

Electrodos de Hidruro Metálico con Diferentes Tamaños de Partículas

Humana R. M.⁽¹⁾, Thomas J. E.⁽¹⁾, Ruiz F.⁽²⁾, Real S. G.⁽¹⁾, Castro E. B.⁽¹⁾ y Visintin A.⁽¹⁾

⁽¹⁾ 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, Te: 54-221-4257430 / 54-221-4257291 Interno 164, Fax: 54-221-4254642 rhumana@inifta.unlp.edu.ar

⁽²⁾ Centro Atómico Bariloche – Comisión Nacional de Energía Atómica (CAB-CNEA), Instituto Balseiro – Universidad Nacional de Cuyo (IB-UNCu), CONICET, Av. Bustillo 9500 – CAB (8400), San Carlos de Bariloche, Argentina

Resumen - El comportamiento electroquímico de los electrodos negativos en baterías alcalinas recargables de Ni - MH depende de factores como su capacidad de almacenamiento de hidrógeno, la cinética de los procesos que ocurren en la interfase metal / electrolito y el transporte de hidrógeno en el seno de la aleación metálica. El tamaño de partícula de la aleación es un parámetro a tener en cuenta durante el diseño de estos, ya que influye en el desempeño del sistema. El propósito de este trabajo fue estudiar cómo afecta al desempeño electroquímico la variable tamaño de partículas de aleación, utilizando para la caracterización distintos rangos de tamaño y empleando técnicas de base electroquímica (voltamperometrías cíclicas, ciclado de carga descarga, espectroscopía de impedancia (EIE)), y ópticas (microscopía electrónica de barrido (MEB)), que permitieron determinar parámetros cinéticos de la reacción de hidruración-deshidruración, de transporte de H en la aleación y parámetros estructurales del electrodo.

Palabras Claves: Hidrógeno, hidruro metálico, propiedades electroquímicas

Metal Hydride Electrode With Different Particle Size

Abstract - The behavior of the negative electrode in rechargeable alkaline Ni/MH batteries, depends on factors such as hydrogen storage capacity, kinetics processes occurring at the interface metal/ electrolyte and transport of hydrogen within the bulk of the metal alloy. The particle size of the alloy is a parameter to consider during the design of these, as they affect system performance. The aim of this work was to study how the alloys particle size affects the electrochemical performance of the electrode. The electrode were prepared using different particle size and were characterized using basic electrochemical techniques (cyclic voltammetry, charge/discharge cycling, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), and optical techniques (scanning electron microscopy (SEM)) allowed to determine kinetic parameters of the hydriding–deshiduration reaction, transport of H in the alloys and structural parameters electrode.

KEY WORDS: Hydrogen, metal hydride, electrochemicals properties

INTRODUCCIÓN

Las aleaciones formadoras de hidruro metálico son ampliamente utilizadas comercialmente como electrodo negativo en baterías recargables del tipo Ni/MH dada su capacidad de almacenamiento de hidrógeno, su larga vida útil y buena cinética de hidruración.

El buen funcionamiento de estos electrodos depende no solo de la composición de la aleación sino también de las condiciones de preparación.

En este sentido el tamaño de partícula de la aleación es un parámetro a tener en cuenta durante el diseño, ya que influye en el desempeño del sistema (Zhaoliang et al., 1998).

Debido a la expansión/contracción durante los ciclos de carga-descarga, las aleaciones almacenadoras de hidrógeno sufren continuos cambios por pulverización, así el tamaño de la partícula decrece exponiendo una nueva superficie para el proceso de hidruración. Sin embargo, el incremento de la superficie acelera la oxidación de la aleación y por consiguiente acelera la degradación de los electrodos (Wang et al., 2007). Los datos bibliográficos muestran que existe una estrecha relación entre el tamaño de las partículas y las propiedades electroquímicas de aleaciones almacenadoras de hidrógeno de distinto tipo (Wang et al., 2007; Yuan et al., 2001; Zhao et al., 2009 y Visintin et al., 2006).

En este trabajo se estudia el efecto del tamaño de las partículas de aleaciones del tipo AB₃ y AB₂ sobre las propiedades electroquímicas y se analiza el comportamiento electroquímico en términos de un modelo fisicoquímico basado en la teoría de electrodos porosos (Visintin, 2006; Lundqvist et al., 1999 y Castro et al., 2004). El ajuste de los datos de EIE en términos del modelo permiten identificar parámetros cinéticos y de transporte de la reacción de hidruración-deshidruración y parámetros estructurales del electrodo, tales como: valores de áreas específicas totales y activas, a_r y a_a , tamaño de partícula de aleación r_a , porosidad, etc.

DESARROLLO TEÓRICO

El sistema estudiado es modelado como una estructura porosa inundada. La expresión Z_p para este tipo de sistema es (Visintin et al., 2006):

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

donde:

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

Siendo, A_p el área geométrica expuesta, L el espesor de la estructura porosa, κ la conductividad específica de la fase electrolito y Z_i la impedancia de la interfase sólido/electrolito por u de volumen (Ω/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).

$$Z_i^{-1} = Z_{dl}^{-1} + Z_f^{-1} \quad (3)$$

donde:

$$Z_{dl} = \frac{1}{i \omega C_{dl} a_r} \quad (4)$$

y:

$$Z_f = \frac{Z_f}{a_a} \quad (5)$$

Siendo C_{dl} la capacidad de la doble capa por unidad de área (F/cm^2), a_r 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 ($\Omega \text{ cm}^2$) y a_a área activa por unidad de volumen (cm^{-1}).

Derivación de Z_f

Para derivar la expresión de Z_f se propone el mecanismo de Volmer-Heyrovsky-HAR (reacción de absorción de H) para los procesos de evolución/absorción de hidrógeno. Estos procesos están acoplados al transporte de H, por difusión en la aleación.

La función Z_f para este sistema ha sido derivada en (Ruiz et al., 2010) , siendo de la forma:

$$Z_f(\omega) = R_f + \frac{AR_f}{F \left(C + \Gamma j \omega + \frac{1-B}{VM(\omega)} \right)} \quad (6)$$

Los parámetros C , B , A y V son combinaciones de los parámetros cinéticos de las etapas de reacción, Γ corresponde a la concentración máxima superficial del intermediario de reacción adsorbido H_{ad} , y M es la función de transferencia de materia para una geometría esférica (Castro et al., 2005; Jacobson, 1995):

$$M(\omega) = \frac{r_a}{C_{max} D_H} \frac{1}{1 - \psi_a \coth(\psi_a)} \quad (7)$$

siendo:

$$\psi_a = r_a \sqrt{\frac{j \omega}{D_H}} \quad (8)$$

donde D_H es el coeficiente de difusión de H en la aleación y r_a el radio promedio de las partículas.

EXPERIMENTAL

Los electrodos de hidruro metal (MH) basados en aleaciones del tipo AB_5 y AB_2 (Castro et al., 2004) de composición nominal $LmNi_{4.1}Co_{0.4}Mn_{0.4}Al_{0.5}$ y $Zr_{0.9}Ti_{0.1}NiMn_{0.5}Cr_{0.25}V_{0.25}$ respectivamente, donde Lm es lantano rico en mischmetal, son preparados por mezcla de iguales cantidades (75 mg) de polvos de aleaciones (pulverizados de forma manual y tamizados en distintas fracciones de tamaño que se muestra en la Tabla 1) con carbón teflón (vulcan XC-72 + 33% PTFE). Esta mezcla es prensada sobre una malla de Ni conectada a un alambre de níquel usado como colector de corriente, dentro de una matriz cilíndrica a una presión de 2000 $kgcm^{-2}$ (Thomas et al., 2008; 2010). Los electrodos obtenidos presentan la forma de disco de aproximadamente 1 cm^2 de área y 1.4 mm de espesor.

La celda experimental para las medidas electroquímicas es una celda de vidrio de tres compartimentos correspondientes al electrodo de trabajo, contraelectrodo de hidróxido de níquel y electrodo de referencia de Hg/HgO, respectivamente. Como electrolito se utiliza solución 6M de KOH. Todas las medidas se realizaron a una temperatura controlada de 30 °C. Los electrodos de trabajo se activaron mediante sucesivos ciclos de carga–descarga hasta obtener una capacidad de almacenamiento de hidrógeno constante, utilizando una corriente $I = -10$ mA durante 3 horas, la descarga se realizó a 10 mA con un potencial de corte de -0.6 V (versus Hg/HgO). En el caso de los electrodos con aleaciones del tipo AB_2 , para acelerar el proceso de activación, el electrodo fue sometido a sucesivos ciclos voltamétricos manteniéndose los límites anódico y catódico a potenciales pre-seleccionados y una velocidad de ciclado de 1 mVs^{-1} . Para evaluar la capacidad del electrodo, cada 25 ciclos voltamétricos se efectuaron 5 y 15 ciclos galvanostáticos de carga–descarga en condiciones de carga a -5 mA durante 5 horas y descarga a 2mA con un potencial de corte de -0.6 V. Para la determinación de la velocidad de

corriente de descarga: “rate capability” se aplicaron corrientes de descarga de 2.5, 10, 15, 30, 45, 60, 75, 90 mA con potenciales de corte de -0.6 V.

Las medidas de EIE fueron realizadas a potencial constante correspondiente a un estado de descarga (SOC) del 50 %, esperando entre 10 y 15 minutos hasta alcanzar el estado estacionario antes de comenzar el barrido en frecuencias. Los espectros fueron registrados entre 10 kHz y 1mHz con una amplitud de señal de potencial de 5 mV.

RESULTADOS Y DISCUSION

En general todos los electrodos preparados con aleación AB₅ alcanzan la máxima capacidad en los primeros ciclos constituyendo una característica importante para este tipo de aleación. Para los electrodos preparados con aleación AB₂ se alcanzó la capacidad máxima después de varios ciclos de carga descarga y ayudados con ciclos voltamétricos.

En la Tabla 1 se presenta la evolución de la capacidad de descarga (C_d) para los distintos electrodos. Los electrodos AB₅ construidos con partículas entre 63-37 μm presentan mayor capacidad. Alcanzando los electrodos AB₅ una C_d de 281 mAhg⁻¹ en el ciclo 15 y de 280 mAhg⁻¹ en el ciclo 30. Los electrodos de aleación AB₂ con similares tamaños de partículas presentan una C_d de 58 mAhg⁻¹ después de los primeros 25 ciclos voltametricos, aumentando a $C_d=287$ mAhg⁻¹ después de una segunda secuencia de 25 ciclos voltametricos. Si bien el pulverizado de las partículas conduce a tener mayor área disponible para las reacciones electroquímicas de adsorción/desorción de hidrógeno y acelerar el proceso de activación de los electrodos con aleaciones del tipo AB₂, también se favorece el proceso de oxidación de la aleación. La baja capacidad que presentan los electrodos compuestos por partículas de menor tamaño indicaría que el proceso de oxidación esta influyendo, disminuyendo el área activa e incrementando la resistencia de contacto entre las partículas.

	Tamaño de partículas iniciales (μm)	AB ₅ (mAh/g)	AB ₂ (mAh/g)
1	500 - 350	217	274
2	350 - 250	255	255
3	250 - 125	247	306
4	125 - 105	275	262
5	105 - 63	277	292
6	63 - 37	281	287
7	63 - 44	269	267
8	44 - 37	263	256
9	37 - 25	258	294

Tabla 1 - Comparación de las capacidades de descarga de los electrodos con aleaciones AB₂ y AB₅

La Fig. 1 muestra el comportamiento a altos regímenes de descarga (HRD) de los electrodos. Como se observa en dicha figura, la capacidad de almacenamiento de hidrógeno, determinada para $I \rightarrow 0$ es mayor para la aleación tipo AB₂ que para la tipo AB₅ en los mismos rangos de tamaños de partículas. Todas las muestras presentan una disminución en la capacidad de descarga a medida que aumenta I . En los electrodos AB₅ la capacidad resulta poco afectada por el incremento en I , mientras que los electrodos de aleación tipo AB₂ presentan una marcada disminución de la capacidad de descarga a medida que aumenta I . El electrodo con tamaño de partícula entre 63-37 μm de aleación AB₅ es el que presenta un mejor comportamiento. Este hecho indica me-

jores propiedades electrocatalíticas y/o de transporte para el electrodo con aleación AB₅ y tamaño de partículas de 63-37 μm.

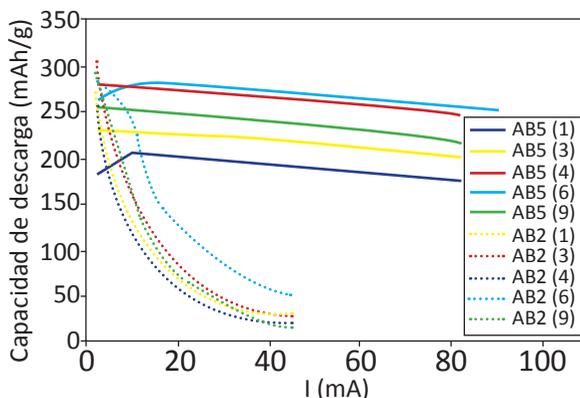


Fig. 1 - Capacidad de descarga versus corriente para los distintos electrodos. KOH 6M, T = 30 °C

En las Figs. 2 se presentan los diagramas de Nyquist correspondientes a las medidas de impedancia para los diferentes electrodos. Los diagramas exhiben a altas frecuencias la respuesta característica de una estructura porosa, es decir un ángulo de fase cercano a 45° en la región de mayores frecuencias del rango medido. El lazo capacitivo, en el rango de frecuencias intermedias, está asociado a la conexión en paralelo de la doble capa eléctrica, C_{dl}, con la resistencia de transferencia de carga, R_t. Esta última está asociada al proceso de absorción/desorción de hidrógeno en la superficie de las partículas de aleación. Se observa una disminución de R_t a medida que disminuye el tamaño de las partículas para los electrodos con aleación del tipo AB₅, no observándose la misma tendencia con aleaciones del tipo AB₂. Para los electrodos de aleación AB₅, en la región de bajas frecuencias, se observa una respuesta del tipo impedancia de Warburg asociada al proceso de difusión de hidrógeno. Esta respuesta no alcanza a definirse para los electrodos con aleaciones del tipo AB₂ en el mismo rango de frecuencias estudiado.

La relación entre R_t y el área activa, a_a, está dada por (Visintin et al, 2006) :

$$R_t = \frac{RT}{j_o a_a F} \tag{9}$$

donde corresponde a la densidad de corriente de intercambio.

La disminución de R_t con el tamaño de partícula puede deberse al aumento del valor de a_a al disminuir el tamaño de partícula para la aleaciones del tipo AB₅, no observándose este comportamiento para las aleaciones del tipo AB₂.

Los diagramas de Nyquist fueron ajustados en términos del modelo fisicoquímico que tiene en cuenta la porosidad del electrodo, el proceso de carga de la doble capa, el proceso faradaico asociado a los procesos de absorción (HAR)/evolución de hidrógeno (HER) acoplados al transporte de hidrógeno en la partícula de aleación. El ajuste en términos del modelo permitió estimar parámetros como el área electroquímica real, a_r, el área activa, a_a, el valor de la densidad de corriente de intercambio, j_o, el valor del coeficiente de difusión de Hidrógeno, D_{H₂}, constante K₂ (constante cinética de la reacción de Heyrotsky) que tiene un valor igual a cero para las aleaciones AB₅.

Para los electrodos AB₅ (1), AB₅ (2), AB₅ (6), AB₂(2) y AB₂ (9) se obtuvieron los ajustes que se muestran en las Figs. 3 y los valores de los parámetros identificados para todos los tamaños figuran en las Tablas 2 y 3.

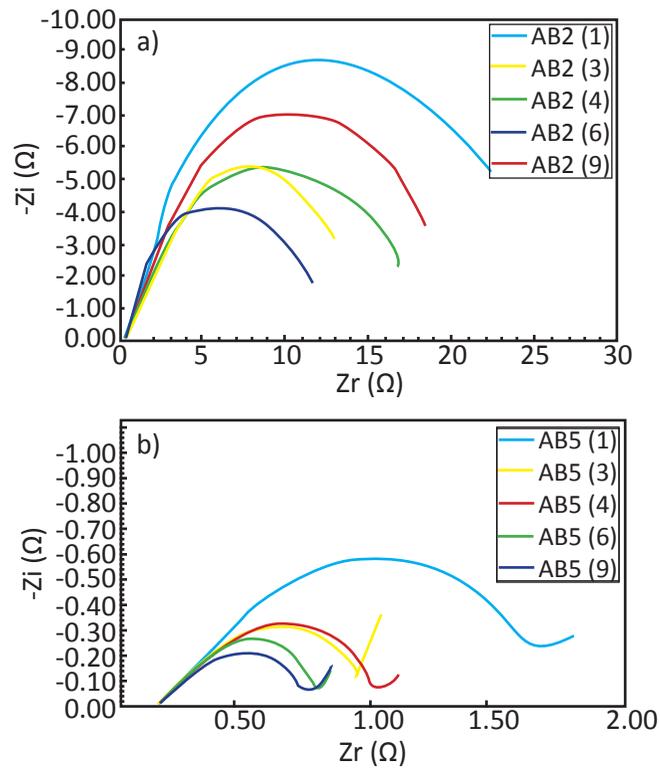


Fig. 2 - Diagramas de Nysquist para a). electrodos AB₂ b). electrodos AB₅ para los diferentes tamaños. KOH 6M, T = 30 °C

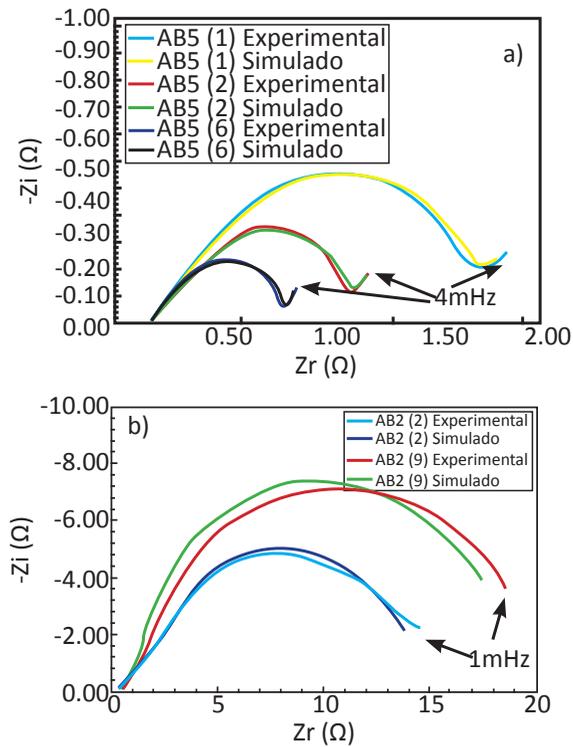


Fig. 3 - Espectros de impedancia experimental y teórica de los electrodos: a). AB₅ (1), AB₅ (2) y AB₅ (6) b). AB₂(2) y AB₂ (9)

	a_r (cm^{-1})	a_a (cm^{-1})	j_{0H} (Acm^{-2})	D_H ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)
1	4.6×10^5	179	2×10^{-3}	6.2×10^{-10}
2	1.5×10^5	180	2×10^{-3}	1.1×10^{-9}
3	1.3×10^5	214	2×10^{-3}	3.7×10^{-10}
4	1.8×10^5	203	2×10^{-3}	1.08×10^{-9}
5	1.98×10^5	279	2×10^{-3}	5.7×10^{-10}
6	5×10^5	485	2×10^{-3}	8.6×10^{-10}
7	7.9×10^5	878	2×10^{-3}	3.8×10^{-10}
8	9×10^5	696	2×10^{-3}	5.5×10^{-10}
9	8.9×10^5	293	2×10^{-3}	2.3×10^{-10}

Tabla 2 - Valores de los parámetros obtenidos por el ajuste para electrodos con aleación AB_5

	a_r (cm^{-1})	a_a (cm^{-1})	j_{0H} (Acm^{-2})	D_H ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	K_2
1	1.1×10^5	250	9.35×10^{-5}	5.6×10^{-15}	9×10^{-11}
2	1.7×10^5	380	9.35×10^{-5}	5.6×10^{-15}	1.4×10^{-10}
3	1.9×10^5	300	9.35×10^{-5}	5.6×10^{-15}	1.6×10^{-10}
4	1.5×10^5	280	9.35×10^{-5}	5.6×10^{-15}	1.2×10^{-10}
5	1.4×10^5	290	9.35×10^{-5}	5.6×10^{-15}	1.2×10^{-10}
6	17×10^5	280	9.35×10^{-5}	5.6×10^{-15}	1.6×10^{-10}
7	1.7×10^5	230	9.35×10^{-5}	5.6×10^{-15}	1.2×10^{-10}
8	1.6×10^5	260	9.35×10^{-5}	5.6×10^{-15}	1.6×10^{-10}
9	1.9×10^5	258	9.35×10^{-5}	5.6×10^{-15}	1.3×10^{-10}

Tabla 3 - Valores de los parámetros obtenidos por el ajuste para electrodos con aleación AB_2

Para todos los electrodos se observa un aumento en el valor de a_a , asociado a la disminución de radio partícula, r_a , en el caso de aleaciones del tipo AB_5 . En el caso de las tipo AB_2 a_a no tiene una tendencia y varía de forma aleatoria, los valores de j_o son casi invariantes para todos los rangos de tamaños estudiados, mientras que los valores D_H son mucho menores para las aleaciones AB_2 marcando una diferencia importante entre las dos aleaciones, que explica el comportamiento observado en los experimentos a altas corrientes de descarga y la diferencia en las respuestas de EIE. El valor de a_r es también relativamente constante dado que este parámetro está vinculado a las partículas de carbón no viéndose afectado por el tamaño de las partículas de aleación.

Se observa buena concordancia entre los datos medidos y los calculados en términos del presente modelo. Los resultados indican un aumento de la impedancia a bajas frecuencias con el aumento del tamaño de las partículas.

En la Fig. 4 se muestran micrografías MEB tomadas a los electrodos después de varios ciclos de carga/descarga. Para ambos electrodos la magnitud de fracturación debida a los procesos de absorción y desorción de hidrógeno es apreciable. El análisis de las micrografías MEB por medio del programa IPWIN permitió

estimar una distribución de radios de partícula. Los resultados arrojaron un valor de radio promedio de aproximadamente 6.3×10^{-3} y 9×10^{-3} mm para ambos electrodos.

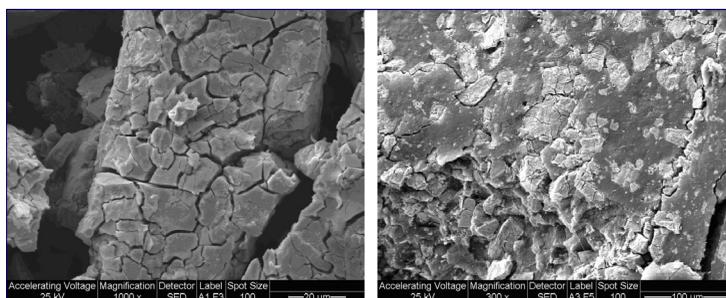


Fig. 4 - Imagen MEB de electrodos con aleación AB_2 completamente activados y con tamaños de partícula iniciales entre a). 350 - 250 μm b). 37-25 μm

El cálculo aproximado de a_a usando estos valores de radio promedio concuerda con el derivado del ajuste de los datos de EIE. La transformación de la fase de la aleación a la fase hidruro causa la expansión del volumen de la partícula, produciendo resistencia a la tensión en el exterior y la tensión de compresión en el interior de la partícula hidrurada.

CONCLUSIONES

Los resultados muestran que el tamaño de la partícula de la aleación del tipo AB_5 no influye en la activación pero si en la capacidad electroquímica y en la respuesta de EIE de los electrodos. De acuerdo a los resultados obtenidos la capacidad disminuye con la disminución de tamaño, no comportándose de igual manera los electrodos con aleación AB_2 ya que estos tardan en activarse y requieren del pulverizado hasta un cierto tamaño para poder ser hidruradas. De lo contrario el transporte se ve impedido debido al bajo coeficiente de difusión que tienen los electrodos con aleación del tipo AB_2 .

Los resultados de EIE muestran que la resistencia a la transferencia de carga es menor para la aleación AB_5 y disminuye con el tamaño de partículas indicando un aumento en el área activa asociada al proceso faradaico. La densidad de corriente y coeficiente de difusión son muchos mas bajos para los electrodos con aleaciones del tipo AB_2 .

Las técnicas de MEB permiten estimar el tamaño de las partículas después de someter a los electrodos a varios ciclos de carga/descarga y comprobar de esta manera lo que el modelo fisicoquímico predice a partir de las medidas de EIE.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por la ANPCyT, la UNCa y la UNLP.

REFERENCIAS

- Jacobsen and West, "Difusion impedance in planar, cylindrical and spherical simmetry", *Electrochim. Acta*; 40., 255-262, (1995).
- Zhaoliang and Dongsheng, "effects of particle size on the electrochemical properties of $Mm(\text{NiCoMnAl})_5$ alloy", *J. Alloys Compd*; 270, L7-L9, (1998).
- Lundqvist and Lindbergh, "Kinetic study porous metal hydride electrode", *Electrochim. Acta*; 44, 2523-2542, (1999).
- Yuan and Xu, "Electrochemical performance of hydrogen storage alloy $\text{MNi}_{3,65}\text{Co}_{0,75}\text{Mn}_{0,4}\text{Al}_{0,2}$ with various particle sizes", *Int. J. Hydrogen Energy*; 26, 697-700, (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).

Wang, Pan, Zhong, Li, Gao, "The effects of particle size on the electrode performance of Ti-V-based hydrogen storage alloys", *Int. J. Hydrogen Energy*; 32, 3381-3386, (2007).

Thomas, Castro, Real, Visintin, "Behavior prediction of metal hydride electrodes in operation used in alkaline batteries", *Int. J. Hydrogen Energy*; 33, Issue 13, 3493-3495, (2008).

Zhao, Ding and Shen, "effects of particle size on the electrochemical properties of $MmNi_{3.8}Co_{0.75}Mn_{0.4}Al_{0.2}$ hydrogen storage alloy", *Int. J. Hydrogen Energy*; 34, 3389-3394, (2009).

Ruiz, Castro, Peretti, Visintin, "Study of the different Zr_xNi_y phases of Zr-based AB_2 materials" *Int. J. Hydrogen Energy*: 35, Issue 18, 9879-9887, (2010).

Thomas, Castro, Visintin, "Influence of the compaction pressure on the electrochemical impedance spectroscopy response of the AB_5 -type electrodes", *Int. J. Hydrogen Energy*; 35, 5981-5984, (2010).