

# rol de la concentración de Níquel en cátodos de óxidos Mn-Ni\*

E. Trollund y J.L. Gautier\*\*

---

*RESUMEN: Se estudió el comportamiento catódico de óxidos  $Ni_xMn_{3-x}O_4$  ( $x=0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8$ ) en medio ácido. Se muestra la influencia del níquel en la reactividad electroquímica de los cátodos. Los mejores resultados se obtienen con  $Ni_{0,6}Mn_{2,4}O_4$ . La reactividad de los óxidos en la reducción catódica se explica a través de la concentración de los cationes en la estructura y de la ocurrencia del proceso redox entre  $Ni^{2+}$  y  $Mn^{3+}$  de los sitios octaédricos de la espinela.*

*SUMMARY: This work presents the cathodic behaviour of  $Ni_xMn_{3-x}O_4$  oxides (with  $x=0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$ ) in acid medium. The results show the role of the nickel in the electrochemical reactivity of the cathodes. The best performance with  $Ni_{0,6}Mn_{2,4}O_4$  is obtained. The reactivity of the oxides in the cathodic reduction is explained by the cations concentration and the possible redox reaction on solid state among  $Ni^{2+}$  and  $Mn^{3+}$  ions in octahedral sites of spinel structure.*

---

\* Parte del trabajo fue presentado en VI Reunión Latinoamericana de Electroquímica y Corrosión, Oaxtepec, México, 15-20 Mayo 1983.

\*\* Departamento de Química, Facultad de Ciencia, Universidad de Santiago de Chile.

## Introducción

Los estudios sobre la reducción electroquímica de óxidos mixtos de metales de transición son de interés para el desarrollo de nuevos cátodos en celdas electroquímicas de conversión de energía. La bibliografía muestra que óxidos del sistema Ni-Mn-O, han sido estudiados preferentemente respecto a su preparación, propiedades estructurales, semiconductoras y magnéticas<sup>1-3</sup>. La reducción electroquímica de  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  ha mostrado que este óxido, presenta reactividad superior que  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  en medio ácido<sup>4</sup> y que cuando la razón de composición Mn/Ni varía de 2/1 a 4/1, para muestras preparadas a 400°C, la cantidad de electricidad intercambiada por gramo de material, aumenta notablemente<sup>5</sup>. Estudios sobre la reducción catódica de óxidos  $\text{Ni}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  sintetizados a elevadas temperaturas<sup>6</sup>, señalan que se obtiene máxima reactividad cuando la concentración en níquel es 0,6 a la cual se manifiesta una transición de estructura.

En este trabajo se ha retomado el estudio de estos óxidos, precisando las propiedades estructurales de  $\text{Ni}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$  ( $0,8 \geq x \geq 0,4$ ) el comportamiento electroquímico en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 8N, con el fin de correlacionar la influencia del níquel en este tipo de cátodos.

## Experimental

### Preparación de Electroodos

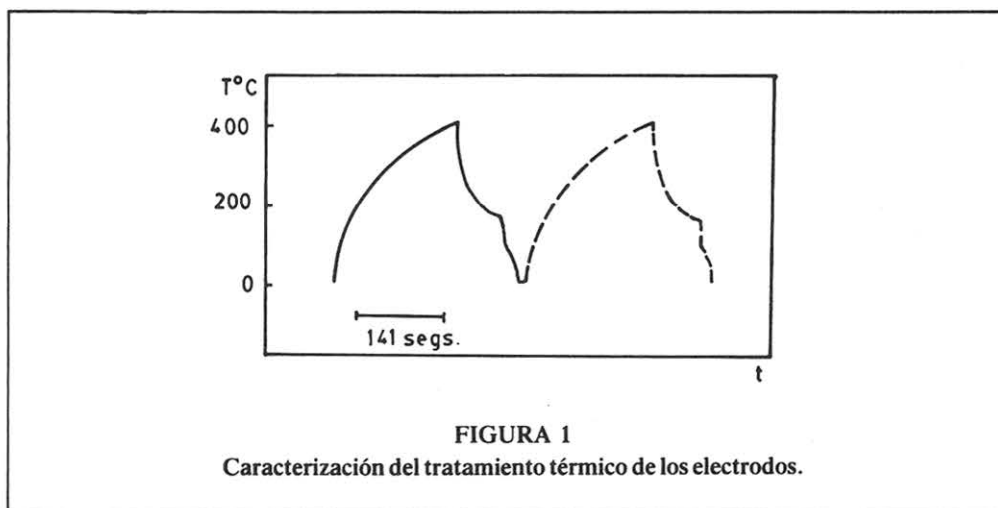
Los electrodos de  $\text{Ni}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$  fueron sintetizados mediante inmersión de un soporte metálico (Pt-Rh 10%), en soluciones de nitratos níquel-manganeso, en la proporción molar adecuada, seguido de evaporación y descomposición en un horno a 400°C, en atmósfera de aire. Esta preparación es automáticamente repetida 72 veces para obtener 40 mgrs de óxido. El perfil térmico durante la preparación se muestra en la Figura 1. Los tiempos de residencia en cada etapa de la síntesis correspondieron a: 3 seg. de inmersión, 120 seg. de descomposición y 12 seg. de enfriamiento.

Se procedió posteriormente a un retratamiento por 24 horas en aire a 1050°C, empleando como velocidad de calentamiento 1000°C/hr, seguido de templado atmosférico de los electrodos o del óxido separado del soporte.

Análisis químico por absorción atómica de las muestras sintetizadas no mostraron diferencias en sus razones catiónicas con aquellas de las dosificaciones de preparación.

### Análisis por difracción de rayos X

Se analizaron los óxidos preparados mediante difracción de rayos X, utilizando un difractóme-



tro Hilger-Watts, 48 KV, 25 mA, cámara de Debye-Scherrer, radiación  $K_{\alpha}$  del cromo, filtro de vanadio y 30 minutos de exposición. Los difractogramas mostraron que los óxidos son bien cristalizados, exentos de contaminación de fases parásitas y por comparación con la literatura (ASTM 1-1110), que cristalizan en el sistema Fd3m, fase espinela.

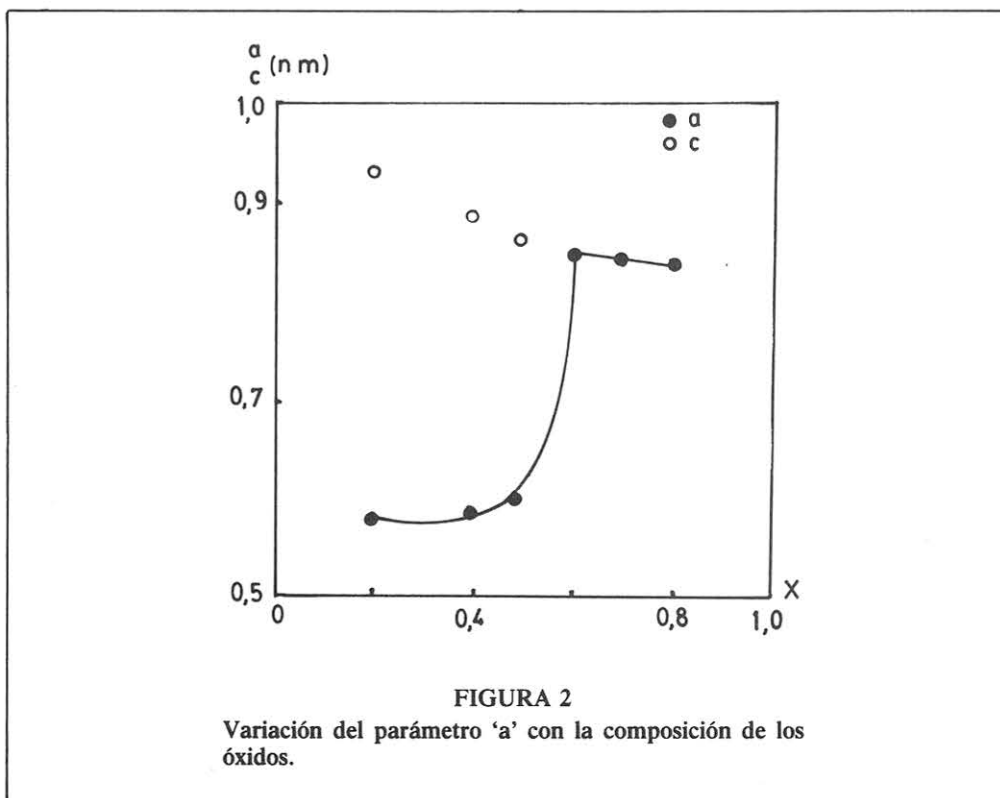
Los parámetros de la celda unitaria fueron evaluados para  $\Theta > 30^{\circ}$  usando un programa de computación<sup>7</sup>. La Figura 2 muestra la evolución de los parámetros 'a' y 'c' de la celda unitaria en función del contenido de níquel, los cuales son concordantes con los obtenidos<sup>6</sup> empleando radiación  $K_{\alpha}$ Fe.

Se observa que la razón de tetragonalidad disminuye hasta  $x=0,5$  ( $c/a=1,28$ ) y la existencia de una neta transición tetragonal-cúbica para  $x=0,6$  ( $a=0,8471$  nm). Este comportamiento puede comprenderse si se acepta que a medida que incrementa la concentración de níquel en el óxido, disminuye la concentración de cationes  $Mn^{3+}$  distorsionantes por efecto Jahn-Teller, en los sitios octaédricos de la estructura. Para contenidos de níquel superiores a 0,6, el parámetro 'a' disminuye, consecuencia del compromiso entre el aumento de iones  $Mn^{4+}$  y la disminución de los iones  $Mn^{3+}$  en los sitios B de la espinela, lo que se traduce en un menor volumen de la celda unitaria, ya que el  $Ni^{2+}$  se coordinaría octaédricamente con los oxígenos, situación que energéticamente le es más favorable<sup>8</sup>.

Medidas de susceptibilidad magnética (corregida por el diamagnetismo) en función de la temperatura se efectuaron según el método de Faraday, mediante una balanza magnética Cahn 7050.

### Estudio electroquímico

El estudio electroquímico consistió esencialmente en la obtención de curvas voltamétricas catódicas a distintas velocidades de barrido en potencial, mediante un potenciostato PRT 20-2X, piloto Servovit 12 e inscriptor EPL 2 Tacussel.



Se utilizó una celda de tres electrodos, termostata a 25°C y como electrolito  $\text{H}_2\text{SO}_4$  8N y N, desareado mediante nitrógeno purificado y húmedo (Fig. 3). El compartimiento catódico que contenía el electrodo de óxido de área geométrica  $2\text{ cm}^2$ , fue separado del anódico, que utilizaba un electrodo de platino pulido de  $50\text{ cm}^2$  de área en permanente contacto con un flujo de nitrógeno, mediante una frita de porosidad 4. El potencial E se midió con respecto al ECS inmerso en la misma solución y fueron referidos al ENH.

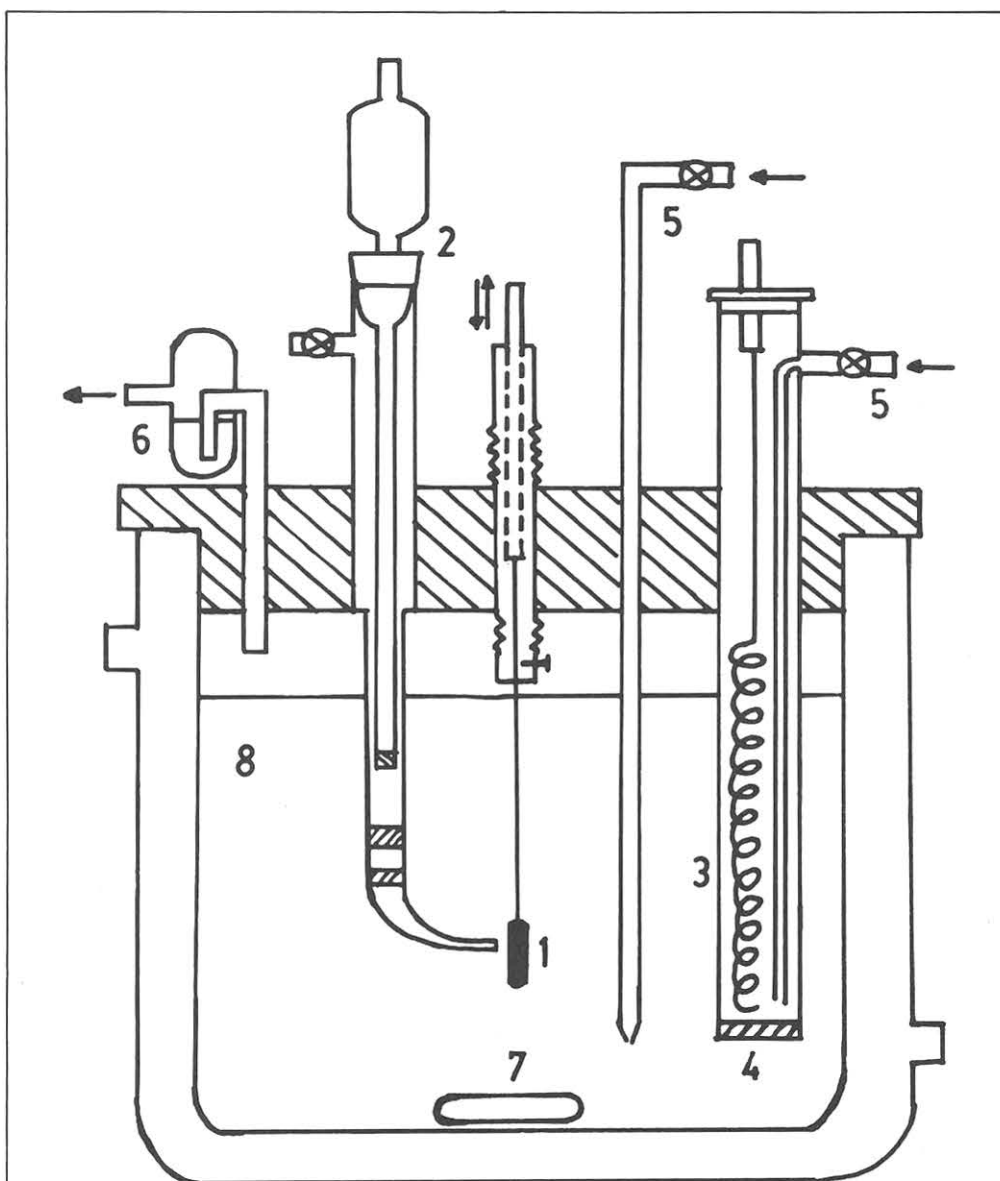


FIGURA 3

Esquema de la celda de trabajo, (1) óxido, (2) ECS, (3) C.E. (4) frita (5) entrada nitrógeno (6) trampa (7) barra de agitación (8) electrolito.

## Resultados y Discusión

### Comportamiento electroquímico

Los potenciales en circuito abierto alcanzaron la condición estacionaria, después de una hora de contacto electrodo-solución, no siendo afectados por la composición de los electrodos y sólo dependen de la concentración del electrolito. En  $\text{H}_2\text{SO}_4$  8N se obtuvo 1,48 V y 1,37 V en ácido sulfúrico normal.

La Figura 4 muestra el efecto de la composición de las manganitas de fórmula  $\text{Ni}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$  en su comportamiento catódico. Se observa dos picos de reducción previos a la descarga de hidrógeno. El primero próximo a 0,9V puede atribuirse a la reducción de  $\text{Mn}^{4+}$  y/o  $\text{Mn}^{3+}$  y el segundo, cercano a 0,1V corresponde a la reducción de  $\text{Ni}^{2+}$ . Se constata que la corriente máxima crece con  $x$  hasta  $x = 0,5$  y 0,6, desplazándose el  $E_p$  a valores más catódicos, cuando el contenido de Ni crece entre 0,4 y 0,6. Para composiciones superiores, la corriente reaccional es notablemente inferior.

Es necesario hacer notar que la difusión del  $\text{H}^+$  en el sólido, puede limitar la reactividad de los óxidos, no permitiendo discriminar entre el sistema tetragonal del cúbico. La reducción de los óxidos en soluciones de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  8N (Fig. 5), permite una mejor definición de los picos de reacción. Se observa que para  $x=0,5$  se obtiene mayor  $I_p$ , sin embargo, los resultados de corriente másica, y de carga por gramo de óxido (cantidad que es proporcional a  $i/\eta$ ), son máximas para  $\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{2,4}\text{O}_4$ . (Tabla I). Las curvas potencial-corriente para los óxidos  $\text{Ni}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$  en la vecindad del cambio de estructura,  $0,5 \leq x \leq 0,6$ , muestran que la reactividad catódica es superior a la que presentan los óxidos en la transición de fase  $1,2 \leq x \leq 1,4$  como ha sido señalado<sup>6</sup>.

Estudios voltamétricos cíclicos de la reducción de los iones de manganeso mostraron que esta reacción es irreversible, sin constatar la formación de óxidos u oxihidróxidos de

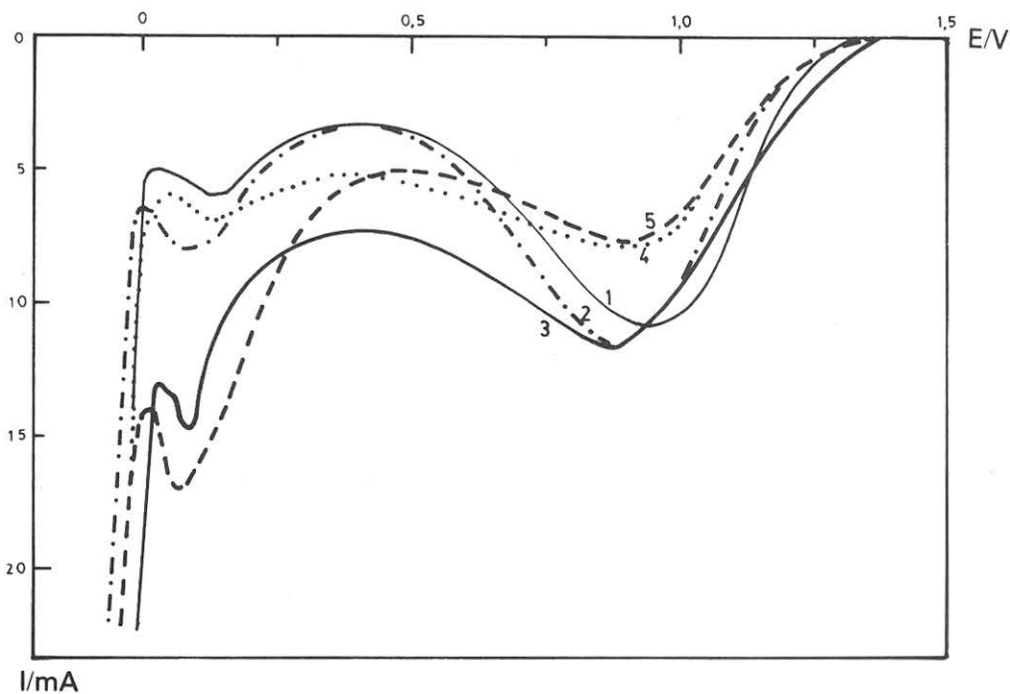


FIGURA 4

Curvas potenciodinámicas de los óxidos  $\text{Ni}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  N en función de  $x$ : (1) 0,4 (2) 0,5 (3) 0,6 (4) 0,7 (5) 0,8  $v = 50$  mV/min.

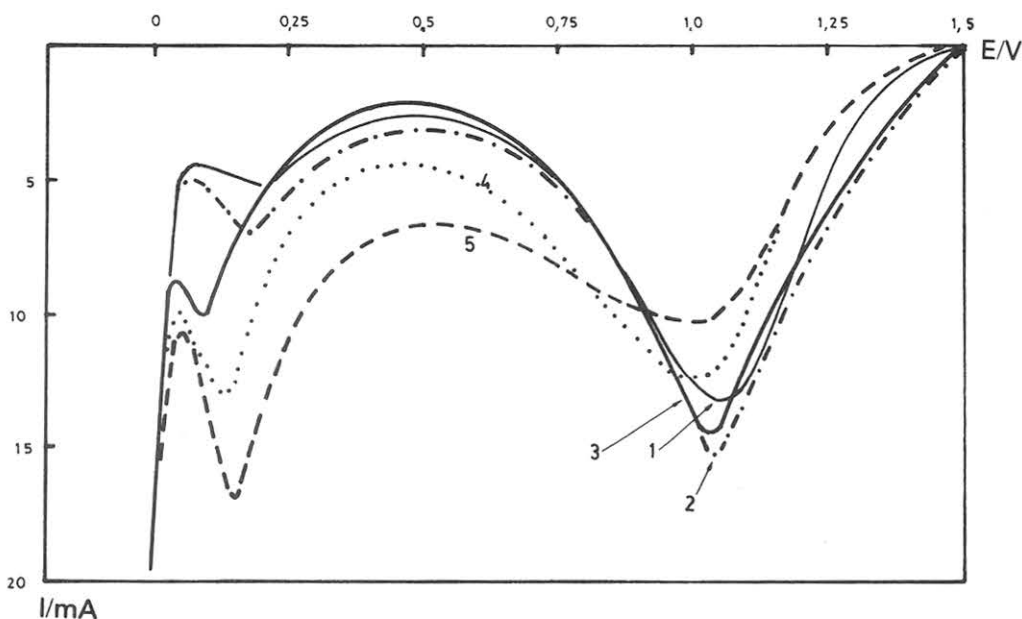


FIGURA 5

Curvas E-I de los óxidos en  $H_2SO_4$  8N en función de x: (1) 0,4 (2) 0,5 (3) 0,6 (4) 0,7 (5) 0,8  $v=50$  mV/min.

manganeso, como ha sido observado<sup>9</sup> en  $MnO_2$ . Referente al pico de reducción de níquel se observa también que el potencial y la corriente aumentan con la concentración de  $H_2SO_4$ , lo que muestra su dependencia con la concentración de  $H^+$ . La cantidad de electricidad intercambiada por gramo de óxido aumenta linealmente con la composición, pero en forma inversa al observado en el primer pico, es decir la carga Q/m es superior para simetrías cúbicas que para espinelas con deformación tetragonal.

La influencia de la velocidad de barrido en E para  $Ni_{0,6}Mn_{2,4}O_4$  en medio ácido concentrado se muestra en la Figura 7. Se constata que  $E_p$  se desplaza catódicamente con la velocidad, denotando irreversibilidad de las reacciones de reducción donde la reducción de los iones  $Mn^{n+}$  con  $n \geq 3$  presenta mayor eficiencia a bajas velocidades, ya que tiende al estado estacionario y un menor control difusional del  $H^+$  en la estructura espinela cúbica. A

Tabla I

Resultados de corriente másica, carga por gramo a  $I_{max}$  y carga reaccional por gramo de óxido entre  $E_{i=0}$  a  $E=0,5$  V, en función de la composición de los óxidos, para diferente concentración del electrolito.

Composición	$H_2SO_4$ N			$H_2SO_4$ 8N		
	$I_{p/m}$	$(Q/m)_{Ip}$	Q/m	$I_{p/m}$	$(Q/m)_{Ip}$	Q/m
(x)	(A/gr)	(C/gr)	(C/gr)	(A/gr)	(C/gr)	C/gr
0,4	0,26	56,4	150	0,28	59,6	147
0,5	0,31	80,3	171	0,41	101,4	222
0,6	0,33	97,9	221	0,48	108,4	251
0,7	0,19	63,6	172	0,40	93,5	245
0,8	0,18	44,7	114	0,25	66,7	184

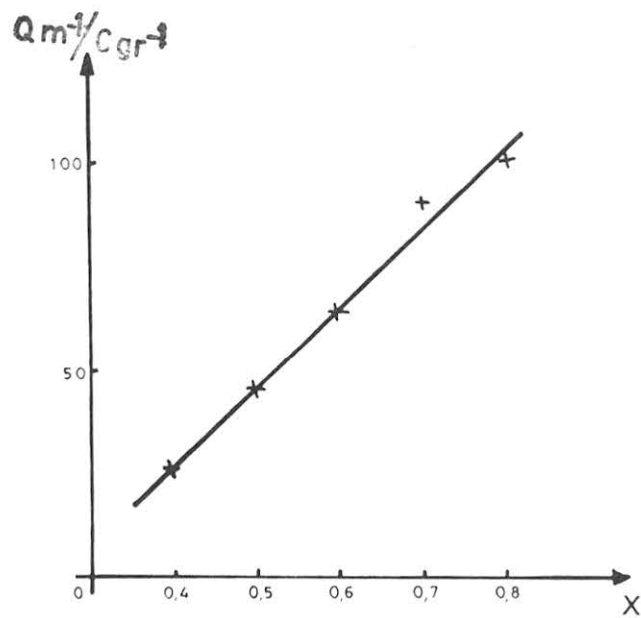


FIGURA 6  
Relación entre  $Q/m$  y la composición de los óxidos  $Ni_xMn_{3-x}O_4$  para la reducción de níquel en  $H_2SO_4$  N.

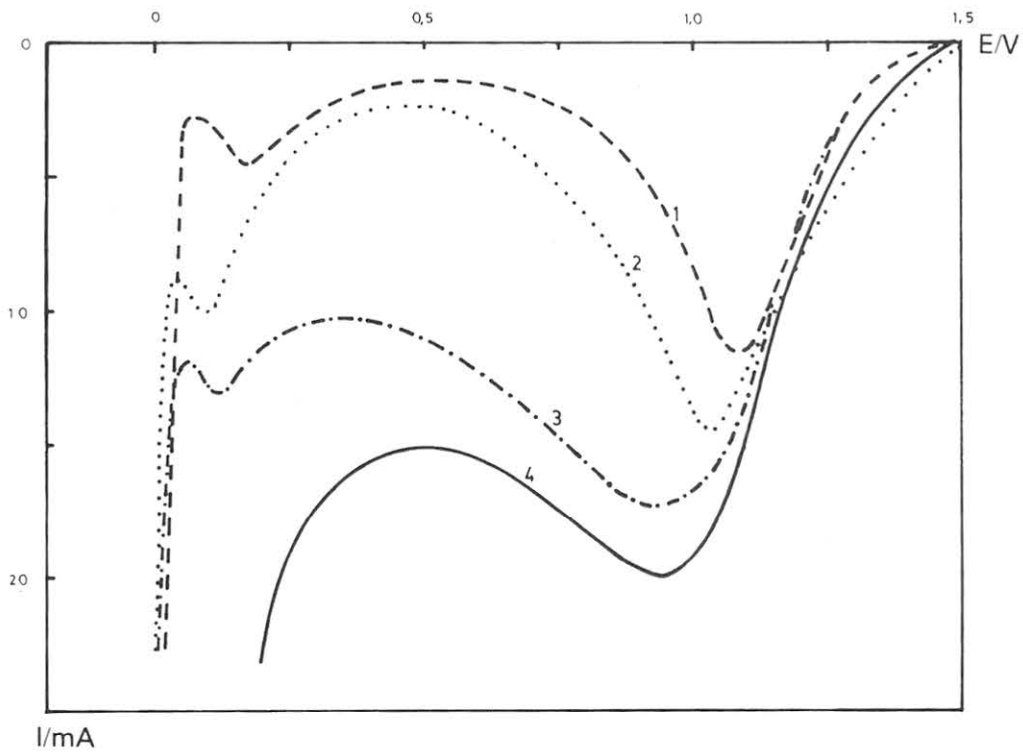


FIGURA 7  
Reducción de  $Ni_{0.6}Mn_{2.4}O_4$  en  $H_2SO_4$  8N en función de  $v$  (mV/min): (1)25, (2)50, (3)100, (4)200.

**Tabla II**  
**Repeticiones iónicas y parámetro 'a' de celda observados**  
**y calculados para las distintas muestras.**

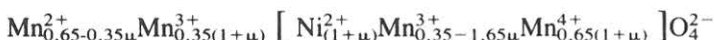
x	Distribución	a <sub>ob</sub> (nm)	a <sub>cal</sub> (nm)
0,4	Mn <sub>0,86</sub> <sup>2+</sup> Mn <sub>0,14</sub> <sup>3+</sup> [Ni <sub>0,4</sub> <sup>2+</sup> Mn <sub>1,34</sub> <sup>3+</sup> Mn <sub>0,26</sub> <sup>4+</sup> ]	0,8508*	0,8515
0,5	Mn <sub>0,825</sub> <sup>2+</sup> Mn <sub>0,175</sub> <sup>3+</sup> [Ni <sub>0,5</sub> <sup>2+</sup> Mn <sub>1,18</sub> <sup>3+</sup> Mn <sub>0,32</sub> <sup>4+</sup> ]	0,8489*	0,8492
0,6	Mn <sub>0,73</sub> <sup>2+</sup> Mn <sub>0,27</sub> <sup>3+</sup> [Ni <sub>0,6</sub> <sup>2+</sup> Mn <sub>1,07</sub> <sup>3+</sup> Mn <sub>0,33</sub> <sup>4+</sup> ]	0,8450	0,8470
0,7	Mn <sub>0,755</sub> <sup>2+</sup> Mn <sub>0,245</sub> <sup>3+</sup> [Ni <sub>0,7</sub> <sup>2+</sup> Mn <sub>0,845</sub> <sup>3+</sup> Mn <sub>0,455</sub> <sup>4+</sup> ]	0,8418	0,8404
0,8	Mn <sub>0,72</sub> <sup>2+</sup> Mn <sub>0,28</sub> <sup>3+</sup> [Ni <sub>0,8</sub> <sup>2+</sup> Mn <sub>0,68</sub> <sup>3+</sup> Mn <sub>0,52</sub> <sup>4+</sup> ]	0,8382	0,8372

\* calculado como espinela cúbica.

velocidades  $v \geq 200$  mV/min, el desprendimiento de hidrógeno compete con la reducción del níquel.

### Reactividad electroquímica y distribución catiónica

Los resultados anteriores han mostrado el efecto de la composición y la estructura, en la reactividad de los electrodos. Con el fin de interpretar el comportamiento catódico de las muestras, se obtuvieron las repeticiones catiónicas de los óxidos (Tabla II). Las distribuciones propuestas presentan acuerdo entre el parámetro 'a' calculado a partir de las distancias catión-oxígeno<sup>10</sup> en las diferentes coordinaciones<sup>11</sup> y el parámetro determinado experimentalmente. El cálculo ha considerado los balances de masa, carga y la preferencia energética de los metales en los sitios octaédricos y tetraédricos de la estructura<sup>8</sup>. En ausencia de medidas físicas, las repeticiones más probables son coincidentes con la distribución general propuesta por Larson *et al.*<sup>3</sup> para manganitas de níquel y que confirma la presencia de las cuplas redox Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>4+</sup> en sitios octaédricos como en otros óxidos mixtos de manganeso<sup>12</sup> y que han sido consideradas como esenciales en sus propiedades electroquímicas<sup>13, 14</sup>.



donde  $(1+\mu) = x$

La reactividad de los óxidos depende fundamentalmente de la concentración de Mn<sup>4+</sup> en el sólido, ya que experiencias potenciostáticas a E=1V, mostraron que el agotamiento del manganeso reductible muestra en el barrido voltamétrico sólo el pico debido a la reducción del Ni<sup>2+</sup>. Sin embargo, al considerar la repartición iónica, la mayor reactividad catódica debiera ser presentada por el óxido Ni<sub>0,8</sub>Mn<sub>2,2</sub>O<sub>4</sub>, lo que no se observa. Algunos autores<sup>6</sup> han explicado la reactividad de las manganitas de níquel, admitiendo la generación de Mn<sup>4+</sup> mediante un redox interno entre Mn<sup>3+</sup> y Ni<sup>2+</sup>. Este planteamiento, a nuestro juicio es incompleto, ya que no se ha especificado si los iones Mn<sup>3+</sup> de ambos tipos de sitios de la estructura participan en el redox.

Nosotros consideramos y como ya hemos propuesto<sup>12</sup> (para manganitas de cinc dopadas con níquel), que la reactividad electroquímica de los óxidos Ni<sub>x</sub>Mn<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> es consecuencia de la reacción electroquímica y de la ocurrencia de un proceso redox en fase sólida entre los iones Mn<sup>3+</sup> y Ni<sup>2+</sup> de los sitios octaédricos de la espinela. En efecto, durante la reacción electroquímica existe reducción de los iones Mn<sup>4+</sup> que pasan a la solución como Mn<sup>2+</sup> y la reacción de redox químico (1) generaría Mn<sup>4+</sup>, que mantiene el potencial y permite obtener una elevada corriente de reducción.



Es evidente que la cantidad de iones Mn<sup>3+</sup> en sitios octaédricos susceptibles de ser oxidados, depende de la concentración de níquel. Sobre la base de esta hipótesis, puede



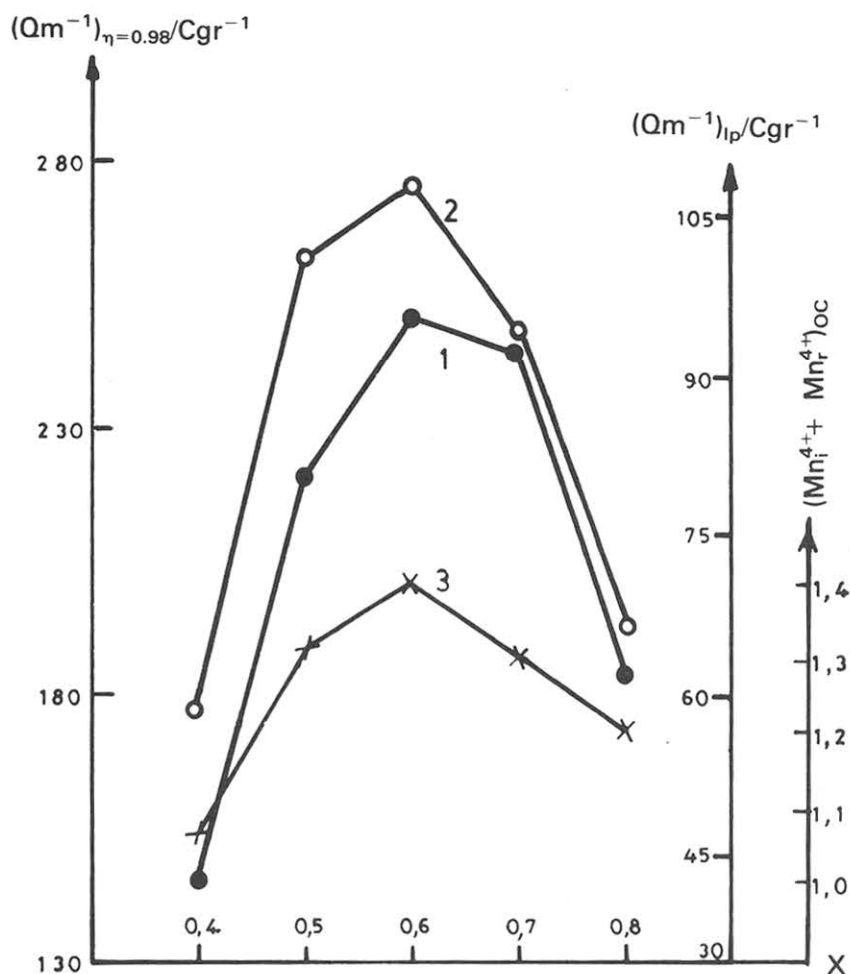


FIGURA 8

Reactividad de los óxidos  $Ni_xMn_{3-x}O_4$  ( $0,8 \geq x \geq 0,4$ ) en  $H_2SO_4 8N$ . (1)  $Q/m$  al  $I_p$  (2)  $Q/m$  a  $\eta=0,98$  (3) moles de  $Mn^{4+}$  (iniciales + proporcionados por el redox) calculados.

constatarse que la reactividad catódica de las muestras estudiadas sigue la misma tendencia que la presentada si considera la concentración de  $Mn^{4+}$  inicial más aquella obtenida como consecuencia del proceso redox (Fig. 8). El compuesto  $Ni_{0,6}Mn_{2,4}O_4$  presenta una reactividad más grande que las otras espinelas, ya que el contenido de Mn total es el más importante. En efecto, para  $x=0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8$  la concentración de  $Mn^{4+}$  octaédrico disponible sería respectivamente 1,06; 1,32; 1,4; 1,3 y 1,2 moles, secuencia que presenta buen acuerdo con la reactividad observada.

El cambio de estructura tetragonal-cúbica observado para  $x=0,6$  favorece el potencial catódico, lo cual debe estar asociado con la estabilidad termodinámica de ambas estructuras.

Para la composición de las muestras que presenta el mayor número de coulombios intercambiados por gramo de material,  $Ni_{0,6}Mn_{2,4}O_4$ , la concentración de cationes en los sitios octaédricos de la estructura muestra que la razón de cupla  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  es 3,24 a diferencia de la distribución propuesta por Larson, donde  $Mn^{3+}/Mn^{4+} = 2,58$ . La repartición catiónica para  $x=0,6$  propuesta en el presente trabajo, muestra que la constante de Curie molar  $C_M=7,6$  (Fig. 9), es coincidente con la calculada  $C_M = 7,57$ , a partir de cada una de las contribuciones de los diferentes cationes en sitios A y B de la espinela. La cupla  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  ha sido

considerada como uno de los parámetros importantes para justificar las propiedades catódicas de óxidos mixtos de manganeso<sup>14</sup>.

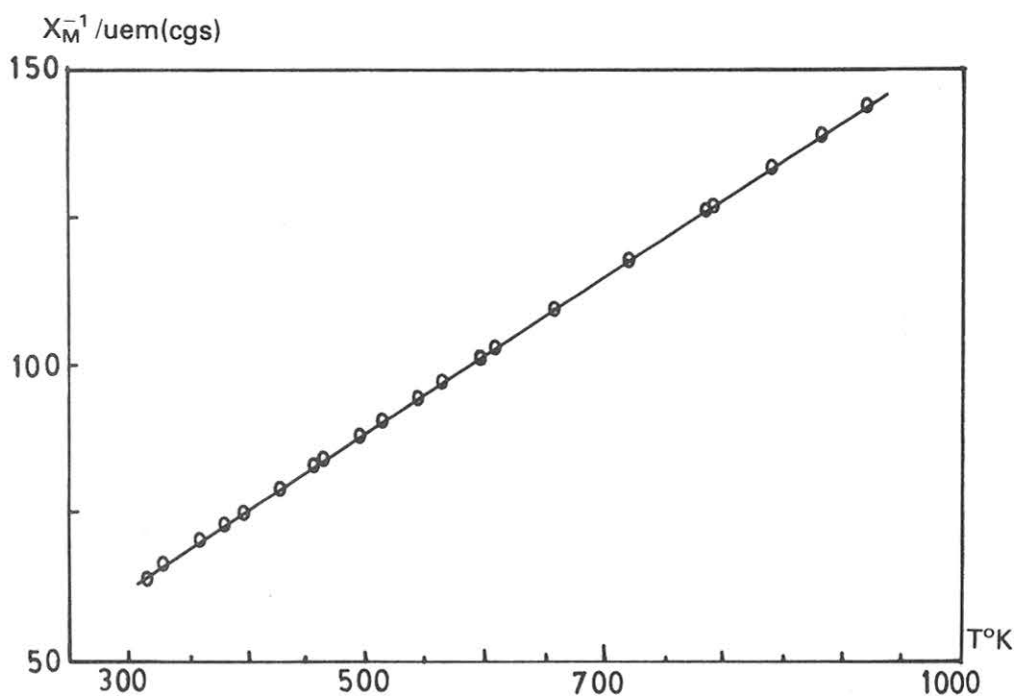


FIGURA 9

Variación de la susceptibilidad magnética molar en función de la temperatura del óxido  $Ni_{0,6}Mn_{2,4}O_4$ .

### Conclusión

Sobre la base de los resultados experimentales de este estudio, nosotros consideramos que los óxidos mixtos de Ni-Mn presentan mayor reactividad catódica si su estructura espinela es preferentemente cúbica. El aumento de reactividad se explica por la existencia simultánea a la reacción de reducción, de un proceso redox químico entre  $Ni^{2+}$  y  $Mn^{3+}$  en fase sólida, que modifica el par  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$ , que existe en los sitios octaédricos de la estructura y que es responsable de la reactividad observada.

### Agradecimientos

Los autores agradecen la ayuda financiera de DIPLAN II-DICYT para la realización del trabajo.

## BIBLIOGRAFÍA

1. A.P.B. SHINA, N.R. SANJANA y A.B. BIWAS, *Acta Cryst.* 10 (1957) 439.
2. D.G. WICKHAM, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 26 (1964) 1369.
3. E.G. LARSON, R.J. ARNOTT y D.G. WICKHAM, *J. Phys. Chem. Solids* 30 (1969) 805.
4. J. RUCH, J.F. KOENIG y J. BRENET, *Power Sources* 4 (1972) 437.
5. A.K. MEHROTRA, K. TRAORE y J. BRENET, *Proceeding 25<sup>th</sup> Meeting ISE, Brighton, Sept. 1974.*
6. J.P. BRENET, A.K. MEHROTRA y K. TRAORE, *J. Electroanal. Chem.* 65 (1975) 245.
7. M.H. MUELLER, L. HEATON y K.T. MILLER, *Acta Cryst.* 13 (1960) 838.
8. P. PAUL y S. BASU, *J. British Ceram. Soc.* 73 (1974) 167.
9. J.Mc BREEN, *Electrochim. Acta* 20 (1975) 221.
10. P. POIX, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1, (1965) 1085.
11. R.D. SHANNON y C.T. Prewitt, *Acta Cryst. B* 25 (1969) 925.
12. J.L. GAUTIER, P. BUSTOS, E. TROLLUND y J. BRENET, *Proceedings 34<sup>th</sup> Meeting ISE, Erlangen, RFA, Sept. 19-23, 1983, Electrochim. Acta* 28 (1983). 1889.
13. J.L. GAUTIER, J. BRENET y E. TROLLUND, *Electrochim. Acta* 28 (1983) 1153.
14. J.L. GAUTIER y C. CABEZAS, *J. Electroanal. Chem.* 159 (1983) 137.