

Efecto Electroquímico de Nanoesferas de Carbono en Aleación AB_5

Diego J. Cuscueta ⁽¹⁾, Hugo L. Corso ⁽²⁾, Ana Arenillas ⁽³⁾, Pablo S. Martínez ⁽²⁾,
Ada A. Ghilarducci ⁽¹⁾ y Horacio R. Salva ⁽¹⁾

⁽¹⁾ Centro Atómico Bariloche - CNEA, Instituto Balseiro - Universidad Nacional de Cuyo, CONICET, Av. Bustillo 9500, 8400, San Carlos de Bariloche, Argentina.

⁽²⁾ Centro Atómico Bariloche - CNEA, Av. Bustillo 9500, 8400, San Carlos de Bariloche, Argentina.

⁽³⁾ Instituto Nacional del Carbón, INCAR-CSIC, Apartado 73, 33080, Oviedo, España.

e-mail del autor que recibe la correspondencia: corso@cab.cnea.gov.ar

Resumen - En este trabajo se estudiaron aleaciones formadoras de hidruros que se utilizan como electrodo negativo en baterías recargables tipo Níquel-Hidruro Metálico. Se investigó el efecto de la adición de nanoesferas de carbono (NEC) a la aleación formadora de hidruro, mediante la técnica de molienda mecánica de alta energía. La aleación ensayada es del tipo AB_5 y fue elaborada por fusión en un horno eléctrico de inducción. Las NEC fueron sintetizadas por polimerización en dos etapas de alcohol furfurílico, secado y carbonización, y posteriormente fueron dopadas con diferentes proporciones de Ni (0-20 %). Se estudió activación electroquímica y estabilidad cíclica, "rate capability" y espectroscopía de impedancia electroquímica. Los resultados muestran que el agregado de NEC mejora el desempeño electroquímico con respecto a la aleación sola. Los electrodos con agregado de NEC sin dopar y dopadas con 20 % de Ni son los que mejor desempeño electroquímico presentan en capacidad de descarga, "rate capability" e impedancia.

Palabras Clave: Baterías Ni-MH, electrodo negativo, nanoesferas de carbono

Electrochemical Effect of Carbon Nanospheres on AB_5 Alloy

Abstract - In this work, we studied hydride forming alloys as negative electrode of Nickel – Metal Hydride (Ni-MH) batteries. The addition of carbon nanospheres (NEC) to the hydride forming alloy, by means of high energy mechanical milling technique, was investigated. The tested alloy is an AB_5 one, elaborated by melting in an induction electric furnace. The carbon nanospheres were synthesized by two steps polymerization of furfuryl alcohol, drying and carbonization, and then doped with different contents of Nickel (0-20 %). Electrochemical activation, cyclic stability, rate capability and electrochemical impedance spectroscopy were studied. The results show that the adding of NEC improve the electrochemical performance with respect to the alloy. The electrodes with no doped NEC and 20 % Ni doped NEC are those that present better electrochemical performance in discharge capacity, rate capability and impedance.

Key Words: Ni-MH Batteries, negative electrode, carbon nanospheres

INTRODUCCIÓN

Las baterías recargables del tipo Níquel – Hidruro Metálico (Ni-MH) están siendo utilizadas en formatos comerciales para alimentar distintos dispositivos portátiles, como cámaras fotográficas digitales o teléfonos celulares. Han reemplazado ventajosamente a las de Níquel-Cadmio, especialmente por razones ambientales. Si bien la capacidad de las baterías Ni-MH está limitada por el electrodo de Níquel, la investigación actual sobre el electrodo de hidruro está orientada básicamente a mejorar el comportamiento de las baterías en lo referente a la resistencia al ciclado (baja pérdida de capacidad de carga con el número de ciclos), la "rate capability" (variación de la capacidad de carga de la batería con la corriente de descarga), y el comportamiento cinético de

las reacciones de carga y descarga.

Se han publicado varios trabajos (Visintin et al., 2007; Zubizarreta et al., 2009a; Zubizarreta et al., 2009b; Thomas et al., 2010) en los que los hidruros metálicos utilizados como material activo del electrodo negativo han sido dopados con distintos materiales a efectos de mejorar algunas de las características mencionadas durante el servicio de las baterías Ni-MH. En general, se ha probado agregar sustancias que tienen un efecto catalítico para mejorar la cinética de las reacciones, modifican los parámetros de carga y descarga, o bien mejoran la resistencia al ciclado o la “rate capability”.

En este trabajo se utilizó como material formador de hidruro una aleación del tipo AB₅, y se ha ensayado el agregado de nanoesferas de carbono (NEC) puras y dopadas con diferentes porcentajes de níquel.

Las muestras se han preparado mediante molienda mecánica en molino de bolas, tanto la aleación sola como la aleación mezclada con NEC, con y sin dopaje de níquel.

Las diferentes muestras fueron caracterizadas por difracción de rayos X para verificar las fases presentes, y se prepararon electrodos de prueba para caracterizar el comportamiento electroquímico mediante ensayos de capacidad de carga en función del ciclado, “rate capability”, impedancia electroquímica y variación del potencial de celda.

EXPERIMENTAL

El material activo (formador de hidruro) del electrodo negativo es una aleación del tipo AB₅, de composición Lm_{0,95}Ni_{3,8}Co_{0,3}Mn_{0,3}Al_{0,4}, donde Lm es una mezcla de tierras raras, y fue elaborado por fusión de los elementos constituyentes en cápsula de cuarzo y atmósfera de argón de alta pureza en un horno eléctrico de inducción LEPEL. Las NEC fueron sintetizadas por polimerización en dos etapas de alcohol furfurílico, secado y carbonización, y posteriormente fueron dopadas con diferentes proporciones de Ni (0-20%) por el método de impregnación húmeda con nitrato de níquel hexahidratado (Zubizarreta et al., 2008).

Los diferentes materiales activos (aleación sola, aleación con NEC puras y aleación con NEC dopadas con níquel) fueron mezclados en un molino de alta energía SPEX 8000D, utilizando 3 bolas de acero de 1 g cada una, con una relación de masa de bolas / masa de material de 10:1. La masa de aleación utilizada en cada molienda fue de 300 mg y la masa de NEC, de 30 mg.

La composición de las diferentes muestras estudiadas se presenta en la Tabla 1.

AB5	Aleación AB ₅
AB5M	Aleación AB ₅ molida
NE0	Nanoesferas sin Ni
NE10	Nanoesferas con 10% de Ni
NE15	Nanoesferas con 15% de Ni
NE20	Nanoesferas con 20% de Ni
AB5NE0	AB ₅ molida con NE0
AB5NE10	AB ₅ molida con NE10
AB5NE15	AB ₅ molida con NE15
AB5NE20	AB ₅ molida con NE20

Tabla 1 - Composición y códigos de las muestras

Los electrodos se prepararon presionando la mezcla obtenida de la molienda (100-110 mg) con igual cantidad de carbón teflonizado (Vulcan XC-72 + 33 wt% PTFE) como soporte mecánico y eléctrico, junto con una malla de níquel conectada a un alambre de Ni usado como colector de corriente, dentro de una matriz

cilíndrica de 11 mm de diámetro. Los electrodos obtenidos presentan la forma de discos de aproximadamente 11 mm de diámetro y 1 mm de espesor. Para las mediciones electroquímicas, los electrodos fueron sumergidos en una solución de KOH 6M a 23°C que se usó como electrolito. Como contra-electrodo se utilizó una malla de Ni conectada a un alambre de Ni, y como electrodo de referencia se utilizó Hg/HgO (+0,098V vs. NHE).

Las determinaciones electroquímicas fueron llevadas a cabo en un potenciostato diseñado y construido en nuestros laboratorios, salvo las mediciones de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), que se realizaron en un equipo Autolab, con excitación de 6 mV rms, desde 10 kHz hasta 2 mHz.

Los ciclos electroquímicos de carga-descarga se realizaron suministrando corriente al electrodo negativo por 25% más tiempo que el correspondiente a la capacidad nominal (carga entregada = 350 mAh/g), y cortando la descarga en un potencial de -600 mV. La corriente de carga utilizada fue $I_c = 145 \text{ mA/g}$ ($C/2$) durante 2,4 h y la tasa de descarga utilizada para el período de activación y testeo de estabilidad cíclica fue $C/2$; y entre $C/10$ y $5C$ para las mediciones de “rate capability”.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de los materiales

En la Fig. 1 se muestra una imagen obtenida por electrones retrodispersados de la muestra AB_5 antes de ser molida e hidrurada. En la micrografía se aprecian dos zonas bien diferenciadas por el contraste, indicando una inhomogeneidad en la composición producida durante la fusión de los elementos constituyentes.

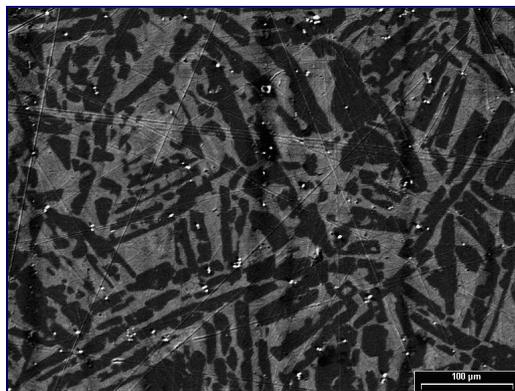


Fig. 1 - Imagen SEM de la aleación AB_5

Se efectuó un análisis elemental de EDS en una zona amplia de la muestra, o sea sin diferenciar zonas claras de oscuras, en un área de $180 \mu\text{m} \times 120 \mu\text{m}$. Además se realizaron análisis puntuales de $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ sobre zonas claras u oscuras para determinar la composición específica. A diferencia de lo observado en la imagen de la Fig. 1, el análisis elemental reveló que la composición de las zonas analizadas es similar dentro del error de la técnica, aunque sí difieren de la composición deseada. Se observa que en general todos los elementos aumentaron la concentración, menos el Ni que se redujo de 55,7 a 32,1 wt %.

En la Fig. 2 se muestran los difractogramas de rayos X de una muestra de AB_5 y AB_5M . En la parte inferior de la Fig. 2 están las posiciones de los picos de las fases encontradas en las muestras. La fase que se presenta con mayor frecuencia y con mayor intensidad de picos es la de $\text{LaNi}_{3,94}\text{Al}_{1,06}$, la cual presenta estructura hexagonal y pertenece al grupo P6/mmm. La fase LaNi presenta estructura ortorrómbica y pertenece al grupo espacial Cmcm. En la Fig. 2 se aprecia que la aleación AB_5 está dominada por la presencia de $\text{LaNi}_{3,94}\text{Al}_{1,06}$ pero que también presenta una fase distinta, que en este caso pudo ser identificada con el intermetálico LaNi. Esto confirma las inhomogeneidades presentes en la Fig. 1.

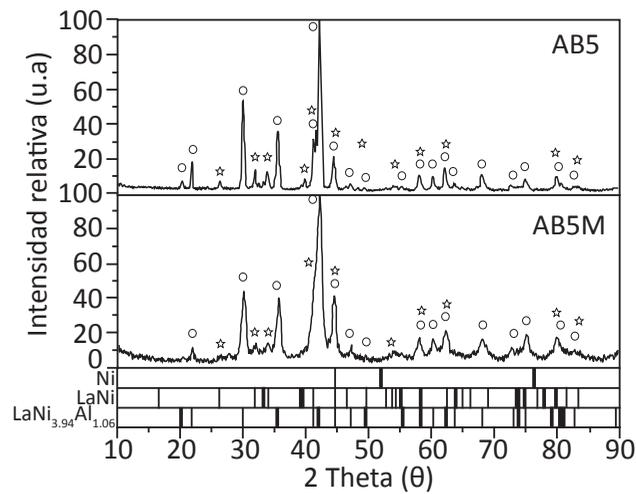


Fig. 2 - Difractogramas de AB₅ y AB₅M

La no aparición de nuevos picos luego de la molienda mecánica sugiere que no se crearon fases durante la molienda reactiva de alta energía. Sin embargo, la amorficidad que produce la misma eleva el fondo, agregando ruido en los difractogramas, lo que dificulta distinguir los picos de reducida intensidad del ruido de fondo.

Las Fig. 3 y 4 muestran la comparación de las nanoesferas NE₀ y NE₂₀ solas y luego de moler con AB₅. Se observa que la muestra de NE₀ sólo aporta un fondo perteneciente al carbono, mientras que en la muestra de NE₂₀ se distingue claramente la presencia de 3 picos pertenecientes al Ni del dopado.

Los difractogramas pertenecientes a las mezclas muestran el predominio de los picos de la aleación AB₅, aunque también indican la no aparición de nuevas fases debido a la no aparición de picos.

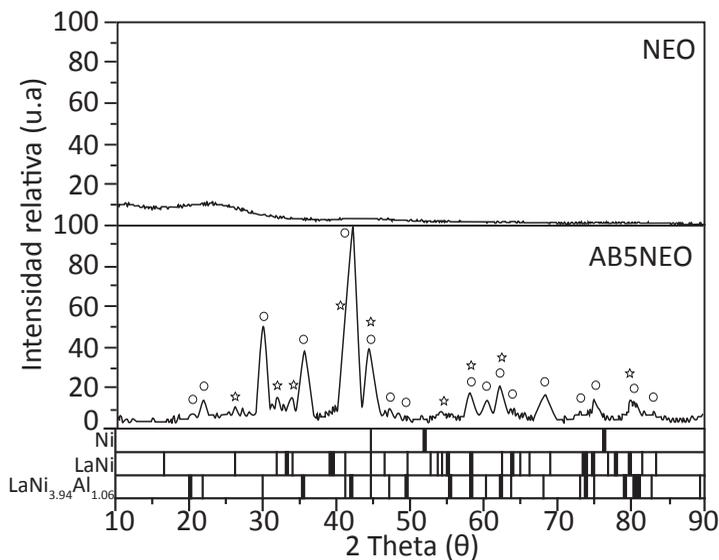


Fig. 3 - Difractogramas de NE₀ y AB₅NE₀

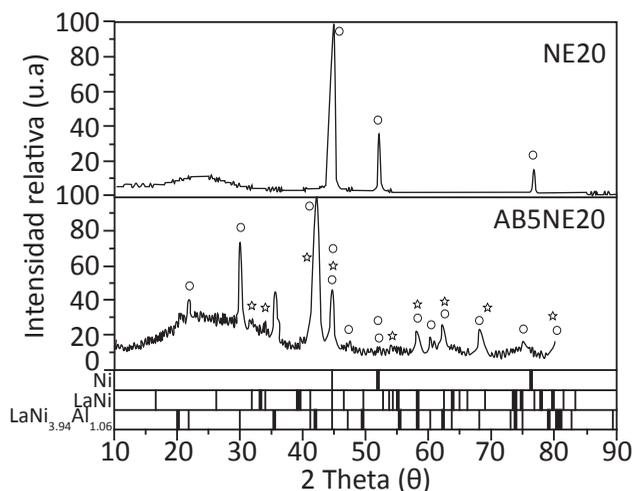


Fig. 4 - Difractogramas de NE_{20} y AB_5NE_{20}

La Fig. 5 es una imagen TEM de la muestra AB_5NE_{10} . Sobre los bordes de la partícula de aleación, la cual se distingue por una forma irregular y oscura, se aprecian algunas esferas adheridas. El detalle indicado con la flecha muestra la ampliación de una de las esferas para mostrar las partículas de Ni adheridas sobre la misma. La Fig. 5 muestra que efectivamente el proceso de mezcla por molienda mecánica ha unido las partículas de la aleación AB_5 y las nanoesferas, sin romper totalmente la estructura de las esferas de carbono.

Caracterización electroquímica

Se estudió el comportamiento de celdas electroquímicas formadas por un electrodo de trabajo con 45% de MH, 5% de NEC solas o dopadas con distintas proporciones de Ni y 50% de carbón teflonado, que actúa como soporte eléctrico y mecánico, un contra electrodo de malla de Ni, y un electrodo de referencia de Hg/HgO. La Fig. 6 muestra los primeros ciclos electroquímicos de carga y descarga de las celdas.

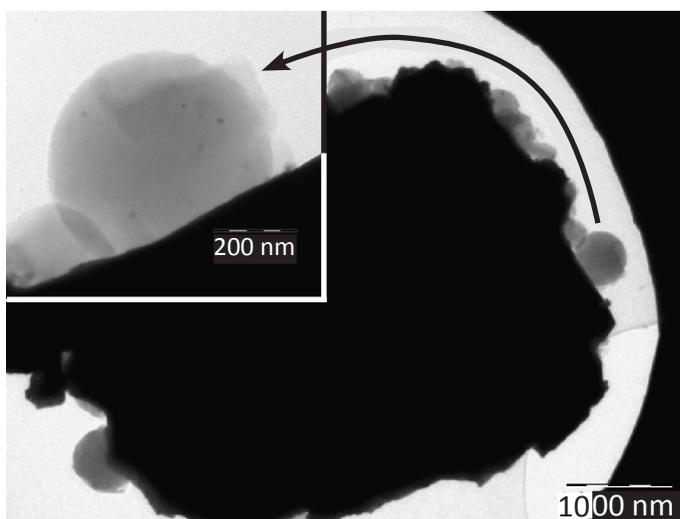


Fig. 5 - Detalle de NEC dopada con 10% Ni y adherida a la partícula de aleación AB_5

Se aprecia que las mayores capacidades de descarga se obtienen para los electrodos con agregado de nanoesferas sin Ni y con 20% de Ni, alcanzado una capacidad de 151 mAh/g luego de 26 ciclos.

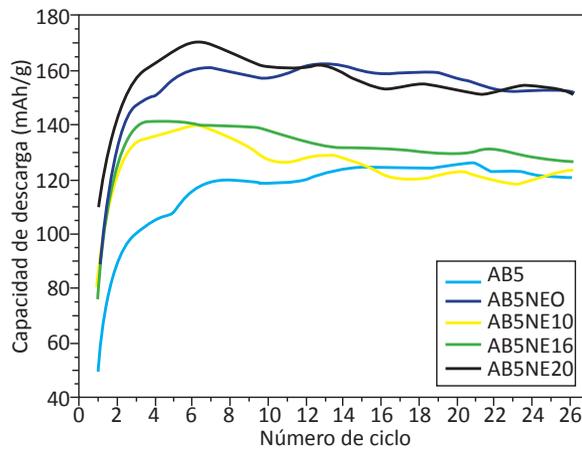


Fig. 6 - Activación y estabilidad cíclica

La capacidad máxima obtenida fue para el electrodo AB_5NE_{20} con 170,4 mAh/g en el ciclo 6. También se aprecia que todas las muestras con agregado de nanoesferas mejoraron la activación electroquímica, alcanzando su capacidad nominal en el ciclo 3. Un aspecto a destacar es que la capacidad de descarga específica de los electrodos con nanoesferas se calculó teniendo en cuenta el peso de la aleación más el de las nanoesferas, por lo que el incremento en la capacidad es un real aumento de la misma.

En la Fig. 7 se observa que la capacidad de descarga presenta una tendencia similar para todos los electrodos, sufriendo una pérdida de capacidad para tasas mayores de 0,1C y luego alcanzando valores levemente depreciados hasta tasas de 1C. Para tasas mayores a 1C la capacidad decrece bruscamente, mostrando la incapacidad de los electrodos de poder entregar la energía acumulada a tales tasas de descarga. Si bien todos los electrodos presentan una tendencia similar, el electrodo AB_5NE_0 fue el que mejor capacidad presentó para todas las tasas de descarga.

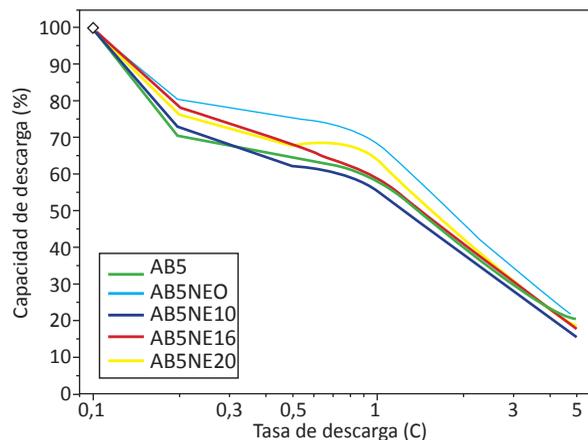


Fig. 7 - Capacidad para diferentes tasas de descarga (Rate capability)

La Fig. 8 muestra el potencial de descarga con referencia a un electrodo de Hg/HgO. Se aprecia que la zona de potencial constante, donde sucede como principal reacción química la deshidruración, es similar para todos los electrodos, salvo para el AB₅NE₁₀, la cual es levemente inferior. En el eje de las abscisas se aprecia que la capacidad de descarga que se obtuvo para cada electrodo es superior a la obtenida para el estudio de activación y estabilidad cíclica. Esto se debe a que este estudio fue realizado a una tasa de descarga de C/10, mientras que para el primero se utilizó una tasa de C/2.

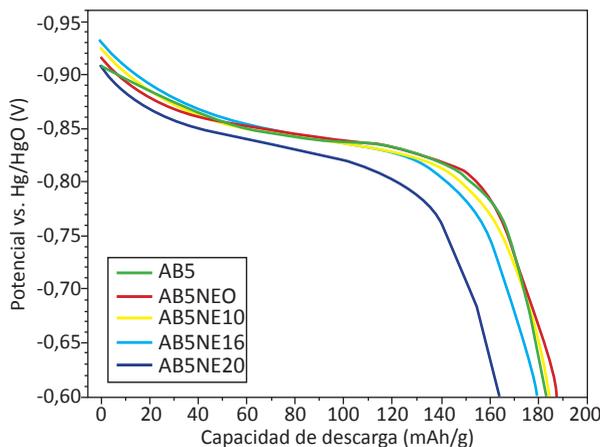


Fig. 8 - Potencial vs. Hg/HgO en descarga

La Fig. 9 muestra los resultados del estudio de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) para un estado de descarga del 75%. En el detalle de la figura se muestra una ampliación de la zona de altas frecuencias.

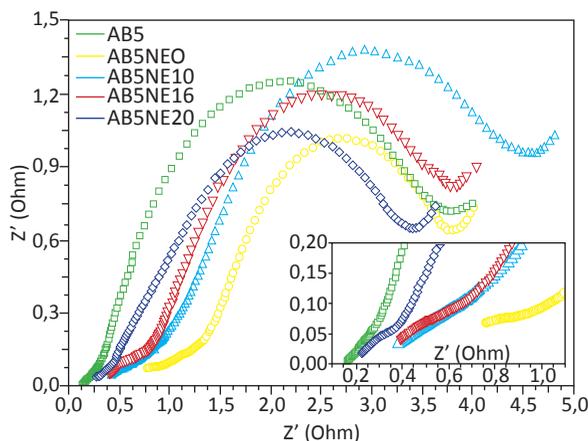


Fig. 9 - Impedancia para SOC 75 %

La respuesta en frecuencia responde a una curva que está determinada por la superposición de varios procesos físicos que suceden durante el ingreso/egreso del hidrógeno en un electrodo. Wang y col. (Wang, 1998) proponen que la impedancia del electrodo negativo se debe a 3 procesos en serie: la reacción de transferencia de carga, la transferencia de hidrógeno entre el estado absorbido y adsorbido y la difusión del hidrógeno en el bulk del electrodo. Los primeros dos procesos se visualizan mediante semicírculos, mientras que la difusión está determinada por una recta a aproximadamente 45°.

La resistencia desde el origen del gráfico (0,0) hasta el inicio de las curvas de impedancia está determinada por la resistencia de contactos y electrolito de la celda. Del análisis de la Fig. 9 podemos observar que el electrodo que mejor comportamiento presenta a bajas frecuencias es el AB_5NE_{20} , seguido por el AB_5NE_0 , mientras que para elevadas frecuencias el electrodo AB_5 es el que menor resistencia de contacto presenta, posiblemente debido a que el contacto entre partículas metálicas es mejor que el contacto eléctrico a través de partículas de carbón como las nanoesferas.

CONCLUSIONES

En este trabajo se ha estudiado el comportamiento electroquímico del agregado de nanoesferas de carbono con y sin dopado de níquel a una aleación AB_5 utilizada como electrodo negativo en baterías recargables tipo Níquel – Hidruro Metálico.

Las muestras han sido caracterizadas desde el punto de vista estructural y de las fases presentes, antes y después de la molienda de alta energía.

La máxima capacidad de descarga, de 170,4 mAh/g corresponde a la muestra con nanoesferas dopadas con 20% de Ni, luego del sexto ciclo de carga-descarga.

Todas las muestras dopadas con nanoesferas mejoran su activación electroquímica, alcanzando su capacidad nominal en el tercer ciclo.

Si bien todas las muestras presentan un comportamiento similar en el ensayo de “rate capability”, el material AB_5NE_0 fue el que mostró mayor capacidad para todas las tasas de descarga.

En las mediciones de impedancia electroquímica, el electrodo que mejor comportamiento muestra a bajas frecuencias es el AB_5NE_{20} , seguido por el AB_5NE_0 , mientras que para elevadas frecuencias el electrodo AB_5 es el que menor resistencias de contacto presenta.

REFERENCIAS

Wang Chunsheng, “Kinetic behavior of metal hydride electrode by means of AC impedance”, *Journal of the Electrochemical Society*; 145, 1801-1812 (1998).

Visintin Arnaldo, Peretti Hernán, Ruiz Fabricio, Corso Hugo, Triaca Walter, “Effect of additional catalytic phases imposed by sintering on the hydrogen absorption behavior of AB_2 type Zr-based alloys”, *Journal of Alloys and Compounds*; 428, 244-251, (2007).

Zubizarreta Leire, Arenillas Ana, Pis José, “Preparation of Ni-doped carbon nanospheres with different surface chemistry and controlled pore structure”, *Applied Surface Science*; 254, 3993-4000, (2008).

Zubizarreta Leire, Arenillas Ana, Corso Hugo, Moreno Mario, Pis José, “Evaluation of MgH_2 /Ni-doped carbon composites as an alternative system for hydrogen storage”, poster presentation at Hybrid Materials 2009, First International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, 15-19 March 2009, Tours, France, (2009).

Zubizarreta Leire, Corso Hugo, Arenillas Ana, Moreno Mario, Peretti Hernán, Menéndez José, Pis José, Thomas Jorge, Visintin Arnaldo, “Effect of the nature of different carbon materials on decomposition of MgH_2 -metal doped carbon composites”, poster presentation at Carbon 2009, The Annual World Conference on Carbon, 14-19 June 2009, Biarritz, France, (2009).

Thomas Jorge, Humana Rita, Zubizarreta Leire, Arenillas Ana, Menéndez José, Corso Hugo, Visintin Arnaldo, “Ni-doped carbons as a carbon support for metal hydride electrodes”, *Energy & Fuels*; 24, 3302-3306, (2010).