radakovič junto a su equipo de trabajo⁵, estudian por DFT las modificaciones esperadas a nivel estructural y electrónico en una Laves C15 hidrogenada ($A=Zr$; $B=Cr, Mn, Ni$), al igual que la estabilidad energética de los hidruros conformados. De nuevo, ellos ratifican que *la ocupación preferencial de los átomos de hidrógeno en sitios intersticiales se gobierna por la regla $A_2B_2 \rightarrow AB_3 \rightarrow B_4$.*

En varias ocasiones anteriores se destacó la gran estabilidad energética que presentan los hidruros de la aleación $ZrCr_2$, condición que limita en forma terminante su empleo para aplicaciones prácticas y tecnológicas. Frente a este inconveniente, varios autores entienden que la sustitución parcial de átomos de Cr por otros metales de transición menos atractivos para el hidrógeno, puede modificar de manera significativa la presión de disociación de los compuestos hidruados.

Dada, entonces, la necesidad de debilitar las uniones metal-hidrógeno de este intermetálico y que existen trabajos previos⁶⁻⁸ que avalan los fundamentos de sustituciones similares en estructuras semejantes, se decide reemplazar el 50% de los átomos de Cr de la fase de Laves $ZrCr_2$ por átomos de Ni (figura 5.1). Si bien es cierto que se origina así un nuevo material, el compuesto $Zr(Cr_{0.5}Ni_{0.5})_2$, su cristalinidad se mantiene inalterada y en coherencia con una fase de Laves hexagonal de tipología C14⁸.

5.2 Detalles de cálculos

La simulación del proceso de hidrogenación de esta fase se realiza por medio de cálculos de primeros principios basados en DFT. Se emplea el paquete VASP para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham con condiciones de borde periódicas y un conjunto de ondas planas^{9,10}.

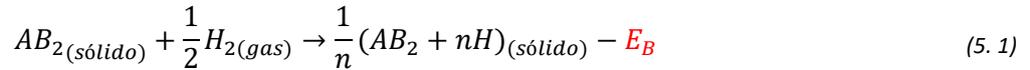
Las interacciones electrónicas se describen a través de pseudopotenciales tipo PAW y las energías de intercambio y correlación se calculan mediante la expresión de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) para la aproximación del gradiente generalizado en su forma spin-polarizado (GGA-PBE)¹¹⁻¹⁴.

La optimización geométrica de la estructura se rige por el algoritmo de relajación que plantea el método conjugado (CG)¹⁵.

Los puntos de la red recíproca (*puntos K*) se definen para una malla de 7x7x7 en la primera zona de Brillouin y se seleccionan según el método del punto Gamma Γ^{16} . También se prueba una grilla de 9x9x9, aunque no se registran mejoras significativas en los valores de energía. La energía cinética de corte (*energía de cut off*) se fija en 450 eV, que converge en un valor de energía total de aproximadamente 1 meV/átomo y 0.001 Å para el bulk de la celda primitiva. Este par de valores ($E_{cut\ off}$, K_{points}) óptimo se obtiene como resultado de realizar cálculos de energía de la celda para distintos valores de $E_{cut\ off}$ y set de K_{points} , y comprobar que, con un criterio de convergencia de hasta el término milésimo, el valor de energía no se modifica.

Los cálculos autoconsistentes se dan por finalizados cuando el límite de convergencia en la energía total y en la fuerza interatómica alcanzan un valor menor a 10^{-4} eV y 10^{-3} eV/Å, de manera respectiva.

La energía de absorción de hidrógeno E_B para la estructura hidrurada se computa en base a los valores de energía total obtenidos como resultado de la optimización geométrica del sistema. A saber: la energía de absorción por celda unidad E_B para la reacción de la aleación AB_2 en contacto con hidrógeno molecular para producir hidruros metálicos AB_2-H_x , se define mediante la siguiente línea algebraica:



La energía de absorción del sistema viene dada, entonces, por:

$$E_B = \frac{1}{n}[E(AB_2 + nH) - E(AB_2)] - \frac{1}{2}E(H_2) \quad (5.2)$$

donde $E(AB_2 + nH)$ es la energía de la fase intermetálica AB_2 con n átomos de hidrógeno por fórmula unidad, $E(AB_2)$ es la energía del sistema intermetálico AB_2 sin átomos de hidrógeno y $E(H_2)$ es la mitad de la energía correspondiente a una molécula de hidrógeno aislada. *Según este concepto, valores de energía negativos identifican configuraciones estables del sistema desde el punto de vista energético.*

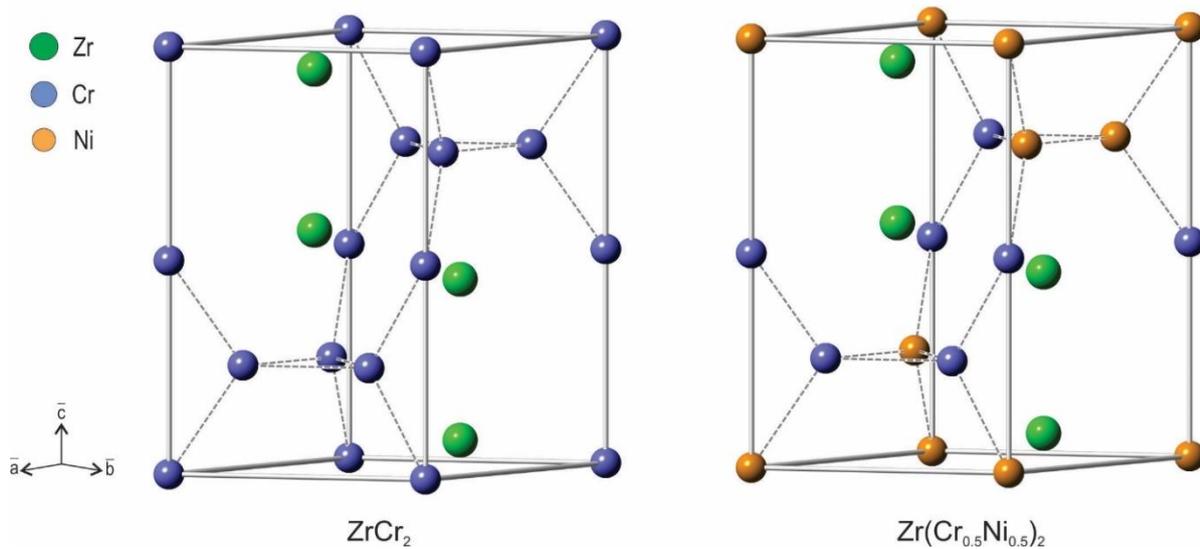


Fig. 5.1.- Sustitución parcial de átomos de Cr por Ni en una fase de Laves tipo C14 basada en Zr.

5.3 Modelo cristalino

La figura 5.1, muestra los patrones repetitivos estructurales de las fases $ZrCr_2$ y $Zr(Cr_{0.5}Ni_{0.5})_2$.

Dependiendo de las condiciones de síntesis, el $ZrCr_2$ puede cristalizar tanto en un compuesto C14 como C15, con cuatro fórmulas unidad AB_2 por celda unitaria (4 F.U./C.U.)¹⁷. De acuerdo a la descripción detallada en el capítulo 4, en los arreglos C14, cada átomo de Zr se coordina con 4 ejemplares de su misma especie y 12 átomos de Cr. Esta disposición espacial tan particular conduce a la formación del *poliedro de Friauf*, cuerpo geométrico distintivo de estos materiales¹⁸.

La aleación $Zr(Cr_{0.5}Ni_{0.5})_2$, bajo la estructura C14, se modela por tanto como una fase hexagonal de composición $Zr_4Cr_4Ni_4$, es decir, con cuatro átomos de cada especie por celda unidad y con 68 sitios tetraédricos intersticiales posibles para favorecer la localización de átomos de hidrógeno.

La sustitución parcial de átomos de Cr por Ni se efectúa de manera aleatoria, con la intención de generar entornos químicos variados en distintos lugares de la celda unidad. El reemplazo de Ni específicamente se debe a que se trata de un elemento de transición con la facultad de afectar la presión de equilibrio de disociación de la fase y de desestabilizar los hidruros del material^{19,20}. En esencia, el Ni presenta un radio atómico 2.8% menor que el del Cr. Este último efecto no sólo produce una reducción del volumen de la celda unidad sin afectar de manera considerable la capacidad de almacenamiento del material, sino que también permite la formación de hidruros con presiones de equilibrio dentro del rango de 0.1-1 bar, valores favorablemente compatibles con aplicaciones electroquímicas⁸.

Dentro del gran número de opciones de *huecos* o cavidades reticulares que existen en esta Laves, y con el interés de amparar la mayor cantidad de ambientes químicos diferentes, se propone evaluar la absorción de hidrógeno en varios sitios representativos de clase A_2B_2 , AB_3 y B_4 . En primera

instancia, la simulación procede con la posición de un único átomo de hidrógeno en cada uno de estos sitios tetraédricos. Luego, conforme a los valores de energía registrados durante el proceso, donde los más negativos sugieren mayor estabilidad energética, el modelado prosigue con la absorción de átomos de hidrógeno en forma acumulativa, es decir, la estructura se *carga* con hidrógeno desde los intersticios más favorables hacia los menos favorables. El proceso se inicia con cuatro átomos de hidrógeno situados en los tetraedros A_2B_2 más estables y luego continua con la adición consecutiva de cuatro átomos más, hasta conseguir que la estructura se sature y se verifique un cambio en la tendencia del mecanismo de absorción (esto es, que la energía del sistema por átomo absorbido se convierta en un valor positivo).

Para ordenar la secuencia de almacenamiento durante el proceso de absorción, los intersticios (o, en su defecto, átomos de hidrógeno) se identifican con números y colores según su tipología: con verde, de 1 a 30, sitios A_2B_2 ; con azul, de 1* a 10*, sitios AB_3 y con rojo, de 1' a 4', sitios B_4 . La figura 5.2 muestra esta descripción.

Por último, a los fines de cuantificar la capacidad de almacenamiento de hidrógeno, se registra la energía de absorción para diferentes cantidades de átomos de hidrógeno retenidos en el sistema, mediante la expresión 5.2. Por cada nueva especie agregada, entonces, se optimiza otra vez la geometría y se vuelve a relajar la estructura.

Nota 5.1.- Localización de átomos de hidrógeno en los centroides de los sitios tetraédricos irregulares

Para simular el proceso de absorción de hidrógeno en la aleación, se posiciona un átomo de la especie en el punto *centroide* de cada intersticio tetraédrico presente en la red cristalina del material. Esta tarea se lleva a cabo a través de un método gráfico donde, en primer lugar, se determina el circuncentro de dos caras triangulares cualesquiera de la geometría tetraédrica; es decir, el punto central de la circunferencia que circunscribe a cada uno de esos triángulos. Luego, por cada punto, se traza una recta perpendicular al plano que contiene cada triángulo. La proyección de ambas rectas define el circuncentro de una esfera, cuerpo que siempre circunscribe a cualquier figura tetraédrica.

Este afán, quizás un tanto ideal, de hallar las coordenadas cartesianas del centroide de cada tetraedro o, visto de otra manera, las coordenadas de posición de los átomos de hidrógeno para construir uno de los archivos de entrada fundamentales del programa de simulación, demandó un esfuerzo de tiempo y dibujo muy importante. En efecto, el Dr. Francisco Bellot Rosado, Licenciado en Matemáticas por la Universidad Complutense de Madrid desde el año 1963, fue un pilar de

gran auxilio y consulta durante esta instancia. El Dr. Rosado guarda un interés particular por los cuerpos tetraédricos; su escrito personal “Geometría del tetraedro”²¹, en el marco de la Revista Escolar de la Olimpiada Iberoamericana de Matemática, evidencia su curiosidad.

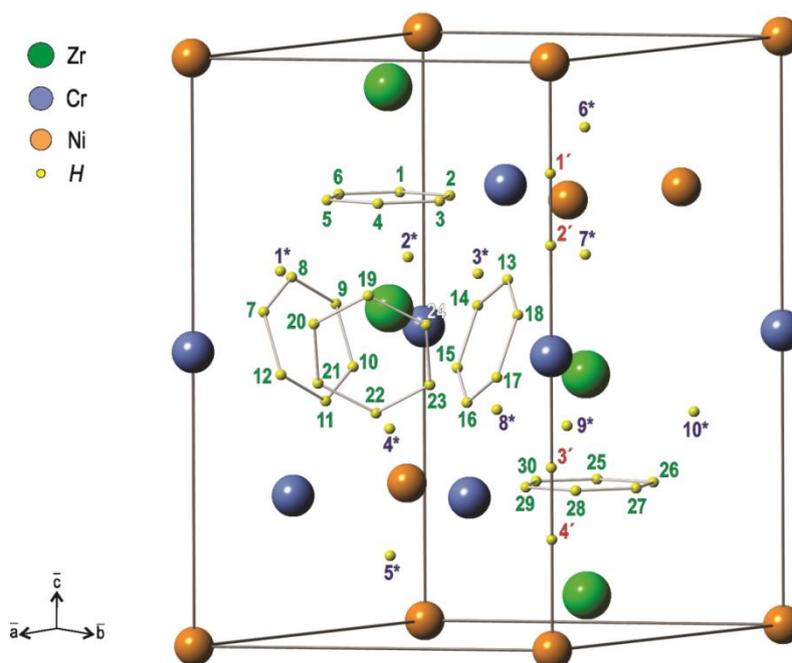


Fig. 5.2.- Sitios posibles propuestos para la absorción de átomos de hidrógeno en la celda unidad de una fase de Laves tipo C14 de $Zr(Cr_{0.5}Ni_{0.5})_2$.

5.4 Optimización geométrica

A los fines de hallar el parámetro de red a de la estructura cristalina del intermetálico en estudio, sin el agregado de hidrógeno, la fase se deja relajar mediante dos pasos consecutivos: en primer lugar, se permite que varíe el volumen de la celda sin que se alteren las posiciones de los átomos y sin que cambie la forma del cristal. Una vez alcanzada esta configuración, sólo se relajan los iones hasta minimizar la energía total del sistema. Tal como se mencionó más arriba, la convergencia energética se logra cuando la diferencia entre dos pasos de relajación consecutivos no supera el valor de 10^{-4} eV. De esta manera, se obtienen los parámetros de red (a y c) de la celda unidad y también la razón entre ellos (c/a), relación característica que distingue a las estructuras con esta geometría.

No obstante, antes de continuar con el resto de las operaciones, se debe corroborar que todos los parámetros y condiciones de cálculos empleados son confiables para definir el estado fundamental del sistema. Una forma sencilla de realizar esta tarea es mediante el cálculo del módulo de bulk B ,

medida que refiere a la respuesta de un volumen de material cuando éste es sometido a la acción de esfuerzos uniformes de compresión (ejemplo de la presión hidrostática que actúa sobre un cuerpo sumergido en un fluido). *Un valor alto de este módulo supone que el cuerpo sólido impone una cierta resistencia a sufrir cambios volumétricos uniformes.*

Así, con el objetivo de comprobar que el parámetro de celda se encuentra dentro de un intervalo de valores aceptable, se presenta el parámetro B , inverso al coeficiente de compresibilidad, a través de las siguientes fórmulas equivalentes:

$$B = -V_0 \left. \frac{\delta P}{\delta V} \right|_{V_0} = -V_0^2 \left. \frac{\delta^2 E}{\delta V^2} \right|_{V_0} \quad (5.3)$$

Donde P es la presión del sistema, V el volumen de la celda, V_0 el volumen de la celda correspondiente al parámetro de celda optimizado y E la energía del sistema.

La parte izquierda de esta igualdad se vislumbra como la forma más fácil de calcular el valor del módulo ya que la pendiente de la recta formada por la gráfica que representa la variación de presión con respecto al cambio en el volumen de la celda ofrece como resultado el factor buscado.

Sin embargo, para este caso, se analiza la forma que asume el funcional de la función $E_{tot}(V)$ y se busca aproximar tal relación a través de una función mucho más sencilla; es decir, mediante una expansión truncada de polinomios de Taylor. Cuando el estudio funcional se aplica a un intervalo de valores muy pequeños alrededor del parámetro de red de equilibrio, la función $E_{tot}(V)$ puede describirse por medio de una aproximación cuadrática, donde el término lineal de la ecuación de ajuste identifica el módulo de Bulk. Para tratamientos matemáticos más detallados, incluso válidos en un rango de valores aún más amplio, la ecuación de estado de Birch-Murnaghan (B-M)²² para sólidos isotrópicos, es una aplicación acertada. Esta expresión describe el comportamiento de la energía del cristal en función del volumen de celda, según la siguiente forma:

$$E_{tot}(V) = E_0 + \frac{9V_0 B_0}{16} \left\{ \left[\frac{V_0^{2/3}}{V} - 1 \right]^3 B_0' + \left[\frac{V_0^{2/3}}{V} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \frac{V_0^{2/3}}{V} \right] \right\} \quad (5.4)$$

donde E_0 es la energía y V_0 son y volumen de equilibrio del sistema a presión cero y B_0' un parámetro adimensional que representa la derivada primera del módulo B con respecto a la presión del sistema a temperatura constante.

A los efectos, entonces, de conocer el módulo de bulk de la aleación $Zr(Cr_{0.5}Ni_{0.5})_2$, luego de concretar el proceso de relajación mencionado al comienzo de esta sección, se listan los valores de energía y volumen de celda correspondientes a una serie de constantes de red propuestas con un espaciamiento de 0.05 \AA , cuyo valor central es el parámetro de celda *optimizado*. Esta tarea se desarrolla con el apoyo de un archivo de guía que permite variar el parámetro de red en forma automática. Esta idea de cálculo secuencial y sistemático compite con el procedimiento *más*

artesanal de construir tantos cálculos como puntos necesarios para localizar el parámetro de red óptimo que se corresponde con un valor de energía mínimo para el sistema.

La tabla 5.1 detalla el intervalo de valores de constantes de red analizados, con los valores de energía y volumen de celda obtenidos para el sistema en estudio. La figura 5.3 muestra el comportamiento gráfico señalado.

El módulo de Bulk del material resulta ser de 167.17 GPa , valor 6% menor a los números reportados por J. Sun²⁴ y Xing-Qui Chen²⁵, en sus respectivos estudios también ab-initio sobre el intermetálico $ZrCr_2$. Y, en esencia, el parámetro de red a asume un valor de 5.022 \AA , muy próximo al publicado por Bououdina²⁶ (0.15% menor) y 3.8% por debajo de los valores cristalográficos anunciados por Friauf²⁷ y Laves²⁸ en sus trabajos sobre la estructura $MgZn_2$, cristal principal representativo de la fase en estudio.

a (\AA)	Energía (eV)	Volumen de celda(\AA^3)
4,822	-95,169	159,330
4,872	-95,708	164,330
4,922	-96,037	169,450
4,972	-96,174	174,660
5,022	-96,137	179,040
5,072	-95,941	185,410
5,122	-95,601	190,950
5,172	-95,132	196,600
5,222	-94,545	202,360

Tabla 5.1.- Valores de energía y volumen de celda para distintos parámetros de red de la fase de Laves $Zr(Cr_{0.5}Ni_{0.5})_2$, conforme a un proceso de optimización geométrica para determinar el módulo de Bulk del cristal.

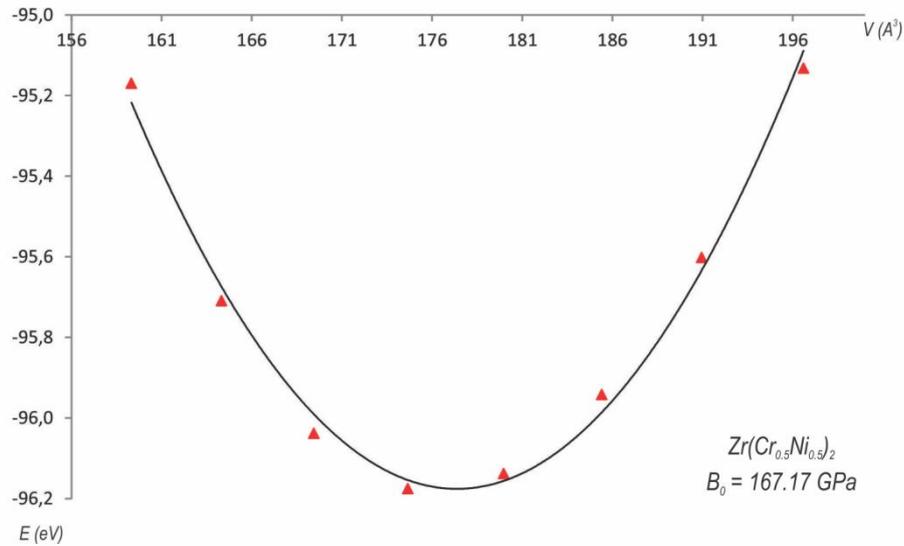


Fig. 5.3.- Energía Vs. Volumen de celda para la estructura $Zr(Cr_{0.5}Ni_{0.5})_2$.

La tabla 5.2 resume los valores de parámetro de red, módulo de Bulk, volumen de celda y momento magnético obtenidos en este trabajo, en comparación con otros de origen experimental hallados para la aleación $Zr(Cr_{0.6}Ni_{0.4})_2$. Como se aprecia, todos los valores son optimistas y próximos a los registrados en la literatura científica^{26,29-30}.

Parámetros	$Zr(Cr_{0.6}Ni_{0.4})_2$	$Zr(Cr_{0.5}Ni_{0.5})_2$	$ZrCr_2$ (C14)
a (Å)	5.030 ^a	5.022	5.221
c (Å)	8.238 ^a	8.241	8.567
c/a	1.6377 ^a	1.6409	1.641
B (GPa)*	-	167.17	162 ^b 159 ^c
Volumen de celda (Å ³)	180.50 ^a	179.04	202.16
Mag. (μ_B)	-	1.38	-

^aRef. 5.26

^bEstructura C15 de $ZrCr_2$. Ref. 5.29

^cEstructura C14 de $TiCr_2$ Ref. 5.30

Tabla 5.2.- Parámetros de red, módulo de Bulk (B), volumen de celda (Å³) y momento magnético (μ_B) para las fases $Zr(Cr_{0.6}Ni_{0.4})_2$ (estudio experimental) y $Zr(Cr_{0.5}Ni_{0.5})_2$ (estudio teórico). También se exponen datos cristalográficos de la fase pura $ZrCr_2$. El módulo B descrito en este caso corresponde en verdad a la fase C15 de la estructura polimórfica de $ZrCr_2$ (aunque igualmente se indica por ser el único resultado experimental que existe como referencia, junto al valor del cristal C14 de $TiCr_2$).

5.5 Resultados y discusión

Los cálculos indican que los valores de energía de absorción de hidrógeno más negativos, en los tres tipos de sitios diferentes indicados en la sección 5.3 (recordar figura 5.2), cada uno con un entorno químico diverso, se evidencian en los sitios A_2B_2 , seguidos por los AB_3 . Los intersticios B_4 ofrecen valores de energías positivos, situación que indica que el fenómeno de absorción no ocurre de manera favorable. Este escenario verifica, además, el orden de llenado de sitios previsto en la literatura: $A_2B_2 > AB_3 > B_4$, aunque estos últimos suelen permanecer siempre vacíos.

La tabla 5.3 detalla los valores de energía de absorción, momento magnético y volumen de celda de cada intersticio, así como también el número de sitio y las especies que conforman las cavidades tetraédricas, sólo para los primeros cuatro casos de absorción de hidrógeno en sitios A_2B_2 y AB_3 .

Entre todos los sitios A_2B_2 estudiados en esta estructura, el más estable energéticamente es el tetraedro de composición (Zr Zr Cr Cr), cuyo valor de energía de absorción de hidrógeno resulta ser de -0.28 eV.

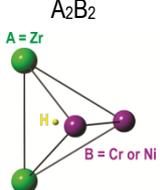
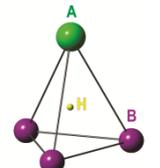
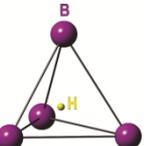
Sitio tetraédrico	Número de sitio	Átomos que integran el sitio	E_B (eV)	μ (μ_B)	Volumen de celda (Å^3)	Volumen del sitio (Å^3)		ΔV (%)
						Antes de la absorción de H	Después de la absorción de H	
 A_2B_2	29	ZrZrCrCr	-0.28	0.65	180.71	3.20	3.40	6.25
	10	ZrZrCrCr	-0.26	1.81	180.52	3.16	3.24	2.53
	26	ZrZrCrCr	-0.25	0.52	179.37	3.14	3.28	4.46
	17	ZrZrCrCr	-0.20	1.29	183.00	3.16	3.33	5.38
 AB_3	9*	ZrCrCrCr	-0.13	1.12	181.66	2.67	2.96	10.86
	5*	ZrCrCrNi	-0.10	1.26	178.98	2.55	2.73	7.06
	4*	ZrCrCrNi	-0.08	1.45	181.60	2.55	2.74	7.45
	6*	ZrCrNiNi	-0.03	1.01	179.87	2.55	2.69	5.49
 B_4	3'	CrCrCrNi	0.22	1.36	179.47			
	4'	CrCrNiNi	0.26	1.03	180.64			
	1'	CrNiNiNi	0.32	1.64	181.01			No se absorben
	2'	CrCrNiNi	0.32	0.95	181.30			

Tabla 5.3.- Energía de enlace (E_B), momento magnético (μ_B) y volumen de celda y de sitio intersticial para la fase $Zr(Cr_{0.5}Ni_{0.5})_2$, con un único átomo de hidrógeno situado en cada tipo de cavidad. Sólo los sitios más estables se puntualizan para los intersticios A_2B_2 y AB_3 .

La absorción de un átomo de hidrógeno en este mismo sitio provoca una expansión en el volumen de la celda unitaria en el orden de 0.92% (de 179.04 \AA^3 a 180.71 \AA^3), mientras que el volumen del intersticio evidencia un incremento de 6.25%. Ambos valores se señalan en color rojo en la tabla 5.3. Cabe destacar que otras locaciones tipo A_2B_2 , menos favorables para la absorción de hidrógeno, presentan expansiones volumétricas menores. Para el caso de los sitios AB_3 , con energías de absorción en el orden de -0.13 eV/H , el intersticio de mayor estabilidad energética sufre una expansión volumétrica de 10.86%. Igual tendencia demuestran tener los sitios de absorción sucesivos.

La tabla 5.4 describe las distancias interatómicas de tipo A-A, A-B y B-B al finalizar el proceso de absorción de hidrógeno. Se subraya que la distancia computada para los enlaces A-H y B-H son ligeramente mayores a los valores reportados para la fase de Laves $Zr_{0.9}Ti_{0.1}NiMn_{0.5}Cr_{0.25}V_{0.25}$ ³. En adición, también se destaca que los sitios A_2B_2 y AB_3 menos energéticos para la localización de hidrógeno son aquellos compuestos por (Zr Zr Cr Cr) y (Zr Cr Cr Cr), (Zr Cr Cr Ni) y (Zr Cr Ni Ni), en el primer y segundo caso, de manera respectiva.

5. Almacenamiento de Hidrógeno en Fase de Laves $Zr(Cr_{0.5}Ni_{0.5})_2$

	Número de sitio	Átomos que integran el sitio		Zr-Zr	Zr-Cr	Cr-Cr	Zr-Ni	Cr-Ni	Ni-Ni	Zr-H	Cr-H	Ni-H	
A ₂ B ₂	29	ZrZrCrCr	-	3.22*	3.07*	2.65*	-	-	-	-	-	-	
			H	3.20**	3.11**	2.80**	-	-	-	2.01	1.75	-	
	10	ZrZrCrCr	-	3.20	3.07	2.63	-	-	-	-	-	-	
			H	3.20	3.08	2.68	-	-	-	2.01	1.72	-	
	26	ZrZrCrCr	-	3.22	3.07	2.57	-	-	-	-	-	-	
			H	3.20	3.05	2.80	-	-	-	2.00	1.71	-	
	17	ZrZrCrCr	-	3.20	3.06	2.63	-	-	-	-	-	-	
			H	3.17	3.09	2.82	-	-	-	2.01	1.72	-	
	A _B ₃	9*	ZrCrCrCr	-	-	3.07	2.64	-	-	-	-	-	-
				H	-	3.12	2.77	-	-	-	1.98	1.75	-
		5*	ZrCrCrNi	-	-	3.06	2.57	-	2.57	-	-	-	-
				H	-	3.16	2.75	-	2.58	-	1.99	1.74	1.63
4*		ZrCrCrNi	-	-	3.06	2.57	3.06	2.57	-	-	-	-	
			H	-	3.11	2.78	3.10	2.60	-	1.98	1.74	1.61	
6*		ZrCrNiNi	-	-	3.06	-	3.06	2.57	2.57	-	-	-	
			H	-	3.30	-	3.03	2.67	2.54	2.04	1.73	1.63	

* Antes de absorción de hidrógeno.

** Después de hidrogenar.

Tabla 5.4.- Distancias entre átomos primeros vecinos antes y después del proceso de absorción de hidrógeno, en los sitios A₂B₂ y AB₃ energéticamente más favorables.

Debido a la acción desestabilizadora de los átomos de Ni en la formación de hidruros, se entiende que un incremento de su concentración superior al 50% puede ocasionar resultados perjudiciales para la fase en estudio. Por tal motivo, entonces, no se evidencian tetraedros compuestos por mayor contenido de Ni. En el intermetálico ZrCr₂, sólo el sitio integrado por Zr₂Cr₂ se hidrogena progresivamente hasta alcanzar la expresión próxima a ZrCr₂D_{3.5}, cercana al límite de absorción de hidrógeno experimental, donde una cantidad pequeña de deuterio puede ingresar a los sitios ZrCr₃³¹.

La tabla 5.5 ordena los sitios más favorables para la absorción de hidrógeno, según la secuencia dada por los cálculos de energía. Esta misma grilla demuestra, en forma acumulativa, la capacidad máxima de átomos de hidrógeno que soporta la estructura (28 H). El agregado de mayor cantidad de especies acusa valores de absorción positivos.

Del mismo modo, se advierte que, por sobre la absorción de 8 átomos, el momento magnético se incrementa en forma drástica respecto a la fase sin hidrogenar.

5. Almacenamiento de Hidrógeno en Fase de Laves $Zr(Cr_{0.5}Ni_{0.5})_2$

Número de sitio	Átomos que componen el sitio	E_B (eV)	Cantidad de átomos de hidrógeno	E_T (eV)	E_T/H (eV)	μ (μ_B)	V (Å^3)	ΔV (%)
29	ZrZrCrCr	-0.28	1					
10	ZrZrCrCr	-0.26	2	-109.93	-27.48	0.91	191.12	6.15
26	ZrZrCrCr	-0.25	3					
17	ZrZrCrCr	-0.20	4					
11	ZrZrCrCr	-0.18	5					
9*	ZrCrCrCr	-0.13	6	-124.31	-15.54	0.75	210.18	16.74
7	ZrZrCrCr	-0.13	7					
28	ZrZrCrNi	-0.12	8					
2	ZrZrCrNi	-0.11	9					
21	ZrZrCrCr	-0.11	10	-138.31	-11.53	2.86	217.19	20.63
24	ZrZrCrNi	-0.10	11					
5*	ZrCrCrNi	-0.10	12					
23	ZrZrCrNi	-0.10	13					
14	ZrZrCrCr	-0.09	14	-151.80	-9.49	3.17	235.53	30.82
18	ZrZrCrNi	-0.08	15					
4*	ZrCrCrNi	-0.08	16					
5	ZrZrCrNi	-0.08	17					
3	ZrZrCrNi	-0.08	18	-165.64	-8.28	5.37	244.42	35.76
9	ZrZrCrNi	-0.07	19					
6	ZrZrCrNi	-0.04	20					
12	ZrZrCrCr	-0.03	21					
15	ZrZrCrNi	-0.03	22	-178.63	-7.44	5.09	258.97	43.84
20	ZrZrCrNi	-0.03	23					
6*	ZrCrNiNi	-0.03	24					
8	ZrZrCrNi	-0.02	25					
27	ZrZrCrNi	-0.01	26	-189.17	-6.76	4.37	274.00	52.19
10*	ZrCrCrNi	-0.01	27					
25	ZrZrCrNi	-0.01	28					
Total:							$\Delta(\%)$	
28 átomos/C.U.							43.36	

Tabla 5.5.- Energía de absorción (E_B) por átomo de hidrógeno, cantidad de átomos de hidrógenos localizados en la estructura, energía total (E_T), energía total del sistema por átomo de hidrógeno absorbido (E_T/H), momento magnético (μ_B), volumen de celda (V) y su porcentaje de expansión (ΔV) respecto al valor volumétrico de la celda sin hidrogenar, para la fase $Zr(Cr_{0.5}Ni_{0.5})_2$.

Esta tabla permite observar que, a medida que se absorben *paquetes* de 4 átomos de hidrógeno, la energía total del cristal disminuye de manera progresiva. Esta tendencia asegura la estabilidad energética del material durante el desarrollo del fenómeno. En esencia, la figura 5.4 demuestra que la incorporación sucesiva de esta cantidad de especies durante el transcurso de gran parte del proceso respeta un descenso escalonado de energía próximo a -3.4 eV, sin manifestar la creación de enlaces tipo H-H. No obstante, hacia el número total de 28 elementos, el valor de energía evidencia una leve desviación, situación que revela que el sistema comienza a ser menos estable.

Respecto al cambio volumétrico que experimenta la celda a través del método de llenado planteado, se advierte que la absorción de 28 átomos de hidrógeno implica una expansión cercana a 43.36%, dada principalmente por la localización de los átomos en los sitios tetraédricos de la fase y la reconfiguración electrónica y espacial de las especies que lo refugian. En esencia, para el caso AB_2H_6 , en el que la estructura soporta el agregado de 24 átomos, la celda unidad acredita una transformación próxima a 44% (observar gráfico).

En esta oportunidad es válido todavía destacar que, transcurrido el proceso de hidrogenación, varios autores reportan un incremento en el volumen de los compuestos AB_2-n , con n variando entre 3 y 4, en el orden del 15 al 25%³²⁻³⁴. Siguiendo esta misma línea, Buoudina y colaboradores³² informan una expansión volumétrica del 29% para una fase de Laves de expresión $AB_2H_{3.5}$. Para el estudio presente, se computa una variación de volumen equivalente a 3.2 \AA^3 por átomo de hidrógeno, valor cercano al logrado experimentalmente (en el orden de $2.9 \text{ \AA}^3/\text{H}$)³⁵.

La figura 5.4 expone el comportamiento progresivo que evidencian tanto la E_T/H como el cambio volumétrico que experimenta la celda unidad, en función del número de átomos de hidrógeno por celda unidad presentes en la estructura analizada. Nuevamente, se aprecia cómo a medida que se incorporan más especies a la red cristalina la energía de absorción disminuye. Así como se estableció líneas arriba, este contexto se da por la leve interacción que experimentan los átomos de hidrógeno presentes en la celda unidad.

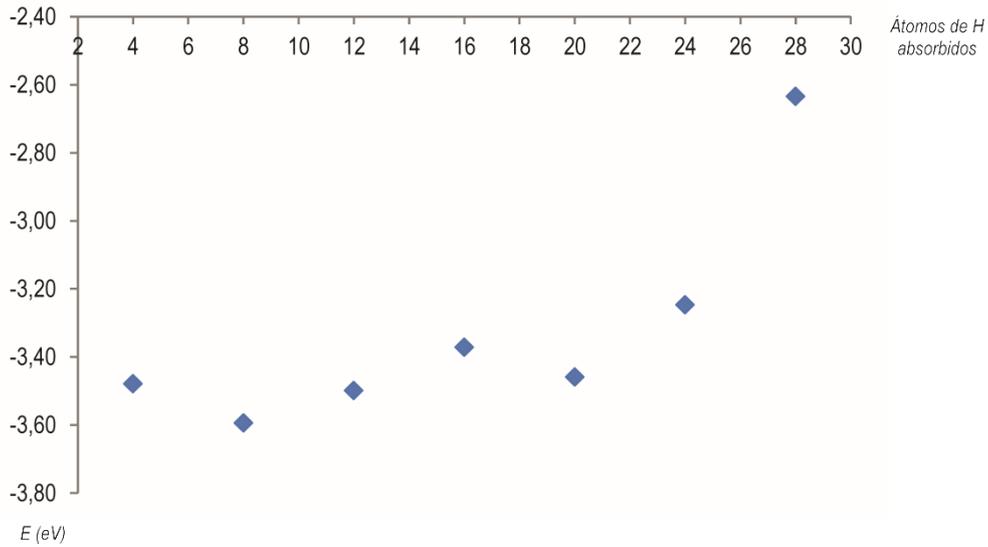


Fig. 5.4.- Valores de energía para la fase $Zr(Cr_{0.5}Ni_{0.5})_2$ conforme el agregado sucesivo de átomos de hidrógeno. Se aprecia un valor promedio de -3.4 eV hasta la adición de 28 especies, punto a partir del cual el sistema comienza a ser menos estable.

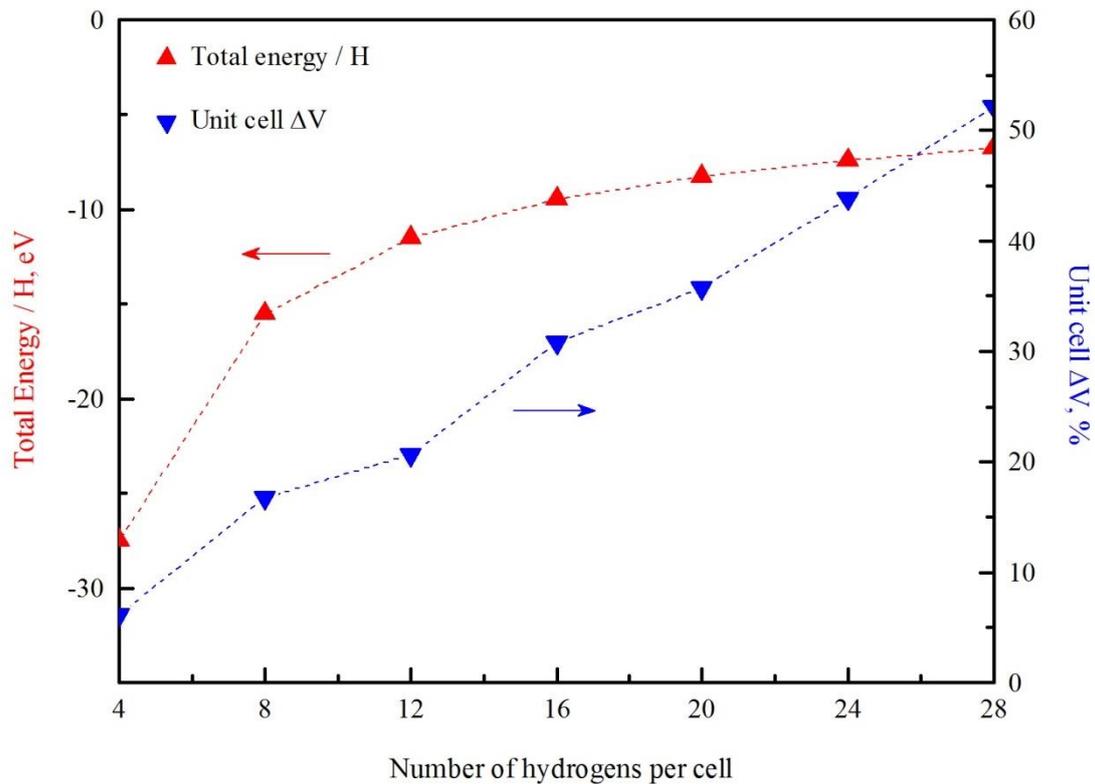


Fig. 5.5.- Energía total por átomo de hidrógeno y cambio volumétrico de la celda unidad Vs. número de átomos de hidrógeno por celda unidad, para la fase $Zr(Cr_{0.5}Ni_{0.5})_2$.

5.5.1 Análisis de cargas en el sitio A_2B_2 más estable

Posterior al fenómeno de absorción y con el fin de examinar la redistribución electrónica del sistema, se aborda la transferencia de cargas interatómicas a través de la teoría de Bader³⁵.

Si bien, post-hidrogenación, todo el material acusa una nueva reorganización de su densidad electrónica, el sitio que experimenta una reconfiguración de cargas más notable es, nuevamente, el tetraedro A_2B_2 energéticamente más estable (número 29 de la tabla 5.3). La tabla 5.6 explicita los datos para la geometría analizada. Los átomos de H y Cr resultan con cargas negativas, con 96% y 3.78% promedio en exceso en forma respectiva, mientras que los átomos de Zr pierden, según un cálculo medio, 4.72% de su carga y, por lo tanto, quedan en el sistema como especies catiónicas. El exceso de carga negativa que presenta el hidrógeno lo obliga a maximizar su distancia con los átomos aledaños y, por esta misma razón, los átomos de hidrógeno, por lo general, prefieren localizarse en sitios abiertos o de amplio espacio. Siguiendo un criterio químico y geométrico, *el hidrógeno atómico prefiere siempre sitios donde el Zr está presente, dado que, de esta manera, forma hidruros más estables en intersticios de gran tamaño*. Acorde con esta premisa, entonces, un átomo de hidrógeno aislado en este tipo de cavidad suele estar en un estado de carga negativa, ya que los átomos circundantes, propios del sitio *host* que lo refugian como huésped, le donan sus electrones.

	Cr	Cr	Zr	Zr	H
Cargas después y (antes) de la absorción de H	-0.712 (-0.887)	-0.367 (-0.704)	+2.328 (+2.258)	+2.291 (+2.193)	-0.960
Δq	0.175↓	0.337↓	0.07↑	0.09↑	-
$\Delta\%$	2.54	5.03	4.02	5.43	-

Tabla 5.6.- Análisis de cargas de Bader sólo para el intersticio A_2B_2 más estable (sitio 29), luego de la absorción de hidrógeno. Los signos negativos que acompañan los valores indican un incremento en el número de electrones de la especie. Las variaciones de carga y los porcentajes informados refieren a la diferencia de cargas netas de los elementos entre los estados final (con H) e inicial (sin H).

5.5.2 Análisis de población de solapamiento (OP)

Asimismo, con el propósito de profundizar el estudio de los enlaces químicos entre el hidrógeno y las entidades que conforman los intersticios tetraédricos, se computa la población de solapamiento (OP) para las uniones metal-metal en los sitios A_2B_2 y AB_3 más estables, antes y después del proceso de hidrogenación. De igual manera se procede para el caso metal-hidrógeno. Como ninguno de estos

sitios se encuentra afectado por la presencia de Ni, también se considera el siguiente resquicio A_2B_2 más estable constituido por este elemento para evaluar su influencia en el entorno.

Los valores OP se comparan siempre en relación a la misma especie, donde números mayores a los valores de referencia significan un incremento de la fuerza de enlace de los elementos estudiados y, por el contrario, números menores, un debilitamiento en la fuerza de unión.

La tabla 5.7 tabula los valores OP promediados para las diferentes uniones atómicas presentes tanto en los sitios 29 y 28 de tipificación A_2B_2 , como en el sitio 9*, de composición AB_3 . Para el sitio 29, donde el intersticio se conforma por dos átomos de Zr y dos átomos de Cr, el valor OP entre los átomos de Zr, cambia de 0.397 previo a la absorción de hidrógeno, a 0.256 luego de que esta nueva especie se incorpora a la estructura. Tal variación significa una *disminución de la fuerza de los enlaces* en el orden promedio de 33.24%. Este mismo lineamiento se tiene para las uniones Zr-Cr y Cr-Cr, con valores porcentuales igualmente decrecientes (45.77% y 49.70%, respectivamente).

Una reflexión semejante se aplica para el tetraedro identificado como 28, compuesto por dos átomos de Zr, uno de Cr y otro de Ni. En este caso, el valor OP de la unión Zr-Zr, disminuye de 0.397 (sin H) a 0.244 (con H), con un porcentaje de variación equivalente a 38.54%. Del mismo modo, el enlace Zr-Cr cambia de 0.194 a 0.124, experimentando un debilitamiento de la unión en el orden de 36.08%. Los enlaces Zr-Ni y Cr-Ni asumen un comportamiento semejante, con porcentajes de disminución promediados en 57.66% y 50.38%, según orden de análisis.

El sitio 9*, integrado por un átomo de Zr y tres de Cr, igualmente evidencia una atenuación de sus fuerzas de asociación. Las uniones Zr-Cr, por ejemplo, varían según un promedio de 44.61%, mientras que las relaciones Cr-Cr, 48.04%.

En conclusión, los valores analizados permiten establecer que, en los tres intersticios estudiados, aunque con prioridad en los sitios 29 A_2B_2 y 9* AB_3 , *la presencia de hidrógeno tiende a debilitar los enlaces metálicos.*

Unión	OP								
	29 A_2B_2 (ZrZrCrCr)			28 A_2B_2 (ZrZrCrNi)			9* AB_3 (ZrCrCrCr)		
	Sin H	Con H	% Δ	Sin H	Con H	% Δ	Sin H	Con H	% Δ
Zr-Zr	0.397	0.265	-33.24	0.397	0.244	-38.54	-	-	-
Zr-Cr	0.201	0.109	-45.77	0.194	0.124	-36.08	0.204	0.113	-44.61
Cr-Cr	0.165	0.083	-49.70	-	-	-	0.204	0.106	-48.04
Zr-Ni	-	-	-	0.137	0.058	-57.66	-	-	-
Cr-Ni	-	-	-	0.131	0.065	-50.38	-	-	-
Zr-H	-	0.242	-	-	0.228	-	-	0.258	-
Cr-H	-	0.149	-	-	0.167	-	-	0.161	-
Ni-H	-	-	-	-	0.151	-	-	-	-

Tabla 5.7.- Superposición de población (OP) para las uniones metal-metal y metal-hidrógeno, en los sitios A_2B_2 y AB_3 más estables, previo y posterior al proceso de absorción de hidrógeno. También se considera el sitio $28 A_2B_2$ más estable con presencia de Ni, para analizar su influencia en el sistema.

5.5.3 Análisis de densidad de estados (DOS)

Otra herramienta de suma importancia que ayuda en la determinación de los sitios preferenciales para la absorción de hidrógeno, así como también en la interpretación de los enlaces químicos entre los átomos de hidrógeno y los que conforman el sistema de almacenamiento, reside en el análisis de la estructura electrónica del material. Para ello, se trazan las curvas de densidad de estados (DOS) total y proyectada sobre las distintas especies que integran el sistema para la fase de Laves pura (esto es, sin presencia de hidrógeno), que pueden visualizarse en la figura 5.7.

En todos los casos, el valor 0 de energía señala el *nivel de Fermi*, denotado en los gráficos mediante una línea punteada vertical de color rojo. La DOS total, diagramada en el primer cuadrante de la figura, se extiende en un rango de energías comprendido entre -7 y 2.3 eV por sobre el nivel de Fermi y evidencia el comportamiento metálico de la estructura. Allí mismo puede comprobarse que, alrededor del nivel de Fermi, la curva se vuelve asimétrica, en concordancia con el valor de momento magnético obtenido ($1.38 \mu_B$). Además, también se aprecia que en esa misma región, la DOS total

tiene más estados ocupados que la fase original de $ZrCr_2$ sin ninguna sustitución elemental (ver figura 5.6).

En cuanto a la DOS proyectada sobre los átomos de Zr, se observa que los orbitales s presentan una región destacada entre -4.5 y -2.7 eV, mientras que los estados p se distribuyen en forma regular a lo largo de todo el intervalo de energías estudiado. La mayor contribución a la DOS total de la especie está dada por los orbitales d (apreciar el comportamiento que asume la línea de color azul, próxima a la curva envolvente de la DOS total).

De la proyección de la densidad de estados sobre los Cr, por otra parte, se aprecia que los niveles s se inician en -7 eV y la mayor parte corresponde a estados ocupados. Los orbitales p y d comienzan a evidenciarse desde -4.3 eV. Nuevamente para estos elementos, y si bien también se distingue un pequeño aporte de los estados p , los orbitales d más externos son los que justifican la tendencia de la DOS total.

Respecto a los Ni, los orbitales s se extienden mayoritariamente desde -7 hasta -2 eV, sin presentar estados por encima del nivel de Fermi. Los niveles p , en cambio, se diferencian desde -4.2 eV y se desarrollan hasta valores superiores al nivel de Fermi. Los estados d , también principales responsables de la forma de la DOS total, exhiben una región muy pronunciada entre -4 y 0.5 eV.

No obstante el eje de las ordenadas se escala en forma particular para visualizar el comportamiento de los estados de cada elemento, de igual manera se logra valorar que la mayor contribución a la DOS total sin hidrógeno, se origina, en principio, por el aporte de electrones d de todas las especies que participan de la estructura. En esencia, *el aporte más importante a la DOS total del sistema, en el rango de energías de -4 a 0 eV, se debe fundamentalmente a los orbitales d de los átomos de Ni.*

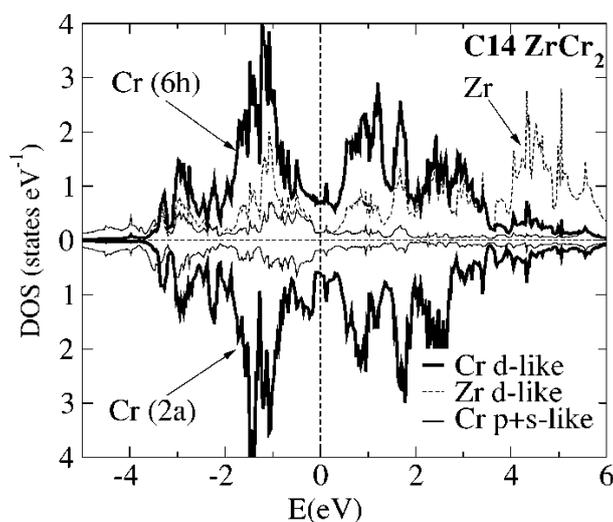


Fig. 5.6.- DOS proyectada para la estructura C14 de $ZrCr_2$ ²⁵.

Se sabe que una geometría de valle profundo divide las zonas de unión y desunión de enlaces en las curvas DOS y que la estabilidad del compuesto depende en gran medida de la ubicación del nivel de Fermi. Esta mención permite verificar que el nivel de Fermi en el cristal $Zr(Cr_{0.5}Ni_{0.5})_2$ se localiza en la región que favorece la formación de enlaces, en comparación con la estructura $ZrCr_2$ (confrontar figuras 5.6 y 5.7 (primer cuadrante)). De esta manera se concluye que *el intermetálico en estudio es más estable que su misma versión en estado puro*.

Por otra parte, la figura 5.8 exhibe las curvas de DOS total y proyectadas para el compuesto $Zr(Cr_{0.5}Ni_{0.5})_2$ con un solo átomo de hidrógeno absorbido en el sitio tetraédrico A_2B_2 energéticamente más estable y conformado, tal cual se describió en líneas previas, por átomos de Zr y Cr. Si bien posterior al fenómeno de absorción, no se observan modificaciones significativas respecto al comportamiento del material sin hidrogenar, se destaca que, en las curvas de DOS proyectadas y entre los valores -7.8 y -6.7 eV, se distinguen nuevos estados debido a la presencia, evidente, de electrones 1s del hidrógeno (ver último cuadrante de la figura 5.8). Quizás, contrario a lo que se esperaría, la presencia de ese único átomo de hidrógeno, en efecto, afecta la DOS total del sistema.

En contraste con este escenario, la absorción de 28 átomos de hidrógeno claramente altera la configuración electrónica de la fase $Zr(Cr_{0.5}Ni_{0.5})_2$ (figura 5.9), aunque el material sigue manteniendo su comportamiento metálico. Se verifica que este nuevo número de átomos incorporado a la estructura motiva el origen de un gran número de estados de unión metal-hidrógeno, con valores de energía menores a los que se ven en el último cuadrante de la figura 5.8, fenómeno que sugiere una mayor estabilidad energética del sistema. Los estados se extienden desde -11.2 eV a 7.6 eV por encima del nivel de Fermi y se distinguen dos regiones separadas: la primera de ellas se desarrolla entre -11.2 y -2 eV y la segunda, de menor relevancia, entre 1 y 7 eV por sobre la línea de Fermi.

Asimismo, se percibe que tanto la curva DOS total como DOS proyectadas siguen siendo asimétricas, con un momento magnético de $4.38 \mu_B$. Resultados semejantes fueron reportados por Hong y colaboradores en su respectivo estudio teórico basados en DFT sobre el compuesto $ZrFe_2$ ³⁶.

En contraste con los análisis anteriores, la DOS proyectada sobre los Zr señala que la mayor parte de los estados de este elemento se encuentran a la derecha del nivel de referencia de Fermi, correspondiente a estados desocupados.

Respecto a los átomos de Cr, se observa que los orbitales *s* y *p* prefieren localizarse en regiones de baja energía, mientras que los *d*, conforman una gran región con una forma pronunciada que incluso se extiende hasta valores de energía superiores al nivel de Fermi. Se advierte un comportamiento cuasi semejante a los átomos de Ni.

La proyección sobre los átomos de Ni, por su cuenta, indica que los orbitales *s* y *p* se encuentran localizados por sobre todo el rango de energías comprendido para el análisis. Así, los estados *s* se

despliegan en dos bandas, desde -11.2 eV a -5.7 eV y desde -3 eV a -1 eV y los estados p también se vislumbran en dos regiones, la primera desde -9.7 eV a -4 eV y la segunda, desde -3 eV en adelante. Asimismo, la mayoría de los orbitales d se concentran en regiones por debajo del nivel de Fermi aunque se diferencia una región en forma de pico, comprendida entre -3.45 eV y 0.5 eV.

En referencia a los átomos de hidrógeno, los estados s se ubican en el rango de energías entre -11.3 eV y -2.1 eV. A partir de este último cuadrante y en comparación con las DOS proyectadas de los casos previos, se percibe que el agregado de este número de especies interactúa principalmente con los elementos Cr (es cierto que también se puede establecer una relación con los átomos de Zr, pero estos últimos se encuentran más desplazados hacia zonas a la derecha del nivel de Fermi). *Esta premisa conlleva a pensar que las propiedades de absorción de hidrógeno son más sensibles frente a los cambios de concentración de Cr.* En efecto, este lineamiento fundamenta en gran parte la sustitución elemental planteada en este apartado y constituye uno de los puntos de partida del análisis del trabajo que se detalla en el capítulo siguiente.

Por último, la figura 5.10 compara las DOS total del sistema sin hidrogenar (primer cuadrante) y con 28 átomos de hidrógeno absorbidos (segundo cuadrante). Esta imagen no solo demuestra la cantidad de estados disponibles (incluso desocupados por sobre el nivel de Fermi), sino también pone de manifiesto que *los átomos de Cr son más reactivos ante la presencia de hidrógeno*, ya que la curva de DOS total que los identifica se dispersa hacia valores de energía menores, con estados que interaccionan con los átomos de hidrógeno.

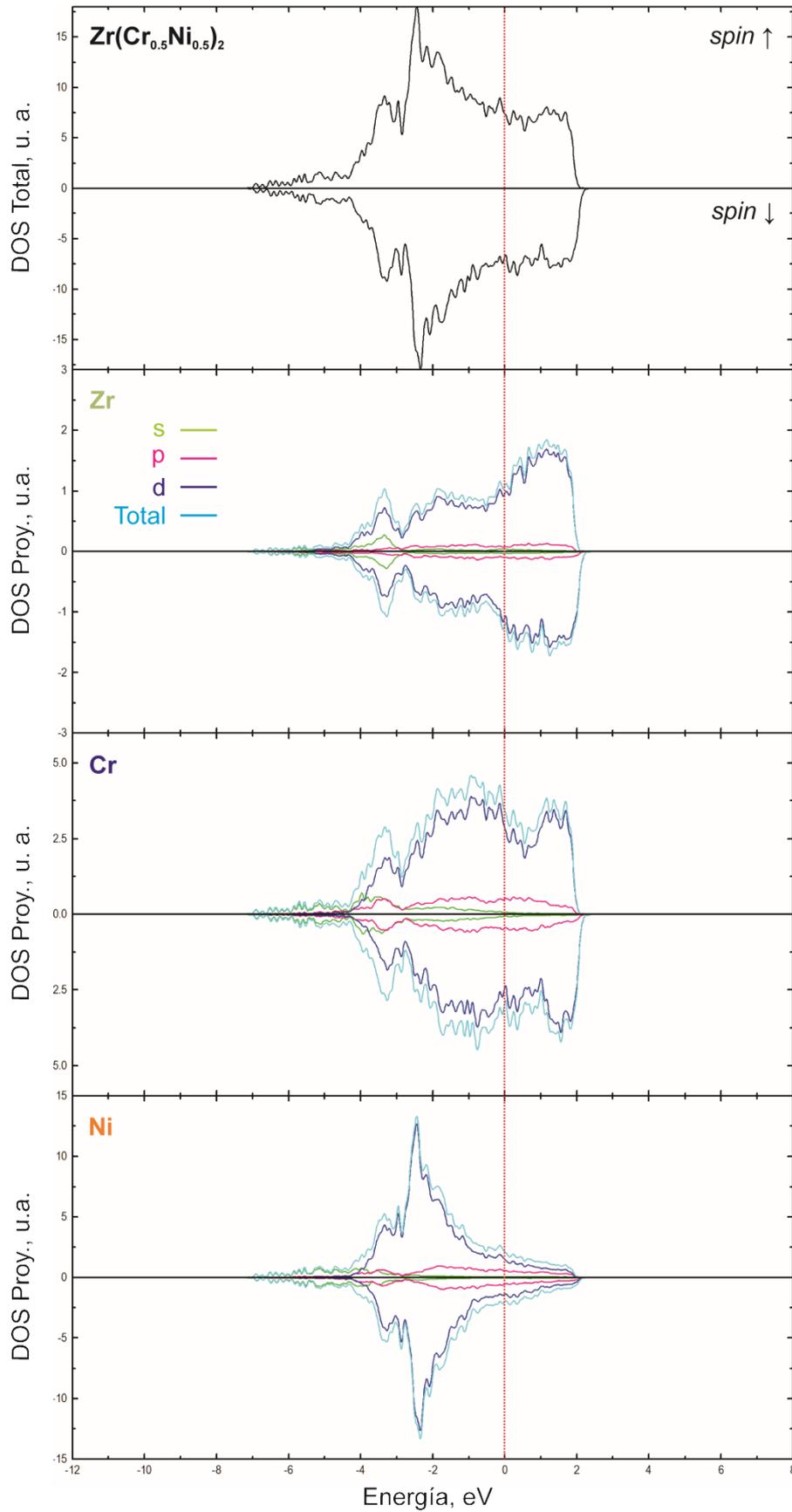


Fig. 5.7.- Curvas de DOS total para la fase de Laves pura $Zr(Cr_{0.5}Ni_{0.5})_2$ y deDOS proyectadas sobre cada elemento. La línea roja punteada vertical señala el nivel de Fermi.

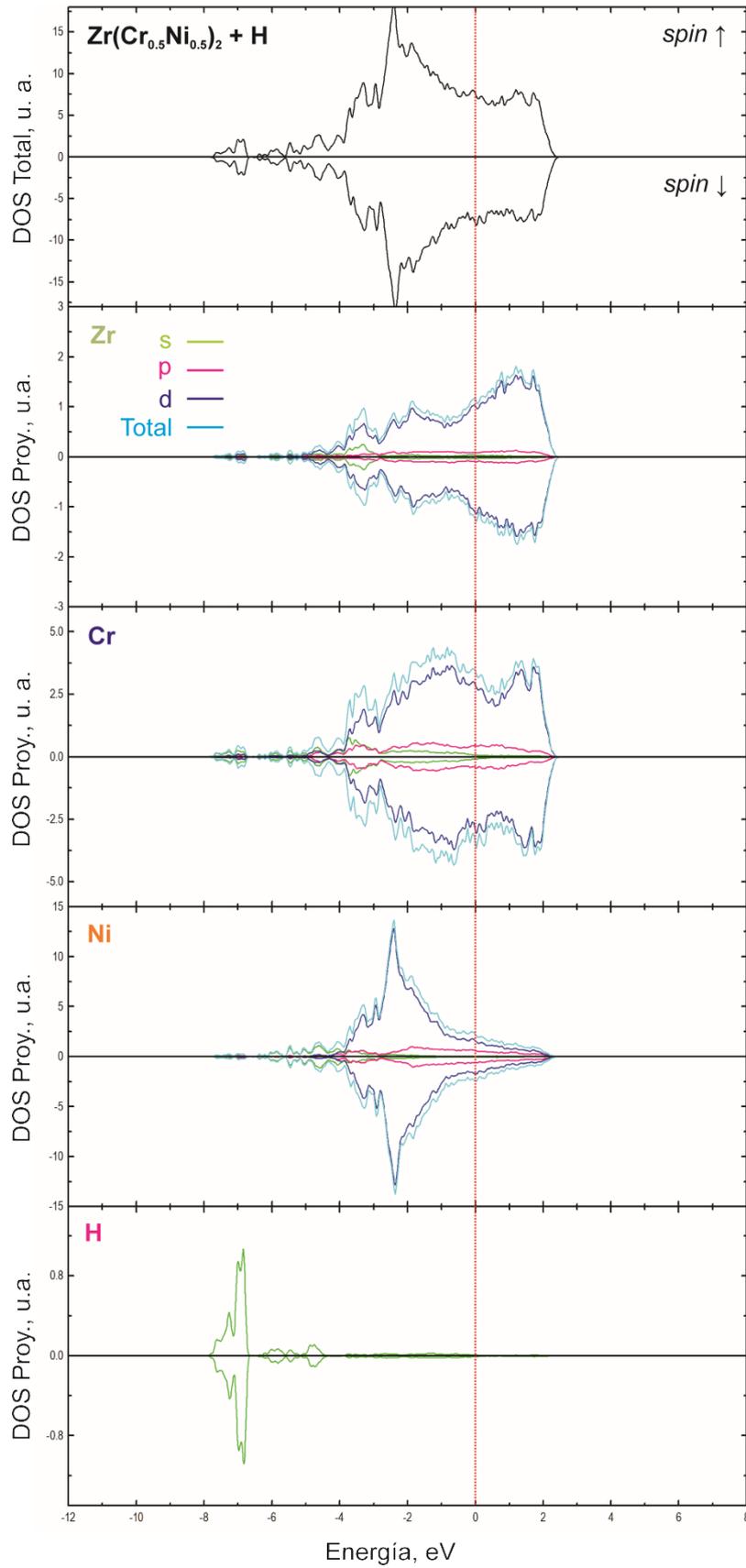


Fig. 5.8.- Curvas de DOS para la fase de Laves de $Zr(Cr_{0.5}Ni_{0.5})_2$ con un único átomo de hidrógeno situado en el intersticio tipo A_2B_2 más estable. La línea punteada vertical señala el nivel de Fermi.

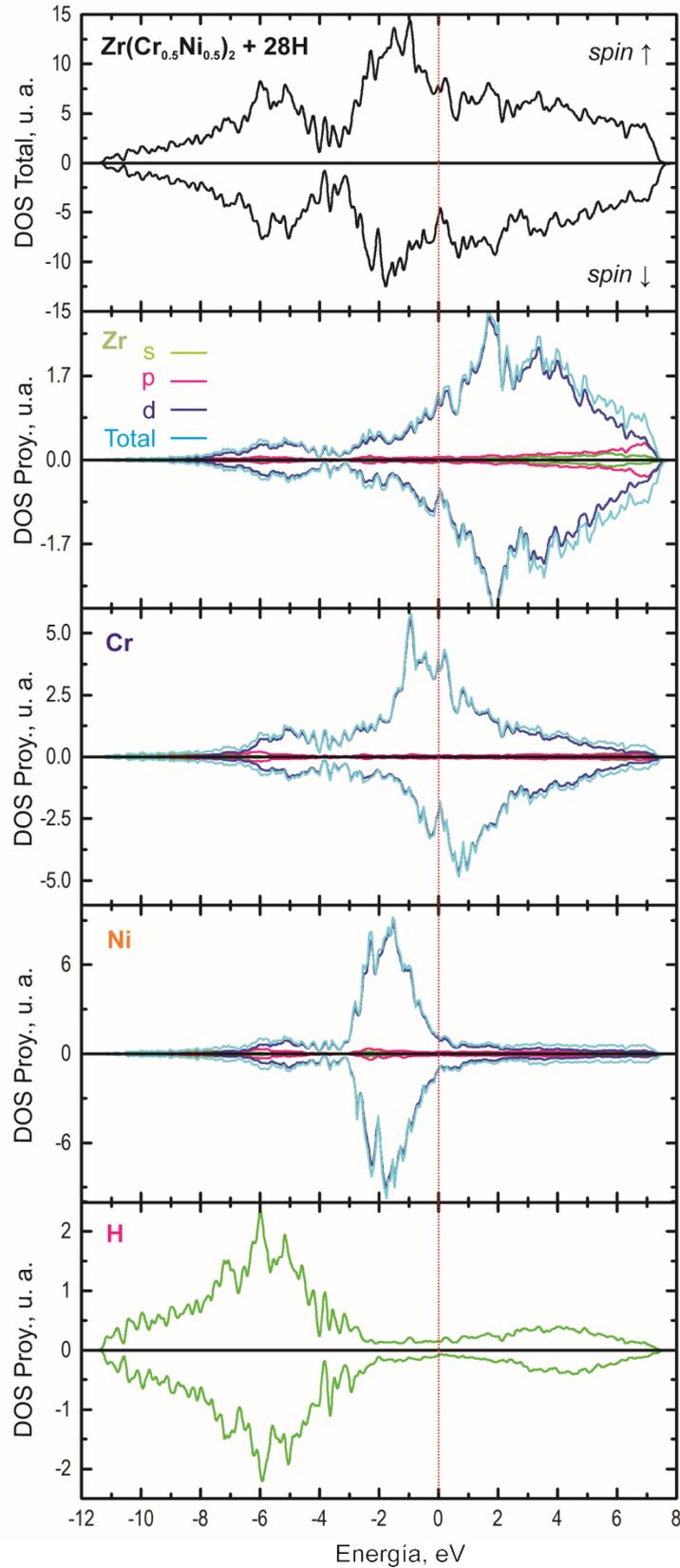


Fig. 5.9.- Curvas de DOS para la fase de Laves de $Zr(Cr_{0.5}Ni_{0.5})_2$ con 28 átomos de hidrógeno absorbidos en los sitios más estables del arreglo cristalino (A_2B_2 y AB_3 , según orden indicado en la tabla 5.5). La línea punteada vertical señala el nivel de Fermi.

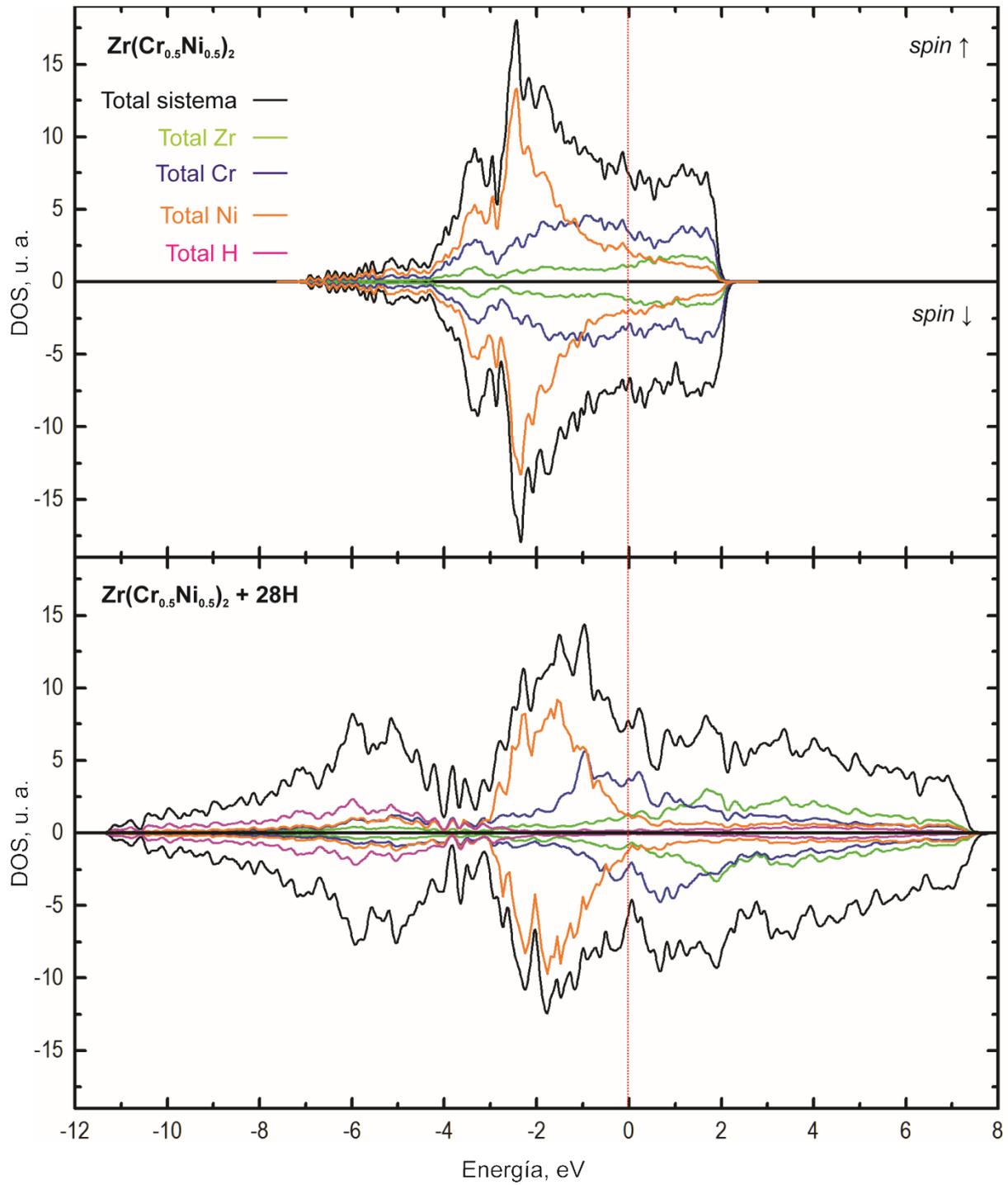


Fig. 5.10.- Curvas de DOS total para la fase de Laves de $Zr(Cr_{0.5}Ni_{0.5})_2$ sin hidrogenar y con 28 átomos de hidrógeno absorbidos en los sitios más estables del arreglo cristalino (A_2B_2 y AB_3 , según orden indicado en la tabla 5.5). La línea punteada vertical señala el nivel de Fermi.

5.6 Conclusiones

La estructura de Laves de $Zr(Cr_{0.5}Ni_{0.5})_2$ demuestra ser más estable que la fase pura de $ZrCr_2$. De esta manera, el reemplazo de átomos de Ni por Cr se considera una práctica favorable.

Asimismo, los átomos de hidrógeno se localizan preferentemente en sitios tipo A_2B_2 y luego AB_3 , en conformidad con varios estudios impartidos y de acuerdo a la *regla* de absorción anunciada en la introducción de este capítulo ($A_2B_2 \rightarrow AB_3 \rightarrow B_4$, aunque estos últimos suelen reportarse vacíos). Dentro de los tetraedros A_2B_2 , los que acusan mayor estabilidad energética están compuestos por átomos de Zr y Cr.

Para 28 átomos de hidrógeno absorbidos por celda unidad, siendo este el límite de llenado para el cual la estructura aún demuestra ser estable desde el punto de vista energético, la fase experimenta una expansión de su red cristalina equivalente a 52.19%, con un valor de energía de absorción correspondiente a -6.76 eV.

De acuerdo al análisis de población de solapamiento (OP), se comprueba efectivamente que la presencia de hidrógeno tiende a debilitar los enlaces metal-metal.

Por último, del análisis de curvas de densidad de estados (DOS), se observa que la estructura electrónica de la fase se fundamenta en el aporte de orbitales *d* de todas las especies y que el agregado de átomos de hidrógeno al material altera, principal y notablemente, la configuración electrónica de los átomos Cr. Este escenario parece dejar a desvelo que el reemplazo parcial de elementos en la parte B de aleaciones AB_2 , genera un impacto más relevante.

Referencias

- 5.1 Yongquam L, Baran S, Duraj R, Kalychak YM, Przewoźnik J, Szytuła A. The electrochemical charge-discharge properties of Zr-Cr-Ni hydrogen storage alloys. *J. Alloy Comp*, 231 (1995) 573-577.
- 5.2 van Midden HJP, Prodan A, Zupanič E, Žitko R, Makridis SS, Stubos AK. Structural and Electronic Properties of the hydrogenated $ZrCr_2$ Laves Phase. *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010) 4221-4227.
- 5.3 Gesari SB, Pronsato ME, Visintin A, Juan A. Hydrogen Storage in AB_2 Laves Phase (A=Zr, Ti; B=Ni, Mn, Cr, V): Binding Energy and Electronic Structure. *J Phys Chem C*, 114 (2010) 16832–16836.
- 5.4 Matar, SF. Intermetallic hydrides: A review with ab initio aspects. *Progr Sol State Chem*, 38 (2010) 1-37.
- 5.5 Radaković, J, Batalović, K, Maarević, I, Belošević-Čavor, J. Interstitial hydrogen in Laves phases-local electronic structure modifications from first-principles. *RSC Adv*, 4 (2014) 54769-54774.
- 5.6 Pebler A, Gulbransen EA. Thermochemical and structural aspects of the reaction of hydrogen with alloys and intermetallic compounds of zirconium. *J Electrochem Tech*, 4 (1966) 211-215.
- 5.7 Chartouni D, Züttel A, Nützenadel Ch, Gross K, Schlapbach L, Güther V, Otto A. Electrochemical properties of $Zr(V_xNi_{1-x})_3$ as electrode material in nickel-metal hydride batteries. *Int J Hydrogen Energy*, 24 (1999) 229-233.
- 5.8 Joubert JM, Latroche M, Percheron-Guégan A, Bouet J. Improvement of the electrochemical activity of $ZrNiCr$ Laves phase hydride electrodes by secondary phase precipitation. *J Alloy Comp*, 240 (1996) 219-228.
- 5.9 Kresse G, Furthmüller J. <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp/vasp.html>
- 5.10 Kresse G, Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys Rev B*, 54 (1996) 11169.
- 5.11 Kresse G, Furthmüller J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Comp Mater Sci*, 6 (1996) 15-50.
- 5.12 Kresse G, Hafner J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Phys Rev B*, 47 (1993) 558.
- 5.13 Kresse G, Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys Rev B*, 59 (1999) 1758-1775.
- 5.14 Perdew J, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys Rev Lett*, 77 (1996) 3865-3868.
- 5.15 Press WH, Flannery BP, Teukolsky SA, Vetterling WT. *Numerical Recipes*; Cambridge University Press, New York, 1986.
- 5.16 https://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp/hexagonal_lattices.html.

- 5.17 Johnston RL, Hoffman R. Structure-Bonding Relationships in the Laves Phases. *Z Anor Allg Chem*, 616 (1992) 105-120.
- 5.18 Samson S. Structural chemistry and molecular biology. In: Rich A, Davidson N. editors. Feeman, San Francisco, 1968, 687.
- 5.19 Chartouni D, Züttel A, Nützenadel Ch, Gross K, Schlapbach L, Güther V, Otto A. Electrochemical properties of $Zr(V_xNi_{1-x})_3$ as electrode material in nickel-metal hydride batteries. *Int J Hydrogen Energy*, 24 (1999) 229-233.
- 5.20 Bouodina M, Enoki H, Akiba E. The investigation of the $Zr_{1-y}Ti_y(Cr_{1-x}Ni_x)_2-H_2$ system $0.0 \leq y \leq 1$ and $0.0 \leq x \leq 1$ Phase composition analysis and thermodynamic properties. *J Alloy Comp*, 281 (1998) 290-300.
- 5.21 <https://www.oei.es/historico/oim/revistaoim/numero32/Tetraedro.pdf>
- 5.22 Birch F. The Effect of pressure upon the elastic parameters of isotropic solids, according to Murnaghan's theory of finite strain. *J Appl Phys*, 9 (1938) 279-288.
- 5.23 Birch F. Finite elastic strain of cubic crystals. *Phys Rev*, 71 (1947) 809-824.
- 5.24 Sun J, Jiang B. Ab initio calculation of the phase stability, mechanical properties and electronic structure of $ZrCr_2$ Laves phase compounds. *Phil Mag*, (2004) 84 3133-3144.
- 5.25 Chen XQ, Wolf W, Podloucky R, Rogl P. Ab initio study of ground-state properties of the Laves phase compounds. $TiCr_2, ZrCr_2$, and $HfCr_2$ *Phys. Rev. B*, 71 (2005) 174101.
- 5.26 Bououdina M, Soubeyroux JL, Fruchart D, de Rango R. Structural studies of Laves phases $Zr(Cr_{1-x}Ni_x)_2$ with $0 < x < 0.4$ and their hydrides. *J Alloy Compd*, 257 (1997) 82-90.
- 5.27 a) Friauf J B. *J Am Chem Soc*, 49 (1927) 3107; b) Friauf J B. *Phys Rev*, 29 (1927) 34.
- 5.28 a) Laves F, Witte H. *Metallwirt*, 14 (1935) 645. b) Laves F. Theory of alloy phases. American Society of Metallurgist, Cleveland (1956) 124. b) Laves F. J H Westbrook (ed.) *Intermetallic compounds*. Willey, New York (1967) 129 d) Schulze G E R. *Z. Elektrochem*, 45 (1939) 849.
- 5.29 Foster K, Hightower JE, Leisure RG. Elastic moduli of the C15 Laves-phase materials $TaV_2, TaV_2H(D)_x$ and $ZrCr_2$. *Phil Mag*, 80 (2000) 1667-1679.
- 5.30 Markiv V Y, Burnashova V V. *Sov Powder Metall Met Ceram*. Translated from *Proshkdvaya metallurgiya*, Kiev 9 (1970) 998.
- 5.31 Mitrokhin SV, Smirnova TN, Somenkov VA, Glazkov VA, Verbetsky VN. Structure of (Ti,Zr)-Mn-V nonstoichiometric Laves phases and $(Ti_{0.9}Zr_{0.1})(Mn_{0.75}V_{0.15}Ti_{0.1})_2D_{2.8}$ deuteride. *J Alloys Compd*, 356 (2003) 80-83.
- 5.32 Buoudina M, Grant D, Walker G. Review on hydrogen absorbing materials-structure, microstructure and thermodynamics properties. *Int J Hydrogen Energ*, 31 (2006) 177-182.

- 5.33 Nagasako N, Fukumoto A, Miwa K. First-principles calculations of C14-type Laves phase Ti-Mn hydrides. *Phys RevB*, 66 (2002) 155106.
- 5.34 Fukai Y. *The metal–hydrogen system: basic bulk properties*. 2nd ed. Berlin: Springer; 2005.
- 5.35 Bader R. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory* (International Series of Monographs on Chemistry). Oxford University Press, USA (1994) 95.
- 5.36 Hong S, Fu CL. Hydrogen in Laves Phase ZrX_2 ($X=V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$) compounds: binding energies and electronic and magnetic structure. *Phys Rev B*, 660 (2002) 94-109.

CAPÍTULO 6

Almacenamiento de hidrógeno en fase de Laves $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni_{0.5}Cr_{0.5-x}V_x)_2$ con $x = 0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5$.

"I have worked in Physics for more than 50 years, but I won the Nobel Prize in Chemistry. This reflects the fact that electrons in matter are a key issue in Physics and probably the most important in Chemistry".

Walter Khon

Premio Nobel en Química, 1998.

6.1 Introducción

Las baterías de NiMH, cuyo rendimiento depende en gran medida de las características de la aleación formadora de hidruro que actúa como electrodo, fueron las responsables de introducir e impulsar en el mercado la tecnología de materiales multielementales, multifases y composicionalmente desordenados, como resultan ser las fases de Laves de estequiometría AB_2 . De hecho, el empresario Ovshinsky^{1,2}, figura destacada en el capítulo introductorio de esta Tesis, fue el principal referente de este hallazgo trascendental.

En esencia, un gran número de científicos reporta los efectos sobre el reemplazo parcial de átomos A y B en estos intermetálicos y su influencia en las tasas de absorción de hidrógeno. Yang X. G.³, por ejemplo, estudia qué sucede cuando una fase de Laves constituida por Zr-Cr-Ni es aleada en forma parcial con Ti, V y Mn. Encuentra que la sustitución de átomos de Ni y Cr por V y Mn, en un

rango de 0.7-1.0 por fórmula AB_2 mejora no sólo la capacidad de almacenamiento de hidrógeno sino también la capacidad electromecánica de la aleación.

Verbetsky⁴, por su parte, analiza propiedades de absorción y electrocatalíticas en electrodos de $Zr_{0.5}Ti_{0.5}V_{0.5}Ni_{1.3}Cr_{0.2}$ con recubrimientos de Cu. Demuestra que este material ofrece alta capacidad de descarga y lo promueve, por tanto, como buen candidato para la fabricación de electrodos M-H.

Aldo Visintin⁵, investigador nacional, examina las características de absorción de hidrógeno y las propiedades electroquímicas de un electrodo basado en una fase de Laves de fórmula $Zr_{1-x}Ti_xNiCr$, a través de técnicas volumétricas y electroquímicas. En su publicación, asegura que el material de estequiometría $Zr_{0.9}Ti_{0.1}NiCr$ reporta la capacidad de descarga más alta, con el mejor rendimiento durante el ciclo de carga y descarga rápida.

Hernán Peretti⁶, asimismo, trabaja en forma experimental con una aleación de expresión $Zr_{0.9}Ti_{0.1}NiMn_{0.5}Cr_xV_{0.5-x}$ a los fines de demostrar su comportamiento frente al proceso de hidrogenación. Concluye que la capacidad de absorción de hidrógeno de la fase disminuye al incrementar la razón Cr/V. A su vez, señala que el material obtenido con $x = 0.25$ absorbe hidrógeno en una relación cercana a 3.6 H/F.U.

A propósito de buscar entonces, incansablemente, una fase de Laves que se ajuste a las características deseadas para optimizar el desempeño de los electrodos negativos de las baterías de NiMH, y con el ímpetu de insistir con el concepto de *diseño de aleaciones multielementales, de fases diversas y de composición estequiométrica variada*, en esta oportunidad se analiza una serie de fases de Laves con concentraciones fijas de Zr, Ti y Ni y concentraciones graduales de Cr y V. De esta manera, se simulan cinco estructuras diferentes bajo la fórmula representativa de $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni_{0.5}Cr_{0.5-x}V_x)_2$ con $x=0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5$, con el objetivo de interpretar las variaciones que sufren las energías de absorción de hidrógeno, conocer los valores de momentos magnéticos y la distribución de cargas electrónicas de cada sistema, a medida que se absorben diferentes cantidades de átomos de hidrógeno en cada caso. A tales efectos, la capacidad de almacenamiento de hidrógeno de los cristales se evalúa a través de la expresión de energía de absorción de hidrógeno (ecuación 5.2) con diferentes cantidades de átomos absorbidos, principalmente en intersticios tipo A_2B_2 (por tratarse, como se señala siempre, de los refugios más estables a nivel energético y, por tanto, los primeros en ser saturados por hidrógeno en estos materiales) aunque también se prueba la carga de hidrógeno en determinados sitios AB_3 y B_4 , a los fines de incluir y considerar otros escenarios probables.

Dado que en la familia de las fases de Laves se cree y se sostiene que todavía existen oportunidades de mejoras y que, incluso, estas prometen capacidades de almacenamiento que pueden llegar a superar la razón 3.6 H/F.U.^{3,7,8}, se propone valorar el comportamiento energético de las aleaciones a través de la localización de átomos de hidrógeno en diferentes intersticios, en forma

aleatoria y acumulativa, desde la relación 0.75 H/F.U. hasta 4.5 H/F.U. (equivalente a 24 y 144 átomos de hidrógeno, respectivamente). La tabla 6.1 ofrece una descripción de lo enunciado. Conforme a esta grilla, se entiende que 120 átomos de hidrógeno, por ejemplo, pueden absorberse en el material sin alterar la estabilidad energética de todo el conjunto.

H/F.U	0.75	1.5	2.25	3	3.2	3.5	3.75	4.5
Átomos de hidrógeno por celda	24	48	72	96	104	112	120	144

Tabla 6.1.- Hidrógeno por fórmula unidad AB_2 y su respectiva equivalencia en átomos de hidrógeno absorbidos en las fases de Laves simuladas.

6.2 Detalles de cálculos

La simulación del proceso de hidrogenación de todas las fases de Laves se realiza por medio de cálculos basados en DFT. Se emplea el paquete VASP para resolver las ecuaciones de K-S con condiciones de borde periódicas y un conjunto de ondas planas^{9,10}.

Las expresiones de K-S se satisfacen en forma variable a través de la técnica de proyección de onda aumentada (PAW) y las energías de intercambio y correlación se calculan mediante la expresión de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) para la aproximación del gradiente generalizado en su forma spin-polarizado (GGA-PBE)¹¹⁻¹⁴.

Los puntos K de la red recíproca se definen para una malla de 3x3x3 y se seleccionan según el método del punto Gamma Γ^{15} , recomendado para redes hexagonales.

La energía cinética de corte (*energía de cut off*) se fija en 450 eV, que converge en un valor de energía total de aproximadamente 1 meV/átomo y 0.001 Å para el bulk de la celda primitiva.

Se utiliza el algoritmo de gradiente conjugado (CG)¹⁶ para relajar los iones de la estructura.

Los cálculos autoconsistentes se dan por finalizados cuando la diferencia de los valores de energía total obtenidos entre cada paso de cálculo consecutivo no excede el valor de 10^{-4} eV y los valores de fuerza interatómica convergen a 10^{-3} eV/Å.

La energía de absorción de hidrógeno E_B para la estructura hidrurada se computa en base a los valores de energía total obtenidos como resultado de la optimización geométrica del sistema, tal cual se explicó en el capítulo previo.

6.3 Modelo cristalino

Como se destacó en la primera sección del capítulo anterior, se sabe que la sustitución parcial de Cr por otros metales de transición del primer período de la tabla periódica, como Ni, perturba la presión de equilibrio de disociación del sistema y contribuye a desestabilizar los hidruros formados en la estructura¹⁷⁻²¹. Por esta misma razón, se decide sustituir el 50% de átomos de Cr por Ni en la aleación $ZrCr_2$, mientras que la otra mitad se reemplaza en forma gradual por átomos de V. Estos últimos se anuncian como elementos aptos para almacenar hidrógeno a temperatura ambiente, con la capacidad adicional de incrementar, de manera reveladora, la fuerza de los enlaces metal-hidrógeno y disminuir, a su vez, la presión de equilibrio de la fase (todas cualidades que, cabe destacar, están ausentes en otros elementos sustitucionales de la parte B de estos materiales, como Co, Mn, Al, Sn, Cu, Fe)²². Asimismo, el V posee un radio atómico relativamente grande que lo convierte en la primera especie B destacada por ocupar sitios A en situaciones de sobre estequiometría²². Por lo pronto, se advierte que un átomo de V como elemento suplente de un sitio A, modifica el orden cristalino y aumenta el grado de desorden del sistema, condición que genera un número mayor de sitios intersticiales disponibles para absorber hidrógeno en forma reversible²⁴. En adición, está comprobado que este elemento forma un óxido soluble sobre la superficie/interfase de los materiales que actúan como electrodos anódicos en baterías de NiMH. Este fenómeno, si bien causa efectos desgastantes, también permite que la aleación se active con mayor facilidad²².

En relación a los elementos del lado A, y en contraste con la fase descrita en el capítulo anterior, se opta también por que el nuevo intermetálico presente una pequeña porción de Ti en reemplazo de Zr. Dado el pequeño radio atómico del Ti, que provoca una contracción adicional de las dimensiones de la celda unidad de la estructura y, por tanto, debilitamiento de la estabilidad de los hidruros constituidos, esta especie tiende a aumentar la presión de disociación del sistema²⁵⁻²⁷. No obstante, las curvas PCT para aleaciones AB_2 basadas en Zr con sustituciones de Ti, demuestran que un incremento desmesurado en el contenido de Ti tiende asimismo a disminuir notablemente la capacidad de almacenamiento de hidrógeno del material. Por esta razón, sólo una cantidad limitada de Zr puede ser sustituida por Ti: *en concentraciones prudentes, el Ti contribuye a reducir la estabilidad de los hidruros al mismo tiempo que preserva la capacidad de almacenamiento en valores aceptables e incrementa la presión de plateau de la aleación*^{5,21,25}.

Consistente con las reflexiones preliminares, se decide así estudiar una fase cuya composición atómica para los sitios A es de 90% Zr y 10% Ti, combinación que revela un buen desempeño en varios trabajos previos^{5,27}.

Para simular y representar todas las sustituciones propuestas en la proporción correcta, se construye una supercelda sobre la base de 4 celdas unidad originales, compuesta por 32 F.U./C.U. y

con un total de 544 sitios intersticiales posibles para efectivizar la absorción de hidrógeno (de los cuales, 384 son del tipo A_2B_2 , 128 AB_3 y 32 B_4). Más que una *macroestructura* de doble tamaño en comparación con la celda unidad primaria, se trata de un *nuevo compuesto intermetálico*.

Cabe mencionar que, si bien este cristal promete un gran número de posibilidades para absorber hidrógeno, tal como la fase analizada con anterioridad, existen limitaciones electrostáticas que impiden una hidrogenación completa y dificultan la localización de los átomos en los sitios detallados²⁸.

La tabla 6.2 ofrece un cuadro descriptivo de la composición atómica de cada aleación, mientras que la figura 6.1, un esquema gráfico de la situación descripta.

Fase	Cantidad de átomos involucrados por celda				
	Zr	Ti	Ni	Cr	V
$Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni_{0.5}Cr_{0.5})_2$	29	3	32	32	-
$Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni_{0.5}Cr_{0.375}V_{0.125})_2$	29	3	32	24	8
$Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni_{0.5}Cr_{0.25}V_{0.25})_2$	29	3	32	16	16
$Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni_{0.5}Cr_{0.125}V_{0.375})_2$	29	3	32	8	24
$Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni_{0.5}V_{0.5})_2$	29	3	32	-	32

Tabla 6.2.- Composición atómica de las cinco fases de Laves en estudio. Los porcentajes de Zr, Ti y Ni son fijos en todos los casos, mientras que los de Cr y V varían.

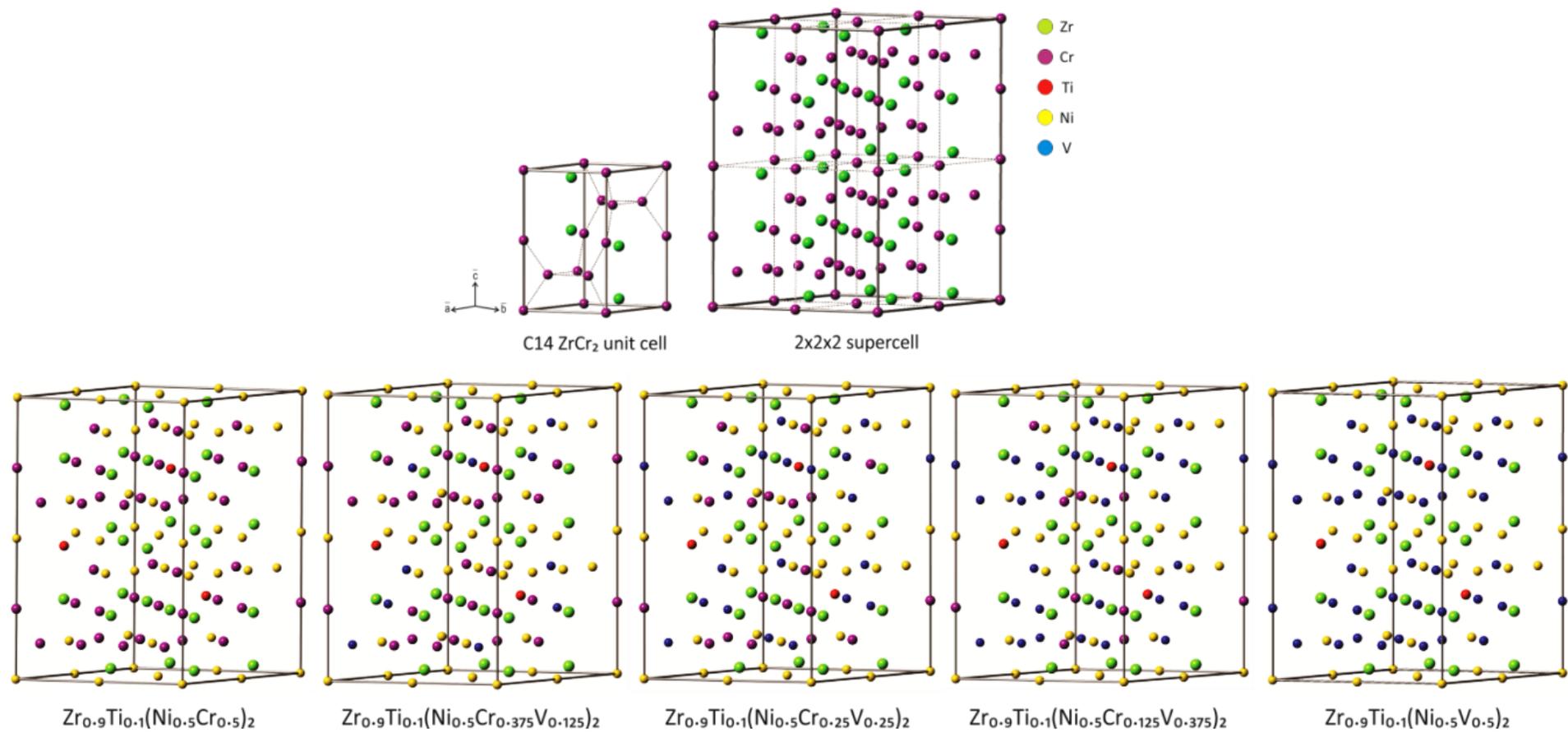


Fig. 6.1.- Supercelda creada para simular la fase C14 en estudio, con todas las sustituciones propuestas de Ti, Cr y V. La concentración de átomos de Cr decrece mientras que la de V, aumenta.

6.4 Optimización geométrica

A los fines de determinar el estado fundamental de los sistemas y precisar los parámetros de red de las estructuras cristalinas propuestas, se optimiza la geometría de las fases mediante dos pasos consecutivos: en primer lugar, se varía el volumen de la celda sin alterar las posiciones relativas de los átomos y sin que cambie la forma del cristal. Luego, una vez lograda esta configuración, se relajan los iones hasta minimizar la energía total del sistema. Al igual que en el caso anterior, la convergencia energética queda definida cuando la diferencia entre dos pasos de relajación consecutivos no supera el valor de 10^{-4} eV.

Para garantizar la correcta selección de los parámetros de cálculos y valores conseguidos, se especifican los módulos de bulk de las cinco fases, respetando la misma expresión puntualizada en el capítulo precedente.

A modo de ejemplo, la tabla 6.3 presenta los valores de energía y volumen de celda correspondientes a distintos parámetros de red elegidos, para obtener el módulo de bulk de la fase $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni_{0.5}Cr_{0.25}V_{0.25})_2$, de composición intermedia entre todas las aleaciones tratadas. El comportamiento gráfico de cada par de valores *energía-volumen de celda*, se aprecia en la función de la figura 6.2.

a (Å)	Energía (eV)	Volumen de celda (Å ³)
9.884	-760.354	1372.160
9.934	-761.102	1393.090
9.984	-761.515	1414.230
10.034	-761.615	1438.460
10.084	-761.237	1457.150
10.134	-760.804	1478.930
10.184	-759.720	1500.930

Tabla 6.3.- Valores de energía y volumen de celda para distintos parámetros de red a de la fase de Laves $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni_{0.5}Cr_{0.25}V_{0.25})_2$, según datos de optimización geométrica.

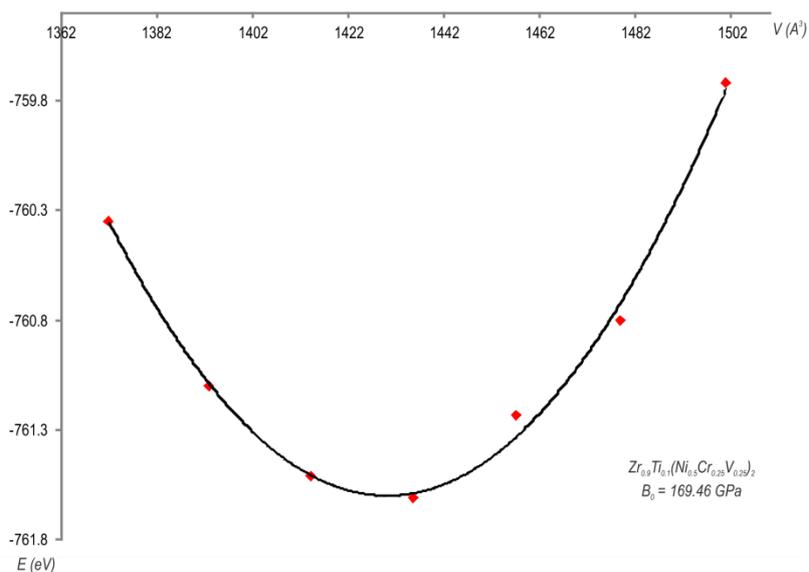


Fig. 6.2.- Energía Vs. volumen de celda para la estructura $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni_{0.5}Cr_{0.25}V_{0.25})_2$.

Así, el valor del módulo de bulk se establece en 169.46 GPa , casi 5% menor a los números reportados por J. Sun²⁹ y Xing-Qui Chen³⁰, en sus publicaciones de trabajo teórico sobre el compuesto $ZrCr_2$. El parámetro de red a , en consecuencia, se aproxima a 5.017 \AA , 3.9% por debajo del valor cristalográfico anunciado por Friauf³¹ y Laves³². A pesar de las leves diferencias, estos resultados son consistentes con valores demostrados y publicados, contexto que fundamenta la selección de una apropiada parametrización.

6.5 Resultados y discusión

La tabla 6.4 muestra todos los parámetros obtenidos para los cinco sistemas analizados luego de la optimización geométrica aplicada a cada cristal. Los valores se encuentran en acuerdo con otros intermetálicos reportados de la misma familia^{29,30,33-35}.

La fase $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni_{0.5}Cr_{0.5})_2$, sin contenido de V, presenta el valor de volumen de celda más bajo y el momento magnético más alto, fenómeno que guarda estrecha relación con la cantidad de átomos de Cr que participan en la aleación y las propiedades magnéticas conocidas de la especie.

En términos generales, el volumen de celda se incrementa a medida que los átomos de Cr son sustituidos por V. En contrapartida, y en afinidad con lo recién mencionado, el momento magnético disminuye. Este hecho se encuentra vinculado al número de electrones desapareados que presentan ambos elementos: mientras que el Cr tiene 6, el V, sólo la mitad. De esta forma, el aumento de concentración gradual de V en cada caso, justifica la tendencia observada.

	$Zr_{0.9}Ti_{0.1}$ $(Ni_{0.5}Cr_{0.5})_2$	$Zr_{0.9}Ti_{0.1}$ $(Ni_{0.5}Cr_{0.375}V_{0.125})_2$	$Zr_{0.9}Ti_{0.1}$ $(Ni_{0.5}Cr_{0.25}V_{0.25})_2$	$Zr_{0.9}Ti_{0.1}$ $(Ni_{0.5}Cr_{0.125}V_{0.375})_2$	$Zr_{0.9}Ti_{0.1}$ $(Ni_{0.5}V_{0.5})_2$
$a = b$ (Å)	4.990	4.995	5.017	5.039	5.057
c (Å)	8.188	8.197	8.232	8.269	8.298
Módulo de bulk (GPa)	149.76	157.73	169.46	150.83	152.24
Volumen de celda (Å ³)	1412.35	1417.17	1428.58	1454.68	1470.36
Momento magnético (μ_B)	13.51	10.08	6.71	6.22	1.21

Tabla 6.4.- Parámetros de red, módulos de bulk, volúmenes de celda y momentos magnéticos para las cinco aleaciones estudiadas.

Los módulos de bulk también se encuentran en el rango de valores informados por los autores Sun²⁹ y Chen³⁰.

En relación al proceso de hidrogenación, la tabla 6.5 expone los datos más relevantes obtenidos para cada sistema. Para todas las estructuras, la energía de absorción de hidrógeno asume un valor pequeño para concentraciones bajas de hidrógeno (0.75 a 1.5 H/F.U.) y se eleva para concentraciones mayores. Si bien 4.5 H/F.U. aún corresponde a una relación de absorción estable, se encuentra que 3 H/F.U. es la configuración más estable en todas las estructuras, similar a decir que 96 átomos de hidrógeno se absorben con éxito, con valores de energías de absorción comprendidos en el rango de -0.145 a -0.271 eV (según orden creciente de átomos de V). En esencia, como se puntualizó en la sección de baterías de NiMH dentro del capítulo de introducción de este escrito, *estos valores de energía se encuentran cercanos al intervalo de valores preciso para asegurar la reversibilidad de los sistemas metal-hidrógeno*¹.

Paralelo a este análisis, también se observa que la energía de absorción se vuelve más significativa ante la presencia progresiva de átomos de V, tendencia que acompaña el rango deseado de fuerzas de enlaces metal-hidrógeno para concentraciones de V superiores.

Asimismo, se aprecia que a medida que más átomos de hidrógenos se incorporan en los sistemas, las celdas se deforman y sufren cambios dimensionales positivos en sus volúmenes. Este incremento se mantiene en el orden de 5 a 30% y, no obstante puede deberse al contenido de V, se lo atribuye mayoritariamente a la presencia de hidrógeno en los compuestos.

La absorción de 3 átomos de hidrógeno por fórmula unidad AB_2 , significa una capacidad gravimétrica de 1.49% en peso para la aleación $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni_{0.5}Cr_{0.5})_2$. Este valor asciende levemente a 1.51% cuando todos los átomos de Cr se reemplazan por V. Por otra parte, a raíz de que los

volúmenes de celda se incrementan con las concentraciones sucesivas de V, las capacidades volumétricas de los sistemas disminuyen desde 97.71 a 92.80 gH₂/l. La razón de 4.5 H/F.U. en la aleación $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni_{0.5}V_{0.5})_2$ ofrece una capacidad gravimétrica de 2.27% en peso y una capacidad volumétrica de 127.89 g H₂/l. Por tanto, aunque estos compuestos intermetálicos prometen un comportamiento más que interesante como materiales de almacenamiento de hidrógeno en estado sólido, es justo y noble también mencionar que la capacidad gravimétrica que evidencian todavía no llega a ser competitiva en comparación con los valores característicos de los hidruros basados en magnesio (7.6% en peso), por mencionar el caso clásico por excelencia.

		H/F.U.							
		0.75	1.50	2.25	3.00	3.20	3.50	3.75	4.50
$Zr_{0.9}Ti_{0.1}$ $(Ni_{0.5}Cr_{0.5})_2$	Energía de absorción E_B (eV)	-0.067	-0.083	-0.140	-0.145	-0.141	-0.132	-0.138	-0.141
	Momento magnético μ (μ_B)	9.437	8.108	4.579	10.847	17.189	9.382	16.421	10.197
	Volumen de celda V (Å^3)	1461.65	1553.53	1593.38	1644.52	1717.57	1754.63	1765.97	1830.07
	ΔV (%)	4.932	9.996	12.818	16.439	21.611	24.235	25.038	29.576
$Zr_{0.9}Ti_{0.1}$ $(Ni_{0.5}Cr_{0.375}V_{0.125})_2$	E_B	-0.049	-0.112	-0.165	-0.184	-0.166	-0.162	-0.167	-0.166
	μ	7.196	6.007	5.624	7.086	13.096	12.443	14.029	9.199
	V	1524.58	1575.36	1645.61	1702.74	1740.17	1767.46	1782.57	1839.19
	ΔV	7.579	11.162	16.119	20.151	22.792	24.718	25.784	29.779
$Zr_{0.9}Ti_{0.1}$ $(Ni_{0.5}Cr_{0.25}V_{0.25})_2$	E_B	-0.092	-0.144	-0.177	-0.209	-0.193	-0.178	-0.193	-0.193
	μ	7.334	2.819	7.423	6.800	9.824	10.990	12.772	9.695
	V	1516.32	1585.31	1697.17	1736.23	1746.30	1764.83	1804.35	1872.86
	ΔV	5.623	10.428	18.220	20.941	21.643	22.933	25.686	30.458
$Zr_{0.9}Ti_{0.1}$ $(Ni_{0.5}Cr_{0.125}V_{0.375})_2$	E_B	-0.121	-0.174	-0.209	-0.232	-0.214	-0.219	-0.227	-0.224
	μ	5.760	3.577	7.075	6.508	6.886	8.039	9.331	3.053
	V	1530.40	1601.01	1687.25	1735.72	1768.92	1793.84	1804.29	1872.86
	ΔV	5.205	10.059	15.988	19.320	21.602	23.315	24.033	28.747
$Zr_{0.9}Ti_{0.1}$ $(Ni_{0.5}V_{0.5})_2$	E_B	-0.146	-0.199	-0.232	-0.271	-0.237	-0.249	-0.257	-0.115
	μ	2.925	1.450	6.702	3.830	6.373	3.810	7.281	8.424
	V	1548.48	1619.60	1697.17	1731.42	1782.86	1786.32	1808.96	1884.58
	ΔV	5.313	10.150	15.425	17.755	21.253	21.489	23.028	28.171

Tabla 6.5.- Energías de enlace (E_B), momentos magnéticos (μ_B), volúmenes de celda (V) y su desviación del valor de volumen original (ΔV), para las cinco Laves estudiadas con diferentes cantidades de hidrógeno absorbidas.

No obstante, tal como se explicitó en el capítulo 2, los hidruros de magnesio presentan importantes desventajas vinculadas con temperaturas de desorción altas, descargas lentas y reactividad elevada frente al aire u oxígeno (contaminación). Las aleaciones tipo AB₂ basadas en metales de transición y pensadas para ser empleadas como electrodos de baterías de NiMH, presentan presiones de *plateau* flexibles y versátiles gracias al amplio rango en que pueden variar su composición y estequiometría. Esta posibilidad de *diseño y re diseño*, en el que tanto se hace hincapié en esta Tesis, es el *concepto que permite imaginar la factibilidad de componer un material con una capacidad gravimétrica de almacenamiento superior a otras técnicas y con el contexto termodinámico propicio para absorber y liberar hidrógeno en condiciones ambientales*.

Siguiendo con la línea de resultados y con motivo de evaluar el comportamiento del módulo de bulk de los materiales conforme se suscita la absorción paulatina de hidrógeno, dado el fenómeno de fragilización que caracteriza a los cristales hidrogenados, se obtienen valores sólo para los intermetálicos con sustitución parcial y total de Cr y V, tal como se detalla en la tabla 6.6 y se visualiza en la figura 6.3. En color rojo se señala el valor calculado como referencia luego de la optimización geométrica de cada estructura. La primera fase presenta un valor máximo de 155.86 GPa para 120 átomos de hidrógeno absorbidos y un valor mínimo de 133.89 GPa para 104 átomos de hidrógeno, es decir, 4.07% y 10.5% por encima y por debajo del valor optimizado. La segunda aleación exhibe un valor máximo para 24 hidrógenos y uno mínimo para 72 átomos, 2.2% y 24.6% superior e inferior al nivel de referencia. Y el tercer compuesto muestra el valor máximo para 96 átomos de hidrógeno y el mínimo, también, para 72 hidrógenos, 2.48% y 6.76% por arriba y por abajo del módulo calculado. A pesar del costo computacional involucrado, y la relevancia que impone tratar el concepto de fragilización, no se reconoce una tendencia marcada y se vuelve arriesgado emitir una conclusión que asocie la capacidad de los materiales para resistir una cierta deformación en relación a la presencia acumulada de átomos de hidrógeno. Seguramente, un estudio particularizado sobre las propiedades mecánicas de estas fases constituirá un análisis más apropiado. De hecho, sobre este último tópico se trabaja al momento de cierre de esta Tesis.

	Módulos de bulk									
	Átomos de hidrógeno									
	0	24	48	72	96	104	112	120	144	
◆ $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni_{0.5}Cr_{0.5})_2$	149.76	144.60	150.56	152.38	144.90	133.89 (Min.)	135.51	155.86 (Máx.)	135.70	
■ $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni_{0.5}Cr_{0.25}V_{0.25})_2$	169.46	173.20 (Máx.)	146.97	127.77 (Min.)	149.18	143.43	135.78	114.33	163.87	
▲ $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni_{0.5}V_{0.5})_2$	152.24	147.37	148.71	141.95 (Min.)	156.02 (Máx.)	142.37	149.26	147.46	151.42	

Tabla 6.6.- Módulo de bulk para tres aleaciones simuladas con diferentes concentraciones de hidrógeno.

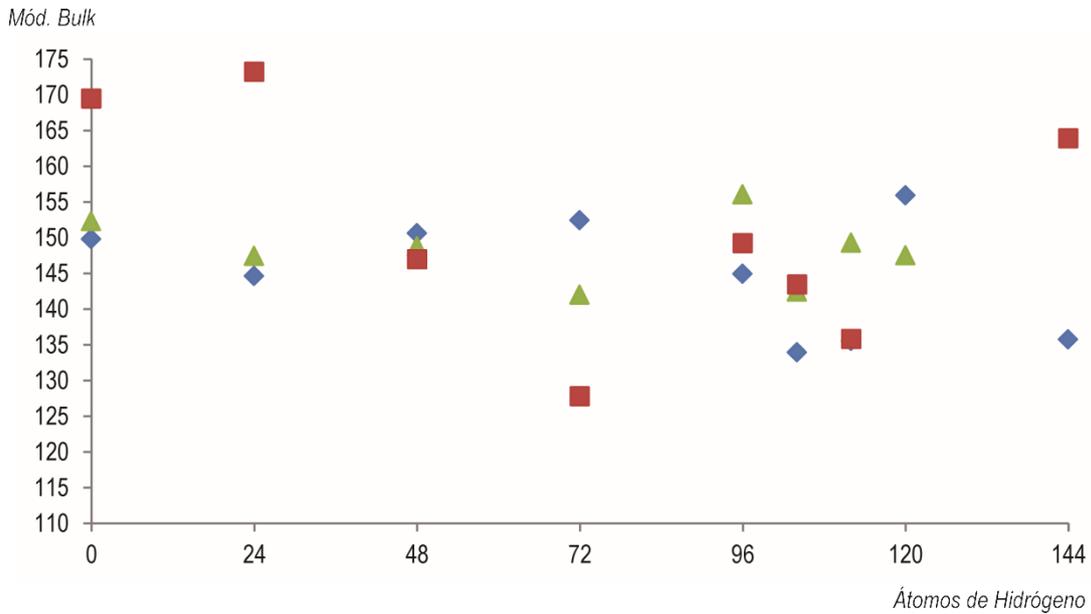


Fig. 6.3.- Valores de módulo de bulk calculados para las fases ◆ $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni_{0.5}Cr_{0.5})_2$, ■ $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni_{0.5}Cr_{0.25}V_{0.25})_2$ y ▲ $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni_{0.5}V_{0.5})_2$, según número de átomos de hidrógeno absorbidos.

Por otra parte, por su singular y diversa composición química, se eligen dos sitios intersticiales tetraédricos para reportar los cambios volumétricos que experimentan luego de la absorción de hidrógeno, durante los cinco intermetálicos examinados. Los resultados se reflejan en la tabla 6.7.

	$Zr_{0.9}Ti_{0.1}$ ($Ni_{0.5}Cr_{0.5}$) ₂		$Zr_{0.9}Ti_{0.1}$ ($Ni_{0.5}Cr_{0.375}V_{0.125}$) ₂		$Zr_{0.9}Ti_{0.1}$ ($Ni_{0.5}Cr_{0.25}V_{0.25}$) ₂		$Zr_{0.9}Ti_{0.1}$ ($Ni_{0.5}Cr_{0.125}V_{0.375}$) ₂		$Zr_{0.9}Ti_{0.1}$ ($Ni_{0.5}V_{0.5}$) ₂						
	V (Å ³)	ΔV (%)	V (Å ³)	ΔV (%)	V (Å ³)	ΔV (%)	V (Å ³)	ΔV (%)	V (Å ³)	ΔV (%)					
	Zr		Zr		Zr		Zr		Zr						
	Zr		Zr		Zr		Zr		Zr						
Sitio 1	Cr	3.540	27.476	Cr	3.536	31.548	Cr	3.557	28.134	V	3.509	21.756	V	3.495	20.517
	Cr			Cr			V			V			V		
	H			H			H			H			H		
	Zr			Zr			Zr			Zr			Zr		
	Ti			Ti			Ti			Ti			Ti		
Sitio 2	Ni	3.176	19.085	Ni	3.385	26.165	Ni	3.318	24.130	Ni	3.377	22.355	Ni	3.363	19.936
	Cr			Cr			Cr			V			V		
	H			H			H			H			H		

Tabla 6.7.- Cambios volumétricos de dos sitios tetraédricos diferentes seleccionados por su composición química diversa y analizados en las 5 aleaciones. ΔV (%) se calcula respecto al volumen del sitio sin H.

Pese al esfuerzo humano y computacional puesto en juego en esta tarea, nuevamente se admite que podría ser imprudente ofrecer algún dictamen que intente enmarcar el comportamiento observado. Considerando el gran número de intersticios analizados (544) y los diversos ambientes químicos involucrados (teniendo en cuenta primeros, segundos y, hasta quizás, terceros vecinos) en estas *macroestructuras*, se advierte que los resultados obtenidos para un entorno tan puntual no podrían ser tomados como representativos a una escala mayor. En esencia, una lectura rápida de los valores lleva a pensar que el reemplazo gradual de V en el primer intersticio trae como consecuencia una expansión del volumen del sitio, aunque en principio se registra el efecto contrario (incluso el porcentaje de variación asentado, en la última aleación, es el menor de todos). Sin embargo, como se destacó en la sección 6.3, la presencia de V refuerza los enlaces metal-hidrógeno y puede suceder que los Zr, por ejemplo, experimenten una atracción mayor hacia el H, acortando las distancias hacia sus átomos vecinos. Por otra parte, los valores encontrados para el sitio 2, con sustituciones de Ti y V en la última concentración, de igual manera predicen una reducción del volumen del tetraedro. Dado que este espacio está compuesto también por Zr, es probable que el V fortalezca las uniones Zr-H y Ti-H, logrando una configuración geométrica de dimensiones menores. Con seguridad, un análisis de las fuerzas de unión metal-metal y metal-hidrógeno servirá de complemento para definir este escenario.

6.5.1 Estructura electrónica

Con la finalidad de estudiar los cambios de las estructuras a nivel electrónico y analizar la reconfiguración de sus nubes electrónicas, se calculan las cargas según Bader para las cinco estructuras hidrogenadas que presentan la configuración energética más estable, es decir, para aquellos cristales cuya concentración de hidrógeno ofrece el valor de energía más negativo. Esta situación, tal cual se remarcó anteriormente, se corresponde con la absorción de 3 H/F.U. para todos los casos (los valores están subrayados y resaltados en color rojo en la tabla 6.5). La tabla 6.8 describe estos datos. Dado que los átomos de hidrógeno se distribuyen en forma aleatoria en varios y diferentes sitios tetraédricos de absorción posibles, se registra un promedio de carga para cada elemento en los cinco sistemas. En primer lugar, se observan las cargas de las especies previo al proceso de hidrogenación (estos valores se describen entre paréntesis). Luego, se detallan las cargas ante la influencia de los átomos de hidrógeno.

Los elementos Zr y Ti, en todas las instancias, donan sus electrones y quedan cargados en forma positiva con un valor de carga similar en todas las aleaciones. Los átomos de Ni, por otra parte, se muestran con un exceso de carga negativa y sus valores se incrementan a medida que crece la concentración de V. Los átomos de Cr, en primer lugar, presentan cargas negativas adicionales, pero posterior a la hidruración, transfieren parte de sus electrones y subyacen con un exceso de carga positiva. Los átomos de V, exhiben un comportamiento mixto: antes del proceso de hidrogenación y hasta la concentración media de $(Ni_{0.5}Cr_{0.25}V_{0.25})_2$, restan con cargas positivas; después, para las dos concentraciones siguientes, adquieren cargas negativas extras. Sin embargo, luego del proceso de absorción, y para todas las fases, se muestran siempre con cargas positivas y con tendencia decreciente: a medida que su contenido aumenta gradualmente, tienen mayor predisposición para aceptar cargas negativas.

Los átomos de hidrógeno, por último, quedan cargados negativamente, con valores en aumento que acompañan el incremento de las concentraciones de V en cada fase analizada.

Análisis cargas de Bader						
Para los sistemas hidrogenados con 3.00 H/F.U						
	Zr	Ti	Ni	Cr	V	H
$Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni_{0.5}Cr_{0.5})_2$	+2.383 (+2.223)	+1.783 (+1.776)	-0.448 (-1.554)	+0.526 (-0.626)	-	-0.802
Δq	0.16	0.007	1.106	0.1	-	-
$Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni_{0.5}Cr_{0.375}V_{0.125})_2$	+2.352 (+2.207)	+1.794 (+1.771)	-0.491 (-1.656)	+0.517(-0.761)	+1.072 (+0.244)	-0.821
Δq	0.145	0.023	1.165	0.244	0.828	-
$Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni_{0.5}Cr_{0.25}V_{0.25})_2$	+2.353 (+2.187)	+1.771 (+1.751)	-0.560 (-1.733)	+0.472 (-0.993)	+1.059 (+0.167)	-0.835
Δq	0.166	0.02	1.173	0.521	0.885	-
$Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni_{0.5}Cr_{0.125}V_{0.375})_2$	+2.334 (+2.164)	+1.753 (+1.735)	-0.598 (-1.800)	+0.407(-1.121)	+1.013 (-0.058)	-0.847
Δq	0.17	0.018	1.202	0.714	0.955	-
$Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni_{0.5}V_{0.5})_2$	+2.341 (+2.145)	+1.761(+1.721)	-0.671 (-1.879)	-	+0.998 (-0.226)	-0.871
Δq	0.196	0.04	1.208	-	0.772	-

Tabla 6.8.- Promedio de cargas de Bader para cada elemento luego del proceso de absorción de hidrógeno para las estructuras hidrogenadas más estables. Entre paréntesis se indica la carga de la especie previa a la presencia de hidrógeno. Los signos negativos refieren a un incremento en el número de electrones mientras que los positivos, el efecto contrario.

6.5.2 Análisis de población de solapamiento (OP)

Con motivo de analizar cómo se modifican los enlaces metal-H según diferentes entornos químicos, se emplea de nuevo el concepto de población de solapamiento (OP) y la contribución de sus orbitales para estructuras extendidas, según los lineamientos de cálculo implementados en el método *LOBSTER*³⁶. Para ello, y sólo para las estructuras $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni_{0.5}Cr_{0.5})_2$, $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni_{0.5}Cr_{0.25}V_{0.25})_2$ y $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni_{0.5}V_{0.5})_2$, se examinan tres sitios tetraédricos de clasificación A_2B_2 donde se comprueba la absorción de hidrógeno a medida que átomos de Cr se sustituyen por V. Esta misma descripción puede visualizarse con mayor facilidad en la tabla 6.9.

El intersticio 1 está compuesto por (Zr Zr Cr Ni) para las dos primeras estructuras y por (Zr Zr Ni V), para la última aleación. La cavidad indentificada como 2 se corresponde con un tetraedro de composición (Zr Zr Cr Cr) para el intermetálico sin sustitución de V, luego se transforma en un entorno (Zr Zr Cr V) para la aleación de fórmula intermedia y finaliza como (Zr Zr V V) en el último caso. El tercer resquicio, representa un tetraedro integrado por (Zr Ti Cr Ni) para los dos primeros materiales y por (Zr Ti V Ni), para el cristal con reemplazo total de V.

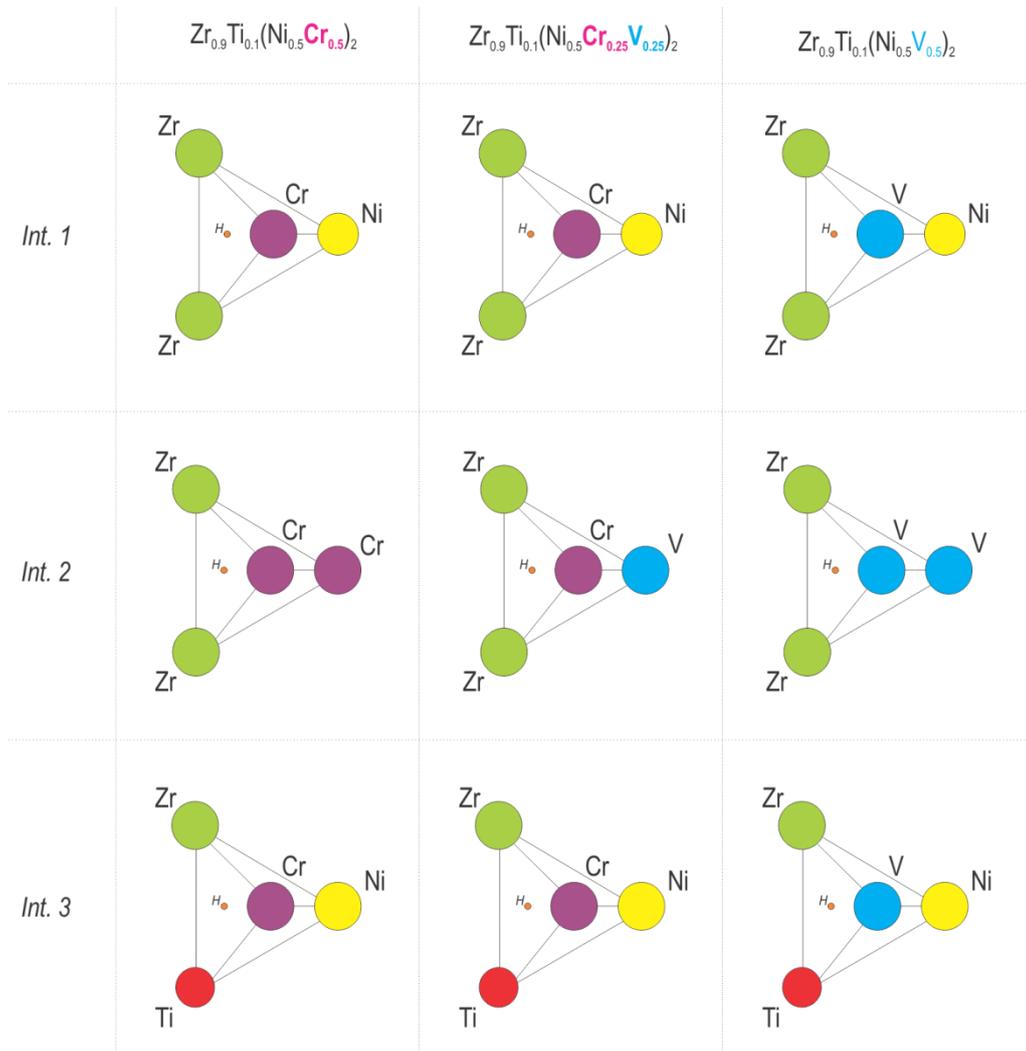


Tabla 6.9.- Intersticios con absorción de hidrógeno compuestos por diferentes ambientes químicos para las aleaciones $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni_{0.5}Cr_{0.5})_2$, $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni_{0.5}Cr_{0.25}V_{0.25})_2$ y $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni_{0.5}V_{0.5})_2$.

En la sección 6.3 de este capítulo se anunció que el V es un *elemento apto para almacenar hidrógeno a temperatura ambiente, con la capacidad adicional de incrementar, de manera reveladora, la fuerza de los enlaces metal-hidrógeno y disminuir, a su vez, la presión de equilibrio de la fase (todas cualidades que, cabe destacar, están ausentes en otros elementos sustitucionales de la parte B de estos materiales, como Co, Mn, Al, Sn, Cu, Fe)*²². Los valores expuestos en la tabla 6.10 tratan de acompañar lo establecido. En efecto, si se presta atención a los enlaces Zr-H o Ti-H presentes en las tres estructuras, se observa que, en todos los casos, *la OP tiende a aumentar levemente cuando en los intersticios interviene un átomo de V*. Por ejemplo, para el sitio 1 (Zr Zr Ni Cr) del cristal $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni_{0.5}Cr_{0.25}V_{0.25})_2$, se registra un valor OP promedio de 0.774 para el enlace Zr-H, que se incrementa a 0.799 cuando en el arreglo aparece un átomo de V reemplazando al Cr.

Unión	OP								
	$Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni_{0.5}Cr_{0.5})_2$			$Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni_{0.5}Cr_{0.25}V_{0.25})_2$			$Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni_{0.5}V_{0.5})_2$		
	Int. 1 (Zr Zr Ni Cr)	Int. 2 (Zr Zr Cr Cr)	Int. 3 (Zr Ti Ni Cr)	Int. 1 (Zr Zr Ni Cr)	Int. 2 (Zr Zr Cr V)	Int. 3 (Zr Ti Ni Cr)	Int. 1 (Zr Zr Ni V)	Int. 2 (Zr Zr V V)	Int. 3 (Zr Ti Ni V)
Zr-H	0.791	0.717	0.628	0.774	0.752	0.512	0.799	0.752	0.635
Cr-H	0.822	0.743	0.935	0.789	0.776	0.924	-	-	-
Ni-H	0.503	-	0.628	0.514	-	0.611	0.499	-	0.565
Ti-H	-	-	0.672	-	-	0.612	-	-	0.661
V-H	-	-	-	0.706	-	-	0.710	0.750	0.897

Tabla 6.10.- Valores OP para diversos intersticios con diferentes entornos químicos, para las tres concentraciones detalladas.

6.5.3 Análisis de densidad de estados (DOS)

Para finalizar y completar el estudio de la estructura electrónica de los sistemas simulados, se evalúa la densidad de estados proyectada para cada uno de los elementos de todas las concentraciones, antes de dar lugar al proceso de absorción de hidrógeno (figura 6.4). Luego, se realiza una comparación de los estados, antes y después de la hidrogenación, aunque sólo para determinadas concentraciones (sin y con V y la aleación de estequiometría intermedia entre ambos elementos, como ejemplo representativo de la sustitución propuesta). Estas curvas se proyectan en la figura 6.5.

Los cuadrantes superiores de ambas figuras corroboran el comportamiento metálico de las aleaciones. Las curvas se representan desde -7 eV hasta alrededor de 2 eV por encima el nivel de Fermi. Los estados *s* y *p* se extienden por sobre todo el rango de energías, mientras que los estados *d*, se concentran en el intervalo comprendido entre -4.6 y 2 eV. En particular, los electrones del nivel *d* de los átomos de Ni, en una banda amplia desde -4.1 hasta cerca de -1 eV, dominan las curvas de DOS. Los átomos de Zr y Ti presentan estado *s* desde -7.2 eV, una banda bien determinada entre -4.5 y -3 eV y la mayoría de sus estados *d* por sobre el nivel de Fermi.

La atenuación de las diferencias de los estados *spin up* y *down*, a medida que los átomos de V reemplazan a los de Cr, afirma la naturaleza magnética de la especie (observar las curvas en color celeste en los cuadrantes superiores de la figura 6.5). Tal como los cálculos advirtieron en tablas expuestas con anterioridad, no se observa ningún fenómeno de magnetización en el sistema $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni_{0.5}V_{0.5})_2$.

Finalmente, la localización de átomos de hidrógeno en los intersticios de las estructuras modifica en forma sustancial las configuraciones electrónicas de todas las aleaciones. Las curvas de los cuadros inferiores de la figura 6.5 a), b) y c), comprueban la creación de estados de unión metal-hidrógeno. En esencia, dos bandas, a partir de -10 eV por debajo del nivel de Fermi, reafirman lo establecido.

La aleación hidrurada con mayor contenido de V impulsa la contribución de los estados A y B a la densidad de estados de la banda de menor energía y motiva la interacción M-H.

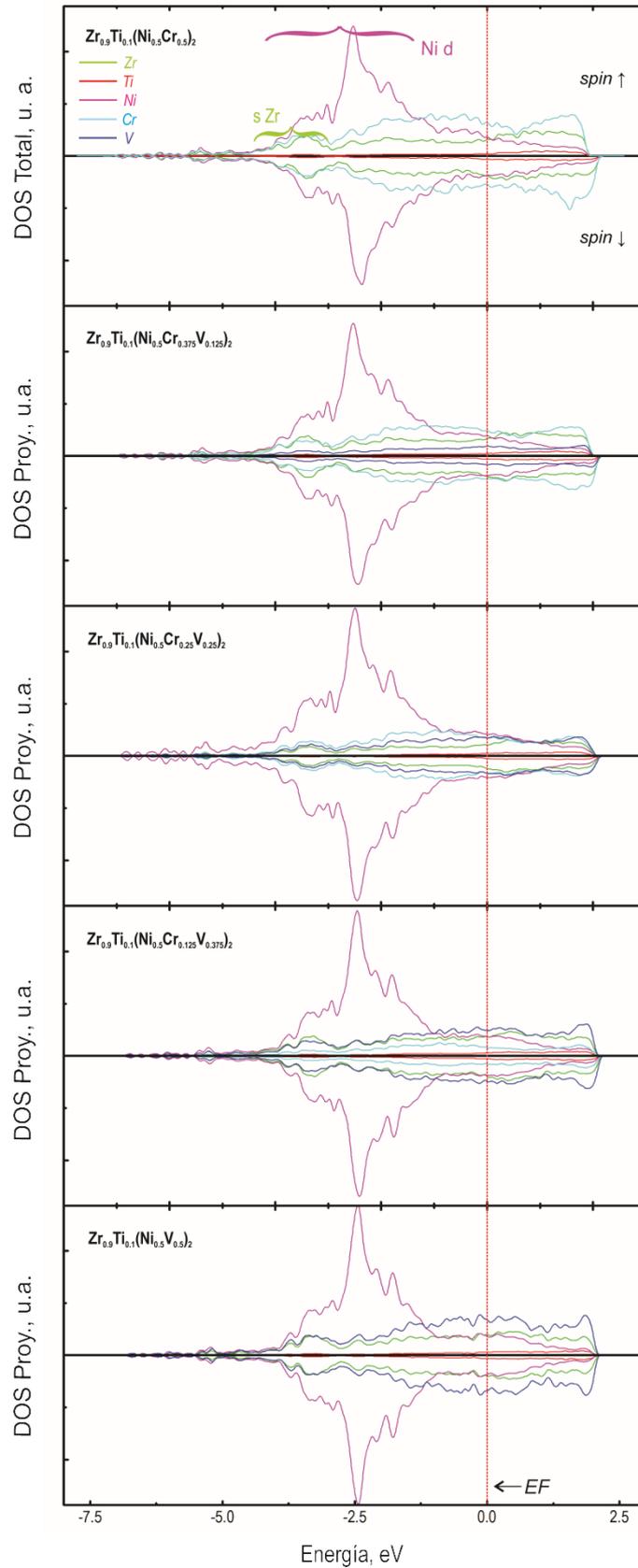


Fig. 6.4.- Curvas de densidad de estados proyectada para las cinco fases en estudio, previo al proceso de hidrogenación.

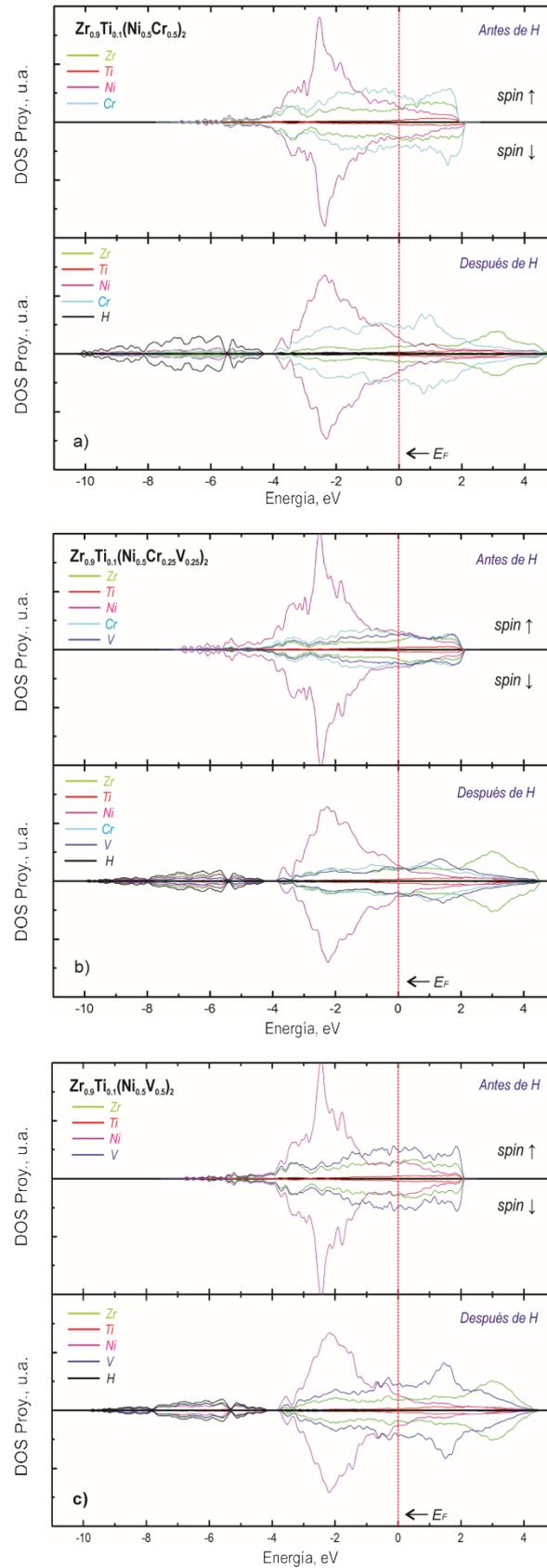


Fig. 6.5.- Curvas de densidad de estados proyectada para las fases a) $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni_{0.5}Cr_{0.5})_2$ b) $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni_{0.5}Cr_{0.25}V_{0.25})_2$ y c) $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni_{0.5}V_{0.5})_2$, antes y después del proceso de absorción de hidrógeno.

6.6 Conclusiones

La sustitución parcial y gradual de átomos de Cr por V reduce el momento magnético del sistema e incrementa el volumen de la supercelda de todas las fases. De este modo, se evidencia mayor disponibilidad espacial para la absorción de átomos de hidrógeno.

Por otra parte, el volumen de celda de las fases se incrementa con el agregado prudente de átomos de hidrógeno. Los análisis efectuados sobre las energías de absorción sobre los cinco sistemas revelan que la configuración energéticamente más estable se corresponde con una relación de absorción de 3 H/F.U.

Las energías de enlace de los átomos de hidrógeno son favorecidas conforme al incremento progresivo de átomos de V en los sistemas. Con el aumento gradual de V, la energía de absorción E_B alcanza el rango deseado de uniones metal-hidrógeno, escenario que asegura la reversibilidad de absorción del sistema.

El análisis de cargas de Bader demuestra que, luego del proceso de hidrogenación, existe una transferencia de carga significativa desde las especies B hacia el hidrógeno. Este fenómeno se asienta de acuerdo al contenido de V en los sistemas.

Conforme a los resultados de la herramienta OP, se verifica que la sustitución de V por Cr en intersticios donde se localiza hidrógeno, tiende a reforzar las uniones Zr-H y Ti-H.

Por último, de acuerdo al estudio de curvas DOS, la presencia de átomos de hidrógeno produce una nueva banda de energía de valores más bajos, comprendidos entre -10 y -4 eV. El incremento de V intensifica la densidad de estados de los elementos A y B en esta nueva banda, como sugerencia de un refuerzo de la unión de hidrógeno al sistema.

Referencias

- 6.1 Ovshinsky, SR; Fetcenko MA; Ross, J. A Nickel Metal Hydride Battery for Electric Vehicles. *Science*, 260 (1993) 176-181.
- 6.2 Sapru K, Reichman B, Reger A, Ovshinsky SR. U.S. Patent 4, 623, 597; 1986.
- 6.3 Yang XG, Lei YQ, Zhang WK, Zhu GM, Wang QD. Effect of alloying with Ti, V, Mn on the electrochemical properties of Zr-Cr-Ni based Laves phase metal hydride electrodes. *J Alloys Compd*, 243 (1996) 151-155.
- 6.4 Verbetsky VN, Petrii OA, Vasina SY, Bernalov AP. Electrode materials based on hydrogen-sorbing alloys of AB₂ composition (A=Ti, Zr; B=V, Ni, Cr). *Int J Hydrogen Energy*, 24 (1999) 247-249.
- 6.5 Visintin A, Peretti HA, Tori CA, Triaca, W. Hydrogen absorption characteristics and electrochemical properties of Ti substituted Zr-based AB₂ alloys. *Int J Hydrogen Energy*, 26 (2001) 683-689.
- 6.6 Peretti HA, Visintin A; Moggi LV, Corso HL, Andrade J, Serafini D, Triaca WE. Hydrogen absorption behaviour of multicomponent zirconium based AB₂ alloys with different chromium-vanadium ratio. *J Alloys Compd*, 354 (2003) 181-186.
- 6.7 Didisheim JJ, Yvon K, Shaltiel D, Fisher P. *Solid State Commun*, 31 (1979) 47.
- 6.8 Fruchart D, Rouaut A, Shoemaker CB, Shoemaker DP. *J Less-Common Metals*, 73 (1980) 363.
- 6.9 Kresse G, Furthmüller J. <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp/vasp.html>
- 6.10 Kresse G, Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys Rev B*, 54 (1996) 11169.
- 6.11 Kresse G, Furthmüller J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Comp Mater Sci*, 6 (1996) 15-50.
- 6.12 Kresse G, Hafner J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Phys Rev B*, 47 (1993) 558.
- 6.13 Kresse G, Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys Rev B*, 59 (1999) 1758-1775.
- 6.14 Perdew J, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys Rev Lett*, 77 (1996) 3865-3868.
- 6.15 cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp/hexagonal_lattices.html
- 6.16 Press WH, Flannery BP, Teukolsky SA, Vetterling WT. *Numerical Recipes*; Cambridge University Press, New York (1986).
- 6.17 Drašner A. Blažina Ž. On the structural and hydrogen desorption properties of the Zr(Cr_{1-x}Ni_x)₂ alloys. *J Less-Com Metals*, 163 (1990) 151-157.

- 6.18 Pebler A, Gulbransen EA. Thermochemical and structural aspects of the reaction of hydrogen with alloys and intermetallic compounds of zirconium. *J Electrochem Tech*, 4 (1966) 211-215.
- 6.19 Chartouni D, Züttel A, Nützenadel Ch, Gross K, Schlapbach L, Güther V, Otto A. Electrochemical properties of Zr $(V_xNi_{1-x})_3$ as electrode material in nickel-metal hydride batteries. *Int J Hydrogen Energy*, 24 (1999) 229-233.
- 6.20 Chartouni D, Züttel A, Nützenadel Ch, Gross K, Schlapbach L, Güther V, Otto A. Electrochemical properties of Zr $(V_xNi_{1-x})_3$ as electrode material in nickel-metal hydride batteries. *Int J Hydrogen Energy*, 24 (1999) 229-233.
- 6.21 Bouodina M, Enoki H, Akiba E. The investigation of the $Zr_{1-y}Ti_y(Cr_{1-x}Ni_x)_2-H_2$ system $0.0 \leq y \leq 1$ and $0.0 \leq x \leq 1$ Phase composition analysis and thermodynamic properties. *J Alloy Comp*, 281 (1998) 290-300.
- 6.22 Young K, Fetcenko F, Li T, Ouchi T, Koch J. Effect of vanadium substitution in C14 Laves phase alloys for NiMH battery application. *J Alloy Comp*, 468 (2009) 482-492.
- 6.23 Chartouni D, Züttel A, Nützenadel Ch, Gross K, Schlapbach L, Güther V, Otto A. Electrochemical properties of Zr $(V_xNi_{1-x})_3$ as electrode material in nickel-metal hydride batteries. *Int J Hydrogen Energy*, 24 (1999) 229-233.
- 6.24 Agostino RG, Liberti G, Formoso V, Colavita E, Züttel A, Nützenadel C. In situ x-ray absorption study of $Zr(V_{0.29}Ni_{0.71})_3$ hydride electrodes. *Phys Rev B*, 61 (2000) 13647-13654.
- 6.25 Bououdina M, Menier P, Soubeyroux JL, Fruchart D. *J Alloys Comp*. 253-254 (1997) 302-307.
- 6.26 Klein B, Simon N, Klyamkine S, Latroche M, Percheron-Guean A. *J Alloys Comp*, 280 (1998) 284-289.
- 6.27 Kim DM, Jeon SW, Lee JY. *J Alloys Comp*, 279 (1998) 209-214.
- 6.28 Shoemaker D, Shoemaker CB. Concerning atomic sites and capacities for hydrogen absorption in the AB_2 Friauf-Laves Phases. *J Less-Com Metals*, 68 (1979) 43-58.
- 6.29 Sun J, Jiang B. Ab initio calculation of the phase stability, mechanical properties and electronic structure of $ZrCr_2$ Laves phase compounds. *Phil Mag*, (2004) 84 3133-3144.
- 6.30 Chen XQ, Wolf W, Podloucky R, Rogl P. Ab initio study of ground-state properties of the Laves phase compounds. $TiCr_2$, $ZrCr_2$ and $HfCr_2$. *Phys Rev B*, 71 (2005) 174101.
- 6.31 a) Friauf J B. *J Am Chem Soc*, 49 (1927) 3107; b) Friauf J B. *Phys Rev*, 29 (1927) 34.
- 6.32 a) Laves F, Witte H. *Metallwirt*, 14 (1935) 645. b) Laves F. Theory of alloy phases. American Society of Metallurgist, Cleveland (1956) 124. b) Laves F. J H Westbrook. Intermetallic compounds. Willey New York, (1967) 129. d) Schulze G E R. *Z. Elektrochem*, 45 (1939) 849.
- 6.33 Bououdina M, Soubeyroux JL, Fruchart D, de Rango R. Structural studies of Laves phases $Zr(Cr_{1-x}Ni_x)_2$ with $0 < x < 0.4$ and their hydrides. *J Alloy Compd*, 257 (1997) 82-90.

- 6.34 Gesari SB, Pronsato ME, Visintin A, Juan A. Hydrogen Storage in AB_2 Laves Phase (A=Zr, Ti; B=Ni, Mn, Cr, V): Binding Energy and Electronic Structure. *J Phys Chem C*, 114 (2010) 16832-16836.
- 6.35 Robina Merlino A, Luna CR, Juan A, Pronsato E. A DFT study of hydrogen storage in $Zr(Cr_{0.5}Ni_{0.5})_2$. *Int J Hydrogen Energy*, 41 (2016) 2700-2710.
- 6.36 Maintz S, Deringer VL, Tchougreeff AL, Dronskowski R. LOBSTER: A tool to extract chemical bonding from plane-wave based DFT. *J Comput Chem*, 37 (2016) 1030-1035.

CAPÍTULO 7

Conclusiones generales y líneas futuras

*“Desde luego, nada comienza en el momento
en que uno supone que ha comenzado.”*

Lillian Hellman

Guionista de cine estadounidense

7.1 Conclusiones generales

Esta tesis presenta un estudio teórico basado en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) con el objeto de evaluar la capacidad de absorción de hidrógeno que admite una serie de compuestos intermetálicos bajo la representación general de la fase de Laves C14 de forma $ZrCr_2$. Este compuesto es popularmente conocido por su alta capacidad de almacenamiento de hidrógeno (3.4 H/F.U.), aunque sus aplicaciones industriales quedan por demás limitadas debido a la gran estabilidad que tienen sus hidruros.

Es intuitivo y hasta lógico pensar que los materiales que actúan como medios de almacenamiento y transporte de hidrógeno no sólo deben poseer la facultad de retener esta sustancia en su interior sino también de liberarla, dentro de los alcances, con la menor demanda de energía posible cuando así resulte necesario. Es decir que, si bien el dispositivo sólido que refugia al hidrógeno debe demostrar una verdadera afinidad química con el elemento, al mismo tiempo alguna entidad de su estructura debe resistirse a él y atenuar las uniones que este intenta establecer con los átomos

anfitriones. Es así como, en términos sencillos, el sistema debe optimizar sus propiedades hasta lograr un equilibrio natural.

De este modo, en primera instancia se trató la aleación $Zr(Cr_{0.5}Ni_{0.5})_2$, donde la mitad de los átomos de Cr se sustituyó por Ni, dada su naturaleza de debilitar la formación de hidruros. Los cálculos de simulación demostraron que los sitios intersticiales que preferentemente tienden a ocupar los átomos de hidrógeno en este tipo de cristales son aquellos de composición A_2B_2 , seguidos por los AB_3 , mientras que los de carácter B_4 suelen permanecer vacíos. Por otra parte, la máxima capacidad de absorción de hidrógeno dentro de los resquicios de la red cristalina del intermetálico, equivalente a 28 átomos, representó un incremento en el volumen de la celda unidad del orden de 52.19%, en tanto que la energía del sistema por átomo absorbido, residió en -6.76 eV/H, valor que insinúa una leve interacción interatómica. El análisis sobre la densidad de estados (DOS) del compuesto comprobó que los electrones del nivel d , tanto de los Zr, como de los Cr y Ni, contribuyen al comportamiento global del sistema y que en el rango de energías comprendido entre -8 y -6 eV se vislumbra la unión H-M.

En una segunda etapa, se trabajó con la estructura $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni_{0.5}Cr_{0.5-x}V_x)_2$ donde $x=0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5$, con una supercelda de dimensiones dobles a la unidad original para representar en forma apropiada todas las concentraciones propuestas. Al igual que en el caso examinado previamente, los átomos de hidrógeno se localizan con preferencia en sitios A_2B_2 , aunque ciertos intersticios del tipo AB_3 y B_4 , asimismo, evidenciaron estabilidad energética. El volumen de la celda y la energía de absorción de hidrógeno se incrementaron con el contenido gradual de V. Según consideraciones teóricas, la absorción de hidrógeno podría desarrollarse hasta alcanzar la razón de 4.5 H/F.U., aunque, en esta ocasión, las configuraciones energéticas más estables se suscitaron para 3 H/F.U. El aporte más importante a la DOS de los sistemas se motivó también por los electrones de nivel d de todas las especies de la estructura, mientras que una interacción H-M se observó entre -10 y -4 eV de energía.

7.2 Perspectivas futuras

A pesar de ser materiales atractivos para almacenar hidrógeno en estado sólido, con capacidades de almacenamiento y cinéticas de absorción y desorción relativamente altas, de tratarse de aleaciones muy resistentes para aplicaciones a temperaturas elevadas y de demostrar excelentes propiedades anti corrosivas, las fases de Laves son también compuestos extremadamente frágiles. Son arreglos cristalinos muy poco dúctiles, con escasa deformación plástica, que suelen fracturarse de manera frágil a temperatura ambiente. La considerable dureza y características frágiles de estas estructuras se debe a la compleja configuración atómica que manifiesta cada capa unitaria de los

diferentes tipos de fases de Laves (recordar figura 4.2), el bloqueo interplanar y la falta de sistemas de deslizamiento operativos ausentes en sus estructuras, a temperaturas cercanas al ambiente¹. De hecho, el científico que alguna vez ha intentado preparar y maquinar probetas de estos ejemplares reconoce las dificultades experimentales y prácticas en las que se ha visto envuelto. Por esta misma razón, resulta bastante difícil medir las constantes elásticas de estos materiales; en efecto, la literatura sólo brinda datos de unas pocas fases de estructuras cúbica y hexagonal, basadas en mediciones dinámicas²⁻⁵. Frente a estos inconvenientes, varios esfuerzos de investigación soportados en las teorías de la mecánica cuántica, han puesto su objetivo en hallar las constantes elásticas de determinados metales, con resultados que guardan un buen ajuste con los valores esperados⁶⁻¹⁶. Indagar, entonces, acerca de las propiedades mecánicas de las fases de Laves a través de métodos teóricos y en forma complementaria a los experimentos, parece ser una tarea más que interesante. De hecho, conocer las constantes elásticas de los sólidos es una tarea muy importante por varias razones. Desde el punto de vista práctico, dan información sobre la respuesta lineal que ofrece el material frente a un determinado esfuerzo aplicado. Entre las propiedades mecánicas más relevantes que se obtienen a través de su tratamiento, se tienen el módulo de bulk, el módulo de Young, el módulo de corte o de cizalladura y la relación de Poisson. Por otro lado, desde la perspectiva de los fundamentos, las constantes elásticas representan las derivadas segundas de un determinado potencial termodinámico respecto a la tensión aplicada sobre el cuerpo sólido. Por ejemplo, ciertos experimentos ultrasónicos, donde el potencial termodinámico apropiado es la energía interna, arrojan las constantes elásticas adiabáticas de la muestra en estudio¹⁷. Así, queda expuesto, que las constantes se encuentran directamente relacionadas con los enlaces atómicos y con las estructuras de los materiales.

Además, las propiedades elásticas son de gran relevancia para aquellos materiales que presentan afinidad química con el hidrógeno y tienen la capacidad de almacenarlo y transportarlo. En esencia, existe una contribución elástica atractiva en la interacción H-H, que depende del valor del módulo de Bulk¹⁸. En adición, la energía elástica asociada con la precipitación de hidruros asimismo está relacionada con las propiedades elásticas del material¹⁹⁻²¹. En efecto, los parámetros de red de los hidruros suelen ser diferentes a los de los metales anfitriones (*host metals*), situación que provoca una diferencia de tensiones puntualizada. Estos esfuerzos se derivan en energías elásticas que afectan la formación y descomposición de los hidruros²²⁻²⁶.

Destacado, entonces, el rol crucial que cumplen las propiedades física de estos materiales y los inconvenientes que conllevan su validación experimental, se vuelve aún más notorio la necesidad de impartir estudios teóricos que permitan averiguar y predecir el comportamiento de estas constantes.

Esta es una de las líneas de investigación que queda abierta en esta tesis, para continuar con el desarrollo teórico y caracterización de estos intermetálicos.

Por otra parte, todas las fases que se analizaron en este trabajo, previo al proceso de absorción de hidrógeno, se trataron de estructuras cristalinas *perfectas, ideales* desde su disposición y composición atómica. No se tuvieron en cuenta defectos o infracciones en el orden regular de las especies químicas ni ninguna desviación del comportamiento periódico de la red cristalina. No obstante, bien se sabe que los defectos estructurales ejercen una influencia apreciable y, a veces determinante, en las propiedades de los sólidos. La conductividad eléctrica, la fotoconductividad, la luminiscencia, la resistencia mecánica, la plasticidad y hasta el color de los cristales, entre otros varios factores, constituyen propiedades sensibles a la estructura. Los procesos de difusión, de crecimiento de cristales, de recristalización y una extensa serie de fenómenos más, pueden explicarse satisfactoriamente partiendo de la suposición de que dependen de los defectos.

Como se evidencia, todas las aleaciones detalladas en el marco de esta tesis fueron testeadas como *materiales host* para almacenar hidrógeno. Los átomos de hidrógeno en estas fases representan, por tanto, unidades intersticiales, es decir, imperfecciones puntuales, situadas en determinados puntos aislados de las estructuras cristalinas, aunque localizadas de manera forzada antes de dar comienzo al proceso de hidrogenación. Dicho en otros términos, las fases de Laves fueron *cargadas* con hidrógeno sin presentar ningún defecto puntual, lineal, superficial o espacial antes de iniciar su tratamiento teórico. Sin embargo, como se mencionó en el capítulo 4, este tipo de compuestos se encuentra dentro de la clasificación de estructuras de empaquetamiento compacto (TCP), es decir, cristales de alta densidad atómica cuya fracción de espacio ocupada por materia respeta la forma de acomodamiento más eficiente posible. Esta es la razón por la que las Laves no presentan sitios intersticiales con un tamaño comparable al que dominan sus componentes iónicos. Y también es el fundamento primario para desestimar la inserción de átomos en exceso y de dimensiones importantes, precisamente en estas cavidades. Así, los mecanismos de defectos factibles en aleaciones semejantes, se reducen a vacancias constitucionales o sustituciones del tipo anti-sitio (donde los átomos *A* ocupan los lugares de los *B* y viceversa)¹. En efecto, como los átomos *B* suelen ser mucho más pequeños que los átomos *A*, las entidades *B* en compuestos ricos en este elemento podrían ser capaces de ocupar las posiciones de la red de los átomos *A*, dando lugar a la formación de los recién mencionados *defectos anti-sitio*. En forma paradójica, los átomos *A* de compuestos saturados en esta misma sustancia preferirían permanecer en los sitios de sus propios arreglos, originando huecos o vacancias en las redes de los átomos *B*. De esta manera, y conforme a estos argumentos geométricos, se postula que composiciones ricas en átomos *A* deben su origen a

vacancias, mientras que concentraciones con alto contenido de átomos B, se producen como resultado de sustituciones anti-sitio.²⁷

Por ello, reconsiderar el análisis de estas fases incluyendo huecos, vacancias, impurezas y hasta dislocaciones antes de promover el mecanismo de absorción de hidrógeno, puede pensarse igualmente como otra alternativa de investigación para seguir ampliando y clarificando esta temática.

Del mismo modo, también cabe citar la eventualidad de realizar cálculos de temperaturas de desorción de hidrógeno ya que, como se explicitó en varias oportunidades, las condiciones operativas del material tanto en el estado de carga como descarga de hidrógeno (presión, temperaturas de trabajo, ciclados, etc.), son sustanciales para promover sus aplicaciones industriales. Ciertos estudios basados en primeros principios se encuentran disponibles en el ámbito científico con este propósito²⁸⁻³⁰.

En adición, y reforzando el concepto de aleaciones *multielementales* o *multicomponentes*, que tanto se mencionó y resaltó durante el desarrollo de los trabajos de esta tesis, el *diseño* y la *arquitectura* de aleaciones que cumplan con determinadas prestaciones y requerimientos energéticos, continua siendo un desafío para el ámbito industrial y académico. En la literatura, se propone una amplia y diversa cartilla de opciones de sustituciones y reemplazos cuidadosamente pensados para potenciar el desempeño y actividad de los elementos que constituyen las partes A y B en los intermetálicos de fórmula AB_2 , a los fines de optimizar su rendimiento como dispositivos de almacenamiento de hidrógeno en aplicaciones para baterías de NiMH³¹⁻³⁷.

Por último, no obstante todas las ventajas y cualidades que distinguen a los estudios teóricos desde el punto de vista no sólo económico y de ahorro de recursos, sino también desde el campo de las predicciones y pronósticos, resulta imposible dejar de mencionar los aportes y enseñanzas que dejan las prácticas y experimentos. Este es otro umbral disponible para continuar con los lineamientos de esta temática: ensayos de tracción con probetas estandarizadas de material de composición Zr-Cr-Ni, antes y después del proceso de hidrogenación, a los fines de evaluar la capacidad de deformación de las muestras y relacionarlo con el comportamiento frágil de las mismas una vez hidruradas.

Referencias

- 7.1 Liu CT, Zhu JH, Brady MP, McKamey CG, Pike LM. Physical metallurgy and mechanical properties of transition-metal Laves phase alloys. *Intermetallics*, 8 (2000) 1119-1129.
- 7.2 Shannette GW, Smith JF. Single-Crystalline Elastic Constants of ZrCo₂ and HfCo₂ in the temperature range 4.2-300K. *J Appl Phys*, 40 (1969) 79.
- 7.3 Schiltz RJ, Smith JF. Elastic constants of some MAI₂ single crystals. *J Appl Phys*, 45 (1974) 4681.
- 7.4 Fleischer RL, Gilmore RS, Zabala RJ. Elastic moduli of polycrystalline, high-temperature binary intermetallic compounds. *Acta Metall*, 37 (1989) 2801.
- 7.5 Willis F, Leisure RG, Jacob I. Elastic moduli of the Laves-phase pseudobinary compounds Zr(Al_xFe_{1-x})₂ as determined by ultrasonic measurements, *Phys Rev B*, 50 (1994) 13792.
- 7.6 Moruzzi VL, Janak JF, Williams AR. Calculated electronic properties of metals, Pergamon Press, New York (1978) 23.
- 7.7 Andersen OK, Jepsen O, Glotzel D. Proceedings of the International School Enrico Fermi, LXXXIX. Eds. Bassani F, Fumi F, Tosi MP. North-Holland Amsterdam (1985) 59-176.
- 7.8 Moruzzi, VL, Janak JF, Schwarz K. Calculated thermal properties of metals. *Phys Rev B*, 37 (1988) 790.
- 7.9 Bagno P, Jepsen O, Gunnarsson O. Ground-state properties of third-row elements with nonlocal density functionals. *Phys Rev B*, 40 (1989) 1997.
- 7.10 Paxton AT, Methfessel M, Polatoglou HM. Structural energy-volume relations in first-row transition metals. *Phys Rev B*, 41 (1990) 8127.
- 7.11 Wills JM, Eriksson O, Siiderlind P, Boring AM. Trends of the elastic constants of cubic transition metals. *Phys Rev Lett B*, 68 (1992) 2802.
- 7.12 Kübler J, Eyert V. Electronic structure calculations, in *Material science and technology*. VCH, Weinheim (1993) 82.
- 7.13 Moruzzi VL, Marcus PM. Trends in bulk moduli from first-principles total-energy calculations. *Phys Rev B*, 48 (1993) 7665.
- 7.14 Ozolins V, Körling M. Full-potential calculations using the generalized gradient approximation: Structural properties of transition metals. *Phys Rev B*, 48 (1993) 18304.
- 7.15 Fast L, Wills JM, Johansson B, Eriksson O. Elastic constants of hexagonal transition metals: Theory. *Phys Rev B*, 51 (1995) 17431.
- 7.16 Mehl MJ, Papaconstantopoulos DA. Applications of a tight-binding total-energy method for transition and noble metals: Elastic constants, vacancies, and surfaces of monatomic metals. *Phys Rev B*, 54 (1996) 4519.
- 7.17 Feodorov, FI. *Theory of elastic waves in crystals*. Plenum Press, New York (1968).

- 7.18 Fukai Y. The metal hydrogen system. Springer, Berlin (1993).
- 7.19 Eshelby JD. The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion, and related problems. Proc R Soc Lond Ser A, 241 (1957) 376.
- 7.20 Eshelby JD. Elastic inclusion and inhomogeneities. Progress in Solid Mechanics. Eds. Sneddon N, Hill R, North-Holland, Amsterdam (1961).
- 7.21 Onaka S, Fujii T, Kato M. The elastic strain energy of a coherent inclusion with deviatoric misfit strains. Mech Mater, 20 (1995) 329.
- 7.22 Lee JK, Barnett DM, Aaronson HI. The elastic strain energy of coherent precipitates in anisotropic crystalline solids. Metall Trans A, 8 (1977) 963.
- 7.23 Lee JK, Johnson WC. Re-examination of the elastic strain energy of an incoherent ellipsoidal precipitate. Acta Metall, 26 (1978) 541.
- 7.24 Puls MP. Elastic and plastic accommodation effects on metal-hydride solubility. Acta Metall, 32 (1984) 1259.
- 7.25 Heuser BJ, Althausen JW. Effect of deformation on low-temperature deuteride precipitation in single crystal niobium. J Phys Condens Matter, 9 (1997) 8945.
- 7.26 Heuser BJ, Chen WC. Effect of lattice defects and temperature transition rates on the deuteride (hydride) particle morphology and phase transformation thermal hysteresis in niobium. J Phys Condens Matter, 11 (1999) 7195.
- 7.27 Thoma DJ, Perepezko JH. A geometric analysis of solubility ranges in Laves phases. J Alloys Comp, 224 (1995) 330.
- 7.28 Bhini M, El Khatabi M, Lakhali M, Naji S. First principle study of hydrogen storage in doubly substituted Mg based hydrides. Int J Hydrogen Energy, 40 (2015) 8356-8361.
- 7.29 Lakhali M, Bhini M, Benyoussef A, El Kenz, A, Loulidi M, Naji S. The hydrogen ab/desorption kinetic properties of doped magnesium hydride MgH₂ systems by first principle calculations and kinetics Monte Carlo simulations. Int J Hydrogen Energy, 40 (2015) 6137-6144.
- 7.30 Bouaziz N, Bouzid M, Ben Lamine A. Theoretical study of hydrogen absorption and desorption in Ti_{1-x}Zr_x Mn_{1.4} using statistical physics treatment: Microscopic investigation and thermodynamic potential interpretation. Int J Hydrogen Energy, 43 (2018) 1615-1633.
- 7.31 Young K, Ouchi T, Koch J, Fetcenko MA. The role of Mn in C14 Laves phase multi-component alloys for NiMH battery application. J Alloys Compd, 477 (2009) 749-758.
- 7.32 Young K, Regmi R, Lawes G, Ouchi T. Effects of Al substitution in C14-rich multi-components alloys for NiMH battery application. J Alloys Compd, 490 (2010) 282-292.
- 7.33 Young K, Fetcenko MA, Ouchi T, Li F, Koch J. Effects of Sn-substitution in C14 Laves phase alloys for NiMH battery application. J Alloys Compd, 469 (2009) 406-416.

- 7.34 Young K, Ouchi T, Fetcenko MA. Roles of Ni, Cr, Mn, Sn Co and Al in C14 Laves phase alloys for NiMH battery application. *J Alloys Compd*, 476 (2009) 774-781.
- 7.35 Yang XG, Lei YQ, Zhang WK, Zhu GM, Wang QD. Effect of alloying with Ti, V Mn on the electrochemical properties of Zr-Cr-Ni based Laves phase metal hydride electrodes. *J Alloys Compd*, 243 (1996) 151-155.
- 7.36 Young K, Fetcenko MA, Ouchi T, Li F, Koch J. Effect of vanadium substitution in C14 Laves phase alloys for NiMH battery application. *J Alloys Compd*, 468 (2009) 482-492.
- 7.37 Verbetsky VN, Petrii OA, Vasina SY, Bepalov AP. Electrode materials based on hydrogen-sorbing alloys of AB₂ composition (A=Ti, Zr; B=V, Ni, Cr). *Int J Hydrogen Energy*, 24 (1999) 247-249.

❖ **Publicaciones (Revistas Internacionales)**

1.- **"Hydrogen storage in $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni_{0.5}Cr_{0.5-x}V_x)_2$ Laves Phase, with $x = 0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5$. A theoretical approach"**

A. Robina; P. Bechthold; A. Juan; C. Pistonesi; M. E. Pronsato.

(2018) International Journal of Hydrogen Energy.

Elsevier, Amsterdam, The Netherlands.-

Artículo en prensa.

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.131>

2.- **"A DFT study of hydrogen storage in $Zr(Cr_{0.5}Ni_{0.5})_2$ Laves Phase"**

Robina; C. R. Luna; A. Juan; M. E. Pronsato.

(2015) International Journal of Hydrogen Energy. 41, 4, 2700-2710.

Elsevier, Amsterdam, The Netherlands.-

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.10.077>

3.- **"Electronic structure and bonding of small Pd Clusters on the stoichiometric and reduced $SnO_2(110)$ surface"**

A. Robina, E. Germán, M. E. Pronsato, A. Juan, I. Matolínová, V. Matolín

(2014) Vacuum, 106, 86-93.

Elsevier, Amsterdam, The Netherlands.-

<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2014.03.016>

❖ **Publicaciones (Revistas Nacionales)**

1.- **"Materials for hydrogen storage"**

Ariana Melisa Robina Merlino; María Estela Pronsato

(2015) Revista Argentina de Ingeniería. Consejo Federal de Decanos de Ingeniería de la República Argentina

Año 4. Volumen 6. Pág. 41-47. ISSN 23140925

Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina.-

<https://radi.org.ar/wp-content/uploads/2016/08/RADI-6-OCT2015-WEB.pdf>

❖ **Congresos, Reuniones y Talleres**

1.- **Congreso de Energías Sustentables 2016 (CES2016)**

17 al 19 de Octubre de 2016. *Universidad Nacional del Sur (UNS), Bahía Blanca, Buenos Aires*

Exposición oral del trabajo titulado: "Materiales aptos para almacenamiento de hidrógeno. Un enfoque teórico." (Ariana Robina, Romina Luna, Estela Pronsato)

2.- **Terceras Jornadas de Ciencia y Tecnología de los Materiales**

5 y 6 de Agosto de 2015. *Universidad Nacional del Sur (UNS), Bahía Blanca, Buenos Aires*

Presentación de tema de tesis y exposición de avances.-

3.- X Reunión Anual de la Asociación Argentina de Cristalografía

28 al 31 de Octubre 2014. *Mar del Plata, Buenos Aires*

Póster: "AB₂ Intermetallic Compounds for Hydrogen Storage. Theoretical Approach"

Ariana Robina, María Estela Pronsato.-

4.- III Workshop Nacional sobre Celdas de Combustible CCARIII

5 y 6 de Junio 2014. *Bahía Blanca, Buenos Aires*

Póster: "Materials for Hydrogen Storage"

Ariana Robina, María Estela Pronsato, Susana Gésari.-

5.- V Workshop on Novel Methods for Electronic Structure Calculations

3 al 5 de Diciembre 2013. *Montevideo, Uruguay*

Póster: "Electronic structure and bonding of small Pd clusters on SnO₂(110) surfaces"

Ariana Robina, Estefanía Germán, María Estela Pronsato, Alfredo Juan, Iva Matolínová, Vladimir Matolín.-

6.- V Reunión Nacional Sólidos

19 al 22 de Noviembre 2013. *Rosario, Prov. De Santa Fe*

Póster: "Estudio de estructura electrónica y enlace de pequeños clusters de Pd sobre la superficie de SnO₂ (110) estequiométrica y reducida"

Ariana Robina, Estefanía Germán, María Estela Pronsato, Alfredo Juan, Iva Matolínová, Vladimir Matolín.-

7.- Primer Congreso Internacional Científico y Tecnológico de la Provincia de Buenos Aires

18 y 19 de Septiembre de 2013. *La Plata, Prov. De Buenos Aires*

Póster: "Estudio de materiales aptos para almacenamiento de hidrógeno"

Ariana Robina, María Estela Pronsato.-

8.- Segundas Jornadas de Ciencia y Tecnología de los Materiales

18 y 19 de Abril de 2013. *Universidad Nacional del Sur (UNS), Bahía Blanca, Buenos Aires*

Presentación de tema de tesis y exposición de avances.-

❖ *Grupo de Investigación*

- 1.- Miembro del grupo de investigación "Estudio de la reactividad de catalizadores mediante técnicas computacionales II (continuación) 1/1/2013 - 31/12/2016 24/F058"

Desde el 1/1/2014 bajo dirección del Dr. Alfredo Juan y la Dra. Graciela Brizuela.-

❖ *Estadías en el Exterior*

1. Visita científica del 15 de Agosto al 14 de Septiembre de 2014 al Instituto de Física del Estado Sólido de la Facultad de Física de la Universidad Tecnológica de Viena (TUW), AUSTRIA.

Proyecto de cooperación: "Hydrogen Storage In Coated Hollow Micro Glass Spheres: A Combined Experimental and Theoretical Approach". MINCYT y BMWF, AU/12/11.

Dirección: Dr. Christoph Eisenmenger-Sittner.-