

Comportamiento Electroquímico de Electrodos de Hidróxido de Níquel con Cobalto Metálico

Mariela G. Ortiz ⁽¹⁾⁽²⁾, Elida B. Castro⁽¹⁾ y Silvia G. Real ⁽¹⁾

⁽¹⁾ Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, C.C.16, Suc. 4, 1900, La Plata, Argentina,

⁽²⁾ Facultad Regional La Plata, Universidad Tecnológica Nacional, Calle 60 y 124, La Plata, Argentina.
mortiz@inifta.unlp.edu.ar

Resumen - En este trabajo se presentan los estudios realizados con diferentes electrodos porosos de hidróxido de níquel conteniendo distintas concentraciones de cobalto como aditivo (2-10%), politetrafluoretileno (PTFE) como material aglomerante, y preparados por impregnación química sobre un sustrato de esponja de níquel. La caracterización de los distintos electrodos se efectúa empleando técnicas ópticas, como microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de rayos X dispersiva en energía (EDAX) y técnicas electroquímicas, como voltamperometría cíclica, curvas de carga-descarga y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE). El conjunto de los resultados indica que la concentración de 5 % de Co metálico mejora el comportamiento electroquímico del material activo.

Palabras Claves: cátodo de baterías alcalinas, hidróxido de níquel, cobalto metálico, electrodos porosos

Electrochemical Behavior of Metallic Cobalt- Nickel Hydroxide Electrode

Abstract - In this paper, the study of nickel hydroxide porous electrodes containing different concentrations of cobalt as additive (2-10%), polytetrafluoroethylene (PTFE) as binder material and prepared by chemical impregnation on nickel sintered substrate, are presented. The characterization of the different electrodes is performed using optical techniques such as scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDAX) and electrochemical techniques as cyclic voltammetry, charge-discharge curves and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results indicate that the concentration of 5% metallic Co improves the electrochemical behavior of the active material.

Keys words: cathode in alkaline batteries, nickel hydroxide, metallic cobalt, porous electrodes

INTRODUCCION

En las últimas décadas se observaron importantes desarrollos en lo que a baterías alcalinas se refiere, intentando satisfacer las demandas producidas por las innovaciones tecnológicas, abarcando su utilización desde aparatos portátiles hasta aplicaciones aeronáuticas y espaciales o el vehículo eléctrico (Casa-Cabanas et al., 2004).

Dentro de las baterías alcalinas: Ni-Cd, Ni-Fe, Ni-Zn, Ni-H y Ni-MH, el electrodo positivo tiene como material activo hidróxido de níquel. El almacenamiento electroquímico de energía en dicho material se basa en las características reversibles de la reacción de óxido-reducción: hidróxido/oxhidróxido de níquel. La reversibilidad de este proceso es un factor de importancia en el desempeño del hidróxido de níquel como material activo en los electrodos positivos. Otra característica a tener en cuenta es la baja conductividad que tiene el hidróxido de níquel por ser un material semiconductor. En este sentido para mejorar su funcionamiento se agregan aditivos tales como C, Ni, Co, Ca (Wen-Hua Zhu et al., 1995; Cheng Shao-an et al., 2001; Xianyou

Wang et al., 2004; Nathira Begum et al., 2009).

En este trabajo se presenta la caracterización de electrodos de hidróxido de níquel construidos sobre un sustrato de esponja de níquel. El material activo consiste en Ni(OH)_2 Aldrich y diferentes concentraciones de Co metálico (2%, 5% y 10%), conteniendo 23% de PTFE como material aglomerante (Cheng Shao-an et al., 2001).

Estos materiales de electrodos fueron caracterizados empleando técnicas ópticas (SEM y EDAX); y electroquímicas como voltamperometría cíclica, curvas de carga-descarga y espectroscopía de impedancia electroquímica. Mediante el ajuste de los datos experimentales de EIE en términos de un modelo fisicoquímico desarrollado en el laboratorio, pueden identificarse parámetros cinéticos y estructurales en función del estado de descarga (SOD) del electrodo, los cuales permiten identificar el electrodo de mejor comportamiento electroquímico.

EXPERIMENTAL

Preparación de los electrodos

Los electrodos de trabajo utilizados para los experimentos se prepararon sobre un sustrato de esponja de níquel en el que se deposita químicamente el material activo de composición: Ni(OH)_2 Aldrich conteniendo 23% de PTFE y diferentes concentraciones de Co metálico: electrodo A: 2%, electrodo B: 5% y electrodo C: 10%. Todos se prepararon aplicando una presión de 200 Kg/cm^2 .

Caracterización empleando técnicas ópticas

Las imágenes de SEM fueron obtenidas utilizando un microscopio electrónico de barrido marca Philips modelo SEM 505 con un digitalizador de imagen Soft Imaging System ADDA II.

Los ensayos de EDAX fueron realizados utilizando un microscopio marca FEI modelo Quanta 200 ESEM. Este instrumento cuenta con un sistema de análisis de rayos X marca EDAX modelo Apollo 40.

Caracterización electroquímica

En los experimentos electroquímicos se utilizó una celda electroquímica de tres compartimentos sumergidos en solución 7M KOH a 30°C . Se empleó como contra-electrodo una malla de níquel de gran área específica y como electrodo de referencia el electrodo de Hg/HgO .

Las curvas de carga-descarga, a distintas densidades de corriente, y voltamperometría cíclica, con límites anódico y catódico a potenciales preseleccionados (entre 0,05V y 0,7V) y una velocidad de barrido de 50 mV/s , se realizaron utilizando un equipo Arbin modelo BT2000.

Las mediciones de EIE se realizaron en diferentes estados de descarga y a un potencial de circuito abierto. Para ello se utilizó un analizador de respuesta en frecuencia marca Solartron 1250, acoplado a un potencióstato EG&G modelo PAR273. Las medidas fueron realizadas en el alcance de frecuencias de $3,15\text{mHz} \leq f \leq 65\text{kHz}$, con una señal de perturbación sinusoidal de pequeña amplitud (5mV) a fin de asegurar un estado de descarga constante.

RESULTADOS Y DISCUSION

Técnicas ópticas

Resultados de SEM

Para evaluar la morfología superficial del material en los electrodos de trabajo se utilizó la técnica SEM; observándose con una magnificación de 500X la morfología de: el electrodo A (Fig. 1(a)), el electrodo (Fig. 1(b)) y el electrodo C (Fig. 1(c)).

En las micrografías se observa que los electrodos A y C presentan una morfología superficial compacta, a diferencia del electrodo B; cuya morfología superficial se puede visualizar como una estructura de mayor

porosidad, de aspecto esponjoso, en la que quedan mejor definidos los huecos o poros presentes.

Resultados de EDAX

El análisis de rayos X, realizado por la técnica EDAX, es una herramienta que se utilizó para identificar la distribución de cobalto en el material activo. Las Figs. 2(b)-4(b) muestran los resultados de EDAX para los electrodos A, B y C respectivamente. Las Fig. 2(a)-4(a) corresponden a las imágenes de las regiones analizadas por EDAX para cada electrodo con magnificación de 500X.

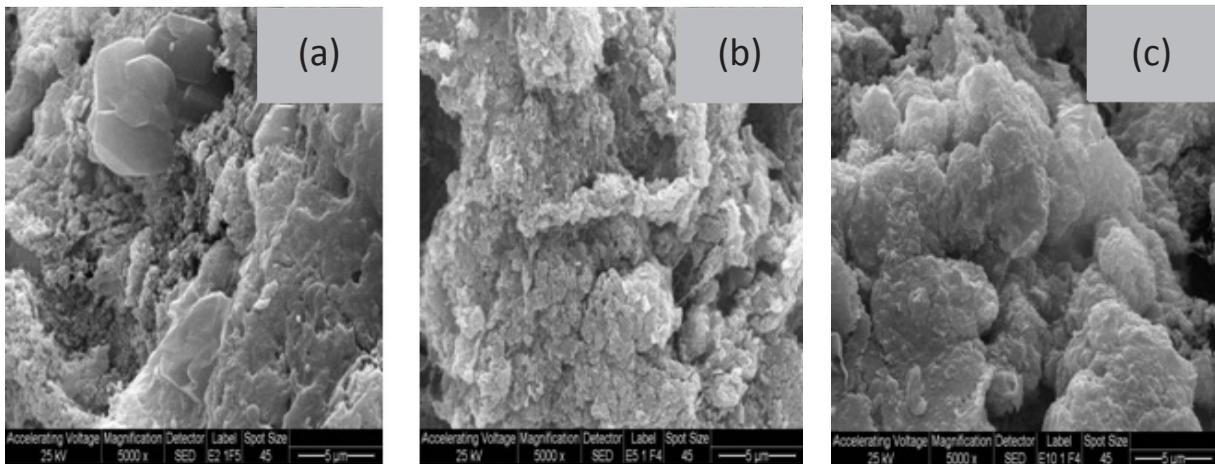


Fig. 1 - (a) Electrodo A, (b) electrodo B y (c) electrodo C

Dependiendo de la concentración de Co se observaron diferencias en la distribución del mismo. Los resultados correspondientes a los electrodos A y B exhiben que el cobalto se presenta más uniformemente distribuido cuando se lo compara con el electrodo C. Para dicho electrodo se distinguen zonas de mayor concentración de cobalto.

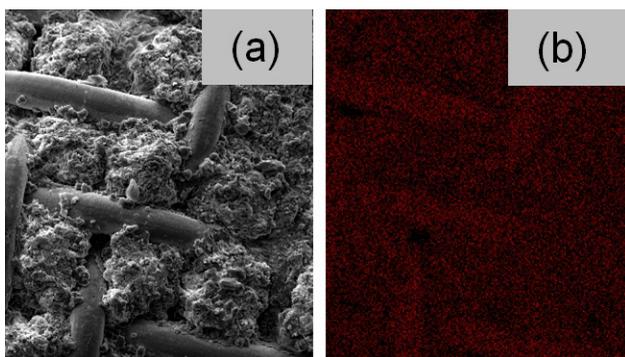


Fig. 2 - Electrodo A

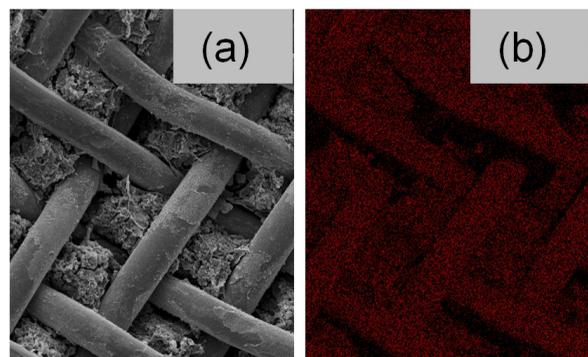


Fig. 3 - Electrodo B

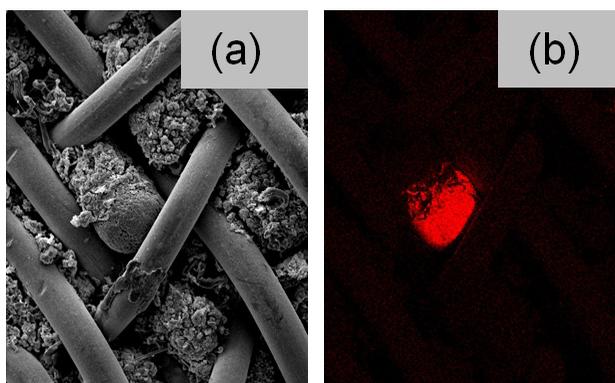


Fig. 4 - Electrodo C

Técnicas electroquímicas Voltamperometría cíclica

La Fig. 5 muestra los voltamperogramas estabilizados obtenidos para los tres electrodos luego de 30 ciclos y a una velocidad de barrido de 50 mV/s. En ellos se observan los picos asociados a los procesos de oxidación-reducción del par $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ cuando se produce la carga-descarga del material activo.

Los resultados voltamperométricos evidencian que el electrodo B muestra mejor reversibilidad de los picos y una marcada disminución de los sobrepotenciales asociados tanto al proceso de oxidación-reducción como al de evolución de oxígeno.

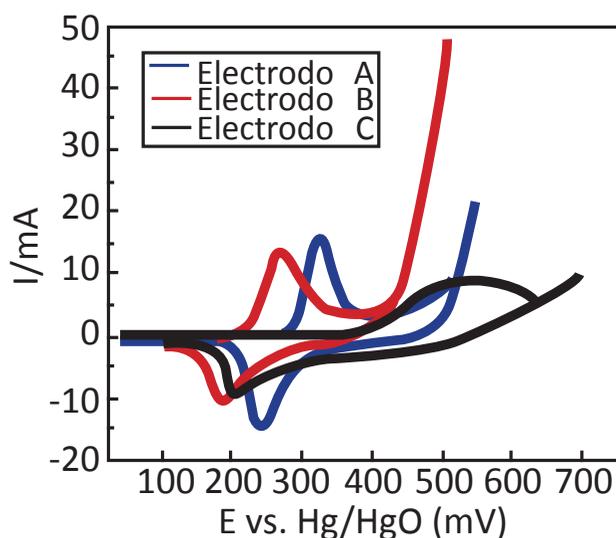


Fig. 5 - Voltamperograma de electrodos A, B y C

Curvas de descarga

La Fig. 6 muestra la evolución de la capacidad de descarga de cada electrodo realizadas a 1mA, los que previamente fueron cargados hasta su capacidad máxima. Se observa para el electrodo B un incremento en su capacidad de descarga frente a los valores que presentan los restantes electrodos (A y C).

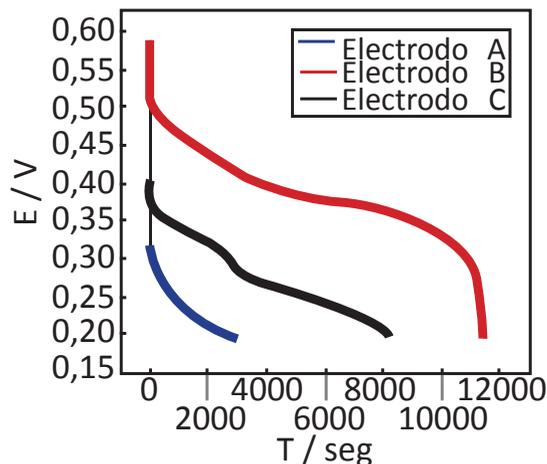


Fig. 6 - Curvas de descarga de electrodos A, B y C

Espectroscopía de impedancia electroquímica

Modelo teórico

El electrodo de trabajo es modelado como una estructura porosa inundada, conformada por partículas cuasi-esféricas de material activo, de radio promedio r_a . Los procesos de carga/descarga que tienen lugar en la interfase material activo/electrolito, son modelados como dos procesos en serie: el proceso de transferencia de carga y el proceso difusional asociado al transporte de protones en las partículas de material activo (De Levie, 1967; Motupally et al., 1995; Meyers et al., 2000).

La función impedancia de un sistema con estructura porosa, Z_p , puede expresarse como (Meyers, et al., 2000):

$$Z_p = \frac{L}{A_{gt}k} \left(\frac{1}{\nu \tanh \nu} \right) \tag{1}$$

siendo:

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

donde L es el espesor del electrodo, A_{gt} el área geométrica, k la conductividad efectiva del electrolito y Z_i la impedancia de la interfase material activo/electrolito por unidad de volumen ($\Omega \text{ cm}^3$).

La impedancia de la interfase sólido/líquido Z_i está asociada a la conexión en paralelo de la impedancia de la doble capa eléctrica (Z_{dc}) y a la impedancia faradaica (Z_F).

$$Z_i^{-1} = Z_{dc}^{-1} + Z_F^{-1} \tag{2}$$

siendo:

$$Z_{dc} = \frac{1}{j\omega C_{dc} a_e} \tag{3}$$

$j = \sqrt{-1}$, C_{dc} la capacidad de la doble capa eléctrica por unidad de área interfacial ($C_{dc} \approx 5 \times 10^{-5} \text{ F cm}^{-2}$), a_e el área interfacial por unidad de volumen (cm^{-1}) y $\omega = 2\pi f$ (f , frecuencia de la señal de perturbación, en Hz).

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

donde Z_f es la impedancia faradaica por unidad de área interfacial ($\Omega \text{ cm}^2$) y a_a es el área activa por unidad de volumen (cm^{-1}).

La expresión de Z_f se derivó considerando al material activo como una solución sólida de NiOOH cuya composición varía durante los procesos de carga/descarga debido a la inserción de protones (Motupally et al., 1995). La corriente asociada al proceso faradaico es función del sobrepotencial η y de la concentración fraccionaria de protones X_s en la interfase material activo/electrolito, interfase electroquímica.

La densidad de corriente faradaica puede expresarse como (Delahay, 1967):

$$i = i_{ref}^0 \left(\frac{X_s}{X_{ref}} \exp\left(\frac{\alpha_a F \eta}{RT}\right) - \frac{1 - X_s}{1 - X_{ref}} \exp\left(\frac{\alpha_c F \eta}{RT}\right) \right) \tag{5}$$

donde X_{ref} es la concentración fraccionaria de átomos de protones en el estado de referencia, $X_{ref}=0.5$, i_{ref}^0 la densidad de corriente de intercambio en el estado arbitrario de referencia, $X_{ref}=0.5$ (SOC=0.5), $\eta = E - E_{ref}^{eq}$; E el potencial en la interfase electroquímica y E_{ref}^{eq} el potencial de equilibrio al estado de referencia.

La impedancia Z_f puede derivarse de la ecuación (3) a partir de una expansión en serie de Taylor seguida de linealización y transformación en términos de la transformada de Fourier (Delahay, 1967; Motupally et al., 1995; Castro et al., 2010):

$$Z_f = RT - \frac{RTM(j\omega)}{F^2 X(1-X)} \tag{6}$$

siendo $M(\omega)$ la función de transferencia de materia asociada a la difusión de protones en las partículas esféricas de material activo (Jacobson et al., 1995). Esta función se deriva a partir de resolver las leyes de Fick para geometría esférica con las condiciones de contorno:

$$\begin{aligned} r=r_a, \quad FJ_H &= i \\ r=0, \quad J_H &= 0 \end{aligned}$$

siendo J_H el flujo de protones en las partículas de material activo:

$$\begin{aligned} M_{Ni}(\omega) &= \frac{r_a}{c_{max} D} \frac{1}{1 - \psi \coth(\psi)} \\ \psi &= r_a \sqrt{\frac{j\omega}{D}} \end{aligned} \tag{7}$$

D es el coeficiente de difusión de protones.

$$\frac{1}{R_T} = \frac{i_{Ni}^0 F}{RT} \tag{8}$$

donde: i_{Ni}^0 es la densidad de corriente de intercambio del electrodo de níquel para el estado de carga (SOC) correspondiente a la medida de EIE realizada.

$$X = (1 - SOC)Ni.$$

Las ecuaciones (1-7) permiten calcular la impedancia total del electrodo (Z_p) y si se la compara con los registros obtenidos en los espectros experimentales de impedancia se pueden identificar parámetros característicos del sistema en estudio.

Resultados experimentales

Los resultados obtenidos por la técnica EIE se muestran en los diagramas de Nyquist de las Fig. 7, 8 y 9 para diferentes estados de descarga. Estos diagramas exhiben los espectros experimentales comparados con los simulados, de acuerdo al modelo fisicoquímico descrito en función del SOD.

En todos los casos se observa un aumento en los valores de impedancia al aumentar el estado de descarga y una buena concordancia entre los resultados experimentales y los teóricos.

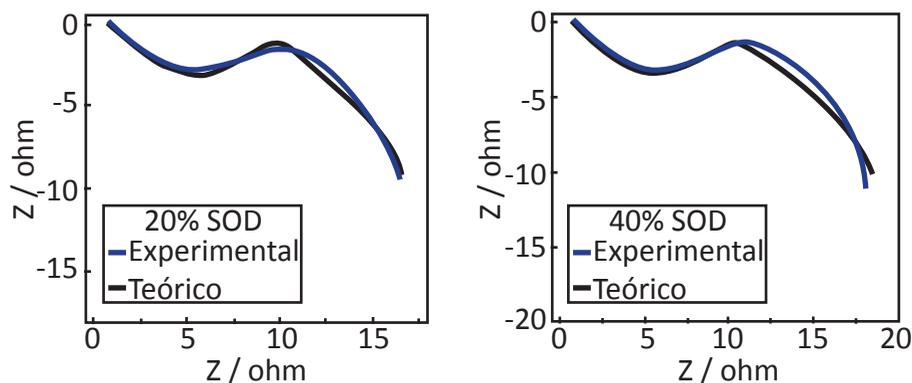


Fig. 7 - Diagramas de Nyquist del electrodo A

Del ajuste de los resultados de acuerdo al modelo que se menciona pueden estimarse parámetros cinéticos y estructurales que gobiernan el comportamiento electroquímico del sistema. Los valores obtenidos se muestran en las Tablas 1, 2 y 3.

Se observa que la capacidad eléctrica asociada a la carga de la doble capa (capacidad eléctrica interfacial por unidad de volumen, C_{dl}) en cada electrodo disminuye al aumentar el SOD. Este parámetro presenta valores superiores para el electrodo C; consecuentemente mayor área interfacial por unidad de volumen (a_e).

Los valores de k , factor en el que influye la porosidad del electrodo, son inferiores en el electrodo A y C, por lo tanto se puede decir que en el electrodo B la porosidad es mayor.

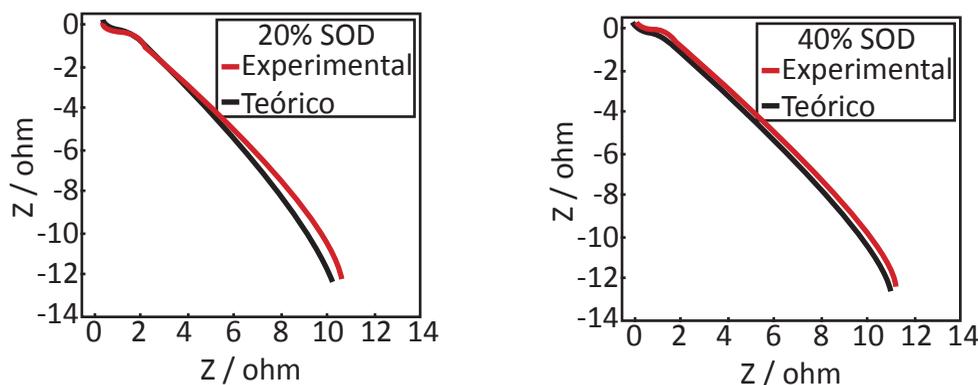


Fig. 8 - Diagramas de Nyquist del Electrodo B

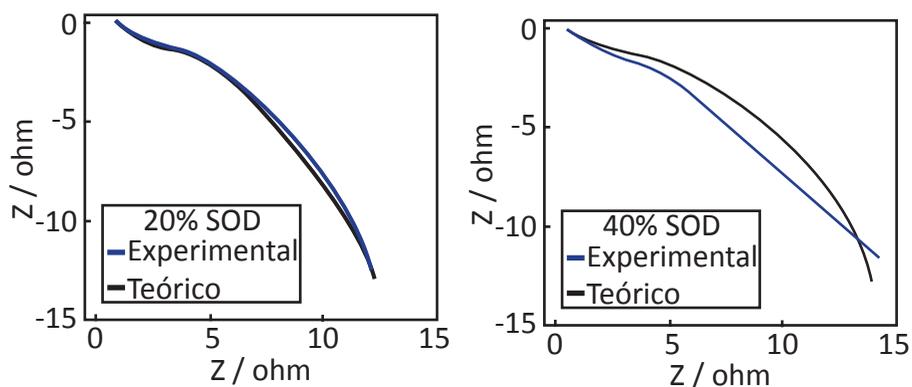


Fig. 9 - Diagramas de Nyquist del Electrodo C

Cada electrodo presenta valores constantes para distintos SOD de la densidad de corriente de intercambio (i_0), parámetro que es mayor para el electrodo B.

SOD	Cdl[F]	$k[\Omega^{-1}cm^{-1}]$	$a_c(cm^{-1})$	$D[cm^2/s]$	$i_{oNi} [Acm^{-2}]$
0,2	0,5	0,003	10×10^3	$1,5 \times 10^{-13}$	$4,0 \times 10^{-5}$
0,4	0,4	0,002	$8,2 \times 10^3$	$3,0 \times 10^{-13}$	$5,0 \times 10^{-5}$

Tabla 1 - Parámetros del Electrodo A

SOD	Cdl[F]	$k[\Omega^{-1}cm^{-1}]$	$a_c(cm^{-1})$	$D[cm^2/s]$	$i_{oNi} [Acm^{-2}]$
0,2	0,8	0,045	$16,2 \times 10^3$	$1,3 \times 10^{-13}$	$1,0 \times 10^{-4}$
0,4	0,6	0,040	$12,4 \times 10^3$	$1,4 \times 10^{-13}$	$1,4 \times 10^{-4}$

Tabla 2 - Parámetros del Electrodo B

SOD	Cdl[F]	$k[\Omega^{-1}cm^{-1}]$	$a_c(cm^{-1})$	$D[cm^2/s]$	$i_{oNi} [Acm^{-2}]$
0,2	3,1	0,008	$62,4 \times 10^3$	$6,2 \times 10^{-13}$	$8,0 \times 10^{-6}$
0,4	1,6	0,009	$31,8 \times 10^3$	$3,0 \times 10^{-13}$	$9,0 \times 10^{-6}$

Tabla 3 - Parámetros del Electrodo C

CONCLUSIONES

El análisis de los resultados permite concluir que el agregado de 5% Co metálico como aditivo a los electrodos de $Ni(OH)_2$ mejora la distribución de Co en el material activo y aumenta en un orden la densidad de corriente de intercambio. Estos hechos permiten el aumento de la capacidad de descarga, la mejora de la reversibilidad y la disminución de los sobrepotenciales asociados tanto al proceso de oxidación- reducción como al de evolución de oxígeno. Por tanto esta concentración permite mejorar el comportamiento electroquímico en el funcionamiento de los electrodos.

AGRADECIMENTOS

Este trabajo ha sido financiado por la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANP-CyT), CONICET y UTN.

REFERENCIAS

De Levie in “Advances in electrochemistry ad electrochemistry engineering”, NY: Interscience; Delahay P, editor, 6, 329-361, (1967).

Delahay (Ed.), Interscience N.Y., 6, (1967).

Wen-Hua Zhu, Jia-Jun Ke, Hong-Mei Yu, Deng-Jun Zhang, “A study of the electrochemistry of nickel hydroxide electrodes with various additives”, J. Power Sources, 55, 75-79, (1995).

Jacobson and West, “Diffusion Impedance in Planar, Cylindrical and Spherical Symmetry”, Electrochimica Acta, 40, 255-262, (1995).

Motupally, Streinz, Weidner, “Proton Diffusion in Nickel-Hydroxide Films - Measurement of the Diffusion Coefficient as a Function of State of Charge”, J. Electrochem. Soc, 142, 1401-1408, (1995).

Meyers, Doyle, Darling, Newman, “The Impedance Response of a Porous Electrode Composed of Intercalation Particles”, J. Electrochem. Soc., 147, 2930-2940, (2000).

Cheng Shao-an, Wenhua Leng, Zhang Jianqing, Cao Chunam, “Electrochemical properties of the pasted nickel electrode using surface modified Ni(OH)₂ powder as active material”, J. Power Sources, 101, 248-252, (2001).

Casa-Cabanas, Hernández, Gil, Soria, Palacín, “On the key importance of homogeneity in the electrochemical performance of industrial positive active materials in nickel batteries”, J. Power Sources, 134, 298-307, (2004).

Xianyou Wang, Hean Luo, Hongping Yang, Sebastian, Gamboa, ” Oxygen catalytic evolution reaction on nickel hydroxide electrode modified by electroless cobalt coating”, Int. J. Hydrogen Energy, 29, 967-972, (2004).

Nathira Begum, Muralidharan, Ahmed Basha, “The influences of some additives on electrochemical behaviour of nickel electrodes “, Int. J. Hydrogen Energy, 34, 1548-1555, (2009).

Castro, Cuscueta, Milocco, Ghilarducci, Salva, “An EIS based study of a Ni–MH battery prototype. Modeling and identification analysis”, Int. J. Hydrogen Energy, 35, 5991-5998, (2010).