

Estudio del Desprendimiento de Oxígeno en Electrodos de Hidróxidos de Níquel en Celdas Prototipos Ni-MHx

María D. Becker⁽¹⁾, Felipe Rodríguez Nieto⁽¹⁾, Diego J. Cuscueta⁽²⁾, Horacio R. Salva⁽²⁾, Ada A. Ghilarducci⁽²⁾, Arnaldo Visintin⁽¹⁾

⁽¹⁾ INIFTA-CONICET, Diag. 113 y 64, 1900, La Plata, Argentina.

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

dbecker@inifta.unlp.edu.ar

Resumen - Se describen las propiedades electroquímicas de un prototipo similar a la de una batería comercial de Ni-MH. La presencia de cobalto dentro de fases alfa y beta de material activo de hidróxido de níquel como electrodo positivo mejora la eficiencia de la carga disminuyendo la sobrepresión generada por el desprendimiento de oxígeno. La presencia de distinto tipo de defectos en la estructura del material activo evidenciados por las distorsiones y asimetría de las reflexiones en los difractogramas, así como la morfología, los agregados influyen tanto en el potencial de desprendimiento de oxígeno como en sus características electroquímicas.

Palabras Claves: Hidróxido de níquel, baterías alcalinas, Prototipo

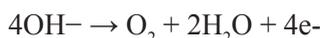
Study of Oxygen Hydroxide Electrode in Battery Prototype of Ni-MHx

Abstract - In these paper describes the electrochemical properties of a prototype similar to that of a commercial battery Ni-MH. The presence of cobalt in alpha and beta phases of active material nickel hydroxide as a positive electrode improves efficiency of reducing the pressure load generated by the oxygen evolution. The presence of a different kind defects in the structure of the active material as evidenced by distortions and asymmetry of the reflections in XRD and the morphology of the aggregates influence both the potential for oxygen evolution as on its electrochemical characteristics.

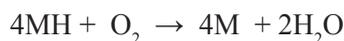
Key words: Nickel hydroxide, alkaline battery, Prototype

INTRODUCCIÓN

Los dispositivos de almacenamiento electroquímico como Ni-MH, Ni-Cd, Ni-H₂ son utilizados desde principios del siglo XX y actualmente su dominio de aplicación es amplio, abarcando desde las baterías para aparatos portátiles hasta las destinadas a aplicaciones aeronáuticas y espaciales o en el vehículo eléctrico. El hidróxido de níquel es utilizado como material activo del electrodo positivo en baterías de este tipo (Barnard et al., 1980, Corrigan, 1989). Un factor importante que provoca el envejecimiento de las baterías secundarias es el desprendimiento de oxígeno, la cual es una reacción secundaria a la reacción de oxidación del hidróxido de níquel disminuyendo así la eficiencia durante el proceso de carga. Otro aspecto negativo de la generación de oxígeno es la auto descarga a altos valores de potencial anódico, que presenta la siguiente reacción:



Este oxígeno desprendido difunde a través del separador y reacciona con el hidrógeno almacenado en el electrodo negativo, provocando la autodescarga.



El agregado de aditivos como el cobalto permite que se incremente el sobrepotencial de oxígeno además de aumentar la conductividad del material activo (Faure et al., 1991, Indira et al., 1994) mejorando así la eficiencia del sistema de recarga. En cuanto a la influencia de la fase de hidróxido de níquel presente en el material activo, se puede decir que la fase α retarda los sobrepotenciales debido a la mayor conductividad eléctrica que ésta presenta.

En este trabajo se estudian los efectos de la presencia de Co en hidróxido de níquel con fases polimórficas α y β sintetizado en nuestro laboratorio por la técnica de precipitación química indirecta sobre el desprendimiento de oxígeno durante el proceso de carga (Demourgues-Guerlou et al., 1996, Kamnev, 1996). Los experimentos se realizaron utilizando $Ni(OH)_2$ α y β como material activo del electrodo positivo y usando como electrodo negativo una aleación de hidruro metálico de composición $La_{0.95}Ni_{3.8}Co_{0.3}Mn_{0.3}Al_{0.4}$. Se simuló las condiciones de una batería comercial utilizando un prototipo (Delmas and Tessier, 1997) al cual se adaptó un transductor de presión para medir el desprendimiento de gases. El material del prototipo fue adecuadamente seleccionado teniendo en cuenta que el electrolito utilizado es altamente corrosivo.

EXPERIMENTAL

1. Prototipo

Para estudiar todos los aspectos antes mencionados se utilizó un prototipo de celda que se construyó con acero inoxidable y acrílico a fin de disminuir las resistencias por contacto y la caída de potencial por polarización óhmica. En la Fig. 1 se muestra una vista transversal de la celda prototipo que fue construida teniendo en cuenta las especificaciones que debe cumplir para poder medir todos los parámetros que se desean estudiar. Dentro de la estructura metálica se encuentran Tornillo fijador (A), tope metálico removible (B), perno metálico (C), tapa teflonada (D) pesas (E), aislante de Nylon (F), contenedor metálico (G), electrodo positivo (H), separador (I), electrodo negativo (J), o'ring (K) y rosca sensor de presión (L).

Para medir el desprendimiento de gases se utilizó un transductor de presión marca Siemens.

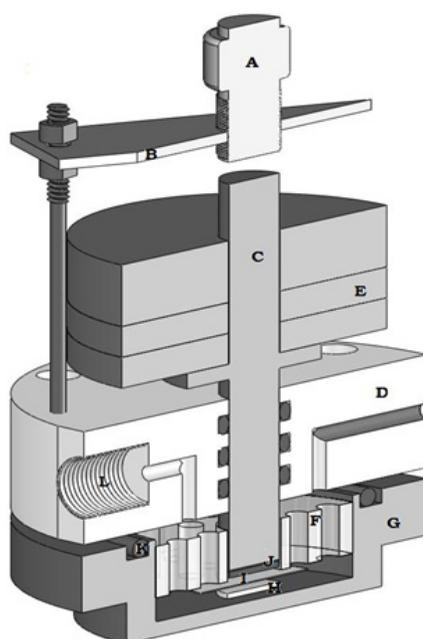


Fig. 1 - Esquema Prototipo celda

2. Electrodo negativo

El electrodo negativo fue construido con una aleación metálica de composición $\text{La}_{0.95}\text{Ni}_{3.8}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.4}$ (AB4 8-1). El método de preparación del electrodo consiste en mezclar 66,2 mg de aleación molida y tamizada entre tamaños de 44 y 125 μm con 65,7 mg de carbón teflonado. Esa mezcla fue empastada sobre una malla de níquel de forma circular de 11 mm de diámetro. Para finalizar con la construcción del electrodo se procedió a la compactación aplicando una presión de 300 MPa/cm². Al finalizar la etapa de construcción queda un electrodo circular de 0.95 cm² (aprox. 1 cm²) y con una capacidad de almacenamiento 50 % superior a la del electrodo positivo que es el limitante de la capacidad en este sistema.

3. Electrodo positivo

Este electrodo está constituido por hidróxido de níquel con y sin cobalto como aditivo, obtenidos siguiendo la técnica de precipitación química indirecta. En la Fig. 2 se muestran los difractogramas del material activo obtenido donde se observan claramente las formas polimórficas α (muestras Ni-EDH y NiCo-EDH) y β (muestras Ni-EDB y NiCo-EDB).

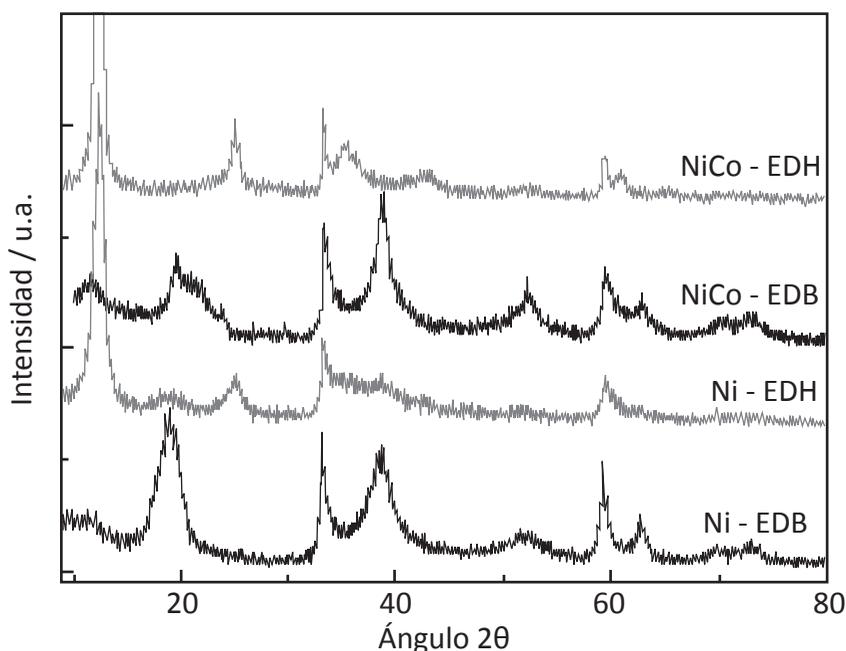


Fig. 2 - Difractograma de RX para las 4 muestras

Algunas características de los hidróxidos empleados en este trabajo se presentan en la Tabla 1.

Muestra	Co (%p/p)	Fase	FWHM (10l) $l \neq 0$ (2θ)	Tamaño cristales (nm)
Ni-EDB	0	β	1.85	14.6
Ni-EDH	0	α	1.04	13.0
NiCo-EDB	6.56	β	2.05	11.0
NiCo-EDH	8.80	α	2.76	17.2

Tabla 1 - Características del material activo de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ estudiado

4. Separador

El separador utilizado es una malla de tela de vidrio de 150 μm de espesor con un área lo suficientemente grande como para que evite el contacto directo entre los dos electrodos. La malla de vidrio fue seleccionada teniendo en cuenta que la estructura del entramado tendría que ser adecuada para la permeabilidad del electrolito y además evite contacto directo entre los dos electrodos.

5. Caracterización electroquímica

Se realizaron 10 ciclos de carga-descarga teniendo en cuenta que durante la carga es donde se produce el desprendimiento de oxígeno. Además se realizaron variaciones en la intensidad de la corriente de carga y en el porcentaje de recarga.

La secuencia que se siguió fue la que se describe a continuación:

- 5 ciclos con corriente de carga de C_n durante 1.5 hs.
- 5 ciclos con una corriente de carga de $1.5C_n$ durante 1 hora.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1. Influencia del Cobalto

A continuación se muestran los resultados que permiten comprobar la funcionalidad del cobalto dentro de la fase alfa del material activo. Su presencia mejora el desempeño de los electrodos, en este caso retardando el desprendimiento de oxígeno durante la etapa de carga tal como se observa en la Fig. 3.

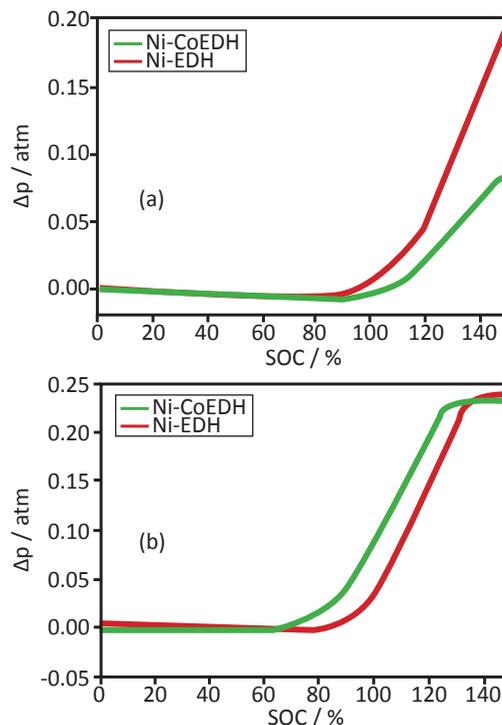


Fig. 3 - Evolución de la presión en función del estado de carga, para las mismas velocidades de reposición. (a) para $I_c=C$ y (b) para $I_c=1.5C$

Para velocidades de carga $I_c=C$ (Fig. 3a) el desprendimiento de oxígeno en el electrodo construido con hidróxido de níquel sin aditivos comienza antes del 80% de completar la carga. En el caso de estar presente el

Co dentro del material activo se logra retrasar esa situación y llegar hasta el 98% del estado de carga sin tener un aumento de la presión.

Para altas velocidades de carga (Fig. 4b) el inicio del proceso de desprendimiento de oxígeno se produce antes de llegar al 100 % del estado de carga en ambos casos, pero sigue siendo menos favorable para el electrodo construido sin cobalto como aditivo.

Se puede ver claramente que el cobalto modifica los potenciales relativos de la oxidación del hidróxido de níquel y del desprendimiento de oxígeno (Xie et al., 1999, Tessier et al., 1999). Un comportamiento similar se observa en las muestra de material activo conteniendo la fase del hidróxido de níquel (Fig. 4).

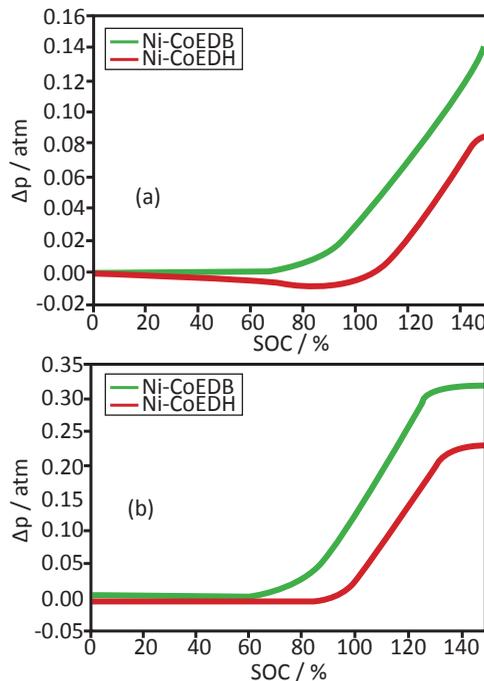


Fig. 4 - Evolución de la presión en función del estado de carga, para las mismas velocidades de reposición. (a) para $I_c = C$ y (b) para $I_c = 1.5C$

2. Influencia de la estructura de hidróxido de níquel

Existen dos formas polimórficas del estado reducido que son α -Ni(OH)₂ y β -Ni(OH)₂ que durante la carga se transforman en γ -NiOOH y β -NiOOH respectivamente. No sólo es importante qué fase o mezcla de fases están presentes en el material activo sino también el tipo de defectos que puede existir en la estructura laminar de las fase polimórficas del Ni(OH)₂. Como se observa en la Fig. 2 la forma de las distintas reflexiones en los difractogramas presentados indican la presencia de varios tipos de defectos entre los que principalmente pueden estar presentes son la “turbostraticity” (orientación aleatoria de las capas en la orientación del eje cristalográfico c de la estructura), la interstratification (inserción de moléculas de agua y aniones en la estructura laminar) y diversos tipos de “stacking fault” (Yuan et al., 2001, Oshitani et al., 2001., Wang et al., 2004, Chen et al., 2005, Cuscueta, 2009, Kiani et al., 2010). Ambos desordenes provocan mejora sobre el desempeño del electrodo. Estos desordenes pueden ser detectados por la determinación del ancho medio de pico (FWHM) de la línea 101 ($l \neq 0$) donde a mayor ensanchamiento de las líneas, mayor desorden estructural.

Si comparamos los electrodos que están contruidos con una cantidad similar de cobalto, diferenciándose únicamente en la fase de hidróxido de níquel, se puede ver que a mayor cantidad de defectos la velocidad de transferencia de protones aumenta, siendo beneficioso para la aceptación de carga. Para ambas condiciones de corriente el estado de carga donde se inicia el desprendimiento de gases es menor para el caso de electrodos

que contienen cobalto (NiCo-EDB). Se observa que el electrodo constituido por la fase α -Ni(OH)₂ es quien mas retrasa la formación de oxígeno, teniendo así una mayor eficiencia en la carga.

En las Figs. 5 y 6 se puede observar la forma y el tamaño de las partículas que conforman el material activo. En la micrografía SEM de la muestra NiCo-EDB (Fig. 5) los agregados muestran facetas bien definidas indicando cierta cristalinidad y son de mayor tamaño que las partículas de la muestra NiCo-EDH (Fig. 6), donde los agregados son amorfos y de menor tamaño. Así un electrodo construido con el material de menor tamaño tendrá mayor área activa, haciendo que el proceso de carga-descarga sea más reversible y que el potencial de desprendimiento de oxígeno se desplace a valores más positivos.

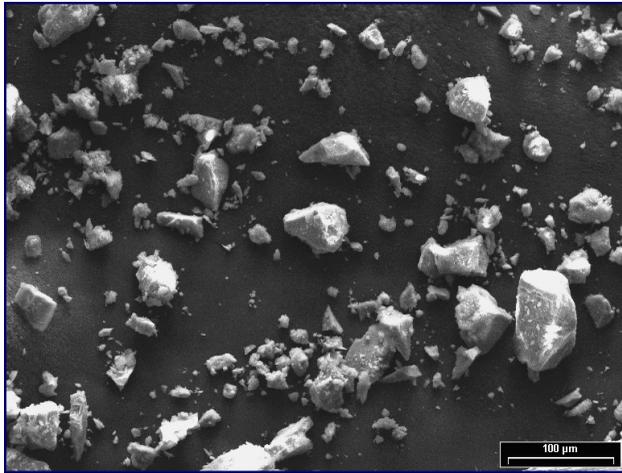


Fig. 5 - Micrografía NiCo-EDB

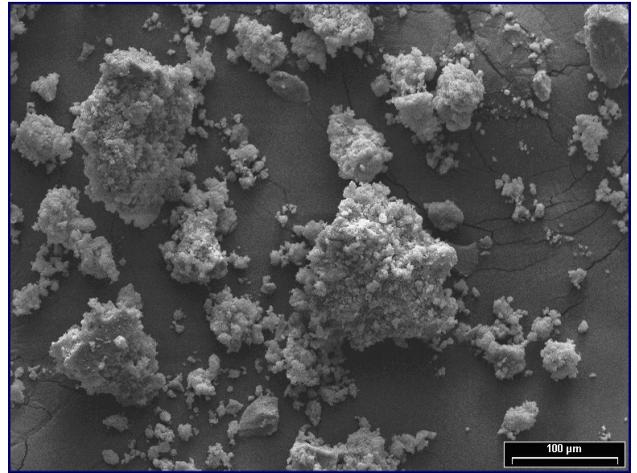


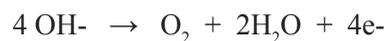
Fig. 6 - Micrografía NiCo-EDH

3. Cálculo de la eficiencia de carga

Durante los ensayo se ha medido una corriente neta que involucra la corriente que es utilizada para la transformación de Ni⁺²/Ni⁺³ y la corriente que genera la electrólisis de la solución acuosa formando principalmente O₂.

Utilizando las leyes de Faraday podemos distinguir esas dos corrientes y calcular una eficiencia de carga real.

Teniendo en cuenta la reacción de formación de oxígeno en un medio alcalino fuerte:



Suponiendo gas ideal

$$P_{\text{int}} = P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{O}_2}$$

donde la presión interna es la obtenida directamente de la medida del transductor.

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = 23.746 \text{ mmHg a } 25^\circ\text{C}$$

$$P_{\text{O}_2} = P_{\text{int}} - P_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$P_{\text{O}_2} = \frac{n_{\text{O}_2} \cdot R \cdot T}{V_{\text{vacío}}}$$

$$R = 0.082 \left[\frac{l.atm}{^\circ K.mol} \right]$$

Obtenemos los moles de oxígeno generados durante el período de la carga. Conociendo el equivalente electroquímico del oxígeno (ζ)

$$\zeta = 8 \left[\frac{gr_{O_2}}{C} \right]$$

$$\frac{n_{O_2} . PM_{O_2}}{\zeta} = q$$

donde $q = A.s$

se puede obtener la corriente que participa en la formación de oxígeno y no en la transformación del Ni^{+2}/Ni^{+3} .

En la Fig. 7 se muestra una gráfica en la que están los perfiles de las corrientes que participan durante el proceso de carga. Al finalizar la carga, la cantidad de energía real almacenada es menor a la prevista.

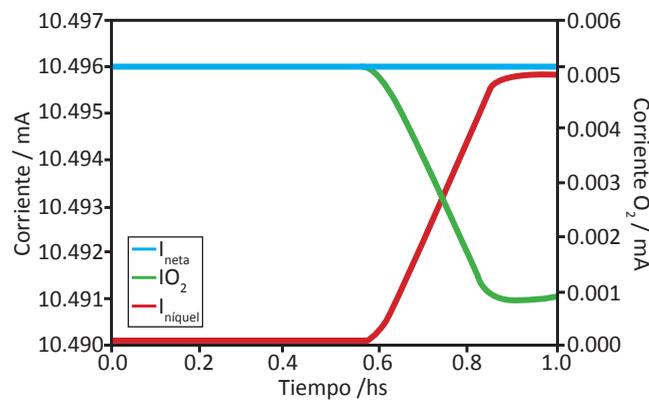


Fig. 7 - Corrientes en función del tiempo para una carga a Cn del electrodo Ni-EDH

CONCLUSIONES

En condiciones similares a la de una batería comercial, se observa que la presencia de cobalto en las fases alfa y beta del material activo mejora la eficiencia de la carga disminuyendo la sobrepresión generada por el desprendimiento de oxígeno. La evidente distorsión y asimetría de las reflexiones en los difractogramas indica la presencia de diversos tipos de defectos en la estructura del hidróxido de níquel que mejoran la performance electroquímica de la batería.

REFERENCIAS

Barnard , Randell , Tye , “Studies concerning charged nickel hydroxide electrodes I. Measurement of reversible potentials” J Appl Electrochem 10, 1, 109-125, 1980.

Corrigan , “Electrochemical and Spectroscopic Evidence on the Participation of Quadrivalent Nickel in the Nickel

Hydroxide Redox Reaction”, *J Electrochem Soc.* 136, 613-619, 1989.

Faure, Delmas, Willmann, “Electrochemical behavior of α -cobalated nickel hydroxide electrodes”, *Power Sources* 36, 497–506, 1991.

Indira, Dixit, Kamata, “Electrosynthesis of layered double hydroxides of nickel with trivalent cations”, *Power Sources* 52, 93–97, 1994.

Demourgues-Guerlou, Faure, Delmas, “In Situ ^{57}Fe Mössbauer Spectroscopy Study of the Electrochemical Behavior of an Iron-Substituted Nickel Hydroxide Electrode”, *J. Electrochem. Soc.*, Volume 143, Issue 10, pp. 3083-3088, 1996.

Kamnev, “The role of lithium in preventing the detrimental effect of iron on alkaline battery nickel hydroxide electrode: A mechanistic aspect”, *Electrochim. Acta* 41, 267–275, 1996.

Delmas and Tessier, “Stacking faults in the structure of nickel hydroxide: a rationale of its high electrochemical activity”, *Mater. Chem.*, 7, 1439-1443, 1997.

Xie, Zhang, Liu, Shi., Chin, “Progress in nickel hydroxide electrodes”, *J. Power Sources*, 23, 238-244, 1999.

Tessier, Haumesser, Bernard, and Delmas, “The structure of $\text{Ni}(\text{OH})_2$: From the ideal material to the electrochemically active one”, *J. Electrochem. Soc.*, 146, 2059-2067, 1999.

Yuan, Wang, Zhang, “Effects of Co species on the performance of pasted Ni electrode” *Mater. Sci. Technol.* 17 S119–S123, 2001.

Oshitani, Watada, Shodai, Kodama, “Effect of lanthanide oxide additives on the high-temperature charge acceptance characteristics of pasted nickel electrodes”, *Electrochem. Soc.* 148 A67–A73, 2001.

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

Chen, Wang, Pan, Zhao, Zhang, Cao, “The structure and electrochemical performance of spherical Al-substituted α - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ for alkaline rechargeable batteries”, *J. Power Sources* 143, 243–255, 2005.

Cuscuaeta, “Elaboración, caracterización e hidruración de materiales para electrodos negativos de baterías” Tesis doctoral, CAB, Bariloche, 150 pág, 2009.

Kiani, Mousavi, Ghasemi, “Size effect investigation on battery performance: Comparison between micro- and nanoparticles of β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ as nickel battery cathode material” *Journal of Power Sources* 195, 5794–5800, 2010.