

# *Diseño de Electrodos de Partícula Única para la Determinación de Parámetros Cinéticos Electroquímicos en Aleaciones Almacenadoras de Hidrógeno*

Castro, E. B. <sup>(1)</sup>, Thomas J.E. <sup>(1)</sup>, Humana R.M. <sup>(1)</sup>, Real S. G. <sup>(1)</sup>, Milocco, R. H. <sup>(2)</sup> y Visintin A. <sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, CCT La Plata-CONICET, C.C. 16, Suc. 4, calle 64 y diagonal 113, CP 1900, La Plata, Argentina. bcastro@inifta.unlp.edu.ar

<sup>(2)</sup> Grupo Control Automático y Sistemas (GCAyS), Depto. Electrotecnia, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Comahue, Buenos Aires 1400, 8300, Neuquén, Argentina

**Resumen** - En la literatura existe poca información de los parámetros electroquímicos, cinéticos y de transporte de aleaciones formadoras de hidruros metálicos, presentándose además una dispersión muy grande entre los valores publicados. Estas discrepancias se deben a que en la mayoría de los casos se trabaja con la aleación pulverizada, soportada dentro de una matriz porosa como carbón y con aditivos aglomerantes como PTFE. Esta forma de trabajar tiene como principal inconveniente para la identificación de parámetros cinéticos la incerteza en el valor del área activa específica, donde tiene lugar el proceso de hidruración. A fin de superar los inconvenientes descriptos, se diseñó un nuevo tipo de electrodo a partir de una única partícula de aleación formadora de hidruro, del tipo AB<sub>5</sub> y AB<sub>2</sub> de composiciones LmNi<sub>4.1</sub>Co<sub>0.4</sub>Mn<sub>0.4</sub>Al<sub>0.5</sub> y Zr<sub>0.9</sub>Ti<sub>0.1</sub>NiMn<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.25</sub>V<sub>0.25</sub> respectivamente. Los datos obtenidos a partir de medidas de impedancia electroquímica fueron ajustados en términos de un modelo fisicoquímico que tiene en cuenta los procesos de evolución/absorción de hidrógeno, acoplados a la difusión de hidrógeno. A partir del estudio puede concluirse que las diferencias en el comportamiento de la aleación AB<sub>5</sub> respecto a la AB<sub>2</sub>, presentando la primera un mejor desempeño durante la activación y en la operación a altas corrientes de descarga, se deben principalmente a los mayores valores de los parámetros densidad de corriente de intercambio ( $i_o$ ) y coeficiente de difusión de H ( $D_H$ ) correspondientes a dicha aleación.

**Palabras Claves:** Hidrógeno, hidruro metálico, propiedades electroquímicas

## *Design of Single Particle Electrodes for the determination of electrochemical Kinetic Parameters on Hydrogen Storage Alloys.*

**Abstract** - In the literature there is a large discrepancy between reported values of electrochemical, kinetic and transport parameters of hydrogen storage alloys. These discrepancies arise, because in most cases electrodes are prepared with the powdered alloy supported within a porous matrix, constituted by carbon and additive binders such as PTFE. The main drawback of this preparation technique, for the identification of kinetic parameters, is the uncertainty in the specific active area value, where the hydrogen evolution and absorption processes take place. To overcome the disadvantages described, a new type of electrode was designed, using a single particle of AB<sub>5</sub> and AB<sub>2</sub> forming alloys, of LmNi<sub>4.1</sub>Co<sub>0.4</sub>Mn<sub>0.4</sub>Al<sub>0.5</sub> and Zr<sub>0.9</sub>Ti<sub>0.1</sub>NiMn<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.25</sub>V<sub>0.25</sub> composition respectively. The data obtained from electro-chemical impedance measurements were adjusted in terms of a physicochemical model that takes into account the processes of hydrogen evolution and absorption, coupled to hydrogen diffusion. From the study it can be concluded that the differences in the behavior of the AB<sub>5</sub> and AB<sub>2</sub> alloys, presenting the first best performance during the activation and operation at high discharge currents, are mainly due to higher values of the exchange current density ( $i_o$ ) and the diffusion coefficient of H ( $D_H$ ) for the AB<sub>5</sub> alloy.

**Key Words:** Hydrogen, Metal hydride, Kinetic Study

## INTRODUCCIÓN

El desempeño de un electrodo de hidruro metálico durante la operación de una batería depende de la velocidad con que tienen lugar los procesos de transporte de materia, carga y la transferencia de carga asociada al proceso electroquímico de hidruración. Por tal motivo, el conocimiento de parámetros cinéticos y de transporte, como la densidad de corriente de intercambio ( $i_o$ ) y el coeficiente de difusión de hidrógeno ( $D_H$ ), es esencial para el diseño de nuevos materiales de electrodo. En la literatura no existe abundancia de parámetros

asociados al proceso de hidruración electroquímico, presentándose además una gran dispersión. En muchos casos se trabaja con la aleación pulverizada, soportada dentro de una matriz porosa como carbón, esponjas de níquel o cobre en polvo y a la cual, para mantener su estabilidad con el ciclado, se le agregan aditivos aglomerantes como el PTFE. Esta forma de trabajar suele traer varios inconvenientes, como la difícil reproducibilidad, siendo además muy difícil acceder al verdadero valor del área activa específica. En este caso debe estimarse este parámetro recurriendo a distintas suposiciones simplificatorias, como es la de suponer partículas de aleación esféricas y de un radio promedio. Estas condiciones dan como resultado una variabilidad muy grande entre los valores publicados en diferentes trabajos (Kleperis et al., 2001). En trabajos más actuales se utilizaron microelectrodos de una sola partícula adherida a una fibra de carbón, pero al igual que en otros casos, se deben considerar como partículas esféricas de superficie uniforme y resulta imprescindible el uso de un micro posicionador (Lundqvist et al., 1998).

El objetivo de este trabajo fue utilizar un electrodo diseñado en el laboratorio a partir de una única partícula, con una superficie de área geométrica definida del orden de  $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ , utilizando aleaciones  $AB_5$  y  $AB_2$  de composiciones  $\text{LmNi}_{4.1}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.5}$  y  $\text{Zr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{NiMn}_{0.5}\text{Cr}_{0.25}\text{V}_{0.25}$ , respectivamente, a fin de estudiar los parámetros cinéticos de proceso de hidruración/evolución de hidrógeno.

Para la identificación paramétrica se ajustaron resultados de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE) en términos de un modelo fisicoquímico basado en la teoría clásica de electrodos porosos y considerando el mecanismo de evolución/absorción de hidrógeno que tiene lugar en la interfase electroquímica asociada al área activa específica ( $a_a$ ).

## EXPERIMENTAL

Como material de estudio se utilizaron aleaciones del tipo  $AB_5$  y  $AB_2$ , de composiciones  $\text{LmNi}_{4.1}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.5}$  y  $\text{Zr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{NiMn}_{0.5}\text{Cr}_{0.25}\text{V}_{0.25}$ , respectivamente.

Los electrodos fueron construidos utilizando puntas descartables de micropipetas como soporte, dentro de las cuales se inserta una sola partícula de aleación de un diámetro menor a 1mm. Como contacto eléctrico se utilizó un alambre de Ni. El conjunto se mantiene cerrado por medio de un soporte de Teflón roscado que compacta el resorte interno (contacto eléctrico). La Fig. 1 muestra un esquema del dispositivo. Luego las puntas descartables se cargaron con una resina epoxídica líquida. Una vez fraguada la resina se desbastan los extremos de las puntas descartables hasta hacer contacto con la aleación, dejando expuesta un área del orden de  $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ . Los electrodos son luego pulidos hasta espejo con alúmina y lavados con agua destilada. Por último, los electrodos fueron caracterizados por SEM para comprobar el tipo de superficie obtenida.

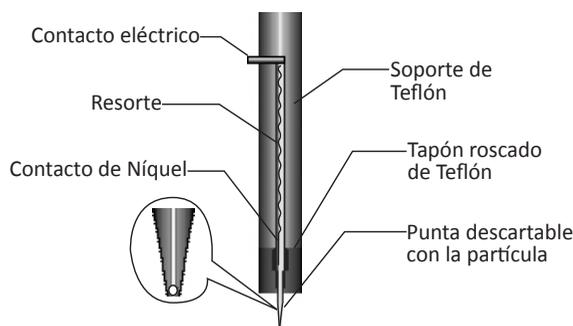


Fig. 1 - Esquema del electrodo y el soporte

Las medidas electroquímicas se llevaron a cabo en una celda de tres electrodos, donde se utilizó un contraelectrodo de  $\text{NiOOH}$  y un electrodo de referencia de  $\text{Hg/HgO}$ . Como electrolito se utilizó una solución 6 M de  $\text{KOH}$  previamente desaireada con burbujeo de  $\text{N}_2$  y con flujo de  $\text{N}_2$  en superfi-

cie durante los experimentos. Todas las medidas se realizaron a una temperatura controlada de 303° K.

Los electrodos fueron previamente ciclados a 50 mV/s entre -0.4 y -1 V para comprobar el contacto eléctrico y eliminar cualquier posible impureza de la superficie de la aleación.

Las medidas de EIE fueron realizadas a potencial constante, en el rango  $-0.85 \text{ V} < E < -1.1 \text{ V}$ , esperando aprox. 15 min a cada potencial, hasta obtener valores de corriente constante para comenzar el barrido en frecuencia. Los espectros fueron adquiridos entre los 100 kHz y 1 mHz, con una amplitud de 5 mV.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Fig. 2 se presenta una vista frontal de uno de los electrodos ya pulido previo a los experimentos, donde la circunferencia externa es el tip con la resina, sosteniendo, en su interior, la partícula de aleación.

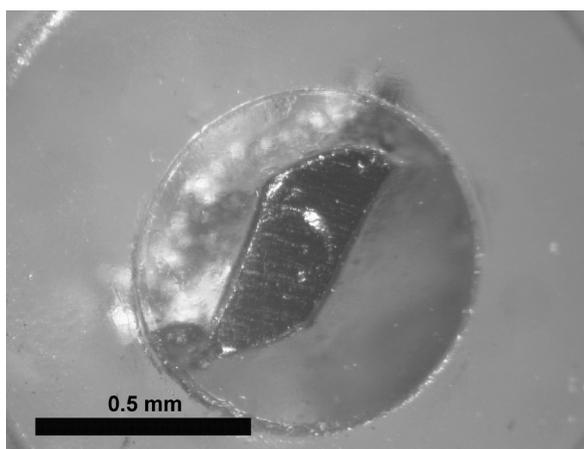


Fig. 2 - Fotografía frontal de un electrodo pulido

Previamente a la realización de los experimentos de EIE se realizaron corridas voltamperométricas a una velocidad de barrido de 50 mV/s, la cual es lo suficientemente alta como para que el hidrógeno que pudiera generarse no difunda en la partícula y no modifique en gran manera la superficie a estudiar.

Como se muestra en la Fig. 3, los electrodos proporcionan corrientes de desprendimiento de hidrógeno apreciables, no observándose picos asociados a la formación de hidruro. También se observa que los electrodos tienen una buena respuesta conductiva y una zona de doble capa eléctrica bastante plana y sin picos de impurezas.

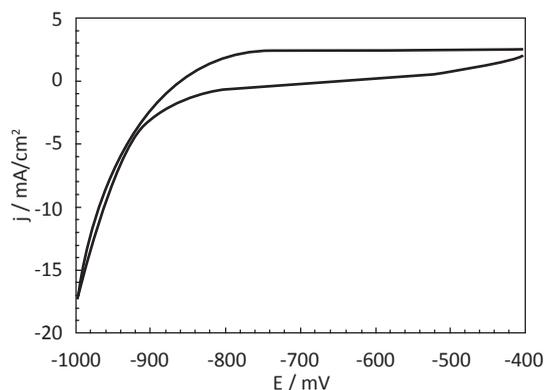


Fig. 3 - Voltamperometría cíclica previa a los experimentos de EIE ( $v = 50 \text{ mV/s}$ )

En las Figs. 4 y 5 se presentan los resultados de EIE correspondientes a las aleaciones  $AB_5$  y  $AB_2$  para diferentes valores de potencial. Las respuestas de impedancia muestran características similares para ambos materiales de electrodo; a potenciales más anódicos  $E > -0.95$  V, los diagramas evidencian una respuesta capacitiva compleja asociada a los procesos competitivos de absorción/difusión y evolución de  $H_2$ . A  $E < -1$  V, la prevalencia del desprendimiento de  $H_2$  se evidencia en la presencia de una única constante de tiempo capacitiva cuyo módulo disminuye con el potencial catódico, indicando una cinética reglada por el mecanismo de Volmer–Heyrovsky, para la  $R$  de evolución de  $H_2$ .

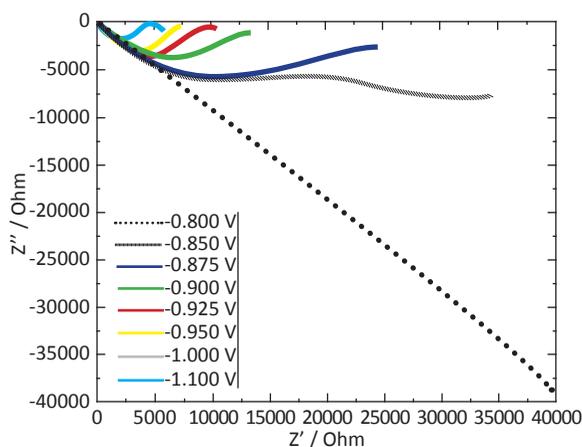


Fig. 4 - Diagramas de Nyquist, correspondientes a la aleación  $AB_5$ , para diferentes potenciales

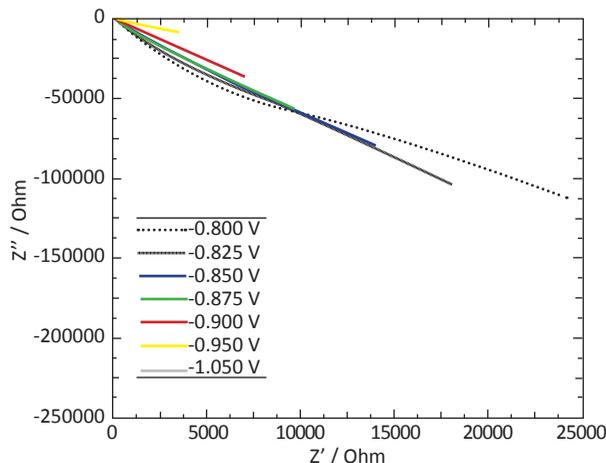


Fig. 5 - Diagramas de Nyquist, a diferentes potenciales, correspondientes a la aleación  $AB_2$

De la comparación entre ambas Figs. surge la evidencia de que la respuesta de EIE para la aleación  $AB_2$  está asociada a valores de impedancia más de 3 veces superiores a los correspondientes a la aleación  $AB_5$ .

La Fig. 6 expone una ampliación de la Fig. 4 en la región correspondiente a las altas frecuencias ( $1e^5$  Hz  $> f >$  100 Hz). En la figura se evidencia una disminución de la fase de la impedancia con el aumento del potencial catódico. Esta transición desde valores de fase cercanos a  $90^\circ$  a valores próximos a  $45^\circ$  indica una transformación de la superficie del electrodo desde una superficie plana rugosa a una superficie asociada a una estructura porosa cuya respuesta de impedancia coincide con una fase de  $45^\circ$  a altas  $f$  y una transición hacia  $90^\circ$  a una dada “frecuencia característica” (Castro et al 2004).

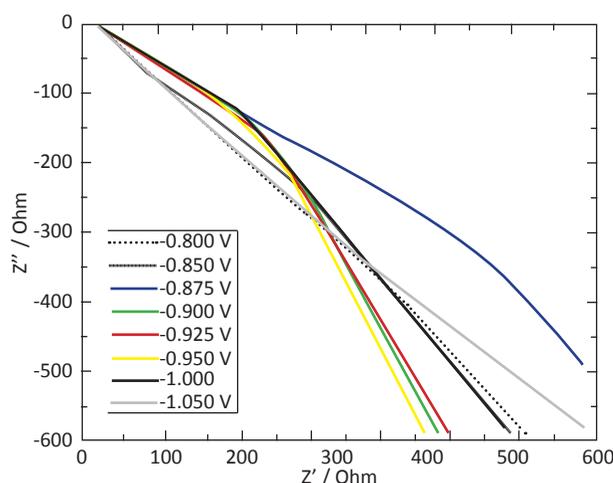


Fig. 6 - Ampliación de la Fig. 4, región de altas frecuencias

Esta transformación superficial está asociada al proceso de hidruración del electrodo, que está acompañado de la expansión y rotura del material. Este proceso produce el aumento del área activa expuesta, generando nuevamente una incerteza en el valor de  $a_a$ . Más abajo explicaremos cómo es posible superar este inconveniente, trabajando, cuando es posible, con los datos de impedancia a frecuencias más bajas que el valor de “frecuencia característica”.

### DESARROLLO TEÓRICO

En la siguiente sección se presenta el desarrollo del modelo fisicoquímico para la derivación de la función impedancia,  $Z_p$ , del sistema.

Dada la respuesta de impedancia experimental, el sistema debe ser modelado como una estructura porosa inundada. La expresión  $Z_p$  para este tipo de sistema, dada por la ecuación (1), ha sido derivada en anteriores publicaciones ( Meyers et al., 2000). Para estructuras sólidas de alta conductividad,  $Z_p$  está dada por:

$$Z_p = \frac{L}{A_p \kappa} \left[ \frac{1}{\nu \tanh \nu} \right] \quad (1)$$

donde:

$$\nu = L \left( \frac{1}{\kappa} \right)^{1/2} Z_i^{-1/2}$$

siendo  $A_p$  el área geométrica expuesta,  $L$  el espesor de la estructura porosa,  $\kappa$  la conductividad específica de la fase electrolito y  $Z_i$  la impedancia de la interfase sólido/electrolito por unidad de volumen ( $\Omega/\text{cm}^3$ ).  $Z_i$  supone una conexión en paralelo de la impedancia asociada a la carga de la doble capa interfacial ( $Z_{dl}$ ) y la impedancia asociada al proceso faradaico ( $Z_F$ ), i.e.

$$Z_i^{-1} = Z_{dl}^{-1} + Z_F^{-1} \quad (2)$$

donde:

$$Z_{dl} = \frac{1}{i\omega C_{dl} a_a} \quad (3)$$

$$Z_F \frac{Z_f}{a_a} \tag{4}$$

siendo  $C_{dl}$  la capacidad de la doble capa por unidad de área ( $F/cm^2$ ),  $a_a$  el área interfacial por unidad de volumen ( $cm^{-1}$ ) y  $\omega = 2\pi f$  ( $f$ , frecuencia de la señal de perturbación).  $Z_f$  es la impedancia faradaica por unidad de área ( $\Omega/cm^2$ ).

A partir de la ecuación (1) es posible demostrar que a bajas frecuencias, por debajo de una dada “frecuencia característica”,  $f_c$ , (Fig. 6) dependiente del valor de  $K$ ,  $L$  y  $Z_p$ , es posible considerar la estructura porosa como un electrodo plano de gran área,  $S_T$ , cuya función,  $Z_p$ , está dada por (De Livie, 1967):

$$Z_p = \frac{1}{j\omega C_{dl} S_T + \frac{S_T}{Z_f}} \tag{5}$$

donde  $S_T = A_p L a_a$

Este procedimiento es aplicable a la respuesta del electrodo  $AB_5$ , por debajo de  $f_c = 100$  Hz. En el caso del electrodo  $AB_2$  no se observa esta transición del ángulo de fase a altas  $f$ , siendo necesario aplicar la función  $Z_p$  completa dada por la ecuación (1). En este caso no es posible la identificación de  $i_o$  y  $D$ , dada la incerteza en el valor de  $L$ . Aún así para el caso de la aleación  $AB_2$  se realizó el ajuste de los datos de EIE suponiendo un valor de  $L = 0.05$  cm constante, inferior al tamaño longitudinal de la partícula del electrodo.

**Derivación de Zf**

Para derivar la expresión de  $Z_f$  se propone el siguiente mecanismo cinético para los procesos de evolución / absorción de hidrógeno:



donde  $SH_{ab}$  corresponde a un átomo de H en un sitio intersticial debajo de la superficie metálica, y  $S$  es un sitio intersticial libre.

La velocidad de reacción de las etapas I, II y III está dada por:

$$v_I = K_1(1-\theta) - K_{-1}\theta$$

$$v_{II} = K_2\theta - K_{-2}(1-\theta)$$

$$v_{III} = K_3\theta(1-x_s) + K_{-3}(1-\theta)x_s$$

siendo  $\theta$  la concentración superficial de  $H_{ad}$ ,  $x_s = C_H^s / C_{max}^s$ ,  $C_H^s$  la concentración de H en la aleación, justo debajo de la interfase de reacción y  $C_{max}^s$  la máxima concentración de  $H_{ab}$ .

La reacción de absorción de H (HAR), está acoplada al transporte de H en el material activo. El transporte de H se describe utilizando las leyes de Fick para geometría plana semiinfinita, dado que son despreciables las componentes de convección y migración (Crank, 1964).

Las ecuaciones correspondientes a los balances de carga y materia están dadas por las funciones  $i_f(t)$  y  $g(t)$ :

$$i_f(t) = -F (K_1(1-\theta) - K_{-1}\theta + K_2\theta - K_{-2}(1-\theta)) \tag{6}$$

$$g(t) = \Gamma d\theta/dt = K_1(1-\theta) - K_{-1}\theta - K_2\theta + K_{-2}(1-\theta) - K_4\theta(1-x_s) + K_{-4}(1-\theta)x_s \quad (7)$$

En  $y=0$  se cumple la relación dada por la ecuación (8) entre  $J_H$  y la  $v_{III}$  :

$$J_H(t) = -v_{III} = -K_4\theta(1-x_s) + K_{-4}(1-\theta)x_s \quad (8)$$

Dado que las medidas de impedancia se registran en el estado de equilibrio,  $i=0$ , en el presente trabajo introduciremos por suposición adicional, la de suponer que la perturbación de potencial no modifica el estado de equilibrio de la etapa HAR (Visintin, 2006).

La función  $Z_f$  para este sistema puede derivarse a partir de las ecuaciones (6-8), utilizando el método clásico de linealización y transformación de Fourier (Visintin et al., 2006; Lundqvist et al., 1999):

$$Z_f(\omega) = R_T + \frac{AR_T}{F \left( C + \Gamma j\omega + \frac{1-B}{VM(\omega)} \right)} \quad (9)$$

donde:

$$\frac{1}{R_T} = \frac{i_0 F}{RT} \quad (10)$$

$$A = F(K_1 + K_{-1} - K_2 - K_{-2}) \quad B = 2(F/(RT))(K_2\theta);$$

$$C = 2(K_2 + K_{-2}) \quad V = -((K_{eq}\theta + (1-\theta))^2)/K_{eq}$$

$$K_{eq} = K_3/K_{-3}$$

La condición de equilibrio:  $i_f = 0$ ,  $g(t) = 0$  impone además relaciones que permiten reducir el número de parámetros a identificar (Visintin et al., 2006).

La función  $M(\omega)$ , se deriva de la resolución de las leyes de Fick para la geometría plana semiinfinita (Castro et al., 2005; Jacobson et al., 1995), donde  $D_H$  es el coeficiente de difusión de H.

$$M(\omega) = \frac{-1}{C_{max} \sqrt{D_H j\omega}} \quad (11)$$

La función impedancia del sistema,  $Z_p$ , puede calcularse a partir de las ecuaciones, (2), (3), (4), (5 o 1) y (9), identificando adecuadamente los parámetros del sistema.

La Fig. 7 muestra los resultados del ajuste correspondiente al electrodo  $AB_5$ .

Los parámetros derivados del proceso de ajuste del electrodo  $AB_5$  se incluyen en la Tabla 1. Tomando como constantes:  $c_{max} = 0.06 \text{ mol/cm}^3$ ,  $\Gamma = 1e^{-9} \text{ mol/cm}^2$ ,  $C_{dl}^o = 5e^{-5} \text{ F/cm}^2$ . Los parámetros  $K_{eq}$  y  $x$  no son identificables.

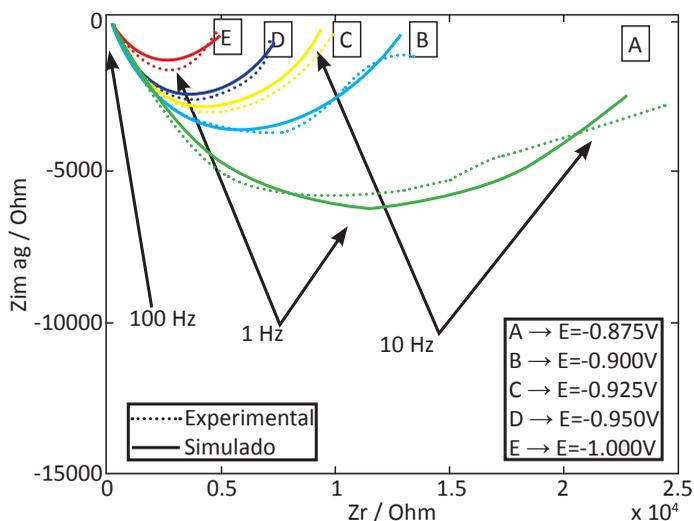


Fig. 7 - Diagramas de Nyquist experimentales y simulados, electrodo AB<sub>5</sub>

E/V	S <sub>i</sub> / cm <sup>2</sup>	i <sub>0</sub> /A cm <sup>-2</sup>	D/cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	k <sub>2</sub> /mol s <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup>
-0.875	0.07	5.5e <sup>-4</sup>	4.9e <sup>-9</sup>	2.6e <sup>-9</sup>
-0.9	0.13	6.2e <sup>-4</sup>	2.5e <sup>-9</sup>	3.3e <sup>-9</sup>
-0.925	0.2	2e <sup>-4</sup>	1e <sup>-9</sup>	6e <sup>-9</sup>
-0.95	0.19	2.5e <sup>-4</sup>	8e <sup>-10</sup>	8e <sup>-9</sup>
-1	0.04	1.4e <sup>-3</sup>	1.45e <sup>-9</sup>	2.86e <sup>-8</sup>

Tabla 1 - Parámetros de ajuste, electrodo AB<sub>5</sub>

La Fig. 8 muestra los resultados del ajuste correspondiente al electrodo AB<sub>2</sub>.

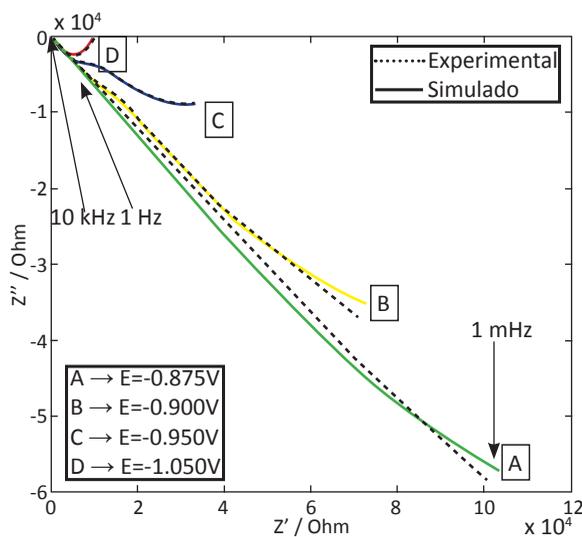


Fig. 8 - Diagramas de Nyquist experimentales y simulados, electrodo AB<sub>2</sub>

Los parámetros identificados para el electrodo AB<sub>2</sub>, se incluyen en la Tabla 2. Tomando como

constantes:  $L = 0.05 \text{ cm}$ ,  $c_{max} = 0.09 \text{ mol/cm}^3$ ,  $\Gamma = 1e^{-9} \text{ mol/cm}^2$ ,  $C_{dl}^o = 5e^{-5} \text{ F/cm}^2$ .  $K_{eq}$  y  $x$  no son identificables.

E/V	$i_o/\text{A cm}^{-2}$	$D/\text{cm}^2\text{s}^{-1}$	$k_f/\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$
-0.85	$1 \times 10^{-6}$	$1.9 \times 10^{-16}$	$1.3 \times 10^{-13}$
-0.875	$3.8 \times 10^{-6}$	$2.15 \times 10^{-16}$	$3.1 \times 10^{-13}$
-0.9	$1.2 \times 10^{-5}$	$67 \times 10^{-16}$	$1.2 \times 10^{-12}$
-0.95	$1.3 \times 10^{-5}$	$8.4 \times 10^{-16}$	$1.5 \times 10^{-12}$
-1.05	$8.8 \times 10^{-5}$	$9 \times 10^{-16}$	$7.2 \times 10^{-11}$

**Tabla 2 - Parámetros de ajuste, electrodo  $AB_2$**

A partir de los parámetros identificados se pone en evidencia los menores valores de  $i_o$  y  $D$  de la aleación  $AB_2$  con respecto a la aleación  $AB_5$ . Siendo  $i_o$  aproximadamente 2 órdenes de magnitud mayor y  $D_H$  6 órdenes de magnitud mayor para la aleación  $AB_5$ , lo cual concuerda con su mejor desempeño en relación con su rápida activación y superior “rate capability”. La variación de  $i_o$  para ambos electrodos a distintos potenciales se debe a la relación existente entre  $i_o$  y el contenido de H,  $x$ , variable. Dada la no identificabilidad de  $x$ , no es posible dilucidar esta relación de manera teórica.

## CONCLUSIONES

En este trabajo se presenta un nuevo diseño y ensamblado de electrodos para la determinación de parámetros fisicoquímicos y cinéticos de aleaciones formadoras de hidruro, de una manera simple y reproducible.

Haciendo uso de la técnica de EIE y del ajuste de los resultados obtenidos por medio del modelado teórico, se han determinado valores de corriente de intercambio y coeficientes de difusión de H, a distintos potenciales en la región de hidruración y evolución de  $H_2$ , sin la necesidad de suponer valores de áreas activas por medio de geometrías de partículas esféricas y sin la interferencia de los soportes conductores o aglomerantes como el Teflón.

## REFERENCIAS

- Crank “The Mathematics of Diffusion”, Oxford University Press. London, (1964).
- De Levie, “Advances in Electrochemistry and Electrochemistry Engineering”, P. Delahay (Ed.), Interscience N.Y., Vol. 6; p.329, (1967).
- Jacobsen and West, “Diffusion impedance in planar, cylindrical and spherical symmetry”, *Electrochim. Acta*; 40, 255-262, (1995).
- Lundqvist, Göran “Determination of the Diffusion Coefficient and Phase-Transfer Rate Parameter in  $LaNi_5$  and  $MmNi_{3.6}Co_{0.8}Mn_{0.4}Al_{0.3}$  Using Microelectrodes”. *J. Electrochem. Soc.*; 145: 3740-6, (1998).
- Lundqvist and Lindbergh, “Kinetic study porous metal hydride electrode”, *Electrochim. Acta*; 44, 2523-2542, (1999).
- Meyers, Doyle, Darling and Newman. “The Impedance Response of a Porous Electrode Composed of Intercalation Particles”. *J. Electrochem. Soc.*; 147: 2930-40, (2000).
- Kleperis, Wójcik, Czerwinski, Skowronski, Kopczyk, Beltowska -Brzezinska “Electrochemical behavior of metal hydrides”. *J. Solid State Electrochem.*; 5: 229-249, (2001).
- Castro, Real, Bonesi, Visintin, and Triaca, “Electrochemical impedance characterization of porous metal hydride electrodes” *Electrochim. Acta*; 49, 3879-3890, (2004).
- Castro and Milocco, “Identifiability of sorption and diffusion processes using EIS: Application to the hydrogen reaction”, *J. of Electroanal Chem*; 579, 113-123, (2005).
- Visintin, Castro, Real, Triaca, Wang, Soriaga, “Electrochemical activation and electrocatalytic enhancement of an hydride-forming metal alloy modified with palladium platinum and nickel”, *Electrochim. Acta*; 51, 3658-3667, (2006).