



**Universidad Nacional de La Plata**

**Facultad de Ingeniería**

*Área Departamental Ingeniería*

*Química*

**ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA EN  
ACUMULADORES  
ELECTROQUÍMICOS DE ALTA  
DENSIDAD DE ENERGÍA**

Tesis para optar por el grado de Doctor en  
Ingeniería

**Becker, María Daniela**

**Director:** *Visintin, Arnaldo*

**Co-Directora:** *Mirífico, María Virginia*



**La Plata, 16 de Abril 2012**

*A María Ilda*

## **AGRADECIMIENTOS**

He llegado al final de este trabajo de Tesis y no puedo dejar de agradecer a todas las personas que formaron parte de la misma y ayudaron directa o indirectamente a que aquello que inicié en 2005 hoy tenga un final feliz.

En primer lugar al mi director Arnaldo Visintin (Aldo) quien colaboró con mi formación profesional y personal.

A la Dra. Mirífico (Marita) por su esmerada y “colorida” corrección de esta Tesis.

Al Ing. Garaventa (Willy) por enseñarme a trabajar en equipo y contagiarme su inagotable energía.

A Diego, Gustavo, Silvina y gran parte de la gente del *cuarto piso* que me ayudó con ideas, materiales, equipos y tiempo.

Al INIFTA en general, por brindarme un espacio para desarrollar la mayoría de los ensayos que forman parte de esta Tesis.

A la Comisión de Investigaciones Científicas de la provincia de Buenos Aires (CIC) y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), por las becas otorgadas para realizar el Doctorado.

A los Dres. Cuscueta y Ruiz por brindarme su tiempo y conocimiento durante mi estadía en el Centro Atómico Bariloche.

A mis amigos y familia Gabriel, Daniela, Elisa, Laura, Cari, Lili, Clau, Anhi y Pau que sin saber formaron parte importante de este proyecto desde que comencé.

A mi abuelita quien me mostró que el camino hacia el conocimiento vale la pena transitarlo.

Mi mayor agradecimiento a mis Padres (Carlos e Hylda) quienes me enseñaron que la perseverancia y el esfuerzo son el camino para lograr objetivos.

A mis hermanos Cari, Vale, Pablo y mi hermano por elección Pablo U que compartieron TODOS mis momentos profesionales y no tan profesionales.

Y por último a mi compañero de vida, Gonza, que con el solo hecho de amarme hizo y hace que todo lo transitado sea gratificante.

**RESUMEN**

La economía energética actual se encuentra basada en combustibles fósiles y está en riesgo debido a una serie de factores que incluye, el constante crecimiento de la demanda de combustible, el agotamiento de los recursos no-renovables y la dependencia de países políticamente inestables que producen petróleo. Otro aspecto preocupante del uso de combustibles fósiles está asociado a las emisiones de anhídrido carbónico ( $\text{CO}_2$ ), las cuales han incrementado a un ritmo constante, con un salto dramático en los últimos 30 años. En el año 2010 los niveles de emisión prácticamente fueron el doble de los correspondientes a 1970. Este aumento ha traído como consecuencia un ascenso en la temperatura global del planeta y constantes cambios climáticos. Las observaciones expuestas conducen indudablemente a la urgencia de utilizar energías renovables como una fuente limpia de energía. Uno de los principales problemas del  $\text{CO}_2$  y la polución que producen los automóviles de combustión interna se resuelve reemplazando este tipo de tecnología por vehículos de emisión cero como por ejemplo vehículos eléctricos, o vehículos de emisión controlada como los vehículos híbridos. Debido a la necesidad de cambiar la situación actual han aumentado las inversiones en la explotación en el mundo de recursos renovables como por ejemplo energía solar o eólica. Estos recursos tienen un carácter intermitente por lo que resulta imperioso que en los sistemas de almacenamiento de energía la eficiencia de producción energética sea elevada. Los sistemas electroquímicos como baterías o supercondensadores pueden almacenar y distribuir la energía de manera independiente a los generadores. La eficiencia de una batería está directamente relacionada con la ciclabilidad y la capacidad de almacenamiento. En virtud de estas características es que se trabaja en el mundo en el desarrollo de materiales activos que mejoren la calidad de las baterías.

La propuesta de esta investigación está orientada a mejorar los materiales activos que conforman los almacenadores electroquímicos de alta densidad de energía como los son las baterías de Ni-MH, Ni-H<sub>2</sub>, Ni-Fe y Ni-Cd.

En este trabajo de Tesis doctoral se estudió el material activo hidróxido de níquel que forma parte del electrodo positivo de las baterías antes mencionadas. Con el objetivo de obtener un material activo apto para ser utilizado en almacenadores de energía, se estudiaron tres procedimientos de síntesis de hidróxido de níquel: *electrodeposición*, *precipitación química indirecta* y *precipitación química*. En las tres técnicas de síntesis se evaluó la influencia de ciertos parámetros experimentales sobre la estructura del material obtenido. Las características del material activo preparado estudiadas son las siguientes: características estructurales capacidad de descarga electroquímica, activación (cantidad de ciclos necesarios para alcanzar la máxima capacidad) y comportamiento a altos regímenes de descarga.

En la técnica de *electrodeposición* se estudió el efecto de la intensidad de corriente, la forma de aplicar la corriente y el tiempo de impregnación sobre el desempeño electroquímico de los electrodos preparados con el material activo obtenido. Se encontró que electrodos construidos aplicando una corriente pulsante presentan capacidades de almacenamiento y ciclabilidad superiores a los fabricados aplicando corriente continua. La diferencia se atribuye principalmente a la distribución del material activo sobre la superficie del colector de corriente y a la morfología del hidróxido precipitado. El método es novedoso y, según nuestro buen saber y entender, no hay informados en la literatura resultados de investigaciones detalladas y sistemáticas sobre este tema.

En la *precipitación química indirecta* se estudió el efecto de la disposición de los electrodos en la celda electroquímica y el efecto del agregado de cobalto sobre la estructura y el comportamiento

electroquímico del material activo. Empleando esta técnica se encontró un método selectivo que permitió favorecer la precipitación de la fase  $\alpha$ - del hidróxido de níquel en mayor proporción cuando el anolito y catolito se encuentran separados por una membrana porosa. También se comprobó que la presencia de cobalto en este tipo de material favorece la ciclabilidad de los materiales activos. Se racionalizó este comportamiento. También se determinó que la presencia de defectos en la estructura del material favorece a la reacción de óxido-reducción del hidróxido de níquel.

Usando la *técnica de precipitación química directa*, a pH controlado, se encontró que el material activo obtenido está formado por sólidos con una estructura poco definida (o amorfa) de partículas nanométricas que forman aglomerados de tamaño micrométrico. También, se observó que el agregado de aluminio disminuye considerablemente la conductividad del material activo. El efecto del aditivo de aluminio se explicó debido a la formación de óxido de aluminio. La formación de óxido es una desventaja en su desempeño como material activo de una batería. Si bien esta técnica es menos costosa que las dos anteriores, el material obtenido no resulta ser adecuado para cumplir la función de almacenamiento de energía.

Por último se estudiaron electrodos contruidos con la técnica de *precipitación química indirecta* bajo condiciones similares a las de una celda comercial. Para ello se utilizó un *prototipo de celda* construido íntegramente en acero inoxidable, que permite ensamblar los electrodos positivo ( $\text{Ni(OH)}_2$ ) y negativo (MH), utiliza como separador una tela de vidrio y una cantidad de electrolito que permite embeber a ambos electrodos pero evita que queden inundados.

El objetivo principal de usar un prototipo de celda es registrar la variación de la presión interna que es debida la generación de oxígeno durante los procesos de carga-descarga, y

así estudiar el efecto de la estructura del material activo y de la presencia de cobalto sobre la reacción de desprendimiento de oxígeno. Se concluye que la mayor hidratación que presenta la fase  $\alpha$ - del hidróxido de níquel disminuye los sobrepotenciales durante los procesos de carga minimizando la superposición con la reacción de generación de oxígeno. También, se observó que la presencia de cobalto en el material activo disminuye y retrasa el aumento de presión debido al aumento en la reversibilidad de la cupla  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ . En todos los casos investigados en este trabajo, los comportamientos observados con este prototipo de celda concuerdan con los publicados y los observados en las celdas abiertas.

**INTRODUCCIÓN**

1.1 Generalidades sobre baterías _____	2
1.1.1 Principios electroquímicos utilizados en baterías _____	5
1.1.2 Baterías comerciales _____	13
1.1.2.1 Baterías de níquel-hidrógeno (Ni-H <sub>2</sub> ) _____	15
1.1.2.2 Baterías de níquel-hidruro metálico (Ni-MH) _____	19
1.2 Generalidades sobre el hidróxido de níquel como material activo para baterías _____	24
1.2.1 $\beta$ -Ni(OH) <sub>2</sub> _____	27
1.2.2 $\alpha$ -Ni(OH) <sub>2</sub> _____	28
1.2.3 $\beta$ -NiOOH _____	29
1.2.4 $\gamma$ -NiOOH _____	30
1.2.5 Desordenes estructurales _____	30
1.2.6 Características generales de la reacción Ni(OH) <sub>2</sub> /NiOOH _____	32
1.2.7 Reacción de desprendimiento de oxígeno _____	34
1.2.8 Influencia del Cobalto _____	35
1.2.9 Electrodos de hidróxido de níquel para baterías _____	36
1.3 Objetivos generales _____	38
1.4 Objetivos específicos _____	38
1.5 Referencias _____	40

---

## 1.1 Generalidades sobre baterías

---

Una batería o acumulador es un dispositivo que convierte la energía química contenida en sus materiales activos en energía eléctrica por medio de reacciones electroquímicas de oxidación y reducción. Los electrones involucrados en la reacción se transfieren desde un material a otro a través de un circuito eléctrico que suministra energía aprovechable. Las reacciones involucradas en el proceso global son reversibles, por lo que la batería una vez descargada se puede recargar y volver a utilizar.



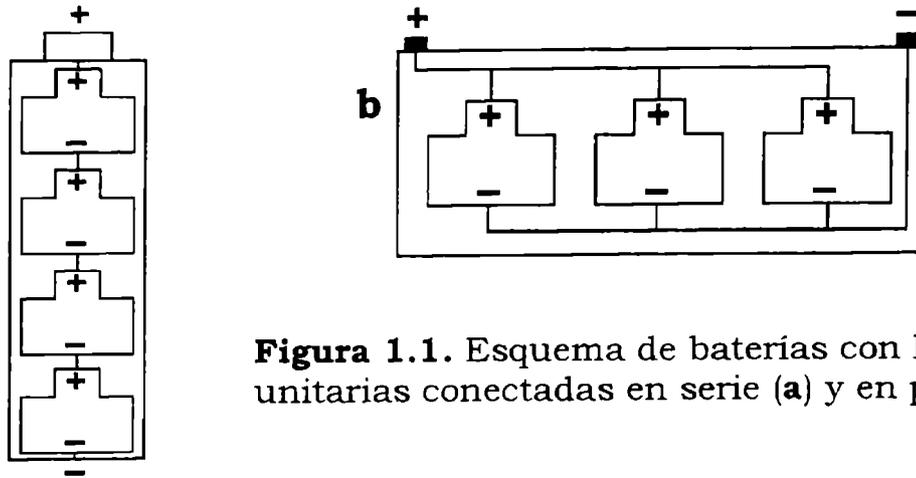
Batería eléctrica desarrollada por Volta (1774)

Una batería ideal sería aquella que cumple con los siguientes requerimientos:

- Alta densidad de energía volumétrica y gravimétrica
- Buen rendimiento en alta exigencia (altos niveles de potencia)
- No contaminante
- Operable en un amplio intervalo de temperatura
- Extensa vida útil
- Segura
- Fácil de usar
- De bajo costo

Claro está que es muy difícil combinar todos estos aspectos en un solo dispositivo, razón por la cual existen numerosas variantes de baterías.

La unidad de una batería es una celda, y una batería puede tener más de una de estas celdas que pueden conectarse entre sí en serie o en paralelo (figura 1.1).



**Figura 1.1.** Esquema de baterías con las celdas unitarias conectadas en serie (a) y en paralelo (b)

Cada celda está formada por los siguientes componentes básicos: electrodos (ánodo y cátodo), separador y electrolito. Los restantes componentes existentes en una celda son los terminales positivo y negativo, los colectores de corriente para cada electrodo, la carcasa y los sellos que actúan como válvulas en caso de tener que liberar sustancias para disminuir la presión dentro de la celda.

**Electrodos** (ánodo y cátodo): rejilla y material activo.

La **rejilla** actúa como conductor eléctrico y soporte del material activo. Debe presentar las siguientes características: elevada conductividad, adecuada adherencia al material activo, elevada resistencia mecánica, resistencia a la corrosión, elevada sobretensión de gases, y un mínimo peso para alcanzar una mayor densidad de energía.

El **material activo** que se emplea en forma de pasta o película delgada, debe ser de fácil fabricación, de bajo costo, y presentar las siguientes características: elevada tensión, buena estabilidad, elevada eficiencia de reacción, bajo peso, adecuada porosidad y alta cohesión.

El **ánodo** es el electrodo negativo de la celda, cuando la batería está cargada está formado por un metal en estado reducido ( $M^0$ ), durante el proceso de descarga el material  $M^0$  se oxida, liberando  $z$  electrones:



El **cátodo** es el electrodo positivo, cuando la batería está cargada está formado por un material en estado oxidado ( $N^{z+}$ ). En el proceso de descarga, el material  $N^{z+}$  absorbe los electrones que provienen del circuito externo y se reduce ( $N^0$ ):



### ***Electrolito***

Es una solución que contiene iones (es el conductor iónico) y que permite la transferencia de carga a través de los iones entre ánodo y cátodo, cerrando así el circuito eléctrico. El más utilizado en baterías alcalinas recargables es el hidróxido de potasio con concentraciones mayores al 30 % m/m (6-7 molar) [1.1].

Las características generales que debe reunir el electrolito son: alta conductividad iónica, estabilidad térmica, bajo efecto corrosivo sobre los electrodos, bajo contenido de impurezas, bajo costo.

### ***Separador***

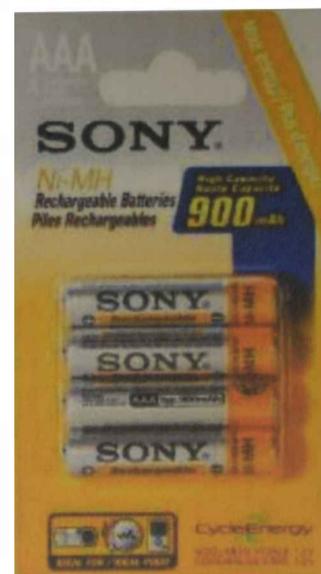
El separador está localizado entre el ánodo y el cátodo. Separa físicamente ambos electrodos de diferente polaridad, impidiendo que se produzca un cortocircuito dentro de la celda. Cuando la celda se llena con el electrolito el separador debe permitir que se mantenga la continuidad iónica.

Los materiales con los que pueden ser construidos los separadores deben reunir las siguientes características: elevada resistencia mecánica, alta resistencia a la oxidación, elevado poder

aislante, conveniente porosidad y permeabilidad, ausencia de impurezas y contaminantes.

Para el caso específico de baterías de níquel las características más adecuadas deben ser:

- Resistencia al poder oxidante del electrodo de níquel y del oxígeno liberado en la última etapa de la carga.
- Estabilidad estructural para ayudar adecuadamente a la compresión que sufre con el ensamble de los ánodos y cátodos.
- Adecuadas características de retención de electrolitos en función de su tamaño de poro y propiedades de humectabilidad para proporcionar una buena conductividad iónica entre los electrodos, así como para actuar como reservorio para el suministro de electrolito al electrodo positivo.
- Control del transporte de oxígeno desde la superficie del electrodo de hidróxido de níquel para controlar la hinchazón.
- Estabilidad química en soluciones alcalinas concentradas.



### **1.1.1 Principios electroquímicos utilizados en baterías**

La máxima energía eléctrica que pueden entregar los productos químicos que están depositados dentro o sobre los electrodos que forman parte de una celda, está determinada por la energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) de la reacción electroquímica (ec. 1.1)

$$\Delta G = - n_e F \Delta E \quad (\text{ec. 1.1})$$

donde:  $n_e$  es el número de electrones intercambiados en el proceso,  $F$  es la *constante de Faraday* (96485 culombios/mol) y  $\Delta E$  es la diferencia de potencial entre los electrodos.

Lo deseable es que durante el proceso de descarga de la batería, toda la energía almacenada pueda ser convertida en energía eléctrica útil. Sin embargo, parte de esa energía se pierde debido a polarizaciones que ocurren cuando la corriente de carga ( $I$ ) pasa a través de los electrodos que acompañan a las reacciones electroquímicas. Estas pérdidas incluyen: (a) polarización por activación ( $\eta_{tc}$ ). Esta caída de potencial es debida a la energía necesaria para activar la reacción de transferencia de carga y lograr que ocurra a una velocidad deseada. (b) polarización por concentración ( $\eta_{conc}$ ) relacionada con los cambios en la concentración de los reactivos y productos en la superficie del electrodo relativa al seno de la solución que resultan como consecuencia del pasaje de corriente. Es necesario un gasto de energía para que el transporte de las especies reactivas desde el seno de la solución a la interfase electrodo-electrolito sea lo suficientemente rápido como para mantener una determinada corriente. Estos efectos de polarización producen un cambio en los potenciales durante la operación, en la descarga consumen parte de la energía útil en forma de calor, y por tanto no toda la energía almacenada en los electrodos, teóricamente disponible, es totalmente convertida en energía eléctrica útil.

Otro factor importante que afecta en gran medida el rendimiento de una batería es la impedancia interna de la misma. Esta provoca que el potencial de la celda sea menor durante el funcionamiento que el potencial a circuito abierto lo que se traduce en una pérdida de la energía útil en forma de calor. La caída de potencial debido a la impedancia interna, usualmente se refiere a la polarización óhmica o caída IR y por lo tanto es proporcional a la intensidad de corriente ( $I$ ) que circula por el sistema. La impedancia total del sistema está compuesta por la resistencia iónica del electrolito (dentro del separador y del electrodo poroso), la resistencia eléctrica del material activo, de los colectores de

corriente y la resistencia por contacto entre el material activo y el colector de corriente. Estas resistencias tienen naturaleza óhmica, y siguiendo las leyes de Ohm, existirá una caída de potencial proporcional a la intensidad de la corriente que circula.

Cuando se conecta una resistencia externa (R), el potencial de la celda ( $\Delta E$ ) puede ser expresado según:

$$\Delta E = \Delta E_0 - [(\eta_{tc})_c + (\eta_{conc})_c] - [(\eta_{tc})_a + (\eta_{conc})_a] - IR_i = IR \quad (\text{ec. 1.2})$$

donde:

$\Delta E_0$  es la fuerza electromotriz de la celda o potencial a circuito abierto.

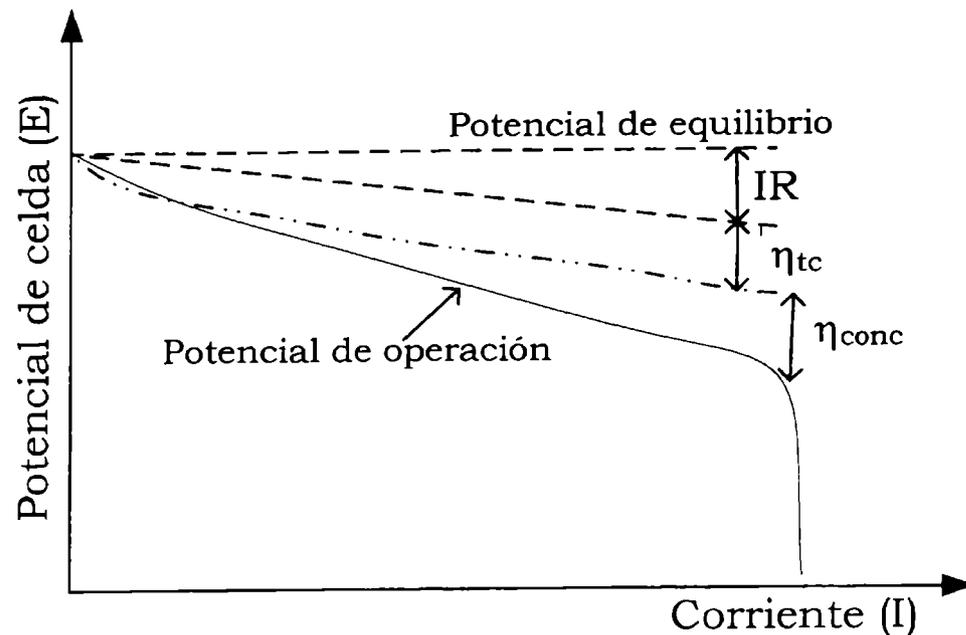
$(\eta_{tc})_c$  y  $(\eta_{tc})_a$  son las caídas de potencial catódica y anódica, respectivamente, debidas a la energía necesaria para activar la reacción de transferencia de carga y lograr que ocurra a una velocidad deseada.

$(\eta_{conc})_c$  y  $(\eta_{conc})_a$  son las caídas de potencial, catódica y anódica, respectivamente, debidas a la energía requerida para que el transporte de las especies reactivas desde el seno de la solución a la interfase sea lo suficientemente rápido como para mantener una dada corriente.

$R_i$  es la resistencia interna de la celda.

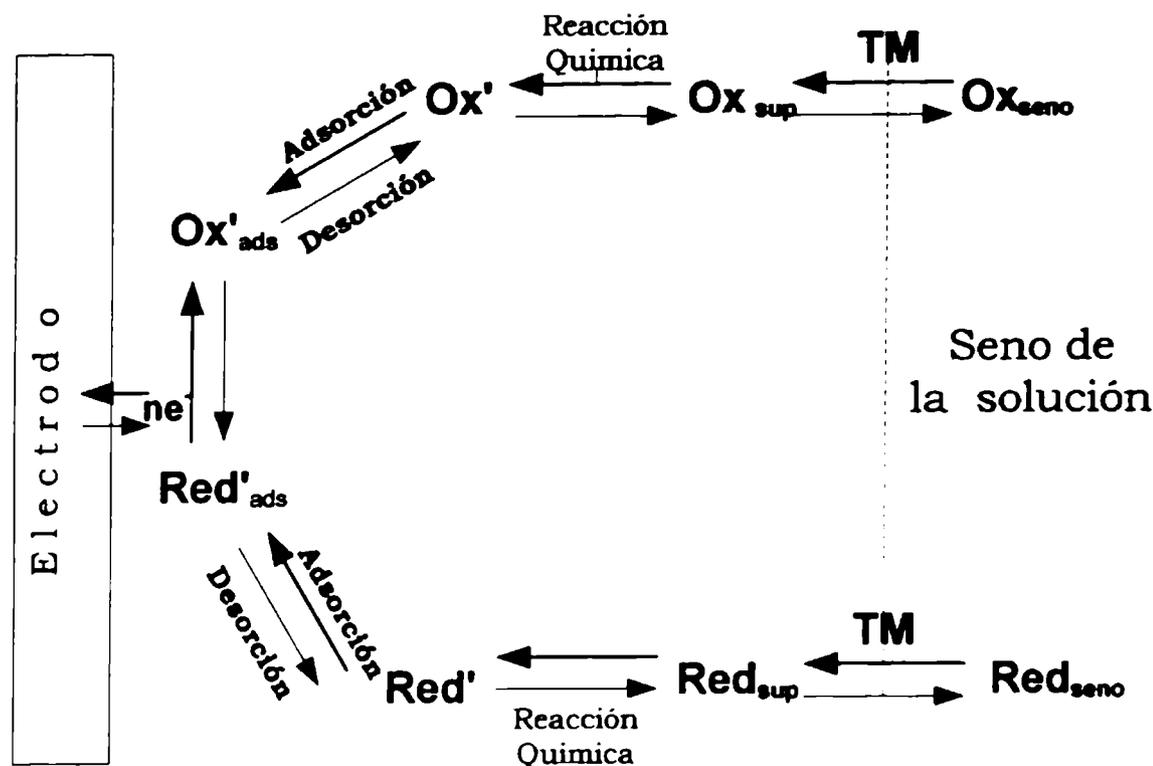
$I$  es la intensidad de la corriente de operación.

Como muestra la ec. 1.2, el potencial útil de una celda es menor que el potencial de reposo debido a los sobrepotenciales. A medida que la corriente aumenta esta diferencia se hace cada vez mayor. En la figura 1.2 se representa la disminución del potencial de celda a medida que aumenta el drenaje de corriente debido a los diferentes sobrepotenciales.



**Figura 1.2.** Esquema de la caída de tensión debida a los sobrepotenciales de una celda electroquímica.

Las reacciones en un electrodo pueden describirse sencillamente como reacciones de óxido-reducción, aunque en algunos casos los mecanismos que están involucrados pueden ser muy complejos e incluir varias etapas. En el proceso global pueden aparecer fenómenos tales como reacciones químicas anteriores o posteriores a la transferencia de carga, fenómenos de formación o ruptura de una red cristalina, formación de óxidos y formación de burbujas por desprendimiento de gases. En la figura 1.3 se presenta un esquema que ilustra posibles procesos consecutivos que influyen sobre la cinética de la reacción electroquímica. La etapa más lenta controlará la velocidad de la reacción electroquímica.



**Figura 1.3.** Factores que afectan la velocidad de reacción electroquímica.

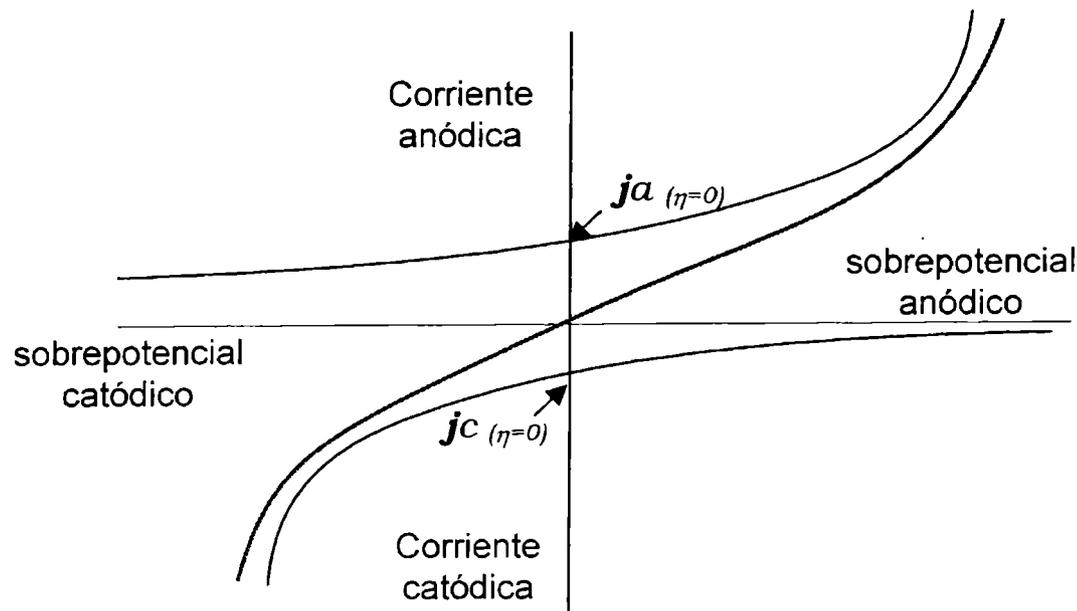
Si la velocidad de la reacción electroquímica está controlada por la etapa de transferencia de carga, la densidad de corriente global (la densidad de corriente es la intensidad de corriente por unidad de área geométrica del electrodo transversal al flujo de la misma,  $j = I/A_{gr}$ ) está dada por la ecuación de Butler-Volmer, también denominada ecuación fundamental de la electroquímica:

$$j = j_0 \left[ e^{\frac{(1-\beta^*)nF\eta}{RT}} - e^{-\frac{\beta^*nF\eta}{RT}} \right] \quad (\text{ec. 1.3})$$

donde,  $n$  es el número de electrones involucrados en la reacción,  $F$  es la constante de Faraday,  $\eta$  representa al sobrepotencial,  $R$  es la constante universal de los gases y  $T$  es la temperatura absoluta. Al parámetro  $\beta^*$  se lo denomina factor de simetría y está relacionado con la forma de las curvas de energía potencial correspondientes a las reacciones en el electrodo. El factor de simetría representa la fracción de la energía eléctrica en la interfase que afecta la energía de activación de la reacción, y por lo tanto, la velocidad de

reacción. El parámetro  $j_0$  es la densidad de corriente de intercambio y corresponde al valor de las densidades de corriente anódica ( $j_a$ ) y catódica ( $j_c$ ) cuando  $\eta = 0$  (figura 1.4)

$$j_0 = |j_c(\eta=0)| = j_a(\eta=0) \quad (\text{ec. 1.4})$$



**Figura 1.4.** Representación esquemática de la relación entre corriente y sobrepotencial.

En condiciones de equilibrio electroquímico (y cuando no existe un campo eléctrico exterior aplicado a la interfase), los potenciales observados son los obtenidos por la ecuación de Nernst y están determinados usualmente por las propiedades termodinámicas del sistema. La interfase se encuentra en un equilibrio dinámico que implica el pasaje de cargas en uno y otro sentido a igual velocidad y por lo tanto a igual densidad de corriente, de forma tal que la densidad de corriente total es cero. El valor de  $j_0$  es muy importante porque éste parámetro indica la facilidad a la cual se lleva a cabo la transferencia de carga en un electrodo: la altura de la barrera de energía que debe sortear el proceso de transferencia de carga será menor cuanto mayor sea el valor de  $j_0$ . Este valor depende de los materiales del electrodo, del área superficial real, del electrolito en contacto con dicha

superficie, de la concentración de la especie electroactiva en el seno de la solución y de la temperatura.

La etapa de transporte de materia también puede controlar el proceso. La diferencia de potencial en la interfase electrodo-solución depende de la actividad del reactivo en la misma. A medida que transcurre la reacción electroquímica, los reactivos se consumen y su actividad disminuye con respecto a la inicial. Si el transporte de materia es suficientemente rápido comparado con la velocidad de reacción, la concentración en la superficie se mantendrá igual a la inicial y lo mismo sucederá con la diferencia de potencial en la interfase; de lo contrario se necesitará un exceso de energía para lograr el transporte de materia hacia la superficie del electrodo. Este exceso de energía origina el sobrepotencial de concentración  $\eta_{\text{conc}}$  resultando un control por transporte de materia.

Los iones se pueden transportar hacia o desde los electrodos por migración, convección y difusión y las moléculas neutras solamente por difusión y convección:

*Migración:* movimiento de especies cargadas producido por efecto del campo eléctrico (gradiente de potencial).

*Difusión:* movimiento de especies causado por efecto de un gradiente de concentración.

*Convección:* movimiento de especies producido por efectos hidrodinámicos, por ejemplo, agitación. Existen dos tipos de convección, *natural* donde la fuerza impulsora es un gradiente de densidad y *forzada* que tiene como fuerza impulsora un gradiente de velocidad.

El proceso de difusión es generalmente el responsable del transporte de materia en baterías [1.2].

El análisis del proceso de difusión se realiza utilizando las ecuaciones correspondientes a la primera ley de Fick,

Primera Ley de Fick

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial z} \quad (\text{ec. 1.5})$$

la cual representa el flujo de materia (ec. 1.5) y la segunda Ley de Fick, que se deduce de la Ley de la conservación de la materia y de la ec. 1.5

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \quad (\text{ec. 1.6})$$

donde:

$c$ : concentración de la especie electroactiva en el seno de la solución, mol/m<sup>3</sup>.

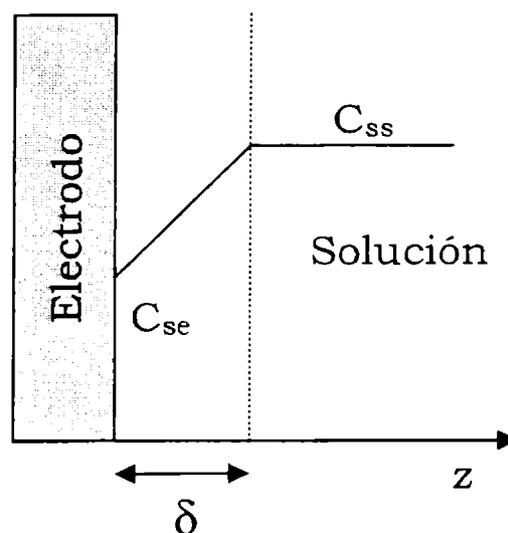
$J$ : flujo de materia, mol/s·m<sup>2</sup>.

$t$ : tiempo, s

$D$ : coeficiente de difusión de la especie electroactiva, m<sup>2</sup>/s

$Z$ : longitud, m

La figura 1.5 muestra un esquema de la interfase electrodo-solución con las concentraciones de reactivos en la superficie del electrodo ( $C_{se}$ ) y en el seno de la solución ( $C_{ss}$ ) siendo  $\delta$  el espesor de la doble capa eléctrica.



**Figura 1.5.** Esquema simplificado de la interfase electrodo-solución

Considerando la relación entre la densidad de corriente y el flujo (ec. 1.7)

$$j = nFJ \quad (\text{ec.1.7})$$

y suponiendo una variación lineal de la concentración en la doble capa eléctrica de espesor  $\delta$

$$\frac{\partial c}{\partial z} = \frac{C_{ss} - C_{se}}{\delta} \quad (\text{ec.1.8})$$

La ec. 1.5 se puede reescribir de forma más práctica como:

$$j \approx nFD \frac{C_{ss} - C_{se}}{\delta} \quad (\text{ec.1.9})$$

Cuando  $C_{se}$  es igual a cero, la densidad de corriente alcanza un valor máximo que se conoce como densidad de corriente límite  $j_l$  [ec. 1.10].

$$j_l \approx nFD \frac{C_{ss}}{\delta} \quad (\text{ec. 1.10})$$

El estudio de los procesos de transferencia de carga y transporte de materia es fundamental para poder dilucidar el comportamiento de un sistema electroquímico dado.

En el caso de baterías, tema de la Tesis doctoral, el diseño de las mismas se realiza de tal manera que sean despreciables los controles por difusión, migración y transferencia de carga para evitar las pérdidas de energía eléctrica a causa de los sobrepotenciales.

### **1.1.2 Baterías comerciales**

Las baterías se pueden clasificar de acuerdo a los diferentes criterios que se presentan a continuación.

Por la posibilidad de carga: primarias y secundarias

Por el tipo de electrodo: Pb-ácido, litio, Ni-MH, etc.

Por la forma de uso: portátiles y estacionarias

Por el tipo de electrolito: acuoso, no acuoso, alcalino.

Por su tamaño: desde mWh a MWh

Por sus aplicaciones: arranque, de tracción, etc.

Por su estado de desarrollo: comerciales o en desarrollo.

Según la posibilidad de carga, las baterías se agrupan en dos tipos principales: primarias y secundarias. Una batería primaria es aquella irreversible (no recargable) que generalmente posee mayor densidad de energía en términos comparativos. Produce energía consumiendo algún químico componente de la batería. Cuando éste se agota, la pila ya no produce más energía y debe ser reemplazada. Se emplean para iluminación, equipos de fotografía, dispositivos eléctricos y electrónicos, juguetes, etc. Las baterías secundarias (baterías de almacenamiento) son aquellas que pueden recargarse una vez agotada la carga. Obtienen su energía transformando alguno de sus químicos en otro tipo de químico. Cuando el cambio es total, la batería ya no produce más energía. Sin embargo, ésta puede ser recargada pasando a través de ella una corriente eléctrica proveniente de otra fuente, para así poder volver a los químicos a su estado original.

#### *Funcionamiento de la celda*

En el proceso de *descarga* se genera un flujo de electrones que va desde el ánodo hacia el cátodo a través del circuito externo. Los cationes viajan a través del electrolito y del separador hacia el cátodo. En el cátodo se reduce el material activo, generando aniones que se desplazan hacia el ánodo.

En el proceso de *carga*, que es el inverso a la *descarga*, se regeneran los materiales activos conectando la batería a una fuente externa de energía. La *carga* puede llevarse a cabo en diferentes condiciones: a potencial constante, a intensidad y potencial constantes, a intensidad constante o con potencial variable. Los factores que influyen sobre el proceso de *carga* de una batería son: condiciones de carga, temperatura del electrolito, estado de carga y la vida del acumulador.

### 1.1.2.2 Baterías de níquel-hidrógeno (Ni-H<sub>2</sub>)

Una de las principales tecnologías de almacenamiento de energía, altamente utilizada en el ámbito espacial, está relacionada con las baterías de **Ni-H<sub>2</sub>**. Lo que la diferencia con las baterías de Ni-MH es que utilizan una celda presurizada con hidrógeno a presiones mayores que 1200 psi (82,7 bar). Además, el ánodo es un electrodo de hidrógeno que utiliza una fina placa de Teflón recubierta con negro de platino que sirve como catalizador de la reacción. El cátodo está formado por hidróxido de níquel depositado electroquímicamente sobre una placa de níquel sinterizado<sup>1</sup>. Como separador de los electrodos emplean una tela de zircar [1.3] y por último un entramado de polipropileno que actúa como difusor de gas. Este último se sitúa detrás del electrodo de hidrógeno permitiendo que los gases formados difundan hacia la parte trasera del electrodo negativo.

Las celdas de Ni-H<sub>2</sub> utilizan hidróxido de potasio al 26% p/p como electrolito y han mostrado una vida útil de 15 años y más de 20.000 ciclos al 80% EDD<sup>2</sup> [1.4-1.6]

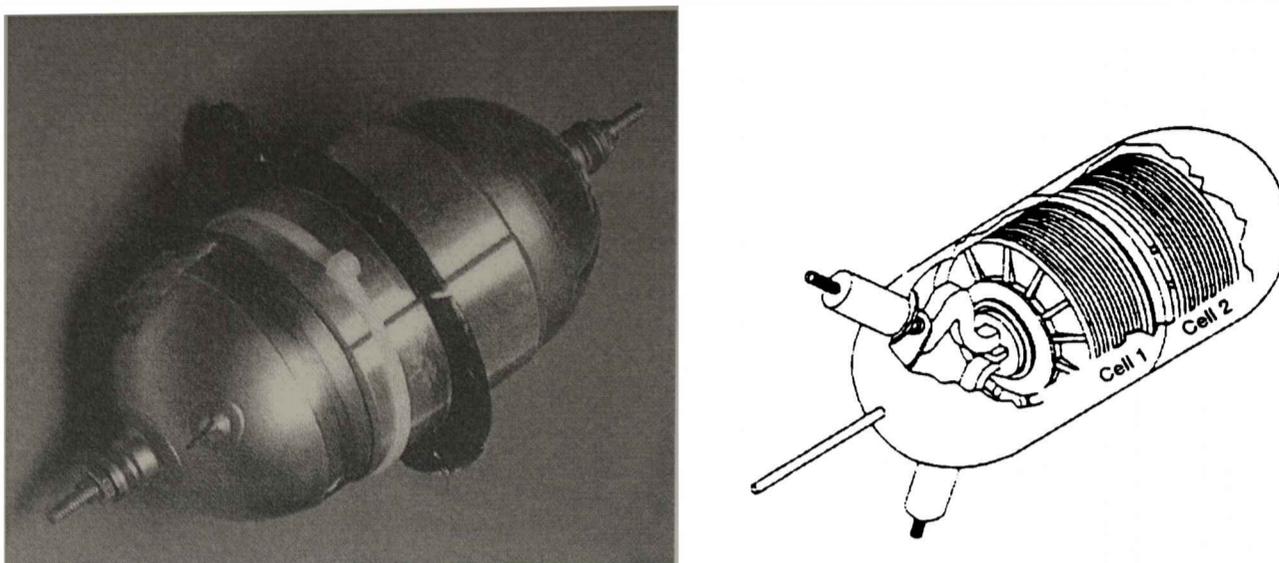
A continuación (figura 1.6) se muestran la foto y un corte transversal de una celda de Ni-H<sub>2</sub> de 50 Ah AF/HAC.

---

<sup>1</sup> Fabricadas por la compañía INCO®

<sup>2</sup> EDD: Porcentaje del estado de descarga basado en la capacidad nominal.

Estas baterías tienen densidades energéticas de 75 KWh/kg [1.7],



**Figura 1.6.** Foto de una celda Ni-H<sub>2</sub> 50 Ah AF/HAC y corte transversal de la misma.

que es la tercera parte del valor correspondiente a una celda de litio [1.8], sin embargo, la característica sobresaliente de esta tecnología es la durabilidad.

Las reacciones que suceden en el proceso de carga-descarga en estas celdas se pueden resumir mediante las siguientes ecuaciones:

*Operación normal durante la descarga*

En el electrodo de níquel  $\text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni(OH)}_2$

En el electrodo de hidrógeno  $\frac{1}{2} \text{H}_2 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$

*Sobrecarga*

En el electrodo de níquel  $2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{e}^- + \frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$

En el electrodo de hidrógeno  $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_2$

Reacción de recombinación  $\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{calor}$

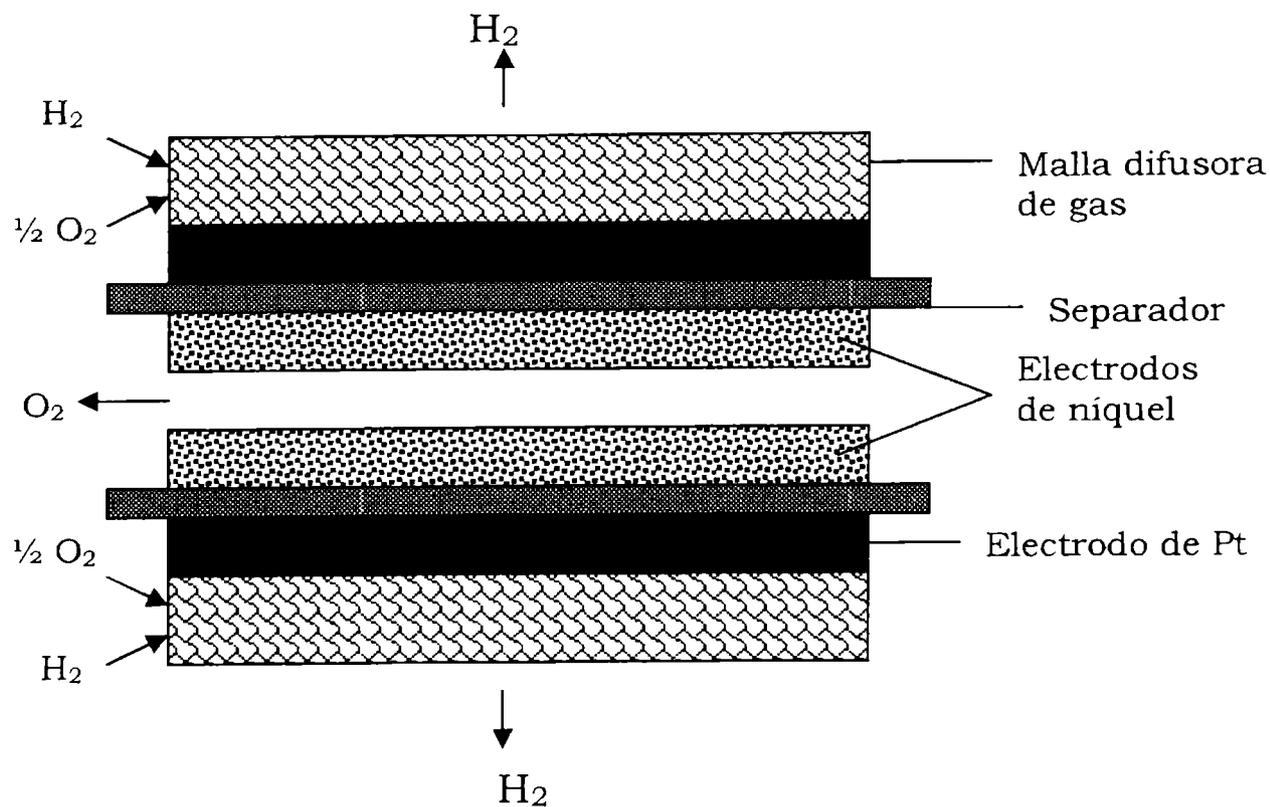
El potencial nominal durante la descarga es de 1,25 V y durante la carga es de 1,50 V.

Existe una gran variedad de baterías de Ni-H<sub>2</sub>, tantas como posibles configuraciones de sus componentes internos exista. Al diseñar una batería de estas características se deben considerar los procesos que tienen lugar dentro la celda durante el almacenamiento y el ciclado.

Los dos tipos de configuraciones básicas son:

- *Back to back*

En esta disposición los electrodos de hidróxido de níquel son enfrentados directamente, como puede observarse en la figura 1.7. Los separadores están colocados a continuación del electrodo de platino. El electrodo negativo está ubicado con la superficie de platino apoyada sobre el separador y la malla difusora de gas está colocada en la parte trasera del mismo. De esta manera se constituye un paquete de electrodos.

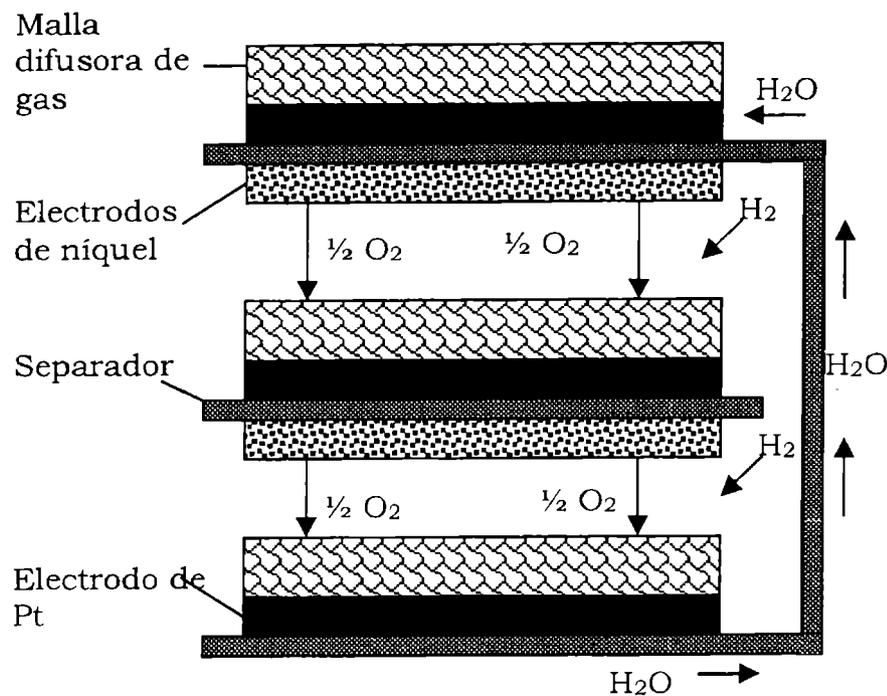


**Figura 1.7.** Esquema de la celda Ni-H<sub>2</sub> con configuración back to back.

Una celda completa está constituida por varios de estos paquetes y ese módulo completo está contenido dentro de un recipiente e inundado con hidrógeno a presión.

- *Diseño de recirculación*

En la figura 1.8 se muestra un esquema del diseño de recirculación. Un módulo consiste en la malla difusora de gas, el electrodo de hidrógeno, el separador y el electrodo de hidróxido de níquel; la última parte está formada por el electrodo de hidrógeno y el separador.



**Figura 1.8.** Esquema del diseño con recirculación para celdas de Ni-H<sub>2</sub>

Todas las baterías de Ni-H<sub>2</sub> son exclusivamente para uso espacial debido a su elevado costo de fabricación.

En Argentina existe, aun en operación, la misión SAC-C (Satélite de Aplicación Científica) que tiene como objetivo tanto la observación de nuestro planeta, como la realización de mediciones de parámetros de la tierra con fines científicos [1.9, 1.10]. El satélite SAC-C fue lanzado en 2001 y forma parte de una constelación internacional para el monitoreo del ambiente y de catástrofes naturales. SAC-C utiliza baterías de Ni-H<sub>2</sub> para el almacenamiento de energía. El satélite orbita la Tierra a una altitud de 705 km, la realización de 14,7 órbitas cada día a una velocidad de 7 km/s. Cada trayectoria de vuelo dura 98 minutos, de los cuales 64 minutos son a la luz del sol y 34 minutos en la oscuridad (eclipse). Durante el período de luz la energía del sol es

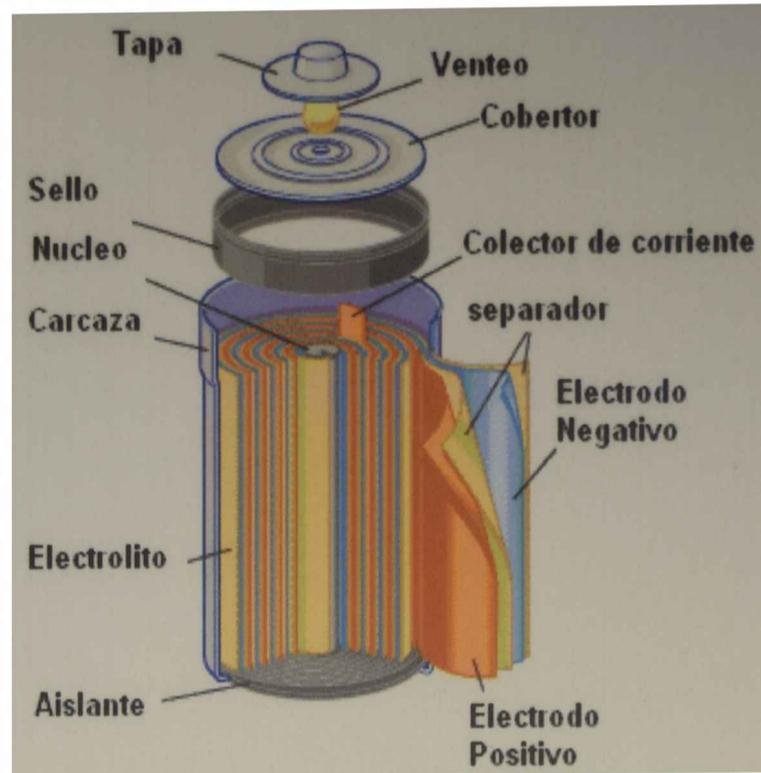
convertida en electricidad mediante paneles solares. Durante el eclipse la energía es proporcionada únicamente por las baterías en su sistema de potencia. El sistema de baterías está constituido por dos packs de once (11) celdas de Ni-H<sub>2</sub> conectadas en serie. Cada celda tiene una capacidad nominal de 12,8 Ah a 10 °C y un potencial de operación de 2,50 V. Hasta el momento las baterías tienen 59000 ciclos carga-descarga al 15% EDD. Debido a las altas presiones de hidrógeno de operación (mayores de 50 atm) el fenómeno de autodescarga es muy grande llega al 10% diario, y exhaustivas investigaciones han podido resolver esta situación. Se postula que el mecanismo de la reacción de autodescarga es una reacción química directa entre el hidrógeno y el hidróxido de níquel. Este inconveniente en el espacio no es problemático debido a las continuas recargas que reciben desde los paneles solares. El uso de esta batería en dispositivos terrestres es imposible, debido a su elevado costo y a su gran autodescarga [1.11-1.14].

#### *1.1.2.3 Baterías de níquel-hidruro metálico (Ni-MH)*

Una solución al problema de la autodescarga de las baterías de Ni-H<sub>2</sub> (10 % diario) es reducir la presión de hidrógeno dentro de la carcasa. Como solución a este problema surgió la posibilidad de almacenar el hidrógeno en forma electroquímica en aleaciones metálicas formadoras de hidruros que suministran presiones de equilibrio de hidrógeno inferiores a la atmósfera. Estas menores presiones de hidrógeno permiten reducir marcadamente la autodescarga a valores por debajo del 1% mensual, es decir aún por debajo de las baterías de Ni-Cd [1.15-1.16].

Las baterías de **Ni-MH** consisten básicamente en una estructura metálica que contiene a los electrodos positivo (Ni(OH)<sub>2</sub>) y negativo (aleación de metales absorbadora de hidrógeno) separados y el electrolito (solución acuosa de hidróxido de potasio 7 M) que humedece a todos los componentes (figura 1.9).

Estas baterías ofrecen una mejor prestación que las de Ni-Cd



**Figura 1.9.** Esquema de una celda cilíndrica Ni-MH mostrando los componentes fundamentales.

y además son ambientalmente benignas (se elimina el empleo del Cd, costoso y medioambientalmente peligroso) [1.17]. También presentan una mayor capacidad de energía por volumen o masa que las de Ni-Cd o Pb-ácido.

Las baterías Ni-MH tienen un excelente desempeño eléctrico y ciclabilidad. Aunque los últimos desarrollos en baterías de ion Litio exhiben muchas ventajas, como mayor densidad energética y mayor voltaje, esta tecnología sigue siendo más costosa que la tecnología Ni-MH y requiere ser implementada con un circuito de control para poder ser operadas con seguridad [1.18].

En la tabla 1.1 se presenta una comparación de los componentes y características de las distintas baterías secundarias [1.19]. Se observa que las baterías Ni-MH presentan varias ventajas frente a las otras tecnologías.

**Tabla 1.1.** Comparación de los componentes y características entre diferentes baterías secundarias

Baterías	Electrodo Negativo	Electrodo Positivo	Electrolito	Voltaje Nominal (V)	Energía específica teórica (Wh/kg)	Energía específica práctica (Wh/kg)	Densidad de energía Práctica (Wh/lts)	Desventajas
Plomo-ácido	Pb	PbO <sub>2</sub>	KOH	2,0	252	35	70	Pesada, pocos ciclos de vida, tóxica
Níquel-hierro	Fe	NiOOH	KOH	1,2	313	45	60	Pesada, alto mantenimiento
Níquel-Cadmio	Cd	NiOOH	KOH	1,2	244	50	75	Tóxica
Níquel-Hidrogeno	H <sub>2</sub>	NiOOH	KOH	1,2	434	55	60	Costosa, hidrógeno a altas presiones
Níquel-Hidruro metálico	H como (MH)	NiOOH	KOH	1,2	278-800 (depende de la aleación)	70	170	Costosa
Níquel-Zinc	Zn	NiOOH	KOH	1,6	372	60	120	Pocos ciclos de vida
Plata-Zinc	Zn	AgO	KOH	1,9	524	100	180	Muy costosas, poca ciclabilidad
Zinc-Aire	Zn	O <sub>2</sub>	KOH	1,1	1320	110	80	Muy pocos ciclos de vida
Zinc-Bromo	Zn	Complejo de Bromo	ZnBr <sub>2</sub>	1,6	450	70	60	Baja potencia, componentes peligrosos.
Ion Litio	Li	Li <sub>x</sub> CoO <sub>2</sub>	PC o DMC c/LFP <sub>6</sub>	4,0	766	120	200	Costosa, problemas con seguridad
Sulfuro de Sodio	Na	S	Alumina Beta	2,0	792	100	>150	Funcionan a altas temperaturas, baja potencia.

La batería Ni-MH es una de las pocas tecnologías que presenta una alta durabilidad, seguridad y emplea materiales no peligrosos. La batería de Ni-MH ha evolucionado continuamente a lo largo de los años. Comenzó siendo una curiosidad de laboratorio y en la actualidad ha llegado a ser un producto altamente desarrollado para satisfacer la gran demanda del mercado, que va desde electrónica de consumo (cámaras, celulares, radio, computadoras portátiles, sistemas de navegación para automóviles, etc), hasta vehículos eléctricos, vehículos eléctricos híbridos y energía estacionaria.



Batería Ni-MH de alta potencia del Toyota Prius, Japón.

Las reacciones que ocurren en ambos procesos son las siguientes.

*Operación normal durante la descarga*

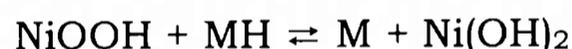
Electrodo de níquel



Electrodo metal hidruro

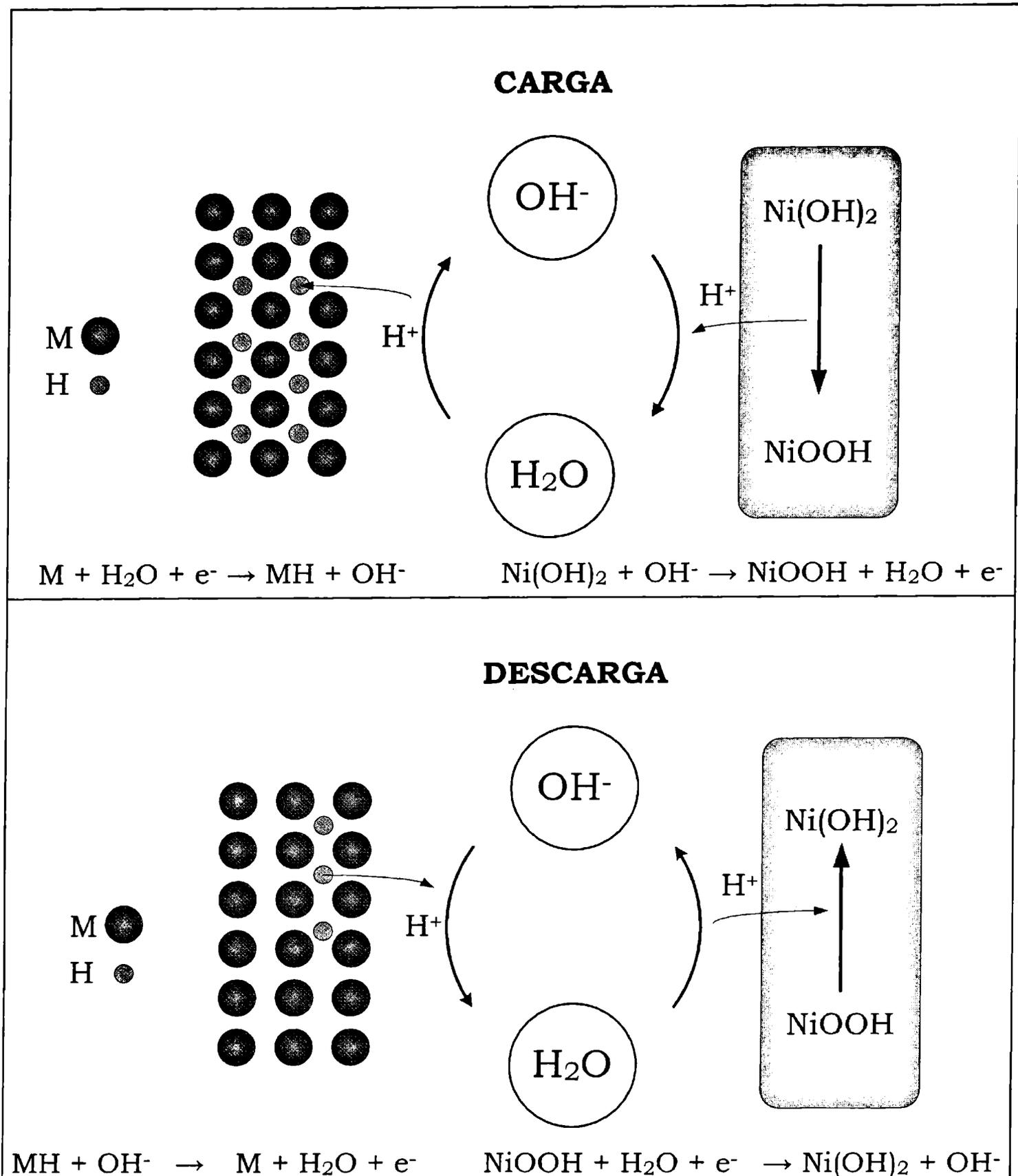


Siendo la reacción global durante la descarga



Estas reacciones son reversibles llevándose a cabo las reacciones inversas durante la *Carga*.

En la figura 1.10 se esquematizan los dos procesos de carga y descarga electroquímica junto a las reacciones que ocurren en dichos procesos



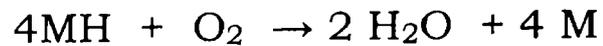
**Figura 1.10.** Esquema representativo de los procesos de carga y descarga que ocurren en una batería de Níquel e hidruro metálico.

*Sobredescarga*

La batería de Ni-MH se construye con un electrodo negativo (MH) que posee una mayor capacidad efectiva que el electrodo positivo. Por ello durante la carga, el electrodo positivo llega a carga completa antes que el negativo y comienza a evolucionar de oxígeno.



El oxígeno difunde a través del separador y se recombina con el hidrógeno del electrodo negativo, disminuyendo la presión interna. La reacción de recombinación queda expresada por la siguiente ecuación:



Debe considerarse que la *sobrecarga* o *sobredescarga* de la batería disminuye a largo plazo la vida útil de las celdas, ya que estos procesos pueden dañar e incluso inutilizar en forma permanente a la batería. Estos procesos pueden ocurrir debido a causas como la generación interna de gases como consecuencia de reacciones no deseadas, la corrosión de los materiales activos de los electrodos, el aumento de la temperatura, etc. La *autodescarga* se produce por reacciones químicas de los materiales activos con el medio y por reacciones electroquímicas de zonas de diferente actividad en el electrodo. Las causas que generan la *autodescarga* de una batería son: el diseño de la celda, el sistema electroquímico, la temperatura, la presencia de impurezas y el tiempo de almacenamiento.

---

## 1.2 Generalidades sobre el hidróxido de níquel como material activo para baterías

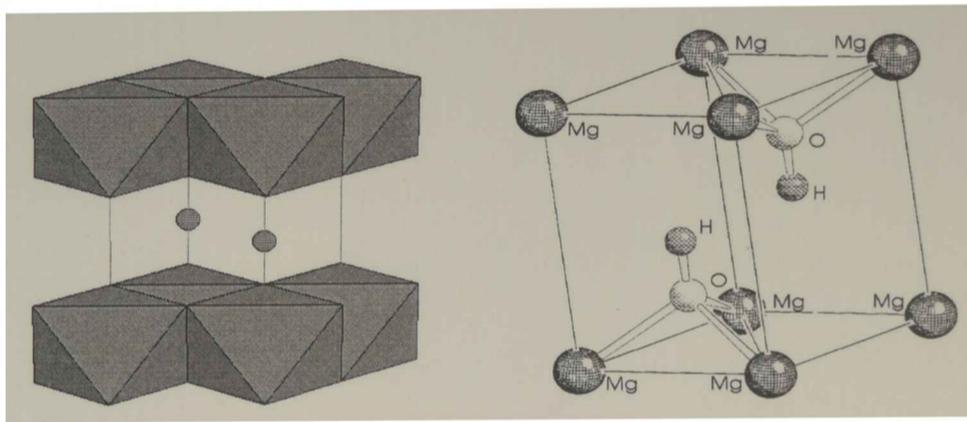
---

El hidróxido de níquel se utilizó durante muchos años como material activo del electrodo positivo (cátodo) de baterías alcalinas como las de níquel-cadmio (Ni-Cd), níquel-hierro (Ni-Fe), níquel-hidrógeno (Ni-H<sub>2</sub>) y níquel-hidruro metálico (Ni-MH) [1.20,1.21]. Hoy en día persiste el gran interés en el hidróxido de níquel, ya que forma parte de una de las baterías recargables más utilizadas en el mercado que es la Ni-MH. También es el componente activo de baterías de alto rendimiento, como son las de Ni-H<sub>2</sub> que tienen su mayor prestación en el área espacial.

El hidróxido de níquel se ha estudiado empleando diversas técnicas espectroscópicas, estructurales y electroquímicas, con el

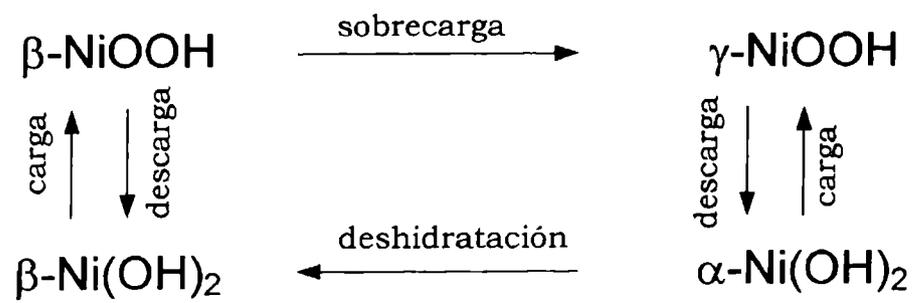
objetivo de entender su complejo funcionamiento como componente del electrodo positivo.

Uno de los más significativos avances en el entendimiento de este material lo logró Bode [1.22] quien descubrió que el estado descargado ( $\text{Ni(OH)}_2$ ) y el estado cargado ( $\text{NiOOH}$ ) podían existir en dos fases, cada una de ellas con características particulares. La fase beta ( $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ ) anhidro tiene una estructura laminar similar a la de la brucita ( $\text{Mg(OH)}_2$ ), en cambio la fase alfa ( $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ ) presenta una estructura hidratada, con las moléculas de agua intercaladas entre las láminas que forman la estructura tipo brucita (ver figura 1.11).

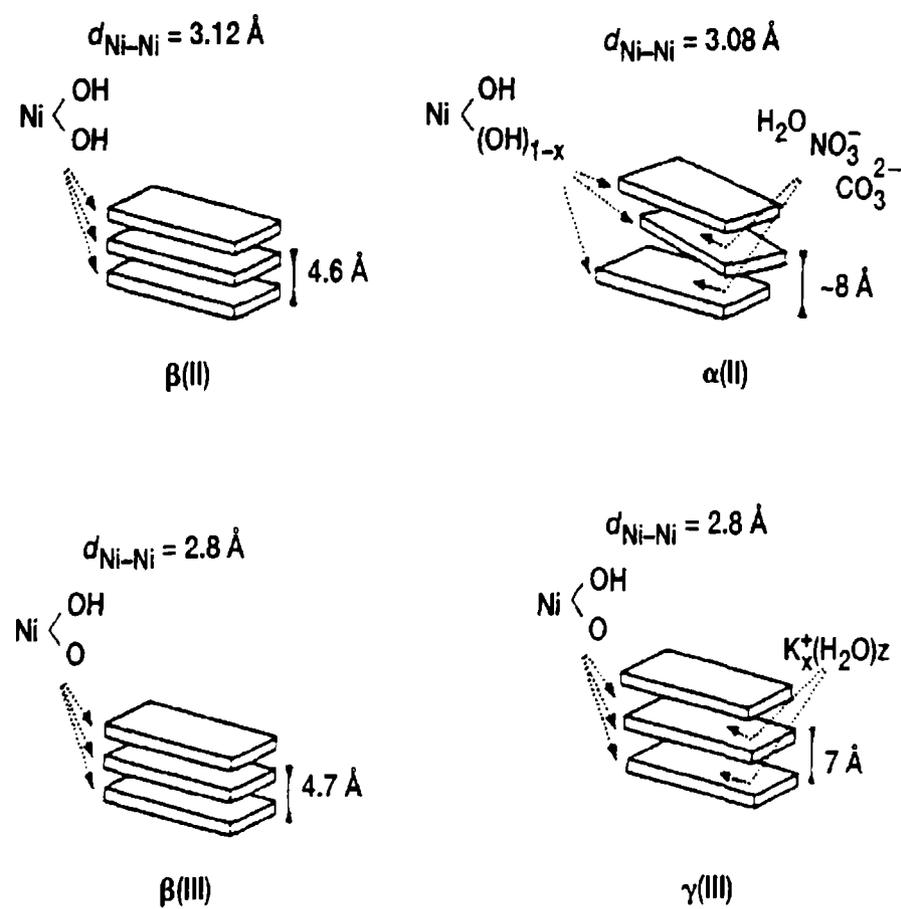


**Figura 1.11.** Esquema representativo de la estructura de  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ .

Durante el proceso de oxidación de  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$  se forma  $\beta\text{-NiOOH}$  y de  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$  se genera  $\gamma\text{-NiOOH}$ . En el proceso inverso, en la reducción de  $\beta\text{-NiOOH}$  se produce nuevamente  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$  y a partir de  $\gamma\text{-NiOOH}$  se obtiene  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ , aunque puede ocurrir una deshidratación y la fase  $\alpha$ - puede transformarse en la  $\beta$ - de hidróxido de níquel. En las figuras 1.12 y 1.13 se muestran esquemas que representan estos procesos durante la oxidación y la reducción (carga-descarga de una batería).



**Figura 1.12** Diagrama de Bode [1.22] para hidróxido de níquel durante los procesos de oxidación y de reducción.



**Figura 1.13.** Representación esquemática de Bode [1.22] de la estructura del hidróxido de níquel y del oxihidróxido de níquel.

### 1.2.1 $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>

La estructura  $\beta$ - del hidróxido de níquel puede presentar una cristalinidad bien definida o un grado de amorficidad semejante al del material activo de las baterías alcalinas.

Para la obtención de  $\beta$ -hidróxido de níquel se han desarrollado numerosos métodos entre los que se encuentran la *precipitación química*, [1.23-1.25] y la *precipitación electroquímica indirecta* o *electrosíntesis* [1.26, 1.27].

Para la preparación del hidróxido que forma parte de las baterías alcalinas para uso terrestres la técnica más empleada es la *precipitación química*. La microestructura del hidróxido de níquel obtenido por esta técnica está relacionada con las condiciones experimentales en las cuales se lleva a cabo el procedimiento de síntesis. Los parámetros a considerar son la concentración inicial de los reactivos, de los agentes complejantes y/o de los aditivos, el valor de pH y la temperatura [1.28].

Una descripción sencilla de la estructura del material preparado por precipitación química queda dada por sus parámetros de red. Las dimensiones para un hidróxido poco cristalino son  $a = 3,1260 \text{ \AA}$  y  $c = 4,6050 \text{ \AA}$  [1.29].

A pesar que los materiales preparados aplicando la técnica de precipitación química contienen una pequeña cantidad de agua aún siguen siendo clasificados como de estructura  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>. Mediante análisis termogravimétrico se determina que esa agua es removida únicamente a elevadas temperaturas [1.30-1.32] por lo que varios autores proponen estructuras como [Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>0,326</sub>](OH)<sub>2</sub> [1.33]. La presencia de moléculas de agua intersticiales también puede evidenciarse por espectroscopia infrarroja (IR), a través del ensanchamiento de la banda de absorción a 1630 cm<sup>-1</sup>, asignada a la flexión de la molécula de agua [1.34].

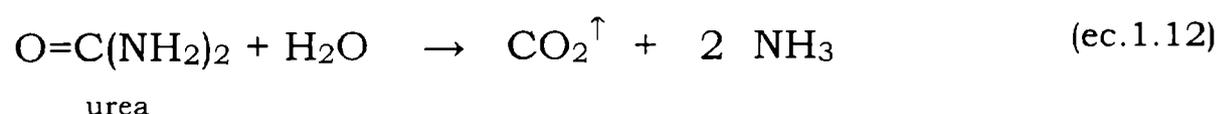
El hidróxido de níquel que forma parte del material activo del electrodo positivo de las baterías alcalinas necesariamente tiene que contener moléculas de agua intersticiales (ver figura 1.10).

### 1.2.2 $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub>

La estructura  $\alpha$ - del hidróxido de níquel es más hidratada que la estructura arriba descrita. Si se realiza una impregnación electroquímica catódica desde una solución electrolítica conteniendo la sal nitrato de níquel, la mayor parte del material obtenido es  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub>, siempre y cuando la temperatura de la síntesis no supere los 70 °C [1.35]. En esta síntesis se aplica una corriente catódica (8 mA/cm<sup>2</sup>) sobre una placa porosa de níquel sumergida en una solución 0,1 M Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. De esta manera se produce la reducción de los iones nitrato (ec.1.11) y como consecuencia ocurre un aumento del pH sobre la superficie del electrodo, de tal manera que precipita el  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> dentro de los poros de la placa. La cantidad de  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> que se obtiene es directamente proporcional al tiempo de impregnación.



Otro método por el cual se puede obtener hidróxido de níquel en su fase  $\alpha$ - es la técnica de *chemie douce* (precipitación suave) [1.36,1.37] que consiste en la precipitación homogénea debida al cambio de pH del medio causado por la descomposición de la urea (ec. 1.12).



Bode propone una estructura laminar para la forma  $\alpha$ - similar a la de  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> pero con moléculas de agua entre los planos (001) [1.22]. Estas moléculas de agua causan una expansión en el eje c, logrando distancias interplanares de 8 Å. Además, propone una

unidad de celda de  $3\cdot\text{Ni}(\text{OH})_2\cdot 2\cdot\text{H}_2\text{O}$  y asigna las posiciones de las moléculas de agua intercaladas en las cuales las  $2/3$  partes de los sitios habilitados para los átomos de níquel están ocupados por moléculas de agua [1.38]. Este modelo da las siguientes dimensiones para la celda unitaria:  $a = 5,42 \text{ \AA}$  y  $c = 8,05 \text{ \AA}$ . Posteriormente, utilizando difracción de rayos X, se encontró que la estructura  $\alpha$ - es similar a la brucita pero sus placas o láminas están orientadas de manera aleatoria a lo largo del eje  $c$  [1.39]. Otros trabajos también confirman que la estructura es similar a la de  $\beta$ - $\text{Ni}(\text{OH})_2$  pero sus placas están orientadas al azar (turbostaticidad) y que las moléculas de agua intercaladas, unidas a través del hidrógeno a los grupos Ni-OH del plano basal, hacen que las láminas estén más separadas y formen un cristal de mayor tamaño [1.40].

Estudios termogravimétricos permitieron determinar que el agua adsorbida superficialmente es eliminada entre los 50 y los 90 °C, mientras que el agua intercalada es removida entre los 90 y 180 °C [1.41].

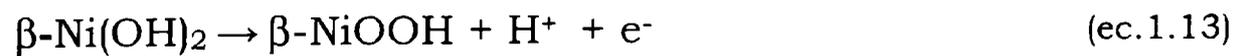
Algunos autores [1.42, 1.43] cuestionan que en la composición de la estructura  $\alpha$ - únicamente estén involucradas moléculas de agua y proponen una nueva composición del tipo  $\text{Ni}(\text{OH})_{2-x}\text{A}_y\text{B}_z\cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $x = y + 2z$ ) donde A y B son aniones mono o divalentes que dependen de las sales que se utilicen como reactivos iniciales para realizar la síntesis. La presencia de estos aniones causaría que las distancias interplanares se modifiquen respecto a las de la estructura  $\beta$ -.

El  $\alpha$ - $\text{Ni}(\text{OH})_2$  es inestable en agua y se va convirtiendo lentamente en  $\beta$ - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . En soluciones alcalinas fuertes esta transición es mucho más rápida y en consecuencia, el producto resultante está formado por partículas de menor tamaño [1.44].

### 1.2.3 $\beta$ -NiOOH

El oxihidróxido de níquel ( $\beta$ -NiOOH), es el producto principal de la oxidación de los electrodos que contienen  $\beta$ - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . Este proceso

de oxidación no provoca mayores modificaciones sobre la estructura de tipo brucita de  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>. Las dimensiones de la celda unitaria cambian de  $a = 3,1260 \text{ \AA}$  y  $c = 4,6050 \text{ \AA}$  para  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> y  $a = 2,82 \text{ \AA}$  y  $c = 4,85 \text{ \AA}$  para  $\beta$ -NiOOH [1.45]. En el proceso de oxidación (ec.1.13) ocurre la extracción de un protón de la red cristalina



La espectroscopía IR permite observar que durante la carga desaparece la banda aguda a  $3644 \text{ cm}^{-1}$  asignada a los oxhidrilos [1.40]. El espectro indica la presencia de enlaces hidrógeno para  $\beta$ -NiOOH sin oxhidrilos libres, por lo tanto es probable que el  $\beta$ -NiOOH contenga algunas moléculas de agua en su estructura, sin embargo los trabajos publicados [1.45] relacionados con esta característica son, escasos. No siempre se puede obtener el material puro, siempre está la posibilidad de que se forme simultáneamente  $\gamma$ -NiOOH.

#### **1.2.4 $\gamma$ -NiOOH**

El  $\gamma$ -NiOOH es el producto de la reacción de oxidación de la especie  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub>. También se produce por la sobrecarga de  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>, particularmente se llega a porcentajes elevados de recarga y en altas concentraciones de álcali [1.46].  $\gamma$ -NiOOH tiene una estructura romboédrica y pertenece al grupo espacial del tipo Cl<sub>2</sub>Cd con parámetros de red  $a = 2,80 \text{ \AA}$  y  $c = 20,65 \text{ \AA}$ . En esta variedad el espacio interlaminar está ocupado por especies sin ordenamiento alguno. La naturaleza de esas especies, moléculas de agua, iones oxhidrilo y/o trazas de iones metálicos depende del procedimiento seguido en la preparación. Los difractogramas patrones de rayos X presentan líneas más definidas que para cualquiera de los otros óxidos [1.47,1.48].

#### **1.2.5 Desordenes estructurales**

El hidróxido de níquel puede describirse como un ensamble compacto de iones oxhidrilo con especies Ni<sup>2+</sup>, estas últimas

ocupando un plano situado entre dos planos consecutivos de grupos oxhidrilo. Las capas o láminas de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  se apilan a lo largo del eje  $c$ , no existiendo enlaces tipo *punte de hidrógeno* entre los grupos oxhidrilo de dos planos consecutivos.

Los defectos estructurales que pueden estar presentes en el hidróxido de níquel se clasifican en las siguientes cuatro categorías.

*i. Vacancia de cationes*

La *vacancia de cationes* sucede cuando un lugar que debería ser ocupado por un catión en una red cristalina perfecta queda vacante. Ese lugar puede ser ocupado por un átomo vecino, por lo que la vacancia se mueve en sentido contrario al sitio que solía ocupar el átomo en movimiento [1.49,1.50]. La estabilidad de la estructura que rodea a la vacancia hace que la estructura no colapse completamente. En algunos casos los átomos vecinos a la vacante se alejan del sitio vacío debido a la atracción de los átomos que lo rodean.

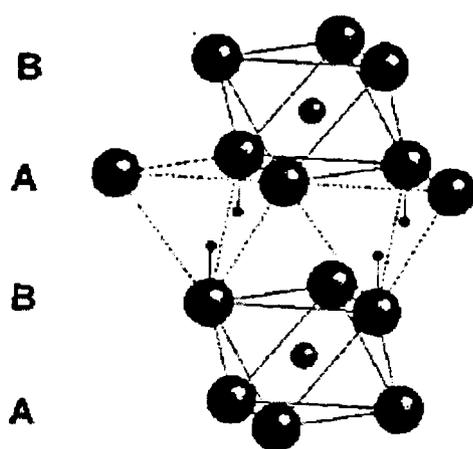
*ii. Staking Faults (Fallas de apilamiento)*

El *staking faults* es un defecto que se produce a lo largo del plano o la capa. Este tipo de deformaciones ocurre en las estructuras de empaquetamiento compacto. Una estructura cúbica centrada en una cara (fcc) difiere de una estructura hexagonal compacta (hdc) sólo en el orden del empaquetamiento [1.51,1.52].

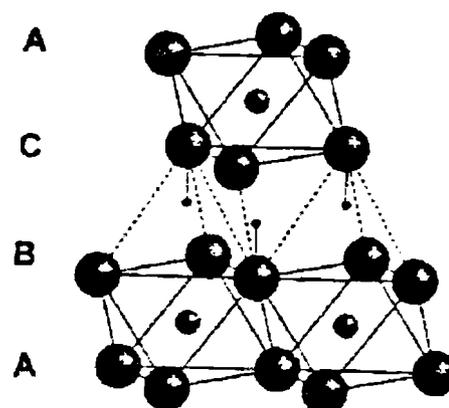
Cuando el apilamiento de las placas se realiza una sobre la otra los átomos no están exactamente uno encima de otro. Las dos primeras capas son las mismas para la estructura fcc y hdc llamada AB. Si la tercera capa se posiciona de tal manera que los átomos queden encimados con los de la primera capa, el empaquetado será ABA, esta es la estructura hdc, y continuará ABABABAB (ver figura 1.14a). Sin embargo, hay otra ubicación, para la tercera capa, de tal manera que los átomos de esta capa no estén alineados con los de la primera, pero si los de la cuarta capa, produciendo de esta manera el empaquetamiento ABCA (figura 1.14 b), siendo un arreglo cúbico de

los átomos. Una falla en una o dos capas de estos arreglos produce la interrupción de esta secuencia.

Este tipo de deformaciones se ven reflejadas en el ensanchamiento de las líneas de difracción ( $h0l$ ).



**Figura 1.14a.** Esquema de la estructura ideal del hidróxido de níquel.



**Figura 1.14b.** Esquema del stacking fault en la estructura del hidróxido de níquel.

### iii. Turbostaticidad

La *turbostaticidad* involucra la orientación al azar de las placas sobre el eje cristalográfico  $c$  y se puede ver reflejada en el ensanchamiento de las líneas de difracción ( $hk0$ ).

### iv. Interestratificación

La *interestratificación* se debe a la inserción de moléculas de agua y aniones en el camino entre las placas de hidróxidos. Se manifiesta como un ensanchamiento de las líneas de difracción ( $00l$ ).

Algunos investigadores proponen que a mayor desorden estructural de los hidróxidos, estos exhiben un mayor intercambio de electrones por átomo de Ni ( $>1 e^-/\text{Ni}$ ) [1.53].

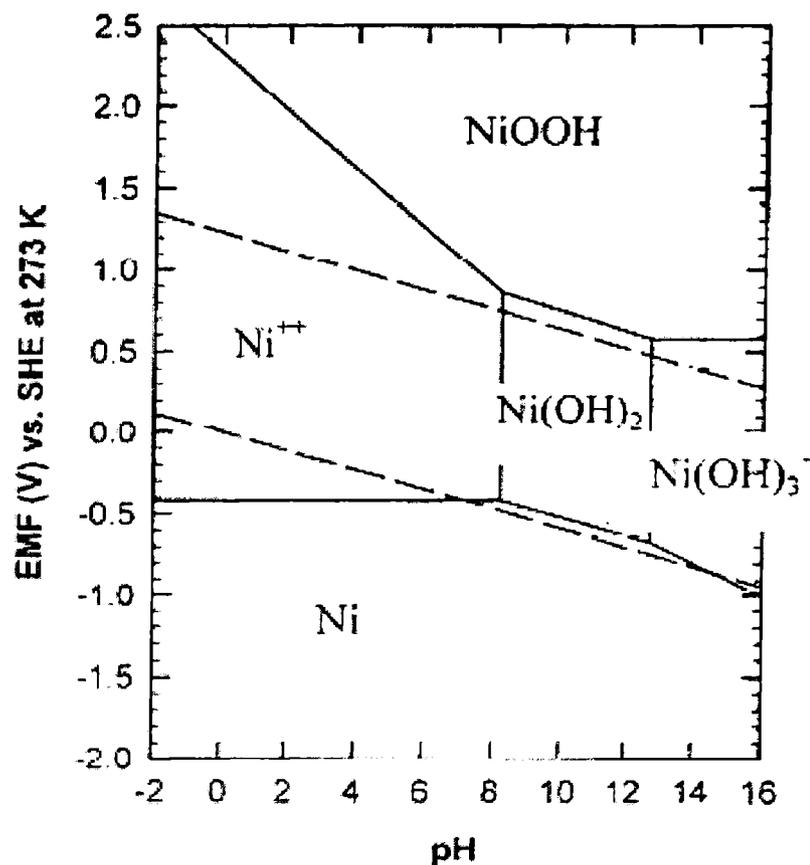
## 1.2.6 Características generales de la reacción $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$

En el funcionamiento normal de una batería, en la interfase electrodo de hidróxido de níquel-electrolito ocurren muchas reacciones. Estas son reacciones de oxidación y de reducción

(reacciones redox) del material activo, generación de oxígeno y en el caso de celdas de níquel-hidrógeno y níquel-hidruro metálico también ocurre la reacción de generación de hidrógeno. Otras reacciones contempladas son aquellas reacciones parásitas, entre las que se encuentran las reacciones de oxidación (denominada corrosión en la jerga de baterías) del colector de corriente de níquel ( $\text{Ni}$  a  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ) y de los materiales orgánicos que constituyen el separador.

Debido a la complejidad de las reacciones redox no es posible presentar los datos en un diagrama de Pourbaix convencional (potencial vs. pH). Silverman [1.54] ha adecuado este diagrama (figura 1.15) para que pueda ser utilizado con los materiales que constituyen las baterías.

El potencial reversible de la reacción  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$  es 0,41 V vs Hg/HgO y el potencial reversible correspondiente a la reacción de generación de oxígeno es 0,39 V vs Hg/HgO. Desafortunadamente, el electrodo de hidróxido de níquel es un buen catalizador para la reacción de formación de oxígeno (por ello se lo utiliza como electrodo en electrolizadores de agua). En todas las baterías de níquel, hacia el final de la carga ocurre la generación de oxígeno y durante la carga también está presente la autodescarga [1.55].



**Figura 1.15.** Diagrama de Pourbaix modificado para Ni [1.56].

En la reacción  $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$  no están involucrados intermediarios solubles y varios de los parámetros que gobiernan esta reacción están controlados por la conductividad de los reactivos y los productos. Medidas fotoelectroquímicas indican que tanto el material de la carga como el de la descarga son semiconductores [1.57].

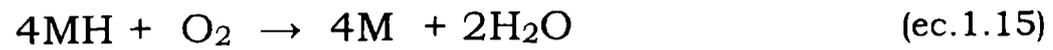
### 1.2.7 Reacción de desprendimiento de oxígeno

A elevados valores de potencial anódico, se produce el desprendimiento de oxígeno de acuerdo a la reacción representada por la (ec. 1.14).



Este oxígeno generado difunde a través del separador, en el caso de baterías Ni-MH, reaccionando luego con el hidrógeno almacenado en el electrodo negativo (ec.1.15), ocurriendo así la

autodescarga, aspecto sumamente negativo en un dispositivo de almacenamiento de energía [1.58-1.61].



Por lo tanto la reacción de formación de oxígeno causa la disminución de la eficiencia de la carga y, en consecuencia un decrecimiento tanto en la capacidad de almacenamiento de energía del sistema como en el porcentaje de utilización del material activo.

### **1.2.8 Influencia del Cobalto**

La presencia de iones cobalto en el material activo puede generar alguno de los efectos mencionados a continuación [1.62-1.65].

- Disminución del potencial de oxidación durante la carga y aumento del potencial de desprendimiento de oxígeno. Estos cambios se traducen en mayores diferencias entre el potencial de carga y el de desprendimiento de oxígeno, resultando en una mayor eficiencia de carga.

- Mejora de la conductividad de los protones en el hidróxido de níquel que reduce el potencial de oxidación.

- Disminución de la resistencia a la difusión de protones y de la resistencia a la transferencia de carga.

- Disminución de la tensión interna de la estructura del hidróxido de níquel y minimización de los cambios morfológicos, los cuales degradan la capacidad de almacenamiento del material.

- El  $\text{Co(OH)}_2$  tiene mayor conductividad que el  $\text{Ni(OH)}_2$  disminuyendo de esta manera la polarización del electrodo y la impedancia.

- Minimización de la formación de  $\gamma\text{-NiOOH}$ . La formación de este óxido provoca un cambio de volumen durante el proceso de carga que resulta en el desprendimiento del material activo.

### **1.2.9 Electrodos de hidróxido de níquel para baterías**

Los electrodos convencionales de hidróxido de níquel se diseñan para operar en el ciclo  $\beta/\beta$ , para soportar el cambio de volumen que se produce durante el ciclado y para tener una conductividad eléctrica adecuada, produciendo de esta manera la mejor utilización del material activo en la descarga. La transición  $\beta/\beta$  es preferible frente a las demás transformaciones porque disminuye el desprendimiento del material activo durante el ciclado. La conductividad del  $\beta$ -NiOOH es casi cinco veces mayor que la del  $\alpha$ - o  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> [1.66]. Esta diferencia de conductividad no trae problemas durante la carga ya que con la transformación del material va aumentando la conductividad del sistema. En cambio, durante la descarga el material activo puede ser aislado en una matriz de alta resistencia lo cual no permitiría la descarga total. Para mantener la conductividad del material activo durante la descarga se utilizaron combinaciones de aditivos, como Co y Zn. Así como también diferentes disposiciones del material activo sobre los colectores de corriente.

A lo largo de los años se han utilizado una gran cantidad y variedad de diseños de electrodos. Estos incluyen la incorporación del material activo en un sobre de malla de níquel, en tubos metálicos perforados, en placas de níquel sinterizado, en un empastado con grafito sobre una malla conductora, o sobre una esponja de níquel de alta porosidad.

Trabajos informados en la literatura [1.67, 1.55] muestran que los electrodos preparados con esponjas de fibra de níquel y placas de fibras de grafito niquelado son los más elegidos debido a que tienen poros pequeños (aprox. 50  $\mu\text{m}$ ) y su porosidades varían desde el 95 al 80 %. Al comienzo, el proceso estándar para cargar el material activo sobre estos soportes fue el método de impregnación electroquímica [1.55]. Existen dos tipos de impregnaciones electroquímicas, la acuosa [1.68] y la alcohólica [1.69]. Ambas muy

utilizadas para la construcción de electrodos para las baterías de níquel-hidrógeno. La única diferencia entre estos dos procedimientos es la incorporación de alcohol etílico en la solución de impregnación para el método alcohólico. Este último método produce una impregnación más profunda en los poros de la matriz de níquel y además mejora la durabilidad de los electrodos en los ciclos de carga-descarga. Para la construcción de baterías o celdas de uso terrestre se utiliza el empastado de un barro de hidróxido de níquel dentro de las esponjas de fibra de níquel. Este procedimiento se conoce como *empastado químico* [1.70].

Uno de los mejores resultados que se han alcanzado se obtuvieron por agregado de 10% m/m de compuestos de cobalto en la pasta del material activo [1.71,1.72]. En electrolitos alcalinos, el cobalto co-precipita con el hidróxido de níquel formando  $\beta\text{-Co(OH)}_2$ . Durante la carga el  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  se oxida a la forma  $\beta\text{-CoOOH}$  de alta conductividad, el cual no se reduce durante las subsecuentes descargas.

Otro aspecto que ha sido ampliamente estudiado en la fabricación de electrodos de níquel es el agregado de otros aditivos como iones zinc, aluminio, cadmio, con el fin de estabilizar la fase  $\alpha$ -. La presencia de fase  $\alpha$ - en el material activo provoca que la reacción de carga-descarga ocurra entre  $\alpha/\gamma$ . Esta reacción puede intercambiar más de un electrón por cada átomo de Ni, debido a la existencia de átomos de níquel con estados de oxidación de 3,7-3,8 [1.64, 1.73, 1.74].

Otro aspecto a considerar, además de los arriba mencionados, para la construcción de los electrodos de hidróxido de níquel es la carga del electrodo. Este aspecto se refiere a la cantidad de material activo que está ocupando el volumen vacío de los contenedores. Algunos autores han determinado que el valor más eficiente para obtener el mejor desempeño es de 1,6-1,7 g/cm<sup>3</sup> de volumen vacío [1.75].

---

### 1.3 Objetivos generales

---

El uso de fuentes de energía basadas en recursos renovables es ampliamente reconocido como la alternativa más viable para resolver problemas asociados con la combustión térmica convencional, tales como su ineficiencia operacional, el agotamiento de las reservas de los combustibles fósiles y el aumento de la contaminación ambiental. Entre las fuentes alternativas de energía se encuentran los convertidores solares fotovoltaicos y las turbinas eólicas. Por sus características de funcionamiento intermitente estos sistemas deben complementarse con dispositivos electroquímicos de acumulación de electricidad, tales como baterías recargables avanzadas. Para alcanzar una elevada eficiencia de conversión y máxima velocidad de drenaje de corriente en los dispositivos electroquímicos, se requiere minimizar las pérdidas de energía de los procesos involucrados. Aparece así la necesidad de desarrollar nuevos materiales de electrodo de composición y estructura superficial adecuadas para optimizar los procesos de conversión y almacenamiento de energía.

En este trabajo de tesis doctoral se estudian materiales de electrodo para su uso en dispositivos avanzados de acumulación electroquímica de energía tales como, baterías alcalinas recargables de níquel/hidruro metálico y baterías de níquel/hidrógeno (para uso espacial).

---

### 1.4 Objetivos específicos

---

El objetivo específico para este trabajo de tesis doctoral es la preparación, caracterización y ensayo de materiales de electrodo del tipo de inserción para su uso en dispositivos avanzados de acumulación electroquímica de energía.

En la actualidad se continúa trabajando en el desarrollo de almacenadores de energía con capacidades superiores, por lo que es

de fundamental importancia entender algunos aspectos esenciales de los óxidos de níquel.

Se estudian diferentes técnicas de preparación de los electrodos, tratando de encontrar un equilibrio entre el rendimiento y el costo de la fabricación. Se investiga la forma de aumentar la estabilidad de los hidróxidos de níquel a lo largo de los ciclos carga-descarga y su capacidad de almacenar y entregar energía a altas velocidades.

---

## 1.5 Referencias

---

- [1.1] Z. P. Arkhangel'skaya, A. V. Krasnobryzhii, M. M. Loginova, T. B. Kas'yan and E. V. Apollonova, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 78, 9, 1433 (2005).
- [1.2] D. Linden; "*Handbook of batteries*", Butterworth & Co Ltd, Chapter 2, 3d Edition (2001).
- [1.3] N. Furukawa, *J. Power Sources* 54, 45 (1994).
- [1.4] F. Feng, M. Geng y D. O. Northwood; *International Journal of Hydrogen Energy* 26, 725 (2001).
- [1.5] Steven J. Stadnick and Howard H. Rogers, *Journal of Propulsion and Power*, 2, 5, In NASA. Space Electrochemical Research and Technology, NASA-CP-3337, 53 (1996).
- [1.6] John J.C. Kopera, *Cobasys*, "Inside the NiMH battery" (2004).
- [1.7] Lawrence H. Thaller and Albert H. Zimmerman, The Aerospace Corporation, El Segundo, California, NASA/TP-2003-211905, (2003).
- [1.8] Rechargeable Li-Ion OEM Battery Products". Panasonic.com. Retrieved 2010-04-23.
- [1.9] Barsellini, D.R; Garaventa, G.N.; Bisaccio, G.; Visintin, A.; Triaca, W., *J. Argent. Chem. Soc.* 93, 4 (2005).
- [1.10] G. N. Garaventa, M. D. Becker, D. R. Barsellini, A. Visintin, W. E. Triaca, *International Journal of Hydrogen Energy*, j.ijhyde <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.12.131> (2012).
- [1.11] Y.J. Kim, A. Visintin, S. Srinivasan y A.J. Appleby, *J. Electrochem. Soc.*, 139, 351 (1992).
- [1.12] A. Visintin, S. Srinivasan, A. Appleby y H. Lim, *J. Electrochem. Soc.*, 139, 985 (1992).
- [1.13] Z. Mao, A. Visintin, S. Srinivasan, A.J. Appleby y H.S. Lim, *J. Appl. Electrochem.*, 22, 409 (1992).
- [1.14] A. Visintin, A. Anani, S.Srinivasan, A.J. Appleby y H .Lim *J. Appl. Electrochem.* 25, 833 (1995).
- [1.15] A. Visintin, C. Wang, J. H. Baricuatro and M. P. Soriaga, Electrochemical Hydrogen Storage, Cap 16, Handbook of Sustainable Energy Editor: W. H. Lee and V. G. Cho © Nova Science Publishers, Inc (2009).
- [1.16] A. Visintin, C. Wang, J. H. Baricuatro and M. P. Soriaga, Electrochemical Hydrogen Storage, Cap 11, "Applied Electrochemistry", Editor: Vijay G. Singh, © Nova Science Publishers, Inc. (2010).

- [1.17] Coates, D.K., et al, Proceedings of the 28th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, IECEC 93, I, 1107 (1993).
- [1.18] Y. Barsukov, SECONDARY BATTERIES - LITHIUM RECHARGEABLE SYSTEMS Hazards and Protection Circuits, In: *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, 177 (2009).
- [1.19] Coates, Dwaine; Wright, Doug; Reppinger, Ron, Lewis Research Center, Space Electrochemical Research and Technology. Abstracts p 13 (SEE N95-30255 10-44) (1995).
- [1.20] S.U. Falk and A.J. Salkind, *Alkaline Storage Batteries*, Wiley, New York (1969).
- [1.21] U. Köhler, J. Kümpers, M. Ullrich, *J. Power Sources* 105, 139 (2002).
- [1.22] H. Bode, K. Del-melt and J. Witte, *Electrochim. Acta* 11, 1079 (1966).
- [1.23] M.B.J.G. Freitas, *Journal of Power Sources* 93, 163 (2001).
- [1.24] Quansheng Song, Zhiyuan Tang, Hetong Guo, S.L.I. Chan, *Journal of Power Sources*, 112, 428 (2002).
- [1.25] A.C. Gaillot, D. Flot, V.A. Drits, A. Manceau, M. Burghammer, B. Lanson, *Chem. Mater.* 15, 4666 (2003).
- [1.26] R.S. Jayashree, P.V. Kamath, *J. Power Sources* 93, 273 (2001).
- [1.27] L. Demourgues-Guerlou, C. Delmas, *J. Power Sources* 45, 281 (1993).
- [1.28] Quansheng Song, Zhiyuan Tang, Hetong Guo, S.L.I. Chan, *Journal of Power Sources* 112, 428 (2002).
- [1.29] JCPDS 00-014-0117
- [1.30] F.P. Kober, in *Power Sources* [Ed.: D.H. Collins], Pergamon Press, Oxford, 257 (1967).
- [1.31] W. Visscher and E. Barendrecht, *ibid.*, 154, 69 (1983).
- [1.32] B. Mani and J.P. de Neufville, *Mat. Res. Bull.* 19, 377 (1984).
- [1.33] W. Dennstedt and W. Loser, *Electrochim. Acta*, 16, 429 (1971).
- [1.34] C. Greaves and I.A. Thomas, *Acta Cyst.*, B12, 51 (1986).
- [1.35] F. Portemer, A. Delahaye-Vidal and M. Figlarz, *J. Electrochem. Soc.* 139, 671 (1992).
- [1.36] Dixit M, Kamath P.V., Gopalakrishnan J., *J Electrochem Soc.* 146 (1), 79 (1999).
- [1.37] Liu B., Wang X.Y, Yuan H.T, Zhang Y.S., *J. Appl. Electrochem*, 29, 853, (1999).
- [1.38] H. Bode, *Angew. Chem.*, 73, 553 (1961).

- [1.39] A. Delahaye-Vidal and M. Figlarz, *Journal of Applied Electrochemistry* 17, 3, 589 (2010).
- [1.40] S. Le Bihan, and M. Figlarz, *Journal Crist. Growth*, 13/14, 458 (1972).
- [1.41] C. Faure, C. Delmas, M. Fouassier, *J. Power Sources*, 35, 279 (1991).
- [1.42] B. Mani, J.P. Neufville, *J. Electrochem. Soc.*, 135, 800 (1988).
- [1.43] P. Genin, A Delahaye-Vidal, F. Portemer, K. Tekkia-Elhsissen and M. Figlarz, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 28, 505 (1991).
- [1.44] A Delahaye-Vidal, B. Beaudoin, N. Sac-EpCe, K. Tekkia-Elhsissen, A. Audemer and M. Figlarz, *Solid State Ionics*, 84, 239, (1996).
- [1.45] K.I. Pandya, R.W. Hoffman, J. McBreen and W.E. O'Grady, *J. Electrochem. Soc.* 137, 383 (1990).
- [1.46] B. C. Cornilsen, X. Shan, and P. L. Loyselle, *J. Power Sources*, 29, 453, (1990).
- [1.47] R.S. McEwen, *J. Phys. Chem*, 75, 1782 (1971).
- [1.48] C.A. Melandres, W. Paden, B. Tani and W. Walczak, *J. Electrochem. Soc.* 134, 762 (1987).
- [1.49] B. C. Cornilsen, P. J. Karjala, and P. L. Loyselle, *J. Power Sources* 22, 1, 35 (1988).
- [1.50] M. C. Bernard, R. Cortes, M. Keddou, H. Takenouti, P. Bernard, and S. Senyari, *J. Power Sources* 63, 247 (1996).
- [1.51] R. Barnard, C. Randell, and F. L. Tye, *J. Power Sources*, 8, 401 (1981).
- [1.52] C. Delmas and C. Tessier, *J. Mater. Chem.* 7, 1439 (1997).
- [1.53] C. Tessier, P. H. Haumesser, P. Bernard, and C. Delmas, *J. Electrochem. Soc.* 146, 2059 (1999).
- [1.54] D.C. Silverman, *Corrosion* 37, 546, (1981).
- [1.55] J. McBreen, The Nickel Oxide Electrode, *Modern Aspects of Electrochemistry*, N°. 21, Ralph E. White, J. O'M. Bockris and B. E. Conway, Eds., p. 29, Plenum Press, New York (1990).
- [1.56] E. Delmon, N. de Zoubov and M. Pourbaix, in *Atlas of electrochemical Equilibria in Aqueous solutions* [Ed.: M Pourbaix], NACE, Houston, TX, 330 (1974).
- [1.57] M.K. Carpenter and D.A. Corrigan, Abstract N°. 190 of papers presented at the *Atlanta Meeting of the Electrochem. Soc.* 700 (1988).
- [1.58] H. Chen, J.M. Wang, T. Pan, Y.L. Zhao, J.Q. Zhang, C.N. Cao, *J. Power Sources* 143, 243 (2005).

- [1.59] X.Y.Wang, H. Luo, H.P. Yang, P.J. Sebastian, S.A. Gamboa, *Int. J. Hydrogen Energy*, 29, 967 (2004).
- [1.60] A. A. Kamnev, *Electrochim. Acta*, 41, 267 (1996).
- [1.61] X.X. Yuan, Y.D. Wang, F. Zhang, *J. Mater. Sci. Technol.*, 17, S119 (2001).
- [1.62] D.Coates, J. Troxel and D.Chiappetti, *Battery Conference on Applications and Advances, The Fourteenth Annual, IEEE*, 319 (1999).
- [1.63] A.H. Zimmerman, P.K. Effa, *J. Electrochem. Soc.*131, 709 (1984).
- [1.64] A. Audemer, A. Delahaye, R. Farhi, N. Sac-Epee, J. M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.* 144, 2614 (1994).
- [1.65] M. Oshitani, Y. Sasaki, K. Takashima, *J. Power Sources* 12, 219 3 (1984).
- [1.66] A. H. Zimmerman and A. H. Phan, *Proceedings of Symposium on Hydrogen and Metal Hydride Batteries* [Eds.: P. D. Bennett and T. Sakai], The Electrochemical society, Inc. Pennington, NJ, p. 34 1, (1994).
- [1.67] W. A. Ferrando. *J. Electrochem. Soc.* 132, 2417 (1985).
- [1.68] Beauchamp, R.L.: A New Process in Plate Manufacturing (Electrochemical Impregnation of Cadmium Electrodes for Storage Batteries). 1970 NASA/GSFC Battery Workshop, 10 (1970).
- [1.69] Pickett, D.F.: Fabrication and Investigation of Nickel-Alkaline Cells. Part I : Fabrication of Nickel-Hydroxide Electrodes Using Electrochemical Impregnation Techniques. Air Force Aero Propulsion Laboratory Report N° AFAPL-TR--75- 34-PT- 1 (1975).
- [1.70] Patent US3926671, inventor: Manfred, Gutjahr (1975).
- [1.71] Anbao Yuan , Shaoan Cheng, Jianqing Zhang, Chunan Cao, *J. of Power Sources*, 77, 178 (1999).
- [1.72] C. Faure and C. Delmas, *J. of Power Sources* 35, 263 (1991).
- [1.73] D. A. Corrigan and S. L. Knight, *J. Electrochem. Soc.*, 136, 613 (1989).
- [1.74] J. Vrbický, J. Vondrák, and M. Sedlaříkov *ECS Transactions*, 32, 1, 167 (2011).
- [1.75] Lim, H.S., et al., *Proceedings of the 18th Intersociety Energy Conversion Engineering conference*, 4, 1543 (1983).

**MATERIALES Y MÉTODOS**

2.1 Materiales _____	46
2.2 Los electrodos _____	47
2.2.1 Electrodo de trabajo _____	47
2.2.2 Electrodo de referencia _____	47
2.2.3 Contra-electrodo _____	48
2.3 Técnicas empleadas para la caracterización electroquímica de los electrodos de trabajo _____	48
2.3.1 Ciclos de carga-descarga _____	49
2.3.2 Descarga a distintas velocidades _____	50
2.3.3 Voltamperometria Cíclica _____	51
2.3.4 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica _____	53
2.4 Técnicas empleadas para la caracterización estructural de los ET _____	55
2.4.1 Difracción de rayos X (DRX) _____	55
2.4.2 Microscopia electrónica de barrido (MEB) _____	57
2.4.3 Espectroscopía dispersiva de energía (EDS) _____	58
2.4.4 Espectroscopia Infrarrojo _____	60
2.4.5 ATD-TG _____	61
2.5 Referencias _____	65

En este Capítulo se presentan los diferentes materiales utilizados para la realización del trabajo experimental y sus características, las técnicas y sus fundamentos y las condiciones operativas empleadas para la caracterización estructural, electroquímica y para el desempeño de los electrodos de trabajo de hidróxido de níquel preparados.

La fabricación de los electrodos de trabajo, los resultados provenientes de la caracterización de los mismos, y de la evaluación de su desempeño se presentarán en los Capítulos 3, 4 y 5.

## 2.1 Materiales

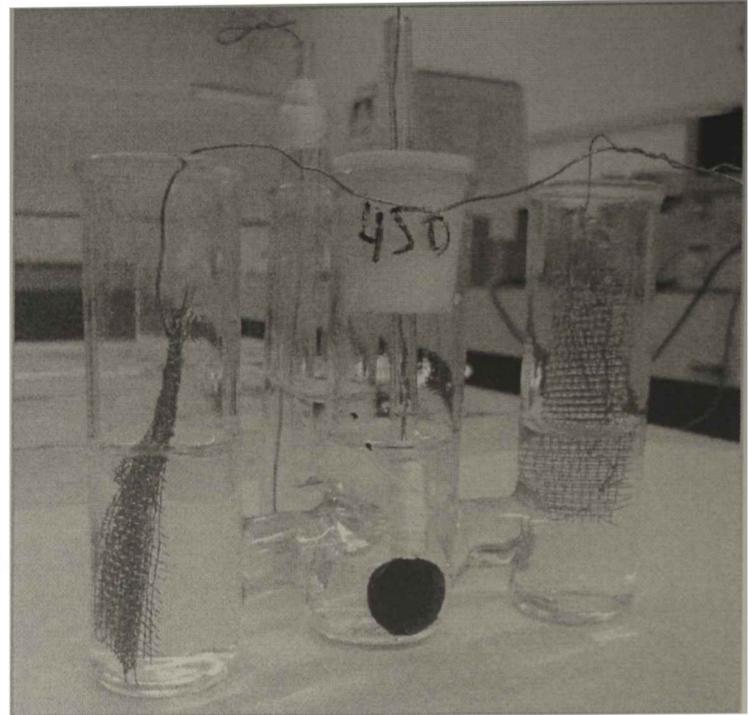
En la tabla 2.1 se muestran los materiales que se utilizaron para la ejecución del trabajo experimental. Todos los materiales se usaron sin tratamiento previo, considerando las purezas suministradas por el fabricante, indicadas en la tabla.

**Tabla 2.2.** Características de materiales y reactivos

<b>Materiales o Reactivos</b>	<b>Fórmula molecular y Peso Atómico o Molecular (en gr/mol)</b>	<b>Marca, Pureza (% p/p) y Forma</b>
Nitrato de Níquel Hexahidratado	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (290,81)	Aldrich ® 99,5 %
Nitrato de Cobalto Hexahidratado	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (291,04)	Aldrich ® 99,5 %
Sulfato de Aluminio	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (666,43)	Anedra ® 99,5 %
Hidróxido de Potasio	KOH (56,11)	Merck ® 85,0 %
Níquel	Ni (58,71)	Aldrich ® 99 % Polvo 100 mesh Alfa Aesar ® Malla de níquel 20 mesh Alambre de Níquel (0.05mm) 99,98 %
PTFE (Teflon ®) Politetrafluoretileno	$\text{TFE}[\text{CF}_2=\text{CF}_2]_n$	DuPont ® Dispersión en agua al 60 %
Carbón	C (12)	Vulcan XC 72 99,99 %

## 2.2 Los electrodos

Para la caracterización electroquímica de los electrodos de hidróxido de níquel sintetizados durante la ejecución de este trabajo, se diseñaron dos celdas electroquímicas que permitieron la contención de manera estable de los cuatro electrodos (electrodo de trabajo (ET), dos contra-electrodos (CEs) y el electrodo de referencia (ER))



**Figura 2.1.** Fotografía de celda electroquímica.

que conforman el sistema de trabajo. Una de ellas (figura 2.1) se utilizó para electrodos empastados (*ver* Capítulo 4 y 5), la segunda celda de vidrio de un único compartimento se utilizó y para los electrodos construidos por el método de electrodeposición (*ver* Capítulo 3).

En todas las experiencias se utilizaron los mismos electrodos de referencia y contra-electrodos que se describen a continuación y en los Capítulos siguientes.

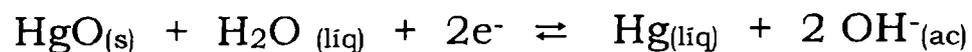
### **2.2.1 Electrodo de trabajo**

Los procedimientos seguidos para la preparación de los electrodos de trabajo (ET) de hidróxido de níquel serán descritos en los Capítulos 3 y 4.

### **2.2.2 Electrodo de referencia**

En este trabajo se utilizó como electrodo de referencia (ER) el de Mercurio/Óxido de mercurio (Hg/HgO), el cual presenta estabilidad y confiabilidad en un sistema alcalino fuerte. Este

electrodo mantiene su potencial de equilibrio constante durante el ciclado y permite seguir la evolución del potencial del ET. Las reacciones de óxido reducción que ocurren están representadas por la ecuación:



El potencial reversible ( $E_{rev}$ ) del electrodo Hg/HgO a 25 °C (298 K), tomando la actividad del agua como unitaria, referido al electrodo normal de hidrógeno está dado por la expresión:

$$E_{rev} = 0,926 - 0,0591 \text{ pH}$$

Reordenando la fórmula, para expresarla en términos de la concentración molar de iones oxhidrilo, [OH<sup>-</sup>], resulta la ecuación:

$$E_{rev} = 0,0986 - 0,0591 \text{ Log}[\text{OH}^-]$$

En este trabajo se utilizó como electrolito hidróxido de potasio (KOH, 7M). El valor para el potencial reversible correspondiente para esta solución alcalina, a 298 K, resulta:

$$E_{rev} = 0,049 \text{ V}$$

### **2.2.3 Contra-electrodo**

El contra-electrodo (CE) consistió en una malla de níquel de gran superficie específica, que permite la circulación de corriente dentro de la celda electroquímica. La malla está conectada a un alambre de níquel que actúa como colector de corriente.

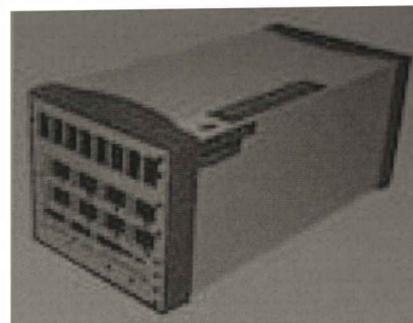
---

## 2.3 Técnicas empleadas para la caracterización electroquímica de los electrodos de trabajo

---

Para las medidas electroquímicas se utilizaron básicamente dos equipos:

- Ciclador marca Arbin BT2000 (figura 2.2).
- Potenciostato/galvanostato marca Autolab, modelo PGSTAT 30 (figura 2.6).



**Figura 2.2.** Ciclador Arbin BT200

### **2.3.1 Ciclos de carga-descarga**

El procedimiento ciclos de carga-descarga se utilizó para conocer la capacidad de almacenamiento que tienen los electrodos de hidróxido de níquel sintetizados por las diferentes técnicas utilizadas en este trabajo. Se mide la capacidad específica de descarga en miliamperios hora por cada gramo de material activo (mAh/g). Se considera *un ciclo* al proceso de carga-descarga completos.

Generalmente para la carga se utiliza un tiempo mayor que el correspondiente a la máxima capacidad de descarga ( $C_{dm\acute{a}x}$ ), o sea se sobrecarga en un porcentaje determinado de manera de asegurar la carga completa de la celda. En cambio, para la descarga se procede a la finalización cuando el potencial del electrodo en estudio (ET) es menor que un cierto valor de potencial previamente fijado (potencial de corte,  $V_c$ ). Para la carga de las baterías existen diversos métodos [2.1,2.2] como por ejemplo: aplicación de una corriente constante o pulsada, carga por tiempo o por variación del potencial, carga lenta, media o rápida.

Para la mayoría de los estudios llevados a cabo en el presente trabajo de tesis, se eligió realizar cargas a *intensidad de corriente constante*, condición experimental que refleja el esquema de trabajo de una celda/batería comercial, a una tasa de carga media ( $C_{dm\acute{a}x}/2$ ) y durante un periodo que permita exceder la carga entregada en un 25% a la capacidad nominal de descarga ( $C_{dn}$ ).

La descarga se realizó inmediatamente después de completar el proceso de carga. Se aplicó una corriente catódica a la celda de modo de causar la reducción del oxihidróxido de níquel (NiOOH). El proceso se dio por finalizado cuando el potencial de corte resultó menor que 0,2V ( $V_c < 0,2 \text{ V vs Hg/HgO}$ ). El cálculo de la capacidad de descarga ( $C_d$ ) se realizó teniendo en cuenta la corriente aplicada ( $I_d$ ), el tiempo transcurrido desde el inicio de la descarga hasta que el potencial alcanzó el valor del potencial de corte y la masa del material activo ( $m_a$ ) (ec. 2.1).

$$C_d = \frac{I_d \cdot t_d}{m_a} \quad (\text{ec. 2.1})$$

### **2.3.2 Descarga a distintas velocidades**

Otra de las técnicas que brindan información valiosa sobre el desempeño de los electrodos es la conocida en la jerga industrial como “*Rate Capability*” o “*High Rate Dischargeability*” (HRD). Esta técnica se utiliza para estudiar el comportamiento de los hidróxidos de níquel en descargas rápidas utilizando distintos valores de corriente de descarga. A medida que se eleva la intensidad de corriente aumentan las resistencias o sobrepotenciales del sistema electroquímico, lo que ocasiona una disminución de la cantidad de energía que puede entregar la batería.

Las etapas de carga y descarga se llevaron a cabo de manera similar a lo realizado en los experimentos de ciclado, variando solamente las corrientes de descarga. De acuerdo a los valores de capacidad de descarga obtenidos, el intervalo de corrientes de descarga utilizadas estuvo comprendido entre aproximadamente  $0,1C_{dn}$  y  $3C_{dn}$ .

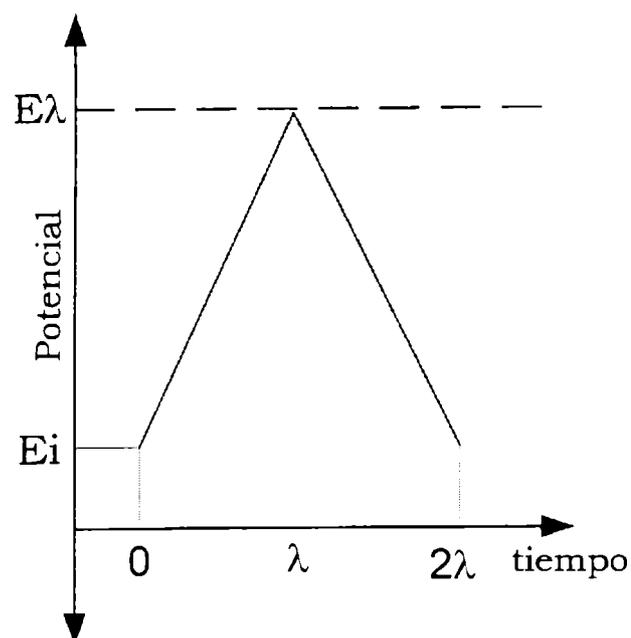
### 2.3.3 Voltamperometría Cíclica

La Voltamperometría cíclica (VC) es una técnica electroquímica que aporta información sobre el proceso redox de los hidróxidos de níquel, los mecanismos de reacción, y propiedades electrocatalíticas, entre otras.

Esta técnica consiste en aplicar al electrodo de trabajo un potencial inicial  $E_i$  (relativo al electrodo de referencia) que varía en forma lineal con el tiempo a una velocidad  $v = dE/dt$  (velocidad de barrido del potencial), hasta un potencial  $E_\lambda$  durante un tiempo  $t=\lambda$  y luego invertir la dirección de barrido hasta volver al potencial inicial (barrido triangular de potencial, figura 2.3), conservando la velocidad de barrido ( $v$ ) constante y el potencial en cada instante de tiempo será (suponiendo que la dirección de barrido es hacia potenciales crecientes):

$$0 < t < \lambda \quad E = E_i - vt$$

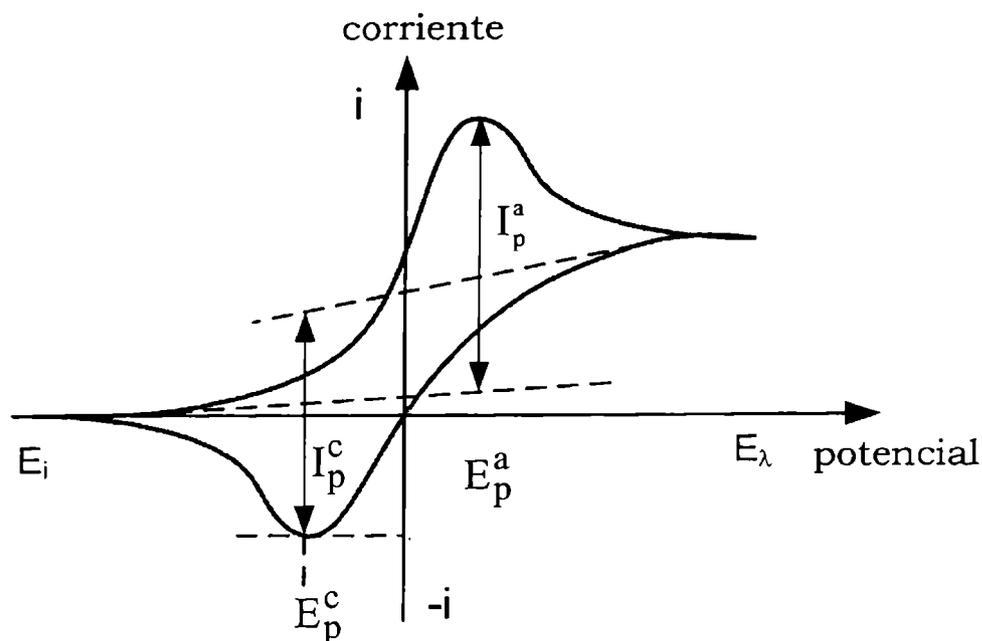
$$t > \lambda \quad E = E_i - 2v\lambda + vt$$



**Figura 2.3.** Barrido de potencial triangular

Puede cambiarse el sentido inicial del barrido de potencial y la amplitud de éste, así como también la velocidad de barrido de todo el ciclo o de alguna de sus partes por separado usando los

controles del generador de barrido. También cada ciclo puede repetirse todas las veces que sea necesario.



**Figura 2.4.** Esquema de un voltamperograma cíclico ilustrativo.

La respuesta de corriente eléctrica en función del potencial aplicado al electrodo de trabajo se denomina voltamperograma (figura 2.4). Existen tres valores de potencial importantes, el potencial inicial  $E_i$ , el potencial de pico anódico  $E_p^a$  y el potencial de pico catódico  $E_p^c$ . Otros dos valores importantes para el análisis del proceso de óxido reducción, son las corrientes obtenidas en los máximos, denominadas corriente de pico anódico ( $I_p^a$ ) y corriente de pico catódico ( $I_p^c$ ), respectivamente.

Para mejor interpretación de los datos obtenidos a través de esta técnica se recomienda ver la referencia [2.3].

La ventana de potencial ( $E_i - E_\lambda$ ) útil para estudiar el comportamiento de hidróxido de níquel está comprendida en el intervalo 0,0 - 0,6 V vs. Hg/HgO. En esta zona de potenciales se producen las reacciones típicas de oxidación y reducción (ver Capítulo 1). Dado que en este trabajo el estudio se realizó en un electrolito fuertemente alcalino (31% m/m KOH) en esa zona de potenciales también tiene lugar la reacción de generación de oxígeno (ver Capítulo 1) que es de interés ya que afecta el comportamiento de los electrodos bajo investigación.

### 2.3.4 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

Se denomina impedancia ( $Z$ ) a la resistencia que presenta un circuito eléctrico a la circulación de una corriente alterna, existiendo en el circuito componentes capacitivos y/o inductivos. La impedancia está definida por la relación entre el potencial ( $E$ ) y la intensidad de corriente ( $I$ ) (ec. 2.2).

$$Z = \frac{E}{I} \quad (\text{ec. 2.2})$$

La técnica de *Espectroscopia de Impedancia Electroquímica* (EIE) consiste en aplicar una señal sinusoidal de tensión a un electrodo y estudiar su respuesta en corriente a diferentes valores de frecuencia. La respuesta de la corriente corresponderá también a una señal sinusoidal de la misma frecuencia pero desfasada en el tiempo respecto del potencial en un ángulo  $\phi$ .

Matemáticamente puede expresarse como:

$$E(t) = E_0 \text{ sen}(\omega t) \quad (\text{ec. 2.3})$$

$$I(t) = I_0 \text{ sen}(\omega t - \phi) \quad (\text{ec. 2.4})$$

$$\text{donde } \omega = 2\pi f \quad (\text{ec. 2.5})$$

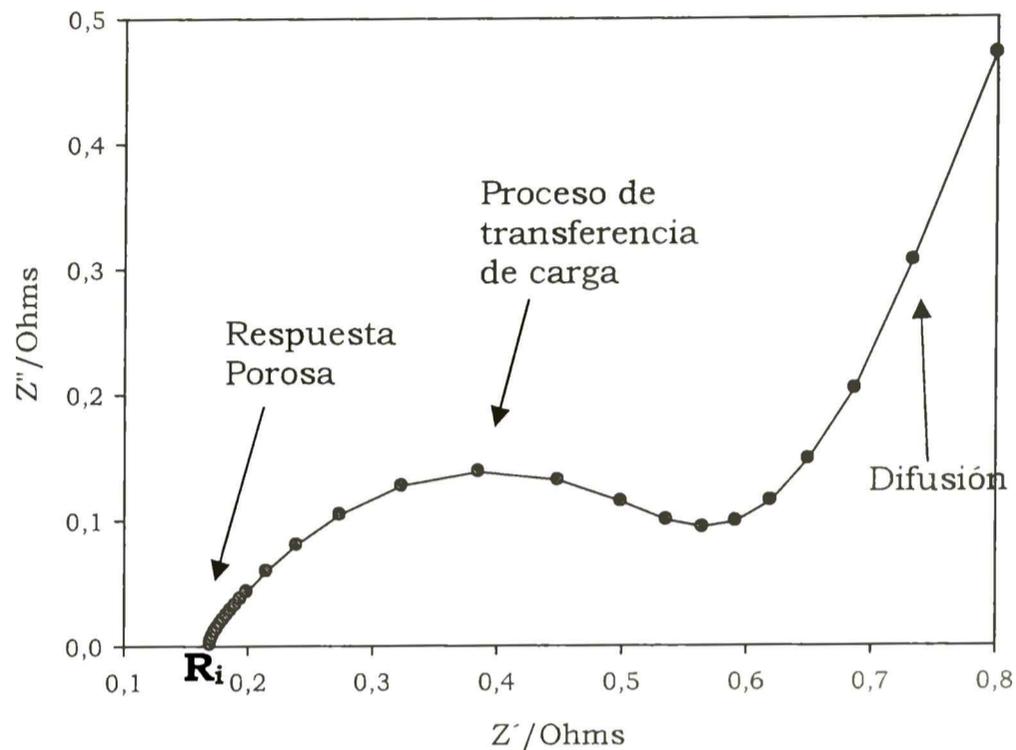
Siendo  $E(t)$  e  $I(t)$  las señales de potencial y corriente en función del tiempo,  $E_0$  e  $I_0$  las amplitudes respectivas,  $t$  el tiempo y  $f$  la frecuencia de la señal. De manera análoga a la ley de Ohm se puede calcular la impedancia del sistema como:

$$Z(\omega) = \frac{TF[E_0 \text{ sen}(\omega t)]}{TF[I_0 \text{ sen}(\omega t - \phi)]} \quad (\text{ec. 2.6})$$

donde TF es la transformada de Fourier.

Esta función impedancia genera un número complejo compuesto por una parte real ( $Z_r$  o  $Z'$  y una parte imaginaria ( $Z_i$  o  $Z''$ ) como se observa en la figura 2.5. Este es un diagrama típico para la representación de la respuesta de las EIS llamado diagrama de Nyquist (figura 2.5) al igual que podría representarse

los diagramas de Bode, donde se representan el módulo y la fase en función de la frecuencia,  $f$ .



**Figura 2.5.** Diagrama típico de Nyquist para la representación de la respuesta de EIS de un electrodo poroso.

Esta técnica es muy poderosa para estudiar separadamente las distintas etapas que forman parte de un mecanismo de reacción en una interfase electroquímica, siempre que dichas etapas tengan tiempos de relajación suficientemente diferentes. El desarrollo matemático de sus ecuaciones fundamentales así como algunos otros detalles de la EIE se presentarán en el Capítulo 3.

En este trabajo, las mediciones de EIE se realizaron con un potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT302N (figura 2.6). Este equipo dispone de un módulo generador y medidor de frecuencias (FRA, por sus siglas en inglés Frequency Response Analyzer), el cual es operativo en un rango de frecuencias de 1 MHz a 0,1 mHz.

Las mediciones de EIE se llevaron a cabo en las siguientes condiciones experimentales y tomando en cuenta las consideraciones recomendadas en la literatura [2.4].

- *Intervalo de frecuencia.* El intervalo de frecuencias utilizado en el presente trabajo fue aproximadamente desde  $10^{-4}$  a  $10^4$  Hz. Es recomendable que el intervalo de frecuencia usado sea lo más amplio posible. Idealmente esto implica un rango de 6 a 7 décadas.

- *Linealidad.* La teoría que fundamenta la técnica de EIE se soporta en sistemas lineales. No obstante, los procesos electroquímicos son, estrictamente, sistemas no lineales. Para trabajar en forma lineal, la amplitud de la señal utilizada debe ser lo suficientemente pequeña. Para ello, se recomienda generalmente el uso de una amplitud inferior a 10 mV [2.5]. La amplitud de la señal utilizada en las mediciones realizadas para esta tesis fue de 6 mV.

- *Señales espurias.* La técnica de EIE es particularmente sensible a la presencia de señales espurias que pueden alterar las mediciones. El diseño de la celda, incluyendo dos contra-electrodos y un capilar de Luggin para el electrodo de referencia, ayudan a minimizar estas señales (ver Capítulo 4).

- *Número de datos.* Cuanto más elevado sea el número de frecuencias en un espectro de impedancia, mayor será la exactitud de cualquier análisis de datos, aunque consecuentemente se incrementará el tiempo de medición. En general es recomendable obtener entre 7 y 10 puntos por década de frecuencia, lo cual representa una relación adecuada entre exactitud y tiempo para la mayoría de los casos. En este trabajo se realizaron mediciones para 46 valores de frecuencia diferentes.

---

## 2.4 Técnicas empleadas para la caracterización estructural de los ET

---

### 2.4.1 Difracción de rayos X (DRX)

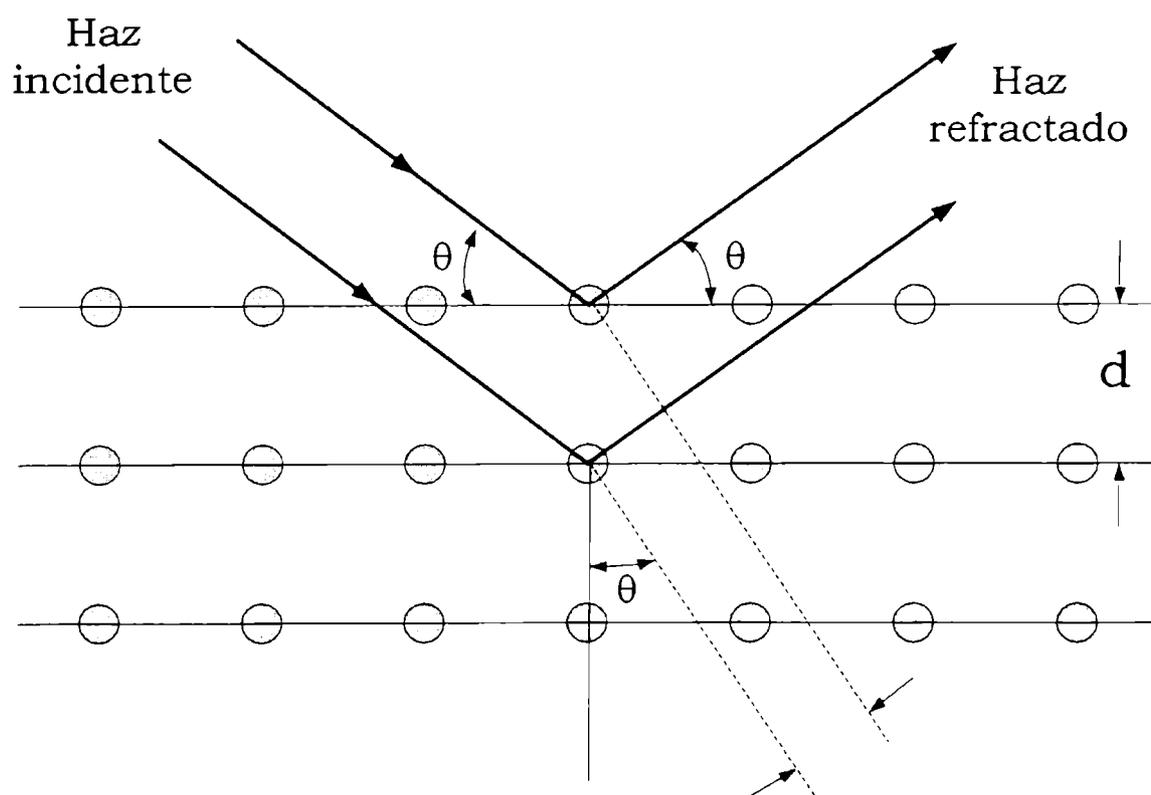
Los rayos-X son una forma de radiación electromagnética de elevada energía y pequeña longitud de onda, del orden de los

espacios interatómicos de los sólidos. Cuando un haz de rayos-X incide en un material sólido, parte de este haz se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en su trayecto, pero el resto del haz puede dar lugar al fenómeno de difracción de rayos-X, que tiene lugar si existe una disposición ordenada de átomos y si se cumplen las condiciones que vienen dadas por la *Ley de Bragg* (ec. 2.7) que relaciona la longitud de onda de los rayos-X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado (figura 2.7).

$$n \lambda = 2 d \operatorname{sen}(\theta_d)$$

(ec. 2.7)

donde:  $n$  es un número entero;  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X;  $d$  es la distancia entre los planos de la red cristalina y  $\theta_d$  es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.



**Figura 2.7.** Esquema básico de la difracción de rayos X, Ley de Bragg.

Si no se cumple la ley de Bragg, la interferencia es de naturaleza no constructiva y el campo del haz difractado es de muy

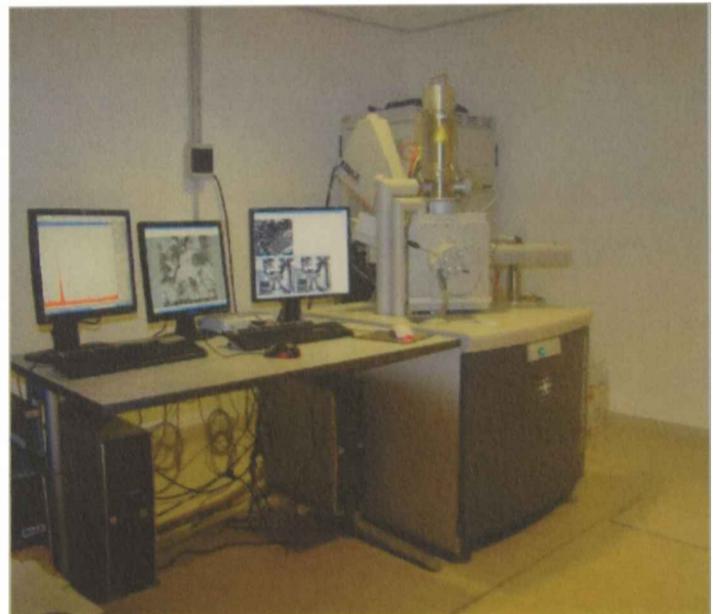
baja intensidad. Las muestras para poder ser analizadas deben encontrarse en forma de: polvo fino policristalino, material policristalino compacto soportado (láminas delgadas), o material policristalino con forma irregular.

La longitud de onda empleada en este trabajo fue radiación monocromática Cu  $K_{\alpha}$ ,  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ . Todas las muestras medidas se prepararon de forma tal que en el portamuestra las partículas de polvo estuvieran orientadas al azar y tuvieran tamaños muy pequeños (del orden de micrones). El ángulo de difracción usado estuvo comprendido en el intervalo  $10^{\circ} < 2\theta_d < 80^{\circ}$ .

Más detalles sobre esta técnica, así como sobre la interpretación de los difractogramas de rayos X, se pueden consultar en las referencias [2.6,2.7].

#### **2.4.2 Microscopia electrónica de barrido (MEB)**

Esta técnica es importante para el conocimiento detallado de la naturaleza física y de la composición química de las superficies de los sólidos a escala submicrométrica. Para formar una imagen utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. Produce imágenes de alta resolución, que significa que características



espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas con una alta

**Figura 2.8.** Fotografía del microscopio electrónico de barrido empleado en las medidas realizadas en este trabajo de Tesis

magnificación. La preparación de las muestras es relativamente fácil pues la mayoría de los MEBs sólo requieren que éstas sean conductoras. Normalmente el conocimiento de la morfología y de la

composición del material estudiado se logra empleando dos técnicas, la *microscopía electrónica barrido* (MEB) y el *microanálisis con sonda de electrones* (EPMA). Los microscópios de electrones comerciales más modernos están diseñados para llevar a cabo ambos tipos de mediciones. Para obtener una imagen por microscopía electrónica y en un análisis con microsonda de electrones, la superficie de una muestra sólida es barrida según un modelo *raster* con un haz de electrones muy fino. Un *raster* es un modelo de barrido similar al utilizado en un tubo de rayos catódicos, en el que un haz de electrones primero barre la superficie en línea recta, luego vuelve a la posición inicial y finalmente es desplazado hacia abajo una distancia establecida. Este proceso se repite hasta que el área deseada de la superficie ha sido barrida. Al barrer la superficie con una pistola de electrones de energía elevada se producen diversos tipos de señales. Estas señales incluyen electrones retrodispersados, secundarios y Auger, entre otros.

Para una descripción más detallada y profunda de las bases de esta técnica, así como de sus aplicaciones se puede consultar la bibliografía especializada [2.8].

El microscopio electrónico de barrido utilizado para las imágenes presentadas en este trabajo es marca Philips, modelo SEM 515 con analizador dispersivo en energía marca EDAX, modelo Génesis 2.000 (figura 2.8). El filamento del equipo es de Tungsteno.

Las muestras analizadas en forma de polvos requirieron un tratamiento previo para que sean conductoras. Los hidróxidos de níquel son semi-conductores por lo que se debieron metalizar (se recubrieron con una capa delgada de oro).

### **2.4.3 Espectroscopia dispersiva de energía (EDE)**

La *espectroscopia de energía dispersiva* (EDE) es una técnica analítica utilizada en conjunto con la técnica MEB. La EDE se usa

para la caracterización química de un espécimen utilizado en conjunto con el MEB para microanálisis composicional. Es útil para la caracterización de materiales ya que puede realizar microanálisis cualitativos y semicuantitativos de un espécimen con un aumento relativamente bajo (~25X) hasta llegar a un aumento importante (~20.000X).

*Principios básicos de EDE:* En los análisis MEB, el bombardeo de electrones sobre la muestra genera rayos X que son exhaustivamente analizados. Así, con la longitud de onda o la intensidad de las líneas en el espectro de rayos X, los elementos presentes pueden ser identificados y sus concentraciones estimadas. El uso de un haz de electrones muy finamente focalizado consigue seleccionar un área muy pequeña para ser analizada.

Los análisis *cualitativos* (identificación de los elementos presentes) suponen la grabación del espectro mediante un espectrómetro de rayos X, por encima del rango de longitudes de onda o energías dentro de las cuales las líneas relevantes pueden estar presentes. Las líneas espectrales se identifican por referencia a los valores tabulados [2.8].

En los análisis *cuantitativos*, las intensidades de las líneas de rayos X del espécimen son comparadas con aquellas originadas por estándares de composición conocida. Las intensidades medidas requieren ciertas correcciones instrumentales, incluyendo la eliminación del fondo, de la que es origen principalmente el "espectro continuo" (fotones emitidos por electrones decelerados en colisiones con átomos). La composición en el punto analizado se calcula a partir de las intensidades, corregidas por la "matriz de correcciones", que tiene en cuenta los diferentes factores que gobiernan la relación entre intensidad y composición. Esto es lo que se aplica comúnmente en forma de correcciones ZAF (con factores de corrección separados dependientes del número atómico, de la absorción y de la fluorescencia).

*Modos de operación.* Los electrones incidentes normalmente tienen una energía cinética de 10-30 KeV (un eV es la energía asociada con un cambio de 1 voltio en el potencial de un electrón), y penetra la muestra a una profundidad del orden de 1  $\mu\text{m}$ , extendiéndose lateralmente a una distancia similar. Esto impone un límite inferior para el volumen analizado y por tanto para la resolución espacial. La mejora de la resolución mediante la reducción de la energía del electrón es generalmente impracticable ya que éstos deben poseer suficiente energía para conseguir una excitación eficiente de rayos X.

En los análisis de microsonda, el espectro de rayos X es grabado con un espectrómetro de dispersión de energía (energy-dispersive spectrometers). Los EDE graban el espectro completo simultáneamente, se analiza la altura del pulso electrónico para tipos de pulsos producidos en el detector de acuerdo con la energía de los rayos X.

La platina portadora de muestras aloja normalmente varias muestras y estándares. Se requiere que las muestras sean gruesas y estén pulidas, y que sean colocadas en un sitio plano. Lo normal es fijar el foco del microscopio óptico acoplado y usar un fino ajuste de la platina en la dirección z para enfocar. Este procedimiento asegura que la posición de la fuente de rayos X sea constante, lo cual es especialmente importante para espectrómetros de dispersión de longitudes de onda. En la actualidad, mediante ordenadores se controla la posición x e y, y los movimientos en z. Esto posibilita el análisis de un gran número de puntos sin intervención del operador, usando coordenadas previamente almacenadas.

#### **2.4.4 Espectroscopia Infrarrojo**

Es una técnica analítica instrumental que permite conocer los principales grupos funcionales en la estructura molecular de un compuesto. Esta información se obtiene a partir del espectro de

absorción de dicho compuesto al haberlo sometido a la acción de la radiación infrarroja en el espectrofotómetro. La región del espectro IR normal queda comprendida entre  $2.5\mu$  a  $15\mu$ , medido en unidades de longitud de onda, que corresponde a  $4000\text{ cm}^{-1}$  y  $666\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente si se expresa en número de onda (que es el inverso de la longitud de onda,  $\text{cm}^{-1}$ )

El espectro de infrarrojo de un compuesto es una representación gráfica de los valores de % de transmitancia (%T) en función de los valores de onda ( $\mu$ ) o de frecuencia ( $\text{cm}^{-1}$ ).

La absorción de radiación IR por un compuesto a una longitud de onda dada, origina un descenso en el %T, lo que se pone de manifiesto en el espectro en forma de un pico (valle) o banda de absorción.

Las moléculas poseen movimiento vibracional continuo. Las vibraciones suceden a valores cuantizados de energía. Las frecuencias de vibración de los diferentes enlaces en una molécula dependen de la masa de los átomos involucrados y de la fuerza de unión entre ellos.

Esta técnica conjuntamente con las otras técnicas de caracterización permitió descifrar la estructura de los hidróxidos sintetizados en esta tesis doctoral.

En este trabajo los espectros fueron medidos en un espectrómetro FTIR Bruker Equinox 55. Las muestras de material activo se prepararon en forma de pastilla con KBr.

#### **2.4.5 ATD-TG**

Un análisis térmico comprende el estudio de la evolución de las propiedades de una muestra o compuesto cuando es sometido a un calentamiento a elevadas temperaturas.

La Termogravimetría (TG) mide la variación de la masa de una muestra cuando se la somete a un cambio de temperatura en una atmósfera controlada. Esta variación puede ser una pérdida o una ganancia de masa. El registro de estos cambios proporciona

información sobre el comportamiento de la muestra analizada, si se descompone o reacciona con otros componentes. La Termogravimetría puede utilizarse conjuntamente con otras técnicas, como por ejemplo ATD o DSC, ya que permiten obtener información complementaria sobre el comportamiento térmico de una muestra.

En un Análisis Térmico Diferencial (ATD) se somete a una variación de temperatura tanto a la muestra como a un material de referencia, que es inerte desde el punto de vista térmico, físico y químico. El ATD mide la diferencia de temperatura entre la muestra y el material de referencia, en función del tiempo (temperatura constante) o de la temperatura alcanzada en cada momento. Estas medidas se pueden realizar en condiciones ambientales o bajo una atmósfera controlada. En principio, se trata de una técnica cualitativa que permite detectar si ocurren procesos endotérmicos o exotérmicos en la muestra en estudio, e indica la temperatura a la cual tienen lugar estos cambios energéticos. Con un adecuado calibrado del equipamiento es posible convertir el ATD en una técnica semicuantitativa para poder obtener información sobre la cantidad de calor involucrado en los procesos.

Las medidas del cambio de masa de una muestra con la modificación de la temperatura se realiza en una **termobalanza**.

La termobalanza más utilizada en TG es la balanza de *modo nulo*. En ella se asegura que la muestra permanezca siempre en la misma zona del horno independientemente de los cambios de masa. Para detectar la desviación del brazo de la balanza del punto nulo se utiliza un dispositivo electro-óptico con un obturador unido al extremo del brazo. El movimiento del brazo altera la intensidad de luz que llega a la fotocelda, y esta señal amplificada se utiliza para restaurar la posición del brazo en su punto nulo, al mismo tiempo que sirve como medida del cambio de masa.

La sensibilidad de pesada de la balanza está relacionada con su tara máxima. Así, para valores máximos de carga de 1 g se obtienen sensibilidades de 1  $\mu\text{g}$ .

La señal eléctrica de salida se transforma en una curva derivada termogravimétrica.

El horno debe ser capaz de alcanzar una temperatura superior en 100 o 200 °C a la deseada de trabajo, disponer de una amplia zona de calentamiento homogéneo, alcanzar la temperatura deseada de inicio tan rápido como sea posible y no afectar al mecanismo de la balanza por radiación o convección.

Muestras de igual composición exhiben diferentes comportamientos térmicos dependiendo de la preparación de las mismas. Existe diferencia al calentar un sólido en forma de cristales individuales, o como polvo o en masa. La muestra, siempre que sea posible, se prepara de forma dispersa y uniforme en el contenedor, facilitando de esta manera el desprendimiento de gases de la misma. Es conveniente trabajar con cantidades pequeñas de masa para proteger el aparato de explosiones o deflagraciones fortuitas así como lograr un calentamiento homogéneo.

Las termobalanzas permiten realizar medidas a diferentes presiones atmosféricas, desde presiones muy reducidas ( $<10^{-4}$  Pa) hasta presiones muy elevadas ( $> 3000$  kPa).

Se puede trabajar en atmósferas de gases inertes, oxidantes, reductores o corrosivos.

La medida de la temperatura se suele hacer por un termopar (de platino), y a veces se utilizan dos, para medir de manera independiente la temperatura del horno y la de la muestra.

El control de la temperatura se regula mediante programadores especiales que permiten un amplio rango de velocidades de calentamiento, desde fracciones de grado a 1000 °C por minuto.

En este trabajo de tesis la termogravimetría y la termogravimetría diferencial se llevaron a cabo en aire usando un analizador térmico NETZSCH 409/c, los sólidos fueron analizados con una rampa de calentamiento lineal de 10°C/min, se usaron 200 mg de sólido en un soporte de Pt-Rh, y Alúmina como material de referencia.



**Figura 2.9.** Analizador térmico NETZSCH 409/c

---

## 2.5 Referencias

---

- [2.1] [ww.panasonic.com/industrial/battery/oem/images/pdf/Panasonic\\_NiMH\\_ChargeMethods.pdf](http://ww.panasonic.com/industrial/battery/oem/images/pdf/Panasonic_NiMH_ChargeMethods.pdf)
- [2.2] [ww.hardingenergy.com/pdfs/3%20Nickel%20Metal%20Hydride.pdf](http://ww.hardingenergy.com/pdfs/3%20Nickel%20Metal%20Hydride.pdf)
- [2.3] G. Bontempelli, R. Toniolo, MEASUREMENT METHODS, Electrochemical: Linear Sweep and Cyclic Voltammetry, G. Bontempelli and R. Toniolo, Editor(s)-in-Chief, *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, Elsevier, Amsterdam, 643 (2009).
- [2.4] Modern Aspects of Electrochemistry, Número 32 Escrito por B. E. Conway, John O'M. Bockris, Ralph E. White (1999).
- [2.5] A. Lasia, "Impedance of porous electrodes", *Modern Aspects of Electrochemistry*, 43, 67-138, M. Schlesinger, Ed., Springer (2000).
- [2.6] C. Suryanarayana, Grant Norton M.; "X-Ray Diffraction: A Practical Approach", Springer (1998).
- [2.7] B. E. Warren; "X-ray Diffraction", Courier Dover Publications, (1990).
- [2.8] L. Reimer; "Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis", Springer (1998).

**ELECTRODEPOSICIÓN CATÓDICA**

3.1	Introducción	67
3.2	EXPERIMENTAL. Materiales y Métodos	73
3.2.1	Caracterización de la placa	73
3.2.1.1	Método por intrusión de mercurio	73
3.2.1.2	Método de de la humectación (imbibición)	74
3.2.1.3	Método Espectroscópico	75
3.2.2	Impregnación electroquímica catódica	75
3.2.3	Activación de los electrodos	78
3.2.4	Caracterización electroquímica de los electrodos	78
3.2.4.1	Ciclabilidad	79
3.2.4.2	Porcentaje de utilización	79
3.2.4.3	Rate Capability o Descarga a Distintas Corrientes	79
3.2.4.4	Impedancia electroquímica	80
3.2.5	Caracterización Morfológica, composición y estructura de los electrodos	82
3.2.5.1	Morfología y composición: Microscopía de barrido electrónico (MEB)	82
3.2.5.2	Estructura: DRX	83
3.3	RESULTADOS y DISCUSIÓN	83
3.3.1	Caracterización de la placa de níquel sinterizado	83
3.3.2	Impregnación y Activación	85
3.3.2.1	Corriente continua: intensidad de corriente y tiempo de impregnación	86
3.3.2.2	Corriente pulsante: intensidad de corriente, frecuencia	90
3.3.3	Ciclabilidad	93
3.3.3.1	Efecto de la naturaleza de la corriente, continua y pulsante sobre la capacidad de descarga	94
3.3.3.2	Altas velocidades de descarga (Rate Capability)	95
3.3.4	Impedancia Electroquímica (EIE)	97
3.3.5	Caracterización morfológica	101
3.3.5.1	Microscopía de barrido electrónico (MEB)	101
3.3.5.2	Difractometría de rayos X	106
3.4	Conclusiones	107
3.5	Referencias	109

---

### 3.1 Introducción

---

En el Capítulo 1 se mencionó que los electrodos de hidróxido de níquel pueden prepararse empleando diferentes metodologías. Este Capítulo se dedica especialmente al proceso de obtención de los electrodos por el método de *impregnación electroquímica catódica*, así como también al estudio de los efectos de las condiciones experimentales sobre la morfología y el desempeño electroquímico de los electrodos construidos.

El procedimiento para la manufacturación de electrodos de hidróxido de níquel, para uso en baterías de alto rendimiento, es la *impregnación electroquímica* o *electrodeposición catódica* sobre placas de níquel sinterizado [3.1-3.3]. Esta técnica posibilita la electrodeposición de hidróxido de níquel por reducción electroquímica en solución acuosa y posterior precipitación de iones níquel ( $\text{Ni}^{2+}$ ). Existen diversas variantes del procedimiento, entre las que se encuentran los procesos Kandler y McHenry. El proceso Kandler [3.4] consiste en la precipitación electroquímica en una etapa, y trabaja con una solución de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  0,3 M a un pH inicial entre 3 y 4 que es ajustado con ácido nítrico y con corrientes de impregnación *ca.* 20 mA/cm<sup>2</sup>. El proceso McHenry [3.5] tiene el mismo principio, pero logra reducir considerablemente los tiempos de impregnación. Utiliza concentraciones mayores de la sal de níquel, del orden de 4 M, y un pH de 5. Las corrientes de impregnación son de aproximadamente 175 mA/cm<sup>2</sup>.

El pasaje de corriente catódica sobre la placa de níquel porosa provoca un aumento de la concentración de los iones oxhidrilos debido a la reducción del ión nitrato a nitrito



y del agua para formar hidrógeno



Otra alternativa discutida en la literatura [3.6, 3.7] para explicar la formación de  $\text{OH}^-$  es la reducción de los iones nitratos a iones amonio



Los iones  $\text{OH}^-$  producidos reaccionan en la interfase con los iones  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Co}^{2+}$  y precipitan los hidróxidos correspondientes (ecs. 3.4 y 3.5). Estos hidróxidos forman una película de color verde que cubre la superficie activa del electrodo.

El cobalto presente en la solución co-precipita como hidróxido sobre la superficie del electrodo respetando la misma proporcionalidad con respecto al níquel que existía en la solución electrolítica inicial [3.8-3.11].

En la interfase electrodo-medio electrolítico:



La morfología superficial del hidróxido de níquel precipitado depende marcadamente de la concentración inicial de  $\text{Ni}^{2+}$  y de la corriente de impregnación [3.12, 3.13].

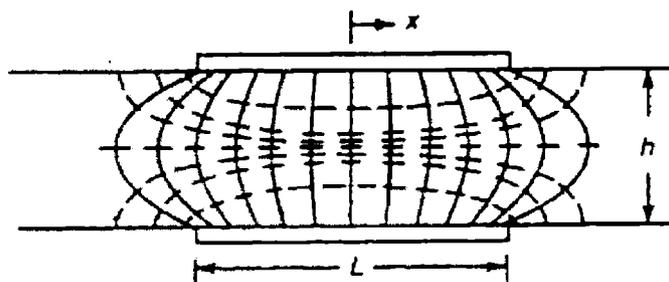
El sistema con el cual se trabajó en esta Tesis, es un sistema electroquímico, por tal motivo los efectos de la distribución de corriente en el proceso de deposición de hidróxido de níquel son importantes y deben considerarse.

La distribución de la corriente está ligada a la distribución del potencial en la superficie de los electrodos y a la concentración local de las especies electroactivas. Una distribución de corriente no uniforme trae aparejado efectos adversos, tales como:

- Depósitos de óxidos/hidróxidos no uniformes debido al incremento local de pH.

- Eficiencia de corriente reducida, como consecuencia de la formación de subproductos no deseados o debido a la corrosión de los electrodos.

En la figura 3.1 se representan las líneas de corriente, con líneas continuas, y las zonas de equipotencial, con líneas cortadas, para dos electrodos de placas planas paralelas dentro de una solución de volumen infinito. Ambas líneas son perpendiculares entre sí, en toda la zona de la solución. Las líneas de equipotencial



**Figura 3.1.** Esquema de las líneas de corriente y zonas equipotenciales de dos electrodos planos paralelos

se juntan en los bordes y en ese punto es donde la densidad de corriente es infinita.

Se conoce que la variación espacial del potencial en la solución ( $\Phi_s$ ) se puede representar mediante la ecuación de Laplace

$$\nabla^2 \Phi_s = 0 \quad (\text{ec. 3.6})$$

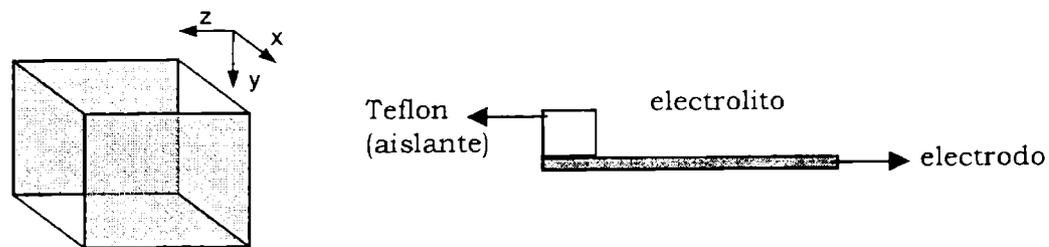
En el caso de trabajar con sistemas sencillos, se puede encontrar una solución analítica, de lo contrario se deben aplicar soluciones numéricas de mayor complejidad.

En este trabajo tanto el ánodo como el cátodo son electrodos contruidos con materiales altamente conductores ( $\sigma \rightarrow \infty$ ) por lo que no estaría equivocado considerar que la superficie de los electrodos sea equipotencial ( $\Phi_M$ ). Las diferencias locales en el potencial del electrodo son debidas a las variaciones locales en  $\Phi_s$ .

La distribución de densidad de corriente depende del gradiente de potencial y puede expresarse en términos del potencial de disolución:

$$j_{\text{superficie\_electrodo}} = -\kappa \frac{\partial \Phi_s}{\partial n} \quad (\text{ec. 3.7})$$

En el sistema experimental de trabajo los electrodos están dentro de una estructura rígida que mantiene la distancia fija y además los bordes de los electrodos están cubiertos por la estructura teflonada sobrepasando por unos milímetros a la superficie del mismo, formando un ángulo de 90°. Esta es la única situación en la que la densidad de corriente tiene un valor finito. En la situación en que el aislante, en este caso la estructura de teflón, estuviese en el mismo plano que el electrodo se tendría una densidad de corriente infinita y sería nula si el aislante formara un ángulo agudo con el electrodo [3.14].



**Figura 3.2.** Representación esquemática del posicionamiento de los electrodos y la estructura de teflón.

En las direcciones  $y$ ,  $z$  no hay variación de la corriente, solo la hay en  $x$ . Por lo tanto la ec. 3.6 queda reducida a

$$\frac{\partial^2 \Phi_s}{\partial x^2} = 0 \quad (\text{ec. 3.8})$$

Teniendo en cuenta las condiciones de contorno

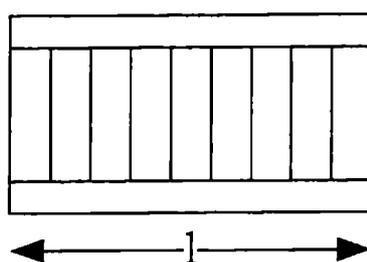
- $\Phi_s|_{\text{superficie del electrodo}} = \text{cte} \quad (\text{ec. 3.9})$
- $\frac{\partial \Phi_s}{\partial n} = 0$ ;  $n$ : normal a la superficie (ec 3.10)
- (ec. 3.7)

se llega a que la variación del potencial en toda la zona comprendida entre ambos electrodos se mantiene constante y puede representarse por

$$\Delta \Phi_s = \Phi_{s(l)} - \Phi_{s(0)} = (\rho \cdot l / S) \times I \quad (\text{ec. 3.11})$$

donde:  $\rho$  [ $\Omega/m$ ] es la resistividad ;  $l$  [m] es longitud total del electrodo y  $S$  [ $m^2$ ] la superficie del electrodo.

Teniendo en cuenta la distribución de las curvas de potencial se puede esquematizar la nueva distribución uniforme de las líneas de corriente en todo el área del electrodo de trabajo (figura 3.3). Si bien se han realizado ciertas suposiciones para llegar a este resultado, se considera que para los fines prácticos la aproximación resulta válida.

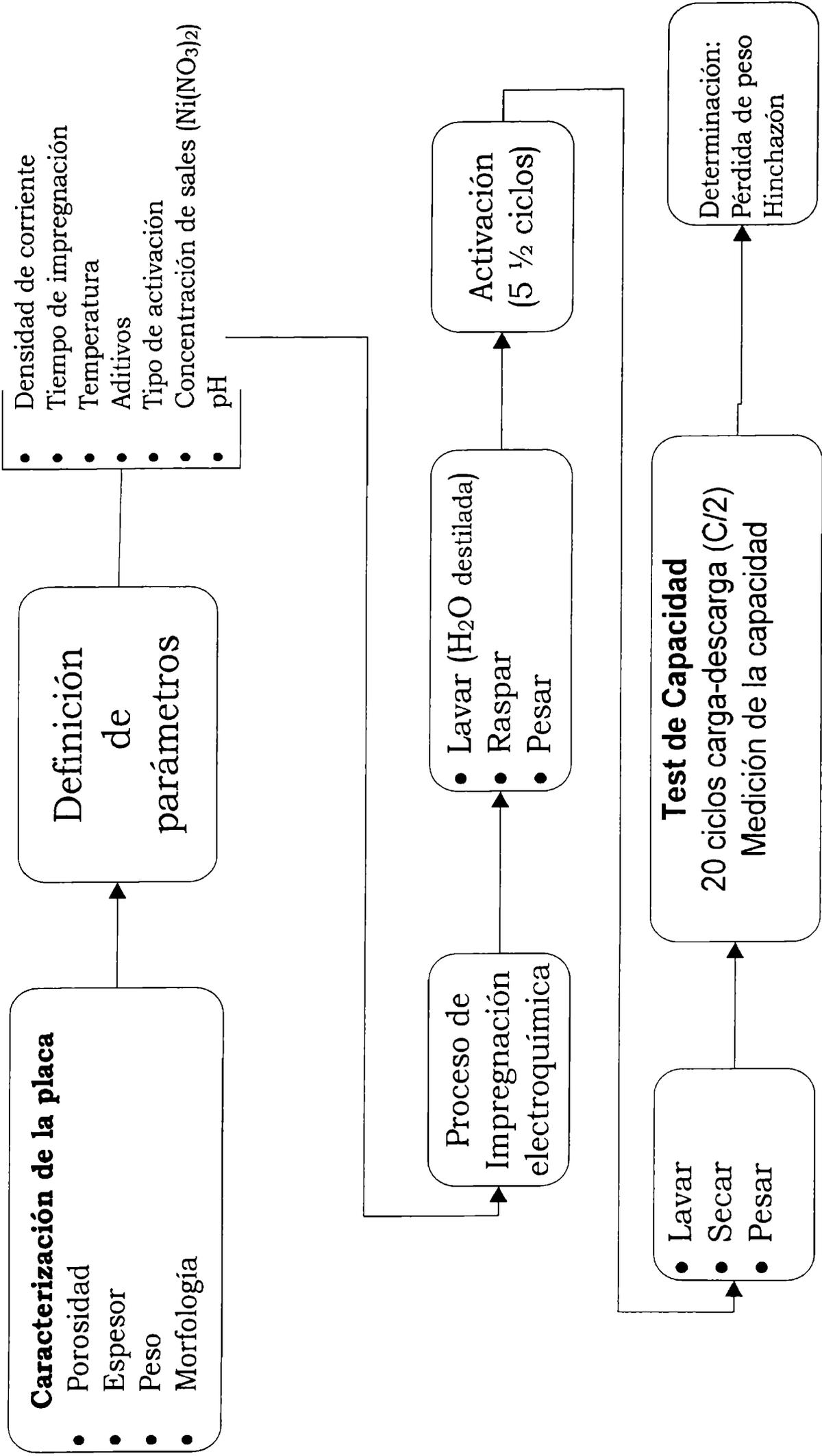


**Figura 3.3.** Esquema de la distribución de corriente para la estructura utilizada en la electrodeposición.

En este trabajo se estableció un proceso de síntesis que permitió obtener buenas eficiencia y reproducibilidad de los electrodos de hidróxido de níquel. Se investigó el efecto de los parámetros operativos intensidad de corriente aplicada y la forma de aplicación (continua o pulsante), y el tiempo de impregnación sobre la calidad de los electrodos preparados.

En el diagrama siguiente se esquematiza el proceso de construcción de los electrodos desarrollados en el trabajo de Tesis.

Continúa en la página siguiente



---

## 3.2 EXPERIMENTAL. Materiales y Métodos

---

### 3.2.1 Caracterización de la placa

Se trabajó con una placa comercial de níquel (área geométrica 400 cm<sup>2</sup>) de alta porosidad dada con polvo de níquel sinterizado que conformó el soporte mecánico y colector de corriente de los electrodos fabricados [3.6].

La placa se caracterizó a través de la determinación de la porosidad. Para tal fin, se muestreó (10 muestras de 1 cm x 1 cm) en varios sectores de la misma, y se determinó la porosidad de cada una de las muestras.

La porosidad se define como la fracción de volumen de muestra que es ocupada por poros o espacio vacío. En este trabajo de Tesis para medir la porosidad se utilizaron los dos métodos informados en la literatura [3.15,3.16], el método por *intrusión de mercurio* y el de *hidratación*, que se describen a continuación.

#### 3.2.1.1 Método por intrusión de mercurio

En este método el mercurio se introduce en el lugar del poro ocupando su lugar libre y debido a que se trabaja bajo niveles de presión elevados (1,5 y 2000 atm), el mercurio penetra aún en los poros pequeños.

La porosimetría es una técnica simple y rápida que relaciona la presión ejercida para que el mercurio entre en los poros con el tamaño de los poros. A medida que presión ( $p$ ) aumenta, el mercurio se va introduciendo en los poros de menor radio ( $r$ ). La relación entre la presión y el tamaño de poro está regulada por la expresión de Washburn (ec. 3.12) para cuya deducción [3.17] se supone que el poro tiene una geometría cilíndrica.

$$P = 2\sigma \cos(\theta) / r \quad (\text{ec. 3.12})$$

donde:  $\sigma$  (480 erg.cm<sup>-2</sup>) es la tensión superficial del mercurio y  $\theta$  (130°) es el ángulo de contacto entre el mercurio y la superficie del poro.

Esta técnica permite conocer el volumen de mercurio introducido en los poros y, por lo tanto, conocer la porosidad conectada. Además, se puede conocer la distribución del tamaño de poro derivando la curva acumulada de intrusión de mercurio con respecto al radio del poro. Permite determinar radios de poros entre los 3 nm y 200  $\mu$ m.

Para calcular el coeficiente de porosidad ( $\epsilon$ ) se utiliza la siguiente ecuación:

$$\epsilon = \frac{V_{geom} - V_{vacío}}{V_{geom}} \quad (\text{ec. 3.13})$$

donde:  $V_{geom}$  es el volumen geométrico de la muestra y  $V_{vacío}$  el volumen máximo ocupado por el mercurio.

### 3.2.1.2 Método de la humectación (imbibición)

Este método consiste en sumergir el material poroso en un líquido humectante, que puede ser agua, a presión reducida durante un tiempo suficiente como para que el fluido humectante penetre en todos los poros. El material poroso se pesa antes y después de la humectación, la diferencia entre ambos pesos y la densidad del líquido humectante (ecs. 3.14 y 3.15), permite determinar el coeficiente de porosidad (ec. 3.13).

$$\left. \begin{aligned} m_{humeda} - m_{seco} &= m_{H_2O} \\ m_{H_2O} / \delta_{H_2O} &= V_{H_2O} \end{aligned} \right\} V_{H_2O} \quad (\text{ec. 3.14})$$

$$V_{H_2O} = V_{vacío} \quad (\text{ec. 3.15})$$

### 3.2.1.3 Método Espectroscópico

El estudio de la morfología de la placa de níquel sinterizado se realizó empleando microscopía electrónica de barrido (ver Capítulo 2).

### 3.2.2 Impregnación electroquímica catódica

Los parámetros que gobiernan el proceso de impregnación son: densidad de corriente, tiempo de impregnación, temperatura, aditivos, tipo de activación, concentración de sales ( $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Co}^{2+}$ ) y pH.

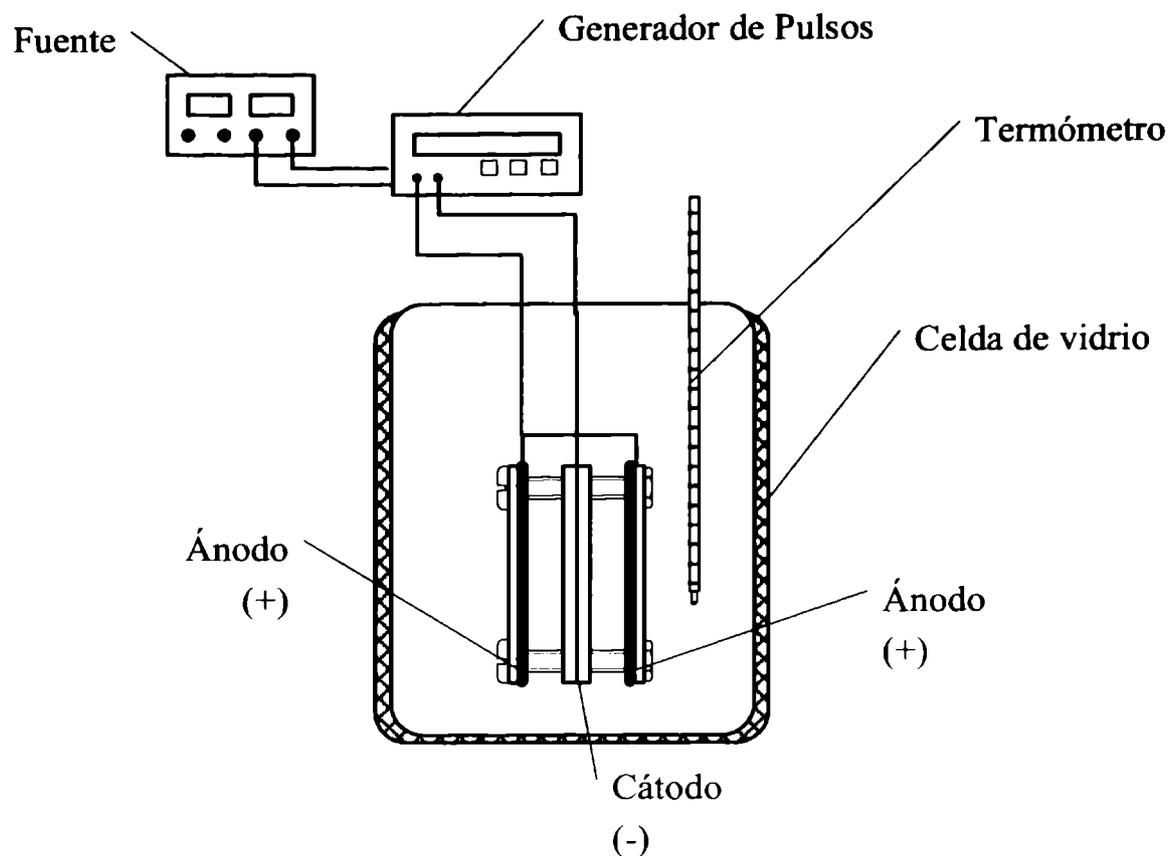
Ciertos parámetros como la concentración de la sal de níquel, la temperatura, el aditivo y su concentración y el tipo de activación se seleccionaron en base a los resultados de un trabajo previo informado en la literatura por el grupo de investigación [3.18]. En este trabajo se comprobó que el transporte de los iones  $\text{Ni}^{2+}$  dentro de la placa porosa está determinado por la concentración del mismo en la solución de síntesis y por la temperatura, mientras que la formación de los iones  $\text{OH}^-$  está controlada por la intensidad de corriente catódica.

Tomando en consideración esas observaciones, en este trabajo de Tesis se seleccionaron los siguientes parámetros operativos para la realización de la síntesis: la temperatura se controló automáticamente en  $70 \pm 2$  °C, se utilizó una solución acuosa de nitrato de níquel ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ) 1,8 M con el agregado del aditivo nitrato de cobalto ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ) en la solución inicial con una concentración 0,2 M.

Se monitoreó el pH de la solución.

El efecto de los restantes parámetros operativos: la intensidad de corriente aplicada y la forma de aplicación (continua o pulsante), y el tiempo de impregnación sobre la calidad de los electrodos preparados se investigó en este trabajo.

En la figura 3.4 se muestra un esquema de la celda utilizada en el proceso de impregnación. Está constituida por los siguientes elementos: a) Vaso de vidrio Pyrex de 1000  $\text{cm}^3$  de capacidad, b) fuente de corriente continua, c) generador digital de escalones GED-M1 LYP y d) termocupla.



**Figura 3.4.** Esquema de la celda de impregnación electroquímica.

La placa de níquel sinterizado<sup>3</sup> de superficie cuadrada ( $6,25 \text{ cm}^2$  de área geométrica por  $0,07 \text{ cm}$  de alto y  $0,82$  de porosidad, medidas que equivalen a un volumen vacío de  $0,36 \text{ cm}^3$ ) se colocó dentro de una estructura de Teflon® (figura 3.5) manteniendo así la distancia constante ( $50 \text{ mm}$ ) entre los electrodos durante el proceso de impregnación. Como colector de corriente o conexión se le soldó un alambre de níquel.

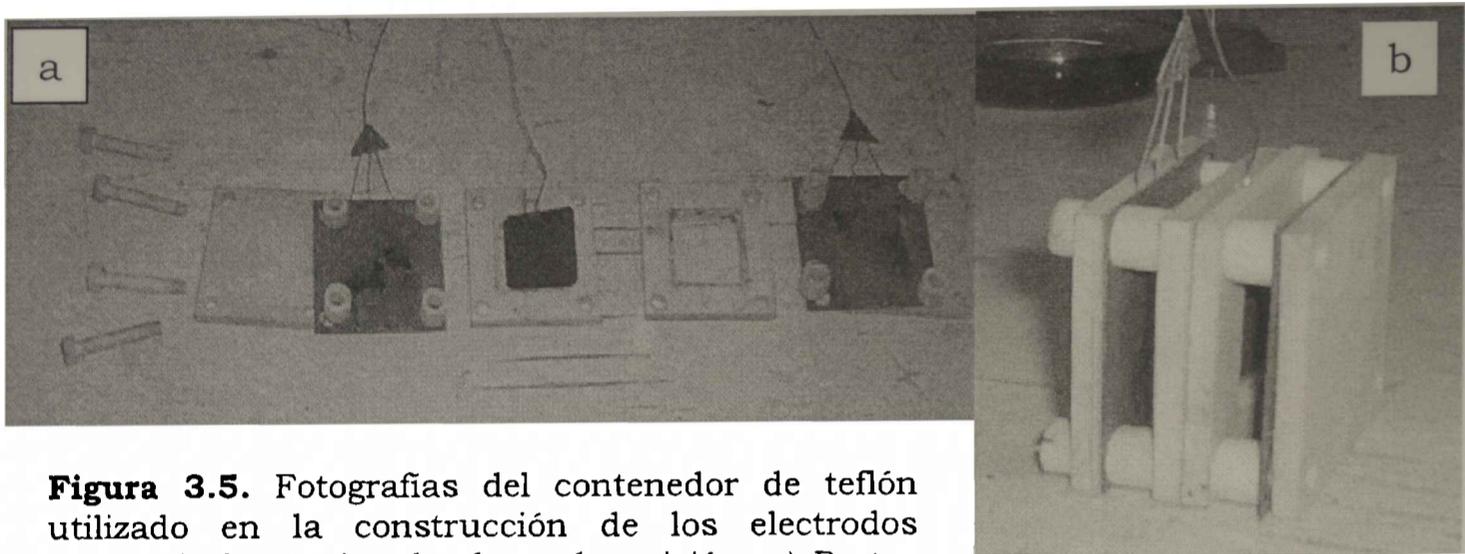
Como contra-electrodos se utilizaron dos chapas de níquel ( $99,9\%$  pureza) de  $25 \text{ cm}^2$ , conectadas entre sí por medio de un alambre de níquel.

La solución electrolítica se agitó vigorosamente con un agitador magnético y calentó continuamente para facilitar la transferencia de materia desde el seno de la solución a la interfase.

<sup>3</sup> Las placas de níquel sinterizado son fabricadas por impregnación de un barro de pequeñas partículas de níquel metálico sobre una placa fina perforada de níquel metálico y luego sinterizado a  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  a presión reducida, con el fin de que las partículas de níquel se suelden unas con otras y además a la placa. Resultando de esta manera una placa de alta porosidad y gran área superficial.

La temperatura se controló utilizando un baño con recirculación y una resistencia de calentamiento MGW LAUDA.

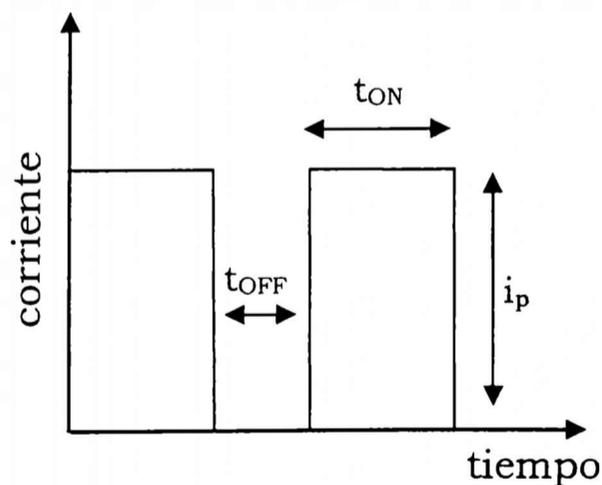
Una vez estabilizada la temperatura de la solución electrolítica, se aplicó la corriente deseada, ya sea de manera *continua* o *pulsante* (ON-OFF).



**Figura 3.5.** Fotografías del contenedor de teflón utilizado en la construcción de los electrodos aplicando la técnica de electrodeposición. a) Partes constituyentes. b) Ensamblado de las partes constituyentes.

En las experiencias realizadas aplicando corriente continua, la misma estuvo comprendida entre 800 y 80 mA ( $128$  a  $12,8$  mA/cm<sup>2</sup>)

Los pulsos generados durante el tiempo de impregnación mantuvieron una relación ON/OFF de 2/1 tal como se lo esquematiza en la figura 3.6.



**Figura 3.6.** Parámetros de corriente pulsante

El objetivo principal de la aplicación de esta variante (la intensidad de corriente y la corriente pulsante) en el método es

encontrar la influencia de este parámetro sobre el desempeño final de los electrodos.

En las experiencias realizadas aplicando corriente pulsante, los pulsos aplicados estuvieron comprendidos en el intervalo 0,11- 0,0067 Hz.

### **3.2.3 Activación de los electrodos**

Para este tipo de electrodos se necesita una cierta cantidad de ciclos de carga-descarga para lograr que la mayor parte del material depositado participe de las reacciones de óxido-reducción [3.19]. Con el objetivo de acelerar este proceso los electrodos se sometieron a una serie de 5 y  $\frac{1}{2}$  ciclos de carga-descarga comenzando y terminando con una descarga. Cada ciclo fue de 40 minutos. La corriente de los primeros cuatro (4) ciclos fue  $3,4C_{dmax}$  (donde  $C_{dmax}$  es la capacidad teórica, 289 mAh/g, del electrodo considerando el intercambio de 1e- por cada átomo de Ni), luego la corriente se redujo a  $0,75C_{dmax}$  para el ciclo quinto (5) y para la descarga final la corriente fue  $0,5C_{dmax}$ .

La activación y los ciclos de carga-descarga se realizaron con un ciclador ARBIN BT2000, utilizando como electrolito KOH 7M a 25 °C, usando una malla de níquel metálico como contraelectrodo (CE) y como electrodo de referencia el de Hg/HgO (ER) (ver Capítulo 2). Debido al tamaño del electrodo de hidróxido de níquel se utilizó una celda de vidrio de un único compartimento (volumen útil 250 cm<sup>3</sup>) en el cual se fijaron las posiciones de los electrodos con varillas de vidrio.

Una vez que los electrodos se sometieron a la etapa de activación, ya están aptos para ser caracterizados.

### **3.2.4 Caracterización electroquímica de los electrodos**

Una vez impregnada la placa de níquel sinterizado y realizado el proceso de activado, se procedió a la caracterización electroquímica empleando las técnicas presentadas en el Capítulo 2.

Para caracterizar los electrodos construidos en diferentes condiciones operativas (intensidad de corriente aplicada, modo de aplicación de la corriente y tiempo de impregnación) se estudiaron los siguientes comportamientos.

#### 3.2.4.1 Ciclabilidad

La carga se realizó aplicando una corriente anódica a la celda electroquímica, durante un tiempo mayor (25%) al tiempo que corresponde a la capacidad máxima teórica del material activo. Por ejemplo, si la capacidad máxima teórica de un electrodo es de 200 mAh, se aplicará una corriente de 100 mA por un tiempo de 2,5 h.

La capacidad de descarga se calculó multiplicando la corriente de descarga ( $I_d$ ) aplicada por el tiempo que transcurrió hasta que el potencial del electrodo de trabajo llegó a 0,20 V vs ER. A este valor luego se lo referenció a la cantidad de masa de material activo ( $m_a$ ) presente en el electrodo (ec. 2.1) que se determina por diferencia de peso del electrodo de trabajo antes y después de la impregnación electroquímica.

#### 3.2.4.2 Porcentaje de utilización

Este parámetro se define como la relación entre la capacidad de descarga obtenida experimentalmente aplicando la ec. 2.1 y la capacidad de descarga teórica (289 mAh/g, calculada considerando el intercambio de un electrón por molécula de material activo).

#### 3.2.4.3 Rate capability o Descarga a distintas corrientes

Las corrientes de carga se mantuvieron constantes y similares a las utilizadas en el experimento de ciclabilidad.

Las corrientes de descarga se variaron desde  $C_{dn}/20$  hasta  $5C_{dn}$  aproximadamente.

#### 3.2.4.4 Impedancia electroquímica

Es una técnica que se utiliza para estudiar separadamente las distintas etapas que forman parte de la reacción global que sucede en el electrodo, siempre y cuando estas etapas tengan tiempos de relajación suficientemente diferentes. Esta técnica consiste en perturbar al sistema aplicando una corriente alterna (CA) y medir la respuesta del electrodo a tal perturbación.

La impedancia ( $Z$ ) es un término que describe la resistencia que opone el circuito al paso de una corriente alterna (ec. 2.6)

La función de impedancia de un sistema con estructura porosa ( $Z_p$ ) puede expresarse según la ec. 3.16 y ha sido obtenida de un trabajo anterior [3.20].

$$Z_p = \frac{L}{\kappa + \sigma} \left[ 1 + \frac{2 + \left( \frac{\sigma}{\kappa} + \frac{\kappa}{\sigma} \right) \cosh \nu}{\nu \sinh \nu} \right] \quad (\text{ec. 3.16})$$

donde

$$\nu = L \left( \frac{\kappa + \sigma}{\kappa \sigma} \right)^{1/2} Z_i^{-1/2} \quad (\text{ec. 3.17})$$

$L$  corresponde al espesor del electrodo,  $\kappa$  y  $\sigma$  las conductividades efectivas de las fases líquida y sólida respectivamente (conductividad del electrolito multiplicada por la fracción en volumen en el electrodo), y  $Z_i$  la impedancia de la interfase entre el sólido/líquido por unidad de volumen de electrodo ( $\Omega/\text{cm}^3$ ).  $Z_i$  es la impedancia de la doble capa eléctrica ( $Z_{dl}$ ) vinculada en paralelo con la impedancia de la reacción faradéica ( $Z_F$ ), es decir,

$$Z_i^{-1} = Z_{dl}^{-1} + Z_F^{-1} \quad (\text{ec. 3.18})$$

donde:

$$Z_{dl} = \frac{1}{i\omega C_{dl} a_e} \quad (\text{ec. 3.19})$$

$$Z_F = Z_f / a_a \quad (\text{ec. 3.20})$$

En estas expresiones  $C_{dl}$  representa la capacidad de la doble capa por unidad de área total ( $F/cm^2$ ),  $a_e$  el área interfacial por unidad de volumen ( $cm^{-1}$ ), y  $\omega = 2\pi f$  ( $f$ , frecuencia de la señal de perturbación).  $Z_F$  expresa la impedancia correspondiente al proceso de descarga y carga del material de electrodo;  $Z_f$  es la impedancia faradaica por unidad de área interfacial ( $\Omega cm^2$ ) y  $a_a$  el área activa por unidad de volumen ( $cm^{-1}$ ).

La expresión de  $Z_f$ , se derivó teniendo en cuenta que el material activo se considera constituido por una solución sólida de una sola fase y que la corriente es función del sobrepotencial ( $\eta$ ) y de la concentración de hidrógeno  $C_i$  en la interfase película/electrolito. De esta forma se obtiene que:

$$\frac{1}{Z_f} = \frac{\Delta i_f(\omega)}{\Delta \eta(\omega)} = \left( \frac{\partial i_f}{\partial \eta} \right)_{C_i} + \left( \frac{\partial i_f}{\partial C_i} \right)_{\eta} \frac{\Delta C_i(\omega)}{\Delta \eta(\omega)} \quad (\text{ec. 3.21})$$

$$\frac{\Delta C_i(\omega)}{\Delta \eta(\omega)} = M(\omega) \frac{\Delta J_i(\omega)}{\Delta \eta(\omega)} \quad (\text{ec. 3.22})$$

Siendo  $J_i$  el flujo de protones en la interfase película/electrolito, para  $r = r_a$ . La función  $M(\omega)$ , representa la función transferencia de materia y se deriva de las ecuaciones de transporte considerando difusión radial en un cilindro de radio interno  $r_a$  y externo  $r_b$ . Considerando las condiciones de contorno en  $r_a$  y  $r_b$ , determinadas por la condición de simetría, como:

$$r = r_a ; F\Delta J_i = \Delta i_f = -FD \frac{\partial \Delta C_i}{\partial r} \quad (\text{ec. 3.23})$$

$$r = r_b ; \quad \Delta J = 0 \quad (\text{ec. 3.24})$$

Se puede expresar  $M(\omega)$ , como:

$$M(\omega) = \left[ \frac{I_0(\psi_a)K_1(\psi_b) + K_0(\psi_a)I_1(\psi_b)}{\sqrt{Dj\omega}(-I_1(\psi_a)K_1(\psi_b) + I_1(\psi_b)K_1(\psi_a))} \right] \quad (\text{ec. 3.25})$$

$$\psi_a = r_a \sqrt{\frac{j\omega}{D}} \quad \psi_b = r_b \sqrt{\frac{j\omega}{D}}$$

donde:  $I_0$  y  $K_0$ ,  $I_1$  y  $K_1$  son los coeficientes de las funciones de Bessel y  $D$  es el coeficiente de difusión del  $H^+$  en el hidróxido de níquel.

Así, la expresión final para la impedancia faradaica queda expresada de la siguiente manera:

$$Z_f = R_t + R_t \left( \frac{\partial i_f}{\partial C_i} \right)_{\eta} \frac{M(\omega)}{F} \quad (\text{ec. 3.26})$$

donde:

$$\frac{1}{R_t} = \left( \frac{\partial i_f}{\partial \eta} \right)_{C_i} \quad (\text{ec. 3.27})$$

### **3.2.5 Caracterización morfológica: composición y estructura de los electrodos**

#### *3.2.5.1 Morfología y composición: microscopía de barrido electrónico (MEB)*

Para el estudio de la morfología superficial del material electroactivo depositado, se utilizó la técnica de microscopía de barrido electrónico (MEB) (ver Capítulo 2).

Se seleccionaron para la caracterización electrodos construidos en dos diferentes condiciones experimentales. Una aplicando corriente continua de 400 mA y otra con corriente pulsante de frecuencia 0,11 Hz con la misma intensidad de corriente.

El electrodo construido con corriente continua se analizó por el método de retrodifundido. También se determinó la composición química del material utilizando la sonda EDAX (ver Capítulo 2).

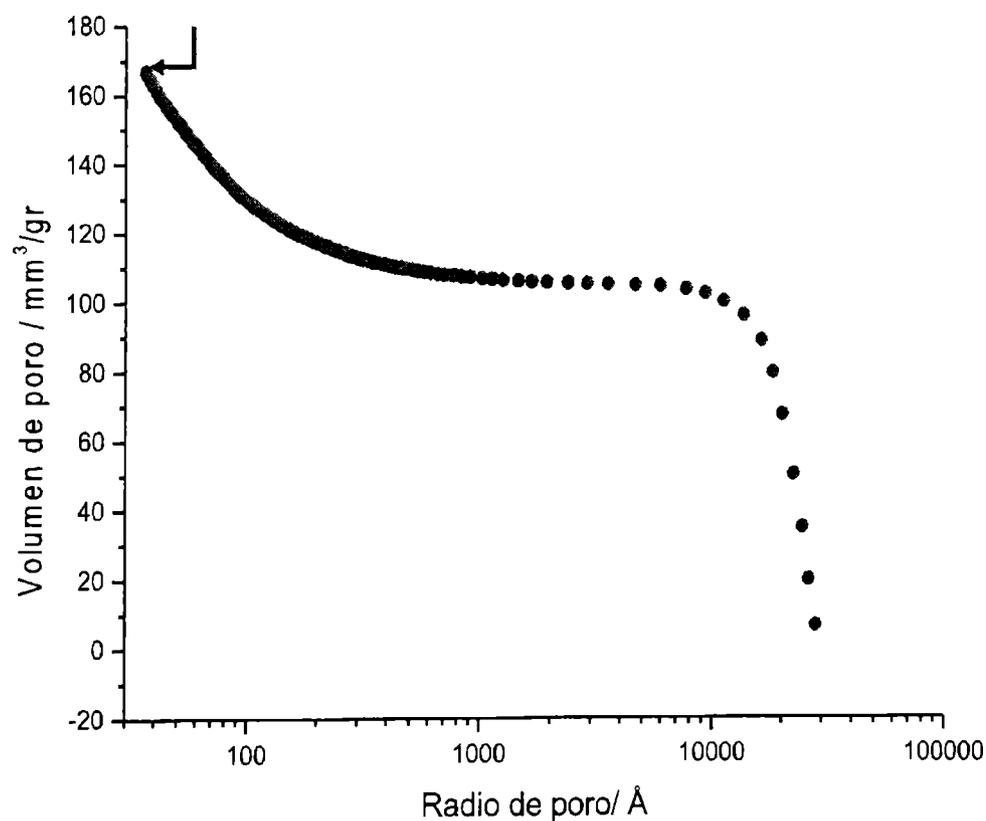
### 3.2.5.2 Estructura: DRX

La estructura del material depositado sobre la placa de níquel sinterizado, se determinó a través del registro del espectro de difracción de rayos X.

## 3.3 RESULTADOS y DISCUSIÓN

### 3.3.1 Caracterización de la placa de níquel sinterizado

En la figura 3.7 se muestra un ejemplo típico de gráfica de intrusión (registro del aumento de la presión en función del cambio de volumen de mercurio) de las muestras de la placa de níquel sinterizado. Se observa que el máximo volumen de poro es de  $166 \text{ mm}^3/\text{g}$  y el mínimo tamaño de poro determinado es de  $37 \text{ \AA}$ .



**Figura 3.7.** Resultado típico. Relación volumen de poro y radio de poro

El volumen geométrico de la placa analizada es de  $0,287 \pm 0,028 \text{ cm}^3$ , y de la medición experimental resultó que el volumen de poros ( $V_{\text{vacío}}$ ) es  $0,0934 \pm 0,0027 \text{ cm}^3$ .

Por lo tanto la porosidad promedio de la placa de níquel sinterizado obtenida por este método (ec. 3.12) resultó del  $68 \pm 0,4 \%$ .

Utilizando el método de *humectación* se calculó el volumen de porosidad conectada tal como se describió en la parte experimental (ecs. 3.13-3.15). Se presentan como ejemplo los cálculos realizados y los resultados para una medida típica.

$$m_{\text{seco}} = 0,189 \text{ g}$$

$$m_{\text{humeda}} = 0,200 \text{ g}$$

$$\delta_{\text{H}_2\text{O}} (25 \text{ °C}) = 0,99707 \text{ g/cm}^3$$

Aplicando la ec 3.14:

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = 0,01103 \text{ cm}^3$$

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = V_{\text{vacío}} = 0,01103 \text{ cm}^3$$

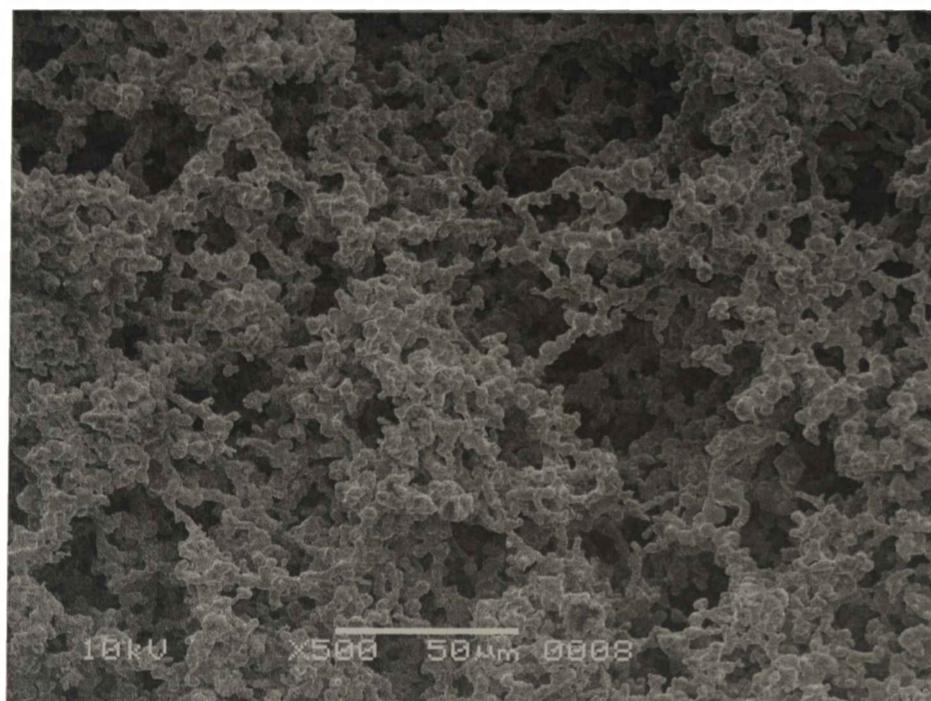
Y reemplazando en la ec.3.13:

$$\varepsilon = 1 - \frac{0,01103 \text{ cm}^3}{0,074 \text{ cm}^3} = 0,851$$

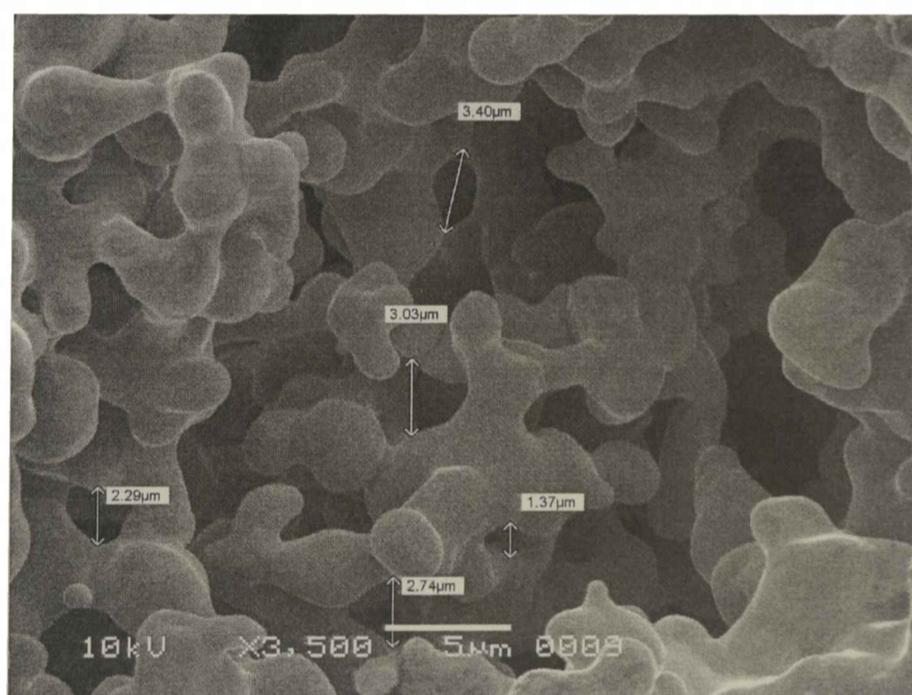
El porcentaje promedio del volumen de la muestra que es ocupada por los poros es  $85 \pm 3 \%$ .

Esta diferencia de valores (17 %) entre el método de intrusión de mercurio y el de humectación se podría atribuir a la limitación del primer método en cuanto al tamaño de poros a los cuales puede acceder el mercurio. Sin embargo, también es posible que a causa de la presión ejercida para que el mercurio se introduzca dentro de los poros, haya hecho colapsar la muestra, disminuyendo de esa manera los espacios vacíos.

En las figuras 3.8 y 3.9 se observan dos micrografías MEB típicas de 500X y 3500X de aumento de la placa de níquel sinterizado. Se verifica que la porosidad es uniforme y que los poros están interconectados.



**Figura 3.8.** Micrografías de la placa de níquel sinterizado (500X)



**Figura 3.9.** Micrografía de la placa de níquel sinterizado (3500X)

En la figura 3.9 se realizaron medidas de los diferentes tamaños de poros que presenta el sector de la placa analizada. Se obtuvo una distribución de tamaños de poros, donde existen macroporos (1-30 μm) y microporos (1-3 μm). Similares valores resultaron para otros sectores de la placa analizados.

### **3.3.2 Impregnación y Activación**

Una vez finalizado el proceso de impregnación se procede a la activación del material obtenido.

Durante el proceso de impregnación se formó una mezcla de fases del hidróxido de níquel (ver más adelante) y la etapa de activación se utiliza para lograr una homogenización del material activo.

Durante la activación el  $\text{Co}^{2+}$  agregado como aditivo se oxida a  $\text{Co}^{3+}$  manteniéndose con este estado de oxidación a lo largo de los ciclos de carga-descarga [3.21, 3.22].

### 3.3.2.1 Corriente continua: Intensidad de corriente y tiempo de impregnación

**Tabla 3.3.** Parámetros sobresalientes de la electrodeposición con corriente continua

$I_{\text{imp}}$ (mA)	tiempo (h)	$C_{\text{teórica}}^{\text{a}}$ (mAh)	$C_{\text{promedio}}^{\text{b}}$ (mAh)	$C_{\text{específica}}^{\text{c}}$ [mAh/g]	Utilización <sup>d</sup> (%)	Carga <sup>e</sup> (g/cm <sup>3</sup> )
800	6	144,8	143,0	283,7	98,7	1,4
400	6	167,6	158,4	272,5	94,5	1,6
400	7	240,0	155,8	187,2	64,9	2,3
200	6	228,7	180,5	255,8	78,7	1,9
100	6	145,9	140,0	276,8	96,0	1,4
100	8	180,0	174,4	279,4	96,9	1,7
80	6	61,0	13,3	62,8	21,8	0,6

<sup>a</sup>  $C_{\text{teórica}}$ : calculada usando ley de Faraday considerando el intercambio de  $1e^-$  por cada átomo de Ni (289 mAh/g)

<sup>b</sup>  $C_{\text{promedio}}$ : capacidad de descarga luego de 70 ciclos.

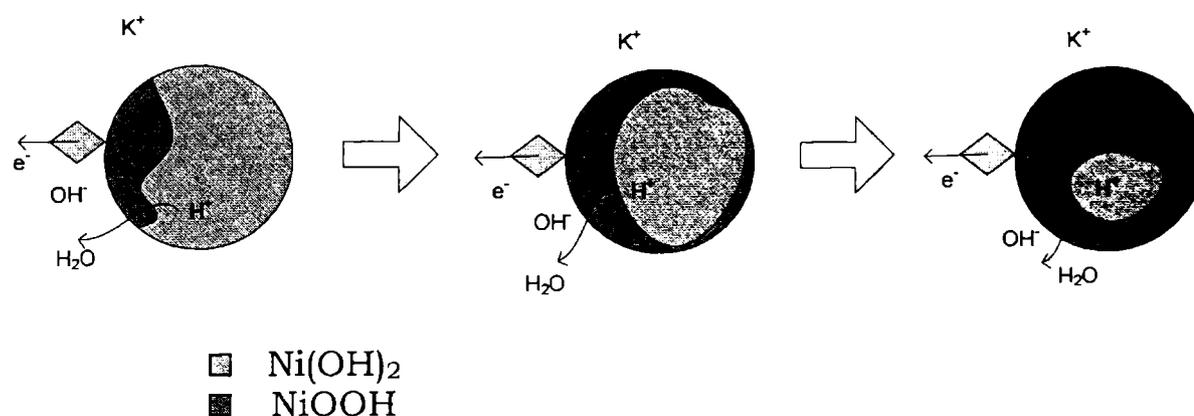
<sup>c</sup>  $C_{\text{específica}}$ : Capacidad de descarga promedio por unidad de masa de material activo.

<sup>d</sup> Utilización: relación entre la capacidad de descarga promedio y la capacidad de descarga teórica.

<sup>e</sup> Carga de m.a.: masa de material activo por volumen vacío del soporte.

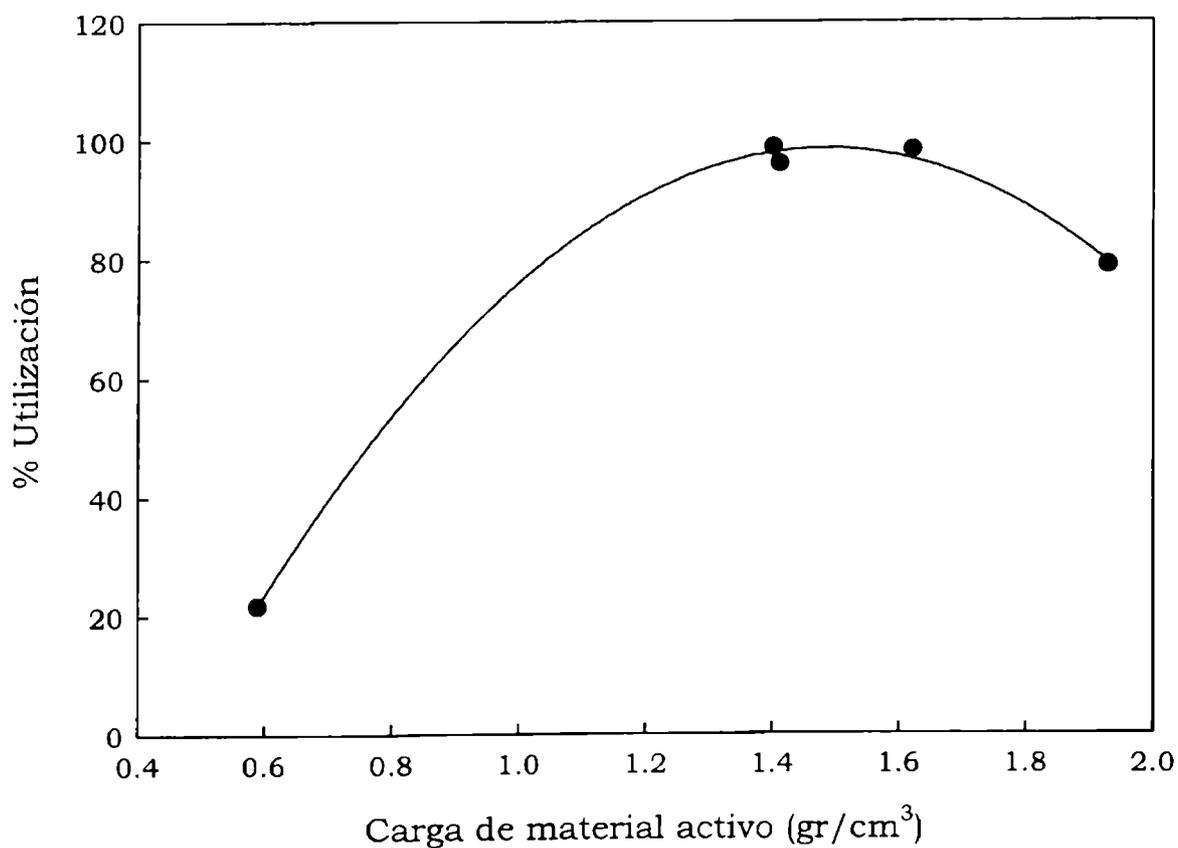
A fin de analizar e interpretar los resultados presentados en la tabla 3.1 es necesario recordar que el hidróxido de níquel es un semiconductor (ver Capítulo 1, pág. 36) por lo que necesita estar distribuido de manera homogénea y en capas delgadas dentro del material poroso. El proceso de carga/descarga (ec. 1.13) es posible gracias a la difusión de un protón dentro del volumen de la fase sólida alcanzando un oxhidrilo para la formación de una molécula de agua. Si la reacción continúa hasta el colector de corriente, se libera el electrón correspondiente y así finaliza la carga. Para que el proceso (figura 3.10)

antes descripto se produzca deben estar en contacto las tres fases el  $\text{Ni}^0/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{KOH}$ . De lo contrario una carga no podría comenzar, ya que quedaría aislada, debido a la gran caída óhmica que hay en un semiconductor.



**Figura 3.10.** Ilustración del proceso carga de hidróxido de níquel

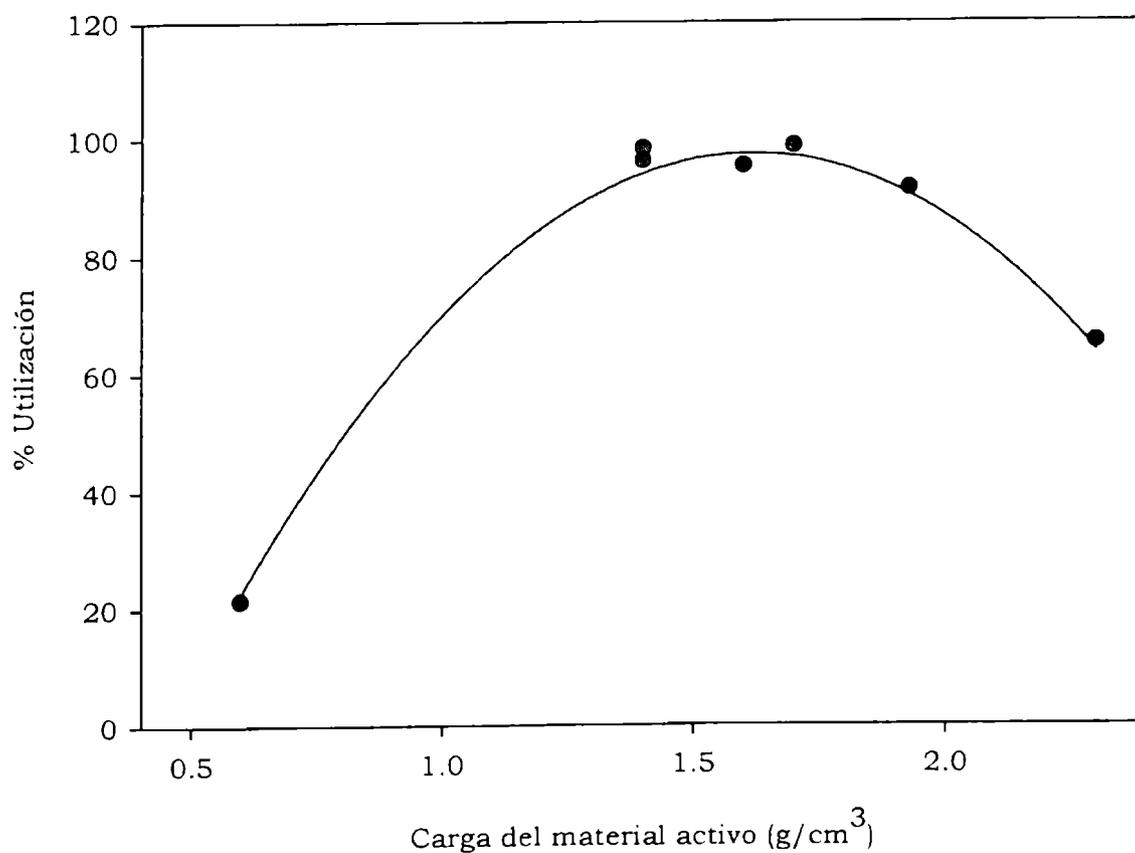
A fin de facilitar el análisis de los resultados experimentales, en la figura 3.11 se presenta gráficamente, la relación existente entre el porcentaje de utilización del material activo depositado y la masa de material activo resultante de las 6 horas de impregnación (resultados presentados arriba en forma de tabla 3.1).



**Figura 3.11.** Efecto de la carga de material activo sobre el porcentaje de utilización para el tiempo de impregnación de 6 horas.

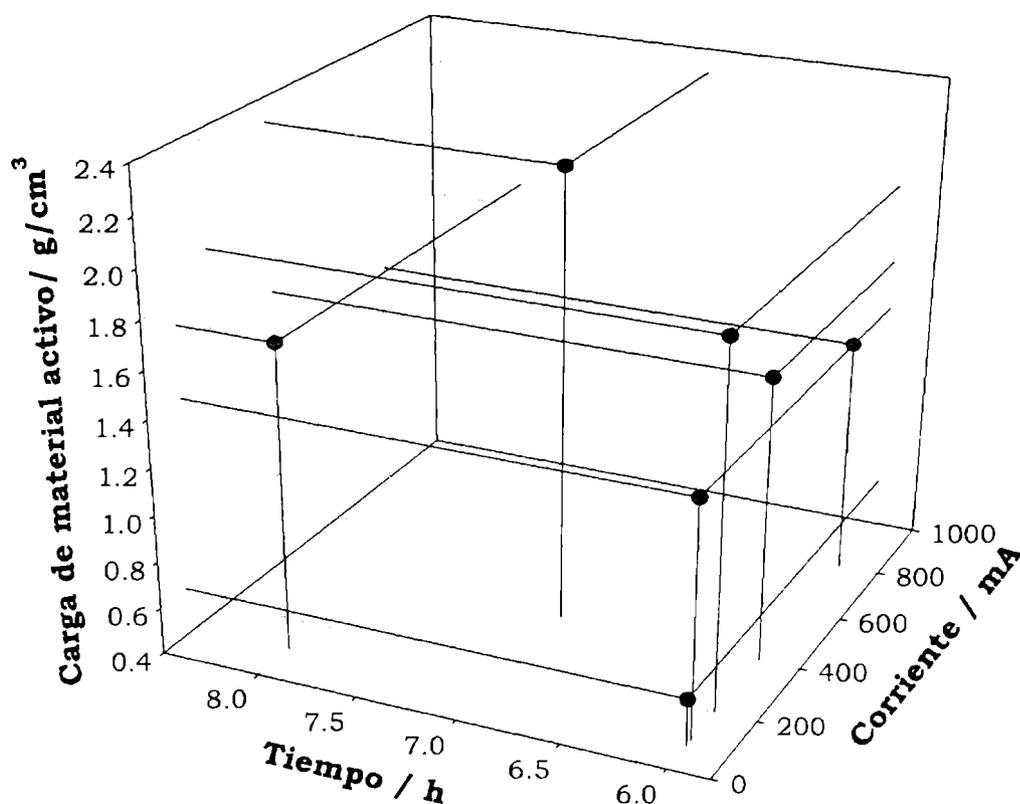
Al aumentar carga de material activo el porcentaje de utilización crece hasta alcanzar un máximo a partir del cual el valor de utilización comienza a decaer. Esta disminución se atribuye a que el mayor espesor de la película depositada impide la accesibilidad de las partículas a la absorción del protón, lo que provoca que parte del material quede aislado y no pueda participar en las reacciones de carga/descarga. Por lo tanto una mayor cantidad de material activo no implica directamente mayor capacidad de descarga, hay que tener en cuenta que la distribución del material activo sobre la superficie del colector de corriente es un factor limitante al momento del almacenamiento de energía.

Si se generaliza la dependencia del porcentaje de utilización con la carga de material activo (figura 3.12) se puede observar que existe una zona (0,6-1,4 g/cm<sup>3</sup>) en la cual el porcentaje de utilización aumenta al aumentar la carga del material activo. Entre 1,4 y 1,7 g/cm<sup>3</sup> de carga de material activo se observa una zona con el máximo porcentaje de utilización. Y para valores superiores a 1,7 g/cm<sup>3</sup> el porcentaje comienza a caer tal como se explicó en el párrafo anterior.



**Figura 3.12.** Efecto de la carga de material activo sobre el porcentaje de utilización para todos los tiempos de impregnación.

Si se analiza un gráfico tridimensional (figura 3.13) en el que se incluyen los tres parámetros modificados en esta etapa del trabajo de Tesis, se puede detectar que para obtener una misma carga óptima se puede trabajar a tiempos chicos (6 h) y corrientes grandes (400 mA) ó a tiempos grandes (8 h) y corrientes chicas (100 mA). Ambos casos conducen a una carga de material activo óptimo para alcanzar un buen % de utilización.



**Figura 3.13.** Dependencia de tiempo, corriente y carga de material activo para los electrodos construidos con corriente continua.

Con motivo de seleccionar las condiciones óptimas de preparación, es necesario tener en cuenta que el tiempo de impregnación es un factor que afecta a la estructura del material depositado, transformando la estructura del hidróxido de níquel amorfa hacia una estructura cristalina. Durante la impregnación electroquímica hay una generación de oxhidrilos que provoca un aumento en el pH. Si se somete el hidróxido de níquel a estas condiciones de pH por un tiempo prolongado se logra transformar la estructura poco cristalina ya sea alfa o beta en una estructura cristalina disminuyendo la eficiencia en la acumulación de energía. También, un mayor tiempo de impregnación, con una baja corriente de impregnación, da lugar a la oxidación (o corrosión) del  $\text{Ni}^0$  (-0.25 V vs

ENH) de la placa de níquel sinterizado debido al baño ácido del nitrato de níquel. Esta oxidación provoca un debilitamiento del soporte.

En el caso de corrientes elevadas (800 mA), donde se minimiza el tiempo de impregnación, se produce un incremento brusco de la concentración de  $\text{OH}^-$  sobre la superficie del electrodo de níquel poroso, provocando una precipitación excesiva de los hidróxidos de níquel y cobalto en la cara externa del electrodo, impidiendo de esta manera la buena adhesión de todo el hidróxido formado. Los electrodos construido bajo estas condiciones pierden parte del material activo depositado durante la etapa de lavado y secado.

Por estos motivos se seleccionaron dos intensidades de corriente (200 y 400 mA) para realizar la siguiente etapa.

#### *3.3.2.2 Corriente pulsante: intensidad de corriente, frecuencia*

La síntesis de los electrodos que se presentan en la tabla 3.4 se llevó a cabo siguiendo el procedimiento descrito al principio del presente capítulo. Se estudió el efecto de la intensidad de corriente (200 y 400 mA) y la frecuencia (11,1-0,0037 Hz) sobre el desempeño de los electrodos fabricados en estas condiciones experimentales.

**Tabla 3.4.** Parámetros característicos de electrodos de Ni(OH)<sub>2</sub> contruidos aplicando corriente pulsante.

<b>Electrodo/ forma del pulso (s/s)</b>	<b>Amplitud (mA)</b>	<b>Frecuencia (Hz)</b>	<b>Capacidad Teórica(*) (mAh)</b>	<b>Capacidad Promedio (mAh)</b>	<b>Capacidad Específica (mAh/g)</b>	<b>Utilización (%)</b>	<b>Carga (g/cm<sup>3</sup>)</b>
V(CC)	400	-	197,4	157,0	229,9	79,5	1,89
D(on:60/off:60)	200	0,0083	63,6	70,3	326,2	110,5	0,60
E(on:60/off:30)	200	0,011	85,0	86,2	290,1	101,4	0,83
F(on:90/off:45)	200	0,0074	71,9	82,0	322,6	114,1	0,71
Y(on:0,06/off:0,03)	400	11,1	174,1	183,9	306,4	105,6	1,75
J(on:6/off:3)	400	0,11	161,0	183,9	321,2	114,2	1,59
N(on:9/off:6)	400	0,067	188,7	135,1	206,9	93,2	1,74
S(on:12/off:6)	400	0,055	202,9	203,0	289,2	100,0	1,94
H(on:60/off:30)	400	0,011	143,4	174,6	341,6	121,8	1,42
I(on:90/off:45)	400	0,0074	167,0	174,1	291,4	104,3	1,66
K(on:180/off:90)	400	0,0037	171,6	213,0	376,8	119,6	1,70
Ni(OH) <sub>2</sub> (on:6/off:3)	400	0,11	153,4	94,3	177,6	61,5	1,47

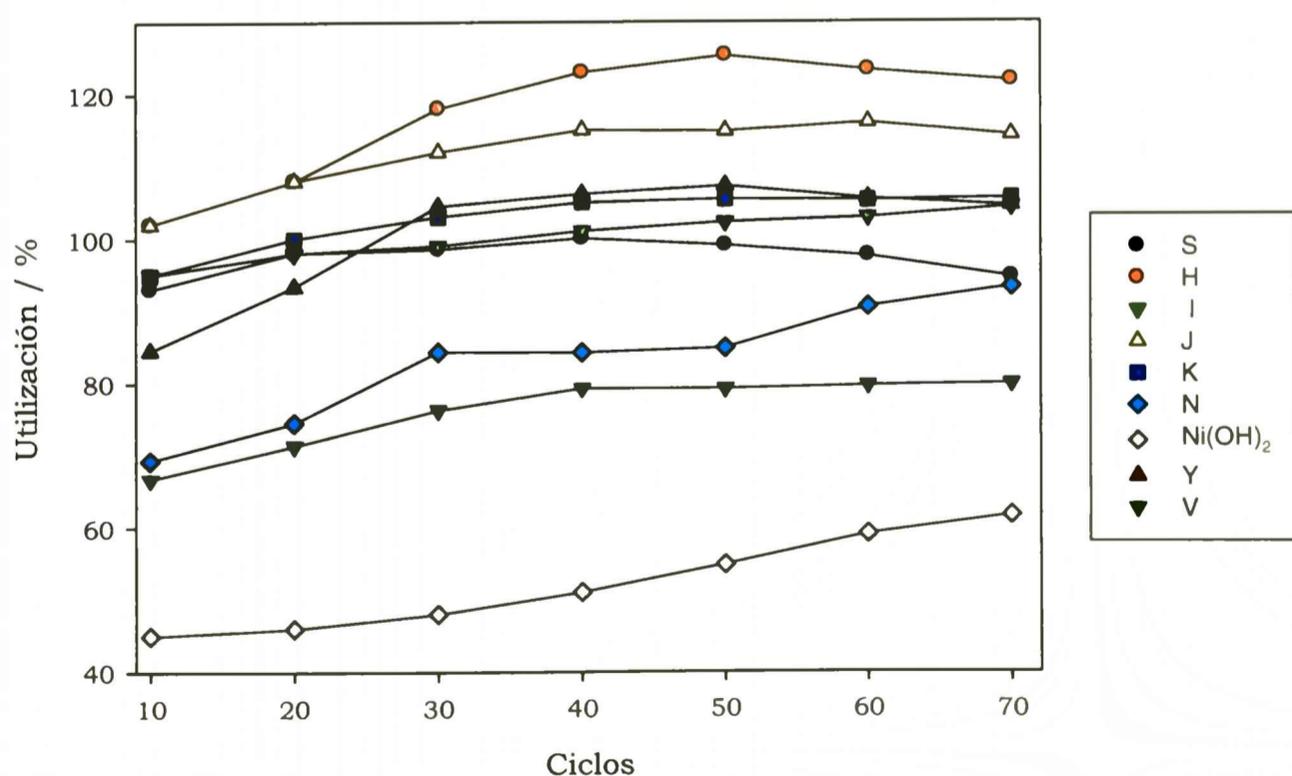
**Notas:**

b) los valores de capacidad promedio observados en la tabla están tomados a 70 ciclos de carga/descarga 100 % DOD.

(\*) La capacidad teórica es calculada considerando la transferencia de 1e<sup>-</sup> 289 mAh/g de material activo.

Dentro de los resultados que se obtuvieron se pueden destacar aquellos electrodos que presentan capacidades mayores a la teórica (289 mAh/g). Este comportamiento puede explicarse teniendo en cuenta las fases que están presentes en el material activo. Es un fenómeno conocido [3.23] que si se parte de la fase  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> la oxidación durante la carga produce la fase  $\gamma$ -NiOOH la cual presenta un estado de oxidación entre 3,3 y 3,6 debido a la presencia de Ni<sup>4+</sup>. Produciendo un intercambio de electrones mayor que 1 en todo el proceso carga/descarga.

En la figura 3.14 se muestra la relación entre el porcentaje de utilización y el número de ciclos de carga-descarga. Se observa que la utilización alcanza un valor máximo para alguno de los electrodos descritos en la tabla 3.2. Los electrodos H; J; K; Y; y V aumentan el porcentaje de utilización durante los primeros 40 ciclos hasta alcanzar un valor máximo y constante. Para el resto de los electrodos el porcentaje de utilización continua aumentando más allá de los 50 ciclos. Para el electrodo N el porcentaje de utilización se mantiene constante entre 30-50 ciclos y luego aumenta nuevamente.



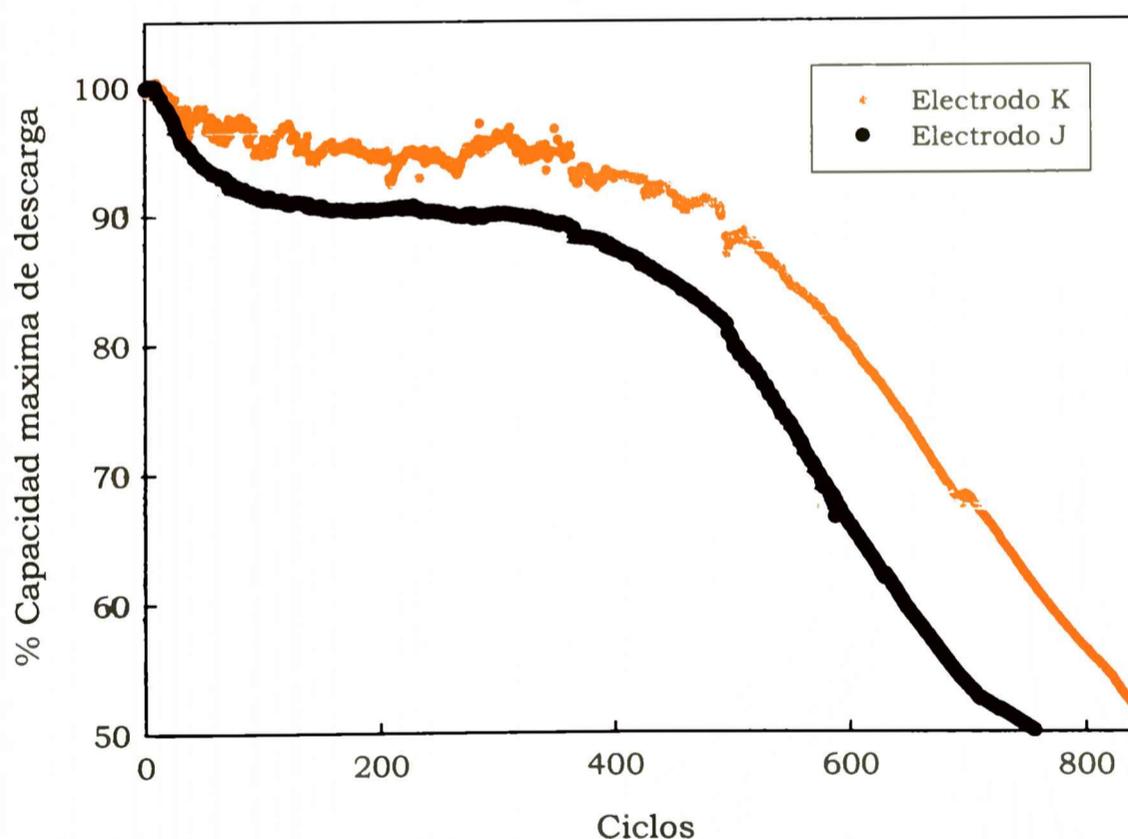
**Figura 3.14.** Porcentaje de utilización en función de los ciclos de vida para los electrodos fabricados en las condiciones dadas en tabla 3.2.

El aumento del porcentaje de utilización se atribuye a la incapacidad del material activo que está depositado en el interior de la placa porosa para participar rápidamente en las reacciones de óxido-reducción.

Se observa que a pesar de la etapa de activación, todos los electrodos necesitan una cierta cantidad de ciclos para alcanzar el máximo porcentaje de utilización.

### 3.3.3 Ciclabilidad

A fin de establecer una dependencia del envejecimiento de los electrodos con los ciclos de vida, de acuerdo a la capacidad y porcentaje de utilización, se seleccionaron algunos electrodos fabricados aplicando corriente pulsante, a los cuales se los sometió a mayores cantidades de ciclos de carga-descarga ( $I_c=C_{dn}/2$  durante 2,5 h y  $I_d=C_{dn}/2$  hasta 0,2 V Hg/HgO). Los dos electrodos seleccionados fueron **K (0,0037 Hz)** y **J (0,11 Hz)** (ver tabla 3.2).



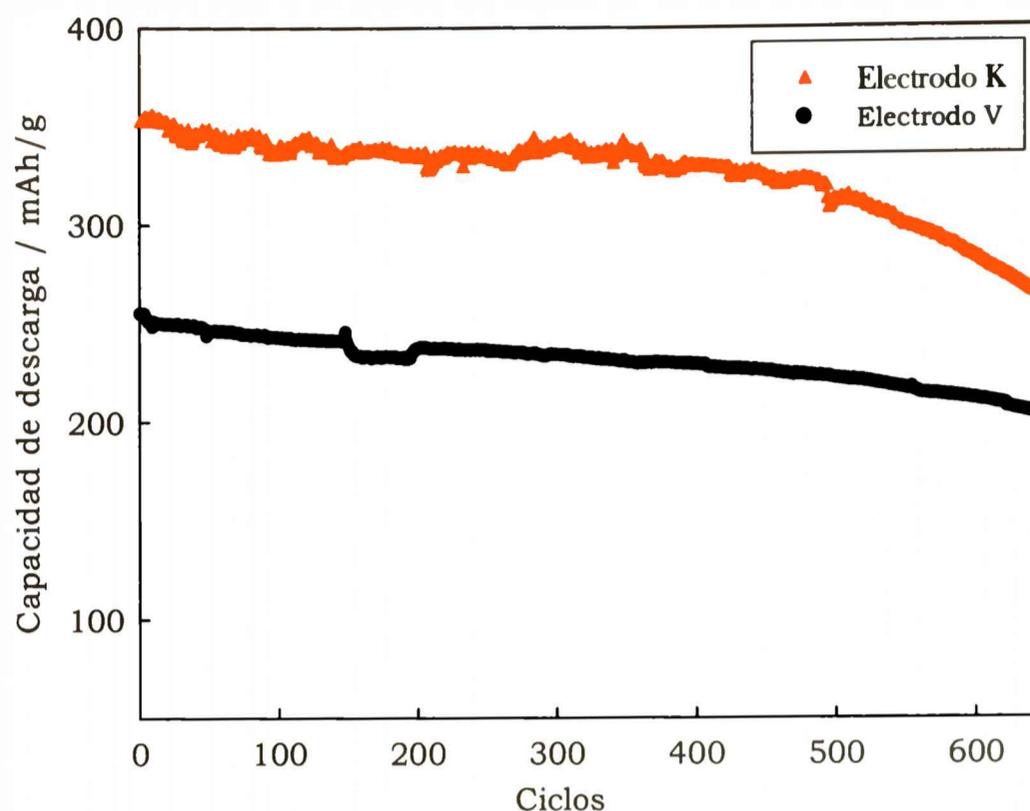
**Figura 3.15.** Porcentaje de la capacidad de descarga máxima en función de los ciclos de vida para un electrodo (K) construido con corriente pulsante frecuencia 0,0037 Hz, intensidad 400 mA y otro (J) construido con corriente pulsante frecuencia 0,11 Hz, intensidad 400 mA.

En la figura 3.15 se observa el gráfico que representa la capacidad de descarga en función de los ciclos de vida. Los ensayos se dieron por finalizados cuando la capacidad de descarga resultó el 50 % de la capacidad inicial. En ambos casos ocurrió una caída constante de la capacidad que se atribuye a la pérdida de material activo por el efecto de la swelling (hinchazón). Este es un fenómeno que puede minimizarse pero no eliminarse, ya que se produce por los cambios de estructuras durante los procesos de carga y descarga.

El electrodo **K** alcanzó una capacidad de descarga cercana al 50% de la capacidad inicial para un número de ciclos superior a 800 y para el electrodo **J** el valor límite de capacidad de descarga se alcanzó a los 780 ciclos. Esa diferencia en el número de ciclos no es significativa aunque si es significativa la diferencia entre los porcentajes de utilización de ambos electrodos a lo largo de toda su vida útil. El electrodo **K** construido con una corriente pulsante de menor frecuencia, tiene una mejor distribución del material sobre la placa porosa. A mayor frecuencia la corriente alterna se va pareciendo a la continua es por eso que electrodos como el **J** presentan un menor porcentaje de utilización. Aunque en ambos casos el desempeño es mejor que el de un electrodo construido con corriente continua, tal como se lo demuestra a continuación.

#### *3.3.3.1 Efecto de la naturaleza de la corriente, continua y pulsante sobre la capacidad de descarga*

Con el objetivo de comparar el efecto de la naturaleza de la corriente de impregnación sobre el desempeño electroquímico de los electrodos, se compararon dos de los electrodos construidos: **K** con corriente pulsante 400 mA a 0,0037 Hz y **V** con corriente continua 400 mA.

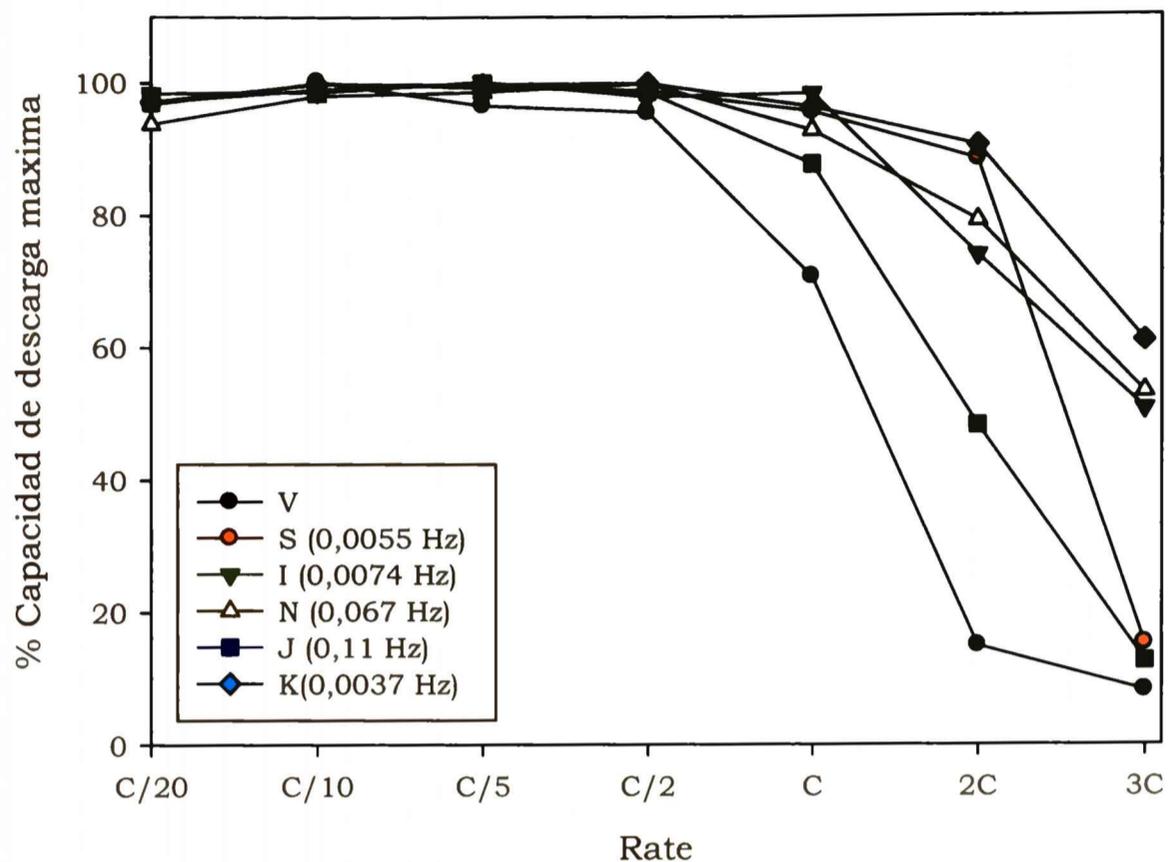


**Figura 3.16.** Capacidad de descarga específica en función de los ciclos de vida para un electrodo (K) construido con corriente pulsante frecuencia 0,0037 Hz, intensidad 400 mA y otro (V) con corriente continua intensidad 400 mA, ambos durante 3 horas.

En el gráfico de la figura 3.16 se observa que el electrodo construido con corriente pulsante tiene mayor capacidad específica que el electrodo construido con corriente continua. Este hecho podría deberse a una diferencia en la distribución del material activo sobre la placa de níquel poroso. Al emplear corriente pulsante se puede lograr una mejor adherencia y contacto entre el material activo y la placa de níquel sinterizado. Con corriente continua el crecimiento de los hidróxidos se produciría superficialmente, lo que generaría una disminución en la superficie activa ( $\text{Ni}^0/(\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Electrolito})$ ) que está directamente relacionado con el porcentaje de utilización.

### 3.3.3.2 Altas velocidades de descarga (Rate Capability)

En la figura 3.17 se muestra el comportamiento de una selección de electrodos construidos con corriente pulsante y corriente continua en valores relativos a la corriente de descarga nominal ( $C_{dn}/2$ ).



**Figura 3.17.** Porcentaje de la capacidad máxima de descarga vs. velocidad de descarga para los electrodos fabricados en las condiciones dadas en tabla 3.2.

El comportamiento general de los electrodos es disminuir la capacidad de descarga a medida que aumenta la corriente de descarga. Los electrodos que presentan la mejor respuesta (menor disminución de la capacidad de descarga a medida que aumenta la velocidad de descarga) son los electrodos **K**, **I** y **N**. Los electrodos **J** y **V** son los que presentan una respuesta menos favorable a las altas velocidades de descarga. Esta situación puede estar directamente relacionada con la morfología del depósito de material activo y la distribución del mismo sobre la superficie del colector de corriente. También hay que tener en cuenta que cuanto menor es el tamaño de las partículas, mayor es la hidratación de las mismas debido a que aumenta la relación área/volumen, mayor superficie para que las moléculas de agua se adsorban y esto favorece la difusión de los protones dentro del material activo [3.23]. La reacción de descarga comprende el proceso de difusión de protones desde el centro del material activo a la superficie del mismo. Debido a que este proceso limita la velocidad de la

reacción, una mayor hidratación se traduce en una mayor velocidad de difusión y mejor es la respuesta a corrientes elevada.

A bajas velocidades de descarga ( $C_{dn}/20$ ) la capacidad disminuye respecto a la máxima capacidad de descarga obtenida, debido a la ocurrencia de reacciones paralelas propias del sistema como por ejemplo (i) el hidrógeno reduce directamente el oxihidróxido de níquel vía reacción química; (ii) el hidrógeno se absorbe sobre la placa de níquel sinterizado y se oxida mientras que en paralelo el NiOOH se reduce a  $Ni(OH)_2$ ; (iii) el NiOOH oxida a las moléculas de agua a oxígeno el cual reacciona con el hidrogeno para formar nuevamente agua [3.25, 3.26].

### 3.3.4 Impedancia Electroquímica (EIE)

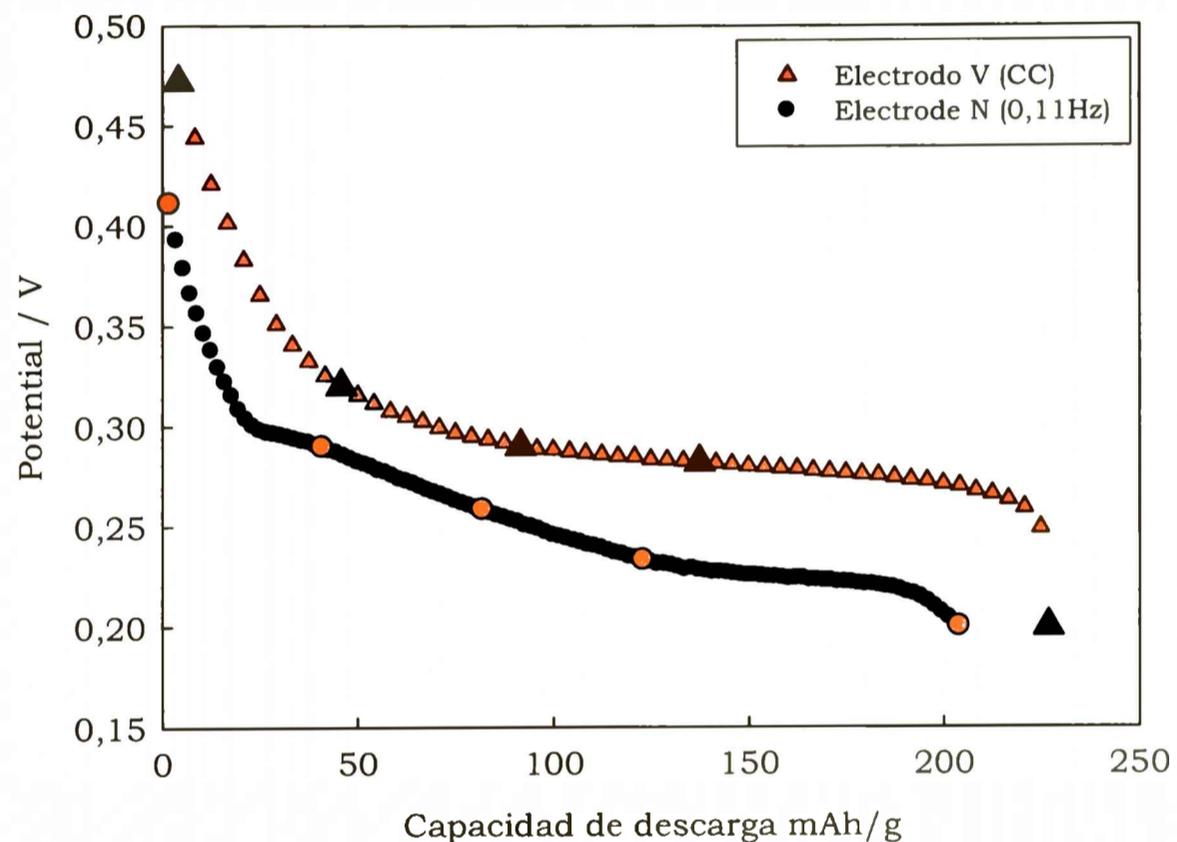
Se seleccionaron dos electrodos, uno construido con corriente continua y otro con corriente pulsante. En la Tabla 3.3 se presentan las características principales de cada uno de los electrodos seleccionados.

Con el objetivo de poder comparar ambos electrodos se referenciaron los valores de capacidad a la cantidad de masa de material activo y a las áreas de los mismos.

**Tabla 3.5** Características principales de los electrodos V y N

<b>Electrodo</b>	<b>Electrodo V (Corriente Continua)</b>	<b>Electrodo N (Corriente Pulsante) (ON: 9 / OFF: 6)</b>
Masa Depositada (g/cm <sup>2</sup> )	0,109	0,104
Capacidad Promedio (mAh/g)	229,0	206,9
Capacidad Específica (mAh/cm <sup>2</sup> )	25,12	29,42
Utilización (%)	79,5	93,2
Carga de material activo (g/cm <sup>3</sup> )	1,89	1,82

La respuesta dinámica de los electrodos de níquel en medio alcalino se estudia empleando un modelo físico-matemático para simular los procesos que tienen lugar en el electrodo de Ni durante las operaciones de carga y descarga. Este modelo, considera los procesos de carga y descarga, el proceso de difusión del protón en el sólido, como también la porosidad del material del electrodo [3.26-3.28].



**Figura 3.18.** Curvas de descarga de electrodos construidos aplicando corriente continua y corriente pulsante.

En las figura 3.19 y 3.20 se muestra el diagrama de Nyquist para un electrodo construido con corriente pulsante y otro con corriente continua, a distintos estados de descarga.

Los diagramas de impedancia muestran un incremento de los valores de la impedancia a medida que el estado de descarga se incrementa. A altas frecuencias ambos electrodos presentan una dependencia lineal con una pendiente de  $45^\circ$ , una respuesta típica asociada a una estructura porosa.

A bajas frecuencias se puede observar la resistencia a la transferencia de carga y a muy bajas frecuencias se puede definir la impedancia de difusión

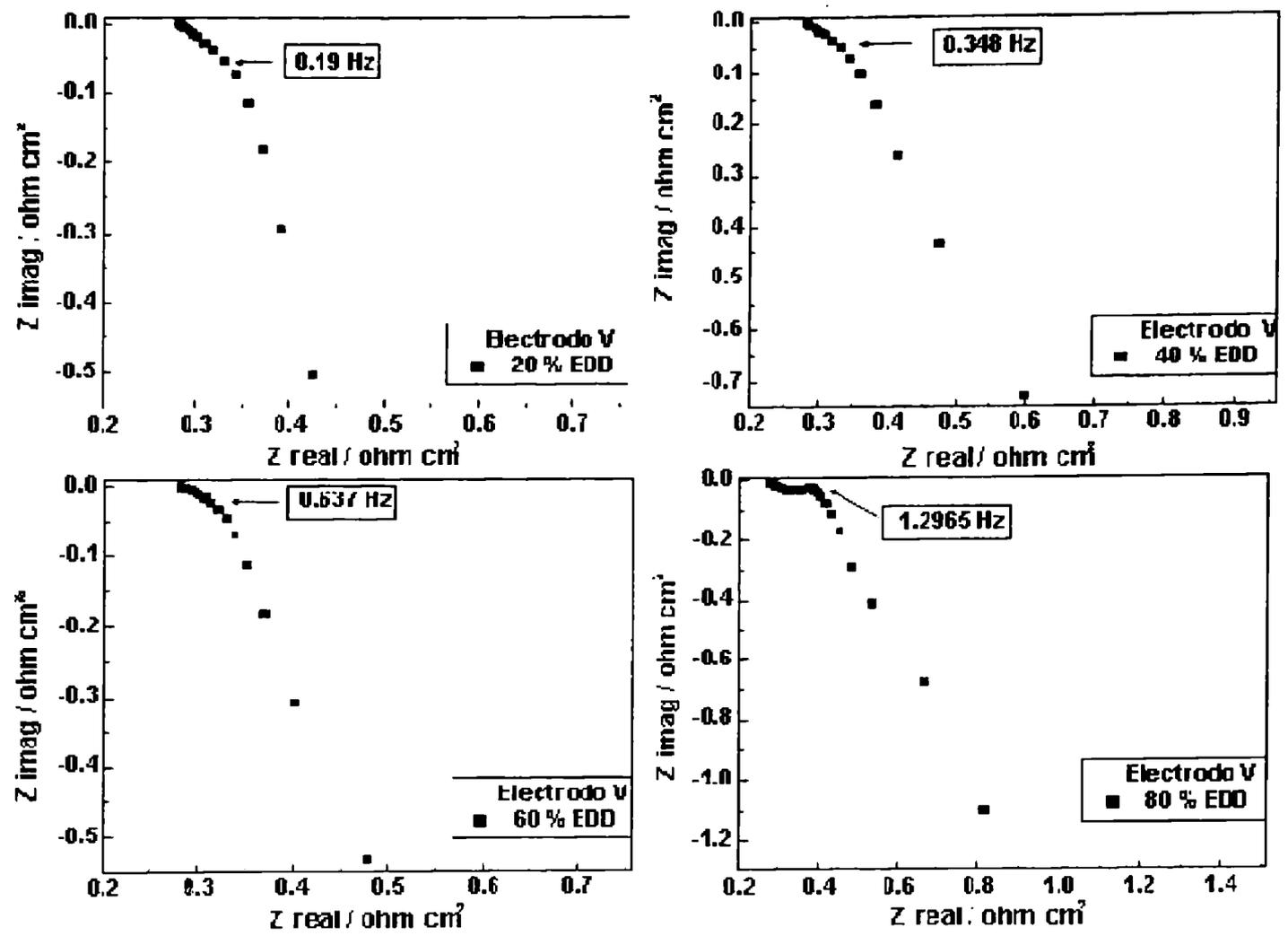
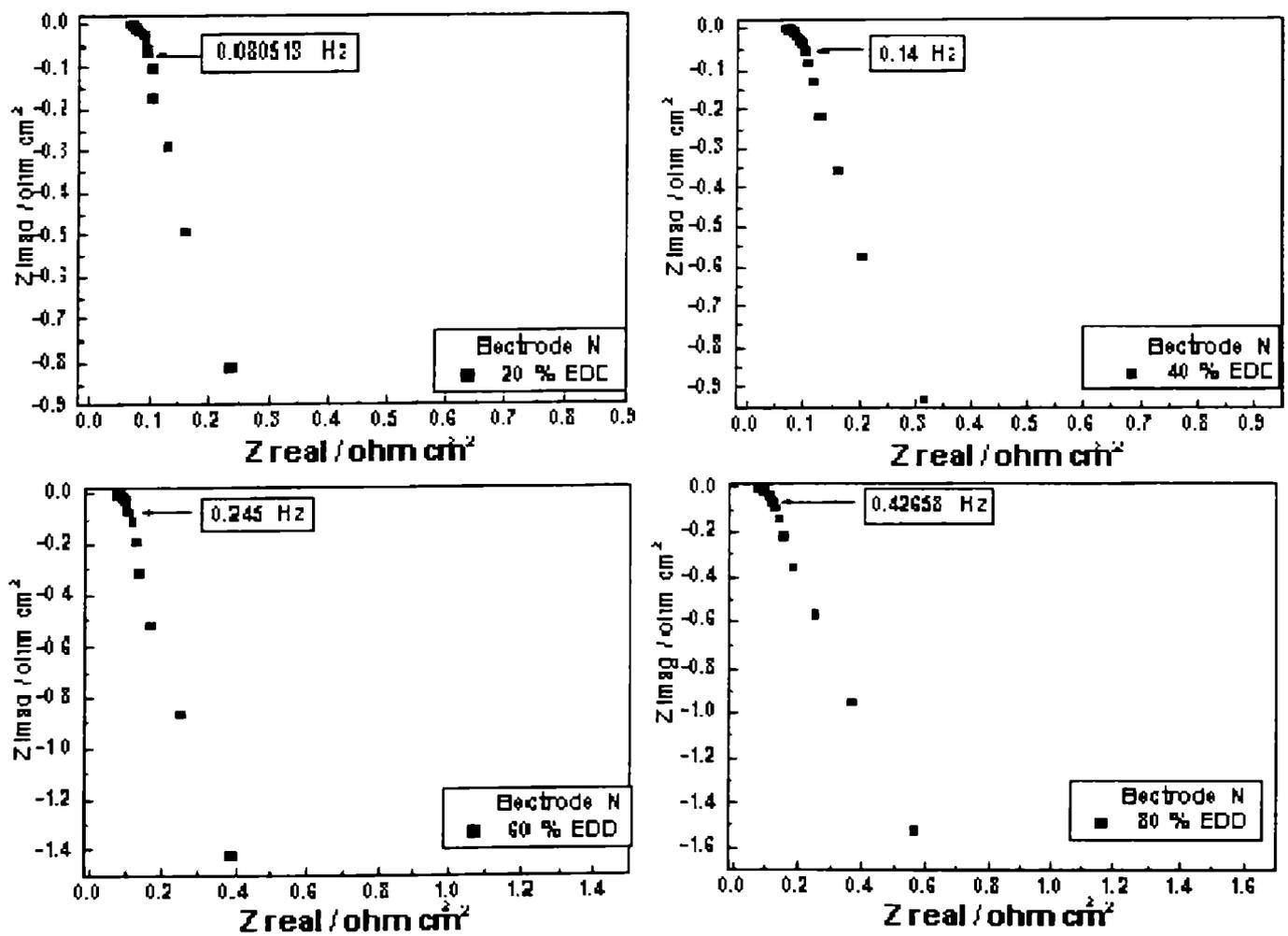


Figura 3.19. Diagramas de Nyquist del electrodo preparado aplicando corriente continua.



**Figura 3.20.** Diagramas de Nyquist del electrodo fabricado aplicando corriente pulsante de frecuencia 0,1100 Hz

Del ajuste de los resultados de acuerdo al modelo discutido en la introducción (ecs. 3.16-3.27), fue posible estimar el valor del área interfacial por unidad de volumen,  $a_e$  ( $\text{cm}^{-1}$ ). Además, en términos del modelo, es posible identificar la capacidad eléctrica interfacial por unidad de volumen,  $C_{ei}$  ( $\text{Fcm}^{-3}$ ). Este parámetro permite el cálculo de  $a_e$ , de acuerdo a:

$$C_{ei} = C_{dl} \times a_e \quad (\text{ec. 3.28})$$

donde:  $C_{dl}$  el valor teórico de la capacidad de la doble capa eléctrica,  $C_{dl} = 5 \times 10^{-5} \text{ F cm}^{-2}$ .

Los valores obtenidos se muestran en las Tablas 3.4 y 3.5 y evidencian que para un mismo estado de descarga (EDD), frente a la opción de los dos electrodos preparados por electrodeposición, el producido a través de corriente pulsante muestra valores mayores de  $C_{ei}$ , a pesar de presentar un menor valor de carga de material activo. Además, el parámetro  $C_{ei}$  identificado para distintos estados de descarga, presenta en todos los casos mayores valores para el electrodo producido por corriente pulsante que en el de corriente continua, indicando una mayor área interfacial por unidad de volumen  $a_e$ .

**Tabla 3.6.** Características y parámetros derivados del ajuste del modelo para el electrodo con corriente continua

<b>Electrodo preparado aplicando corriente continua</b>			
<b>Carga de material activo (<math>\text{g/cm}^3</math>)</b>	<b>EDD</b>	<b>E (V)</b>	<b><math>C_{ei}</math> (<math>\text{F/cm}^3</math>)</b>
<b>1,89</b>	60	0,32	15,3
	40	0,32	16,5
	20	0,37	17,2
	00	0,40	18,6

**Tabla 3.7.** Características y parámetros derivados del ajuste del modelo para el electrodo con corriente pulsante (0,067Hz)

**Electrodo preparado aplicando un corriente pulsante de frecuencia 0,067 Hz**

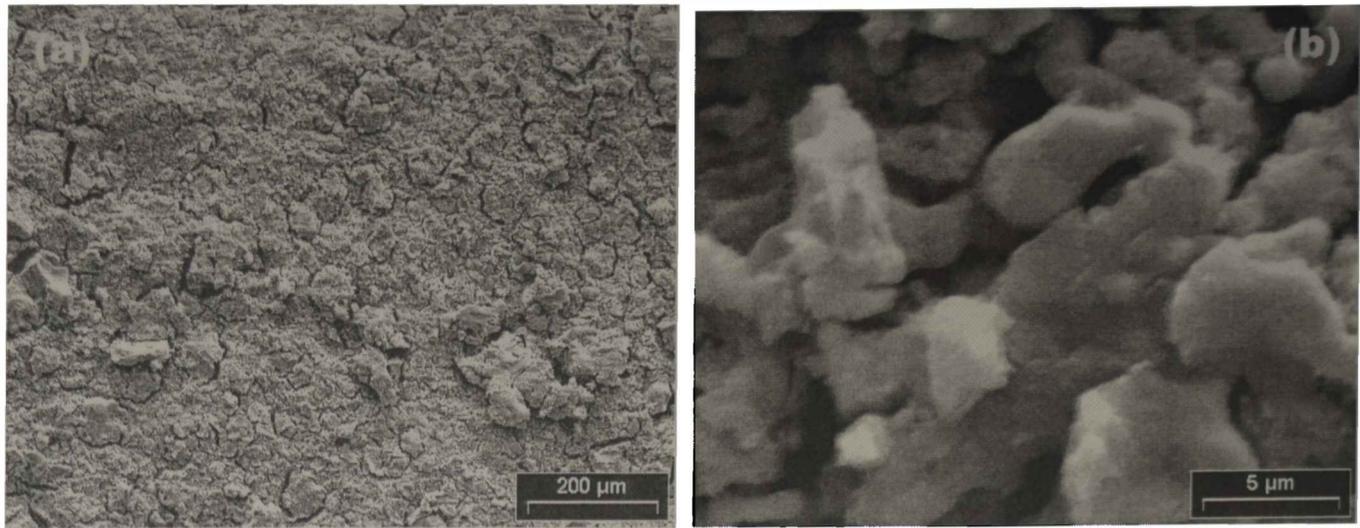
<b>Carga de material activo (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>EDD</b>	<b>E (V)</b>	<b>C<sub>ei</sub> (F/cm<sup>3</sup>)</b>
1,74	60	0,31	34,0
	40	0,33	62,0
	20	0,37	75,0
	00	0,47	79,0

Esta caracterización permite ratificar los resultados presentados en la sección 3.3.2.4, que mostraron que los electrodos preparados con corriente pulsante presentan una mejor respuesta electroquímica (mayor porcentaje de utilización, capacidad de descarga y ciclabilidad)

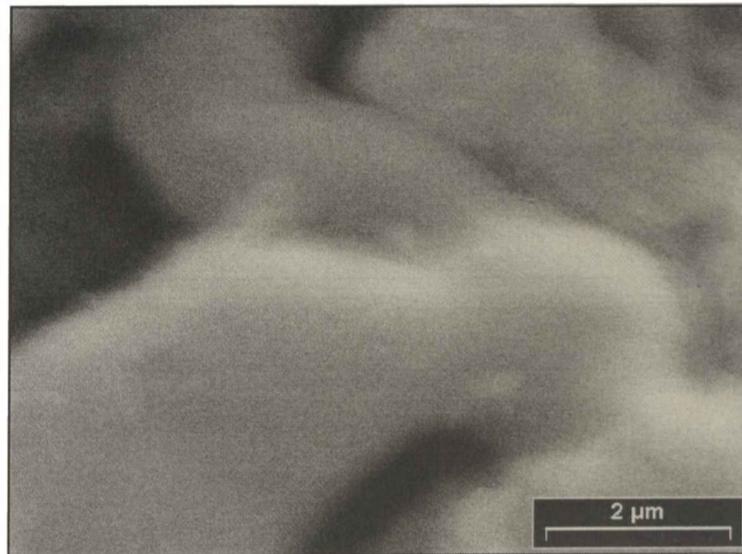
### **3.3.5 Caracterización morfológica**

#### *3.3.5.1 Microscopia de barrido electrónico (MEB)*

El depósito formado por medio de la aplicación de una corriente continua de intensidad 400 mA (figuras 3.21 a y b), presenta una superficie compacta, que cubre completamente el sustrato poroso. Las partículas del material activo son de tamaños irregulares comprendidos entre 1 a 5  $\mu\text{m}$ . También se observan bordes bien definidos y si se amplía (figura 3.22) hasta 15400X se puede comprobar que el material es compacto.

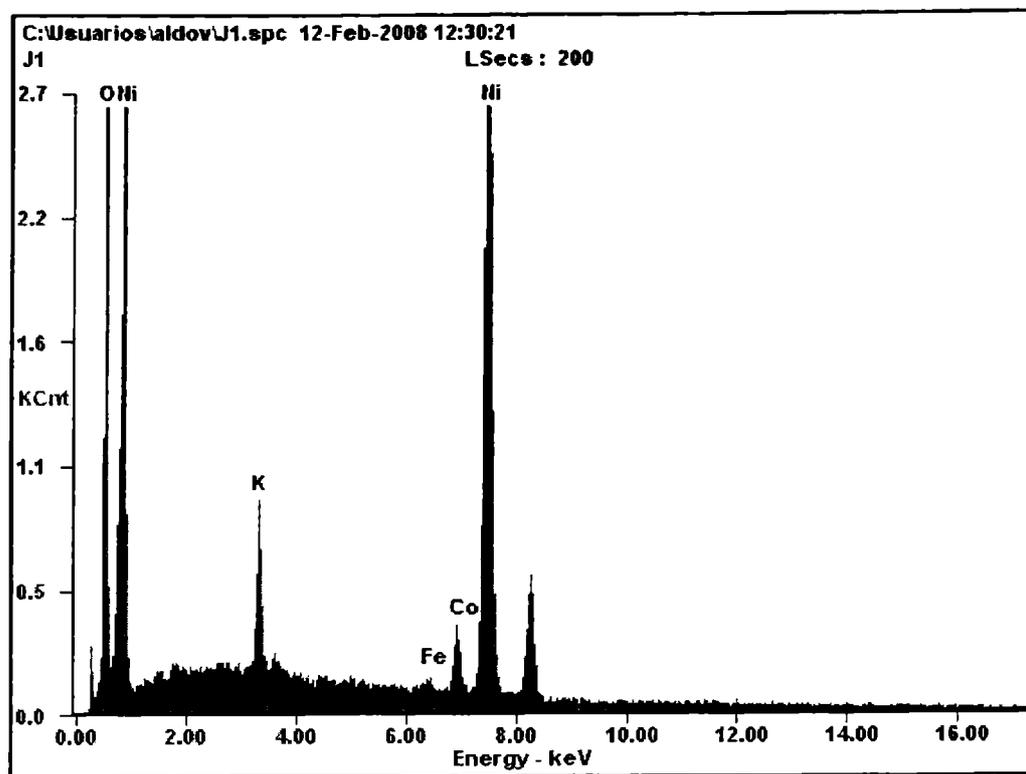


**Figura 3.21** Micrografías del electrodo de  $\text{Ni(OH)}_2$  construido con corriente continua de intensidad 400mA y tiempo de impregnación 3 horas (V) (a) 120X y (b) 5000X



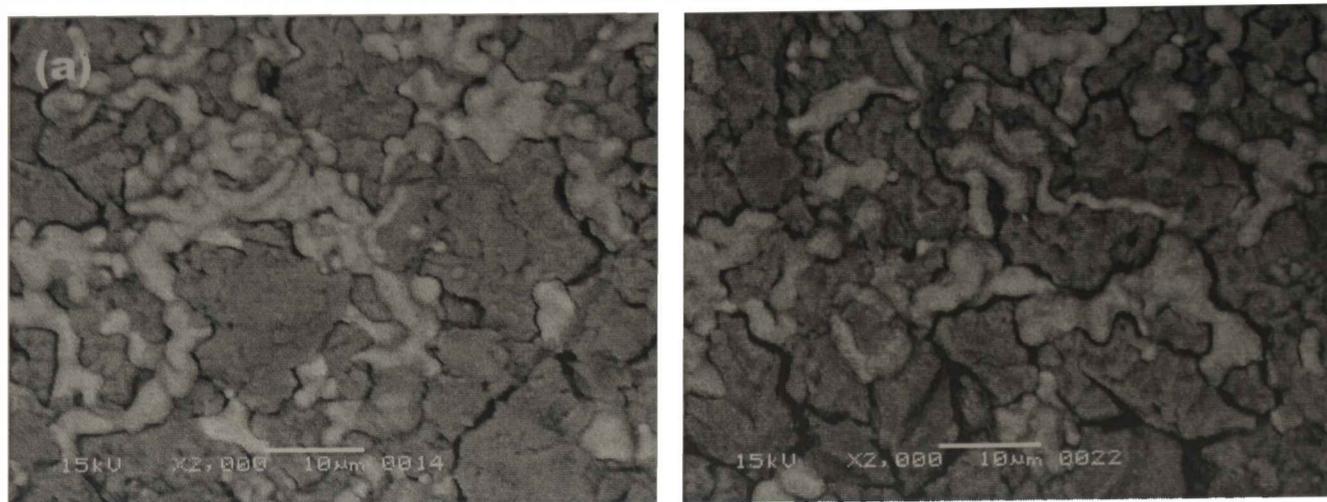
**Figura 3.22.** Micrografías del electrodo de  $\text{Ni(OH)}_2$  preparado aplicando corriente continua de intensidad 400mA y tiempo de impregnación 3 horas (V) 15400X

Utilizando la sonda de EDE se determinó que la composición (figura 3.23) responde a las proporciones de Ni/Co (9/1). Este mismo valor fue el de la relación molar sal de níquel/sal de cobalto empleada en la solución de impregnación.



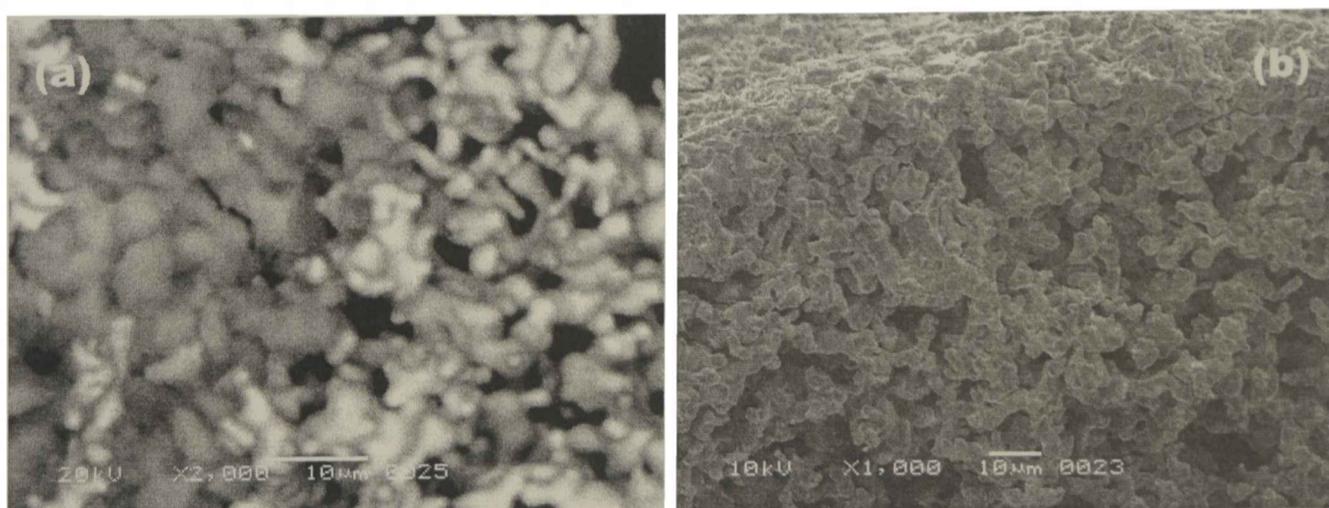
**Figura 3.23.** Resultados de análisis EDE para el material activo del electrodo (V) construido con corriente continua de intensidad 400 mA, tiempo de impregnación 3 horas.

Utilizando las herramientas que brinda el equipo de microscopía, se obtuvieron imágenes por retrodifundido (figuras 3.24 a y b), en las cuales es posible observar los distintos materiales que conforman la superficie analizada distinguiendo con una escala de grises desde el menos conductor (gris oscuro) al más conductor (blanco). Estos estudios se realizaron con un electrodo construido con corriente continua (400 mA) descargado (0,2V) y otro cargado (0,5V). Debido a la diferencia de conductividad de los materiales que conforman el electrodo, material activo (*semiconductor-gris oscuro*) y malla de níquel sinterizado (*conductor-gris claro*), es posible observar la distribución del hidróxido de níquel (estado descargado) y del oxihidróxido de níquel (estado cargado).



**Figura 3.24.** Micrografías con electrones retrodifundido de un electrodo (V) preparado aplicando corriente continua de intensidad 400 mA (a) descargado (0,2 V) y (b) cargado (0,5 V).

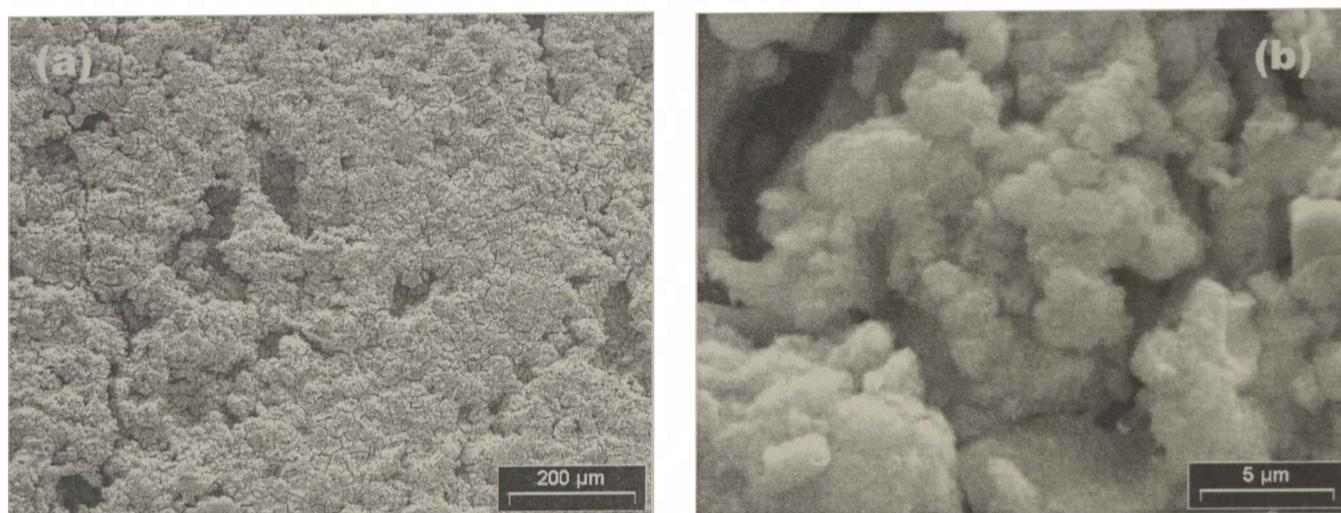
En la figura 3.25 se muestra sobre el mismo electrodo una vista transversal con electrones retrodifundidos (a) y sin retrodifundido (b). Se observa un depósito superficial, donde gran parte del material ocupa los espacios vacíos de la placa de níquel porosa. Este tipo de depósito tiene muy poca adherencia y durante el ciclado ese material se desprendió del soporte, provocando una pérdida irreversible de la capacidad.



**Figura 3.25.** Vista transversal del electrodo (V) construido con corriente continua de intensidad 400 mA (a) retrodifundido (b) sin retrodifundido

Un electrodo que contenga gran parte de la masa de material activo depositada en el centro del soporte, hace que la durabilidad y la eficiencia del mismo se incrementen.

En las figuras 3.26 a y b se presentan micrografías de electrodos impregnados con corrientes intermitentes (pulsos ON-OFF, intensidad de corriente 400 mA, frecuencia 0,11 Hz, y tiempo de impregnación 3 horas). Se observa que las partículas de material activo son de un tamaño cercano a los 3  $\mu\text{m}$  y cada una de ellas está formada por una aglomeración de partículas más pequeñas. Aplicando corriente pulsante se logró formar partículas de material activo de menor tamaño que aplicando corriente continua, de este modo el área activa del electrodo es mayor, y como consecuencia también será superior el porcentaje de utilización del material depositado. Es este el resultado efectivamente medido (ver sección 3.3.2.2).



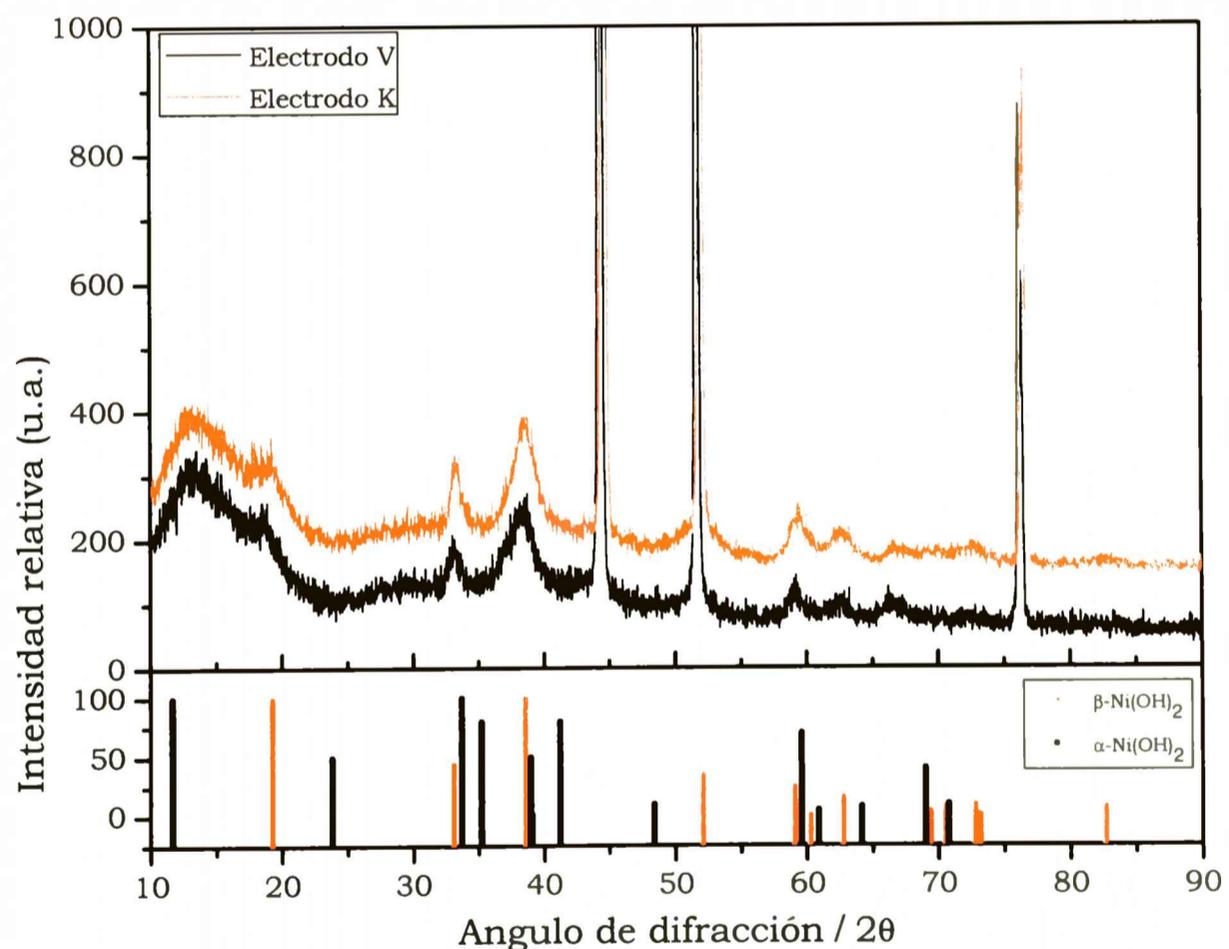
**Figura 3.26.** Electrodo de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  construido con corriente pulsante de intensidad 400 mA frecuencia 0,11 Hz tiempo de impregnación 3 horas (a) 120X y (b) 5000X

El análisis comparativo de las micrografías presentadas en las figuras 3.21 (b) y 3.26 (b) muestra diferencias en la morfología de los depósitos. Las diferencias provienen del hecho de cambiar la forma de aplicar la corriente de impregnación. Para ambos procesos de impregnación la carga de material activo fue similar (ver tabla 3.2) pero la forma en que los depósitos se adhirieron al soporte fue diferente. Aplicando corriente continua se formó una superficie mucho más compacta que aplicando corriente pulsante de la misma intensidad y durante el mismo tiempo de

impregnación, que dificulta el acceso del electrolito. Los resultados presentados aquí también coinciden con todos los anteriores, todo indica que el empleo de corriente pulsante de relativamente baja frecuencia para fabricar electrodos mejora notablemente su desempeño.

### 3.3.5.2 Difractometría de rayos X

En la figura 3.27 se muestra el difractograma de los materiales obtenidos por electrodeposición con corriente continua de intensidad 400 mA y tiempo de impregnación 3 horas y corriente pulsante de la misma intensidad, frecuencia 0,11 Hz y para el mismo tiempo de impregnación. Ambos materiales se analizaron antes de ser sometidos al proceso de activación.



**Figura 3.27.** Difractograma de Rayos X del material activo perteneciente a electrodos construidos con corriente pulsante (K) y corriente continua (V).

Para ambos materiales el difractograma es similar y aparecen tres picos agudos y de gran intensidad que corresponden a la señal de Ni<sup>0</sup> (JPCDS 04-0850). El material se analizó sobre la placa de

níquel poroso, por lo que las señales corresponden al principalmente al soporte.

Tomando en consideración los patrones *JPCDS 022-0444* correspondiente a la fase  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> y *JPCDS 014-0117* que corresponde a  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> fue posible identificar que la estructura del material activo presente en ambos electrodos es mayormente fase  $\beta$ .

El ensanchamiento de las líneas de difracción que corresponden a  $2\theta$  y  $10\theta$  con  $\neq 0$  están relacionadas con la presencia de deformaciones en el empaquetamiento (stacking fault) [3.29]. Para el material estudiado en esta parte del trabajo, el pico que está ubicado en  $38,5^\circ$  (101) para la fase  $\beta$  es el que indica la presencia de deformaciones en la estructura del hidróxido de níquel. En las inmediaciones de los stacking fault, hay una gran interacción electroestática entre los iones Ni y los protones lo que lleva a una desestabilización de este último lo cual incrementa su actividad electroquímica [3.30].

---

### 3.4 Conclusiones

---

- ⊙ La relación Ni/Co en el material activo resultó similar a la relación molar sal de níquel/sal de cobalto empleada en la solución inicial de impregnación.
- ⊙ El material activo depositado y antes de experimentar el proceso de activación está formado por una mezcla de las fases alfa- y beta-Ni(OH)<sub>2</sub>.
- ⊙ Los logros en cuanto a la capacidad de descarga de los electrodos son significativos. En todos los ensayos de impregnación a través de la aplicación de una corriente pulsante, se consiguen electrodos de capacidad óptima y comparable con valores encontrados en la literatura [3.31, 3.32].

- ⊙ La morfología de los materiales depositados utilizando corrientes continuas para la impregnación resultan ser compactas y los materiales están distribuidos mayoritariamente sobre la superficie del sustrato poroso. Se logra una carga óptima de material activo ( $1,5-1,7 \text{ g/cm}^3$ ) pero con muy bajo desempeño electroquímico. Con corrientes de impregnación pulsantes el material se deposita siguiendo el relieve del sustrato poroso dejando bien visible poros, aumentando de esta manera la superficie activa del electrodo, hecho que favorece el desempeño electroquímico, siempre manteniendo un nivel de carga de material activo cercano al óptimo.
- ⊙ Del análisis de los resultados del modelo de impedancia electroquímica, obtenidos con ambos tipos de corriente aplicada, se concluye los electrodos obtenidos empleando corriente pulsante presentan un mayor valor de área interfacial por unidad de volumen  $a_e \text{ (cm}^{-1}\text{)}$  frente a los construidos aplicando corriente continua.
- ⊙ Aquellos electrodos construidos con corriente pulsante de baja frecuencia presentan un mejor desempeño electroquímico que los construidos con altas frecuencias. A menor frecuencia existen tiempos de relajación mayores que permiten una mayor difusión de los  $\text{OH}^-$  dentro del material poroso. También se puede decir que a mayor frecuencia el comportamiento de la corriente de impregnación comienza a parecerse a la corriente continua, con sus ya mencionadas consecuencias.

---

### 3.5 Referencias

---

- [3.1] R. S. Jayashree, P. Vishnu Kamath, *Journal of Power Sources*, 93, 1-2, 273 (2001).
- [3.2] F. Portemer, A. Delahaye-Vidal, and M. Figlarz, *J. Electrochemical Soc.*, 139, 3, 671 (1992).
- [3.3] W. H. Zhu, P. J. Durben, B. J. Tatarchuk, *Journal of Power Sources*, 111, 2, 221 (2002).
- [3.4] L. Kandler, British Patent 917.291 (1963).
- [3.5] E.J McHenry, *Electrochem. Techno.*, 5, 275 (1967).
- [3.6] M. Wohlfahrt-Mehrens, R. Oesten, P. Wilde, R. A. Huggins, *Solid State Ionics*, Volumes 86-88, Part 2, Proceedings of the 10th International Conference on Solid State Ionics, Pages 841(1996).
- [3.7] D. A. Corrigan, *J. Electrochem. Soc.* 134, 377 (1987).
- [3.8] K.C. Ho and I. Jome, *J. Electrochem. Soc.* 137, 149 (1990).
- [3.9] M. Oshitani, T. Takayama, K. Takashima and S. Tsuji, *J. Appl. Electrochem.*, 16, 403 (1986).
- [3.10] T.N. Ramesh, P. Vishnu Kamath *Electrochimica Acta*, 53, 28, 8324 (2008).
- [3.11] M. Oshitani, H. Yufu, K. Takashima, S. Tsuji and Matsumaru, *J. Electrochem. Soc.*, 136, 1590 (1989).
- [3.12] D.A. Corrigan and S.L. Knight. *J. Electrochem. Soc.*, 136, 613, (1989).
- [3.13] Jayashree R.S., Vishnu Kamath P., *J. App. Electrochemistry*, 29, 4, 449 (1999).
- [3.14] Electrochemical system, Third Edition, J. Newman, Karen E. Thomas-Alyea Editorial: Jhon Wiley and Sons. Inc.(2004).
- [3.15] Scheidegger A. E. *The Physics of Flow through Porous Media*. Univ. of Toronto Press. (1974).
- [3.16] Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. *Nature* 359, 710-712 (1992).
- [3.17] A.S.T.M.- Standar test methods for determination of pore volume distribution of soil and rock by mercury intrusion porosimetry. Annual book of A.S.T.M. Standars, Vol.04, norma D 4404-84, 637 (1988).

- [3.18] H. P. Dahr, A. Visintin, D. J. Manko, Bo Yang, S Srinivasan and J. Appleby *Technical Report Presented to Hughes Aircraft Company* (1990).
- [3.19] US Patent 3997364, Ian P. Gutridge (1974).
- [3.20] E. Castro, S. Real, a Bonesi, a Visintin, W. Triaca, *Electrochimica Acta.* 49, 3879 (2004).
- [3.21] J.B.Wua, J.P. Tua, X.L.Wanga,W.K. Zhang *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 606 (2007).
- [3.22] D. M. Constantin, E. Rus, L. Onicius, L. Ghergari, *Journal of Power Sources*, 74, 188 (1998).
- [3.23] W.E. O'Grady, K. I. Pandya, K. E. Swider and D. A. Corrigan, *J. Electrochem Soc*, 143, 1613 (1996).
- [3.24] A. Audemer, A. Delahaye, R. Farhi, N. Sac-Epee, and J-M. Tarascon, *Materials J. Electrochem. Soc.*, 44, 8, 2614 (1997).
- [3.25] A. Visintin, Arnaldo; S. Srinivasan, A. J. Appleby, H. Lim, *J. Electrochem. Soc.*, 139, 985 (1992).
- [3.26] S.G. Real, M.G. Ortiz, E.B. Castro, A. Visintin. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 3493 (2008).
- [3.27] Zhang, Hou. *Extended Abstracts, Meeting - International Society of Electrochemistry*, 102 (1984).
- [3.28] R. de Levie, *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, VI ,in: P. Delahay, Editor, Wiley, New York, p. 329, (1967).
- [3.29] T.N. Ramesh, P. Vishnu Kamath, *Materials Research Bulletin*, 43, 2827 (2008).
- [3.30] C. Delmas, C. Tessier, *J. Mater. Chem.*, 7, 1439 (1997).
- [3.31] T. N. Ramesh, R. S. Jayashree, P. Vishnu Kamath, Shalini Rodrigues, A. K. Shukla, *Journal of Power Sources*, 104, 2, 295 (2002)
- [3.32] Waltraud Taucher, Thomas C. Adler, Frank R. McLarnon, Elton J. Cairns, *Journal of Power Sources*, 58, 1, 93 (1996).

**PRECIPITACIÓN QUÍMICA INDIRECTA**

4.1	Introducción	113
4.2	Experimental	116
4.2.1	Obtención del material activo por electrosíntesis	116
4.2.2	Caracterización electroquímica	118
4.2.2.1	Preparación de los electrodos	118
4.2.2.2	Voltamperometría cíclica	120
4.2.2.3	Ciclos carga-descarga	120
4.2.2.4	Descarga a distintas velocidades	121
4.2.3	Caracterización morfológica	121
4.3	Resultados y Discusión	122
4.3.1	Caracterización electroquímica	122
4.3.1.1	Preparación de electrodos	122
4.3.1.2	Voltamperometría Cíclica	124
4.3.1.3	Ciclos Carga-Descarga	127
4.3.1.4	Rate Capability	131
4.3.2	Caracterización morfológica	132
4.3.2.1	Difracción de Rayos X (DRX)	132
4.3.2.2	Microscopía de transmisión electrónica (TEM)	136
4.3.2.3	Caracterización textural	137
4.3.2.4	Microscopía de barrido electrónico (MEB-EDE)	138
4.3.2.5	Espectroscopia FTIR	141
4.3.2.6	ATG-ATD	143
4.4	Conclusiones	146
4.5	Referencias	148

---

## 4.1 Introducción

---

Uno de los procedimientos de preparación de electrodos de  $\text{Ni(OH)}_2$  es el empastado químico, en el cual se utilizan pastas o mezclas de polímeros orgánicos (Politetrafluoroetileno, acetato de polivinilo, etc), partículas conductoras e  $\text{Ni(OH)}_2$ , todos ellos en un balance adecuado [4.1]. Esta mezcla se empasta, con o sin aplicación de presión, sobre un soporte conductor que le da la resistencia mecánica adecuada para formar parte de una batería. Esta clase de electrodos se utiliza en baterías de uso terrestre, como por ejemplo: dispositivos móviles entre los que se encuentran los celulares, mp3s, luces de emergencia y hasta en aplicaciones de mayor tamaño como los vehículos eléctricos. El aspecto más importante en cuanto a los acumuladores eléctricos está dado por la capacidad, tamaño y peso de los mismos. Especialmente en aplicaciones para autos eléctricos se requiere una mayor potencia (poder eléctrico) con el menor peso posible.

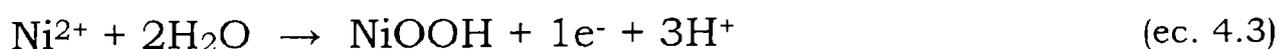
Para la fabricación de los electrodos siguiendo este procedimiento es necesario obtener el hidróxido de níquel separado del soporte, con una distribución de tamaño de partículas homogénea, y en grandes cantidades.

La preparación del material activo para la elaboración de los electrodos empleando la técnica *precipitación química* se puede realizar siguiendo dos procedimientos (a) *precipitación química indirecta* y (b) *precipitación química directa*. Ambos conducen a la preparación del material activo hidróxido de níquel como un sólido pulverulento, el que luego deberá ser acondicionado adecuadamente para formar parte de un electrodo.

En este Capítulo se desarrollará la técnica experimental de la *precipitación química indirecta* con algunas variantes que se consideran beneficiosas para el desempeño electroquímico del electrodo. Esta técnica cumple con los mismos principios fisicoquímicos que fueron descriptos en el Capítulo 3 para el

procedimiento denominado *electrodeposición catódica*. La diferencia entre ambos métodos radica en que en la *precipitación química indirecta* el cátodo que participa de la electrosíntesis no forma parte del electrodo final. La formación del hidróxido de níquel se logra por la alcalinización del medio debida a la reducción catódica de los aniones  $\text{NO}_3^-$  y de las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  que produce iones oxhidrilos. La situación puede representarse por medio de las reacciones electroquímicas interpretadas por las siguientes ecuaciones (ecs. 4.1 - 4.5):

En la zona anódica



En la zona Catódica



En la zona catódica aumenta la concentración de  $\text{OH}^-$  y se produce la precipitación del hidróxido (ecs. 4.6).



En el caso que se utilice cobalto como aditivo, también ocurrirá la precipitación de hidróxido de cobalto (ec. 4.7).



En la literatura existen trabajos relacionados con la *precipitación química indirecta* en los cuales se estudia la influencia del material del electrodo de trabajo (cátodo, generalmente denominado *sustrato*) sobre la estructura del hidróxido obtenido [4.2]. Se encontró, que los materiales activos obtenidos sobre sustratos de platino son los de mayor pureza y menor cristalinidad. En cambio, el hidróxido de níquel obtenido utilizando hierro como material del cátodo, es un material muy cristalino y con un cierto

contenido de impurezas debido a la corrosión del electrodo en la solución de síntesis.

También se conoce que la concentración de iones níquel ( $\text{Ni}^{2+}$ ) en la solución, la densidad de corriente de síntesis, la temperatura y el pH al cual se lleva a cabo la síntesis tienen una influencia directa sobre la orientación cristalográfica, la morfología y el tamaño de partícula del polvo obtenido [4.3].

La densidad de corriente modifica el tamaño de las partículas del hidróxido de níquel así como la estructura del material. Para densidades de corrientes menores a  $20 \text{ mA/cm}^2$  se favorece la síntesis de la fase  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$  [4.3].

En cuanto a la temperatura se ha reportado un intervalo para el cual también se produce un cambio en la estructura del material. Portemer y colaboradores [4.4] informan que a temperaturas muy superiores a  $60^\circ\text{C}$  la fase  $\alpha\text{-}$  aparece conjuntamente con la fase  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$  además de presentar una gran proporción de material cristalino.

En todos los trabajos antes mencionados [4.1-4.4] se tiene como objetivo encontrar una estructura que favorezca el almacenamiento de energía. Tessier y colaboradores [4.5] aseguran que a mayor desorden estructural de los hidróxidos, éstos exhiben un mayor intercambio de electrones por átomo de Ni ( $> 1e^-/\text{Ni}$ ). La presencia de algunos de los desórdenes estructurales tipo stacking fault, growth fault y/o vacancias de protones [4.6], pueden ser verificados por el ensanchamiento de los picos en los difractogramas de rayos X.

En este trabajo de Tesis se intentó favorecer la síntesis de un material activo con propiedades convenientes para el almacenamiento de energía. Las propiedades deseadas para el material son las descritas en el Capítulo 3, es decir, se busca obtener un material activo poco cristalino y de elevada pureza. La

selección de los parámetros experimentales se describe a continuación (*ver sección 4.2*).

También se estudió la influencia de ciertas condiciones experimentales como: la separación de anolito y catolito y la presencia o no de cobalto en la solución de síntesis sobre variables como el tamaño de partícula, la densidad aparente, la cantidad de agua estructural y la presencia de desórdenes en la estructura del hidróxido de níquel. Todas estas variables estructurales ayudarán luego a racionalizar las respuestas obtenidas en la caracterización electroquímica de los electrodos fabricados con el material activo preparado.

---

## 4.2 Experimental

---

### **4.2.1 Obtención del material activo por electrosíntesis**

Para la electrosíntesis se utilizó como solución inicial una conteniendo nitrato de níquel (0,54 M) y nitrato de cobalto (0,06 M), o sea con una relación molar  $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]/[\text{Co}(\text{NO}_3)_2]$ : 9 a 1 y una segunda solución conteniendo únicamente nitrato de níquel (0,54 M). En ambas soluciones se utilizó agua milli-Q (18,2 M $\Omega$ ·cm) como solvente.

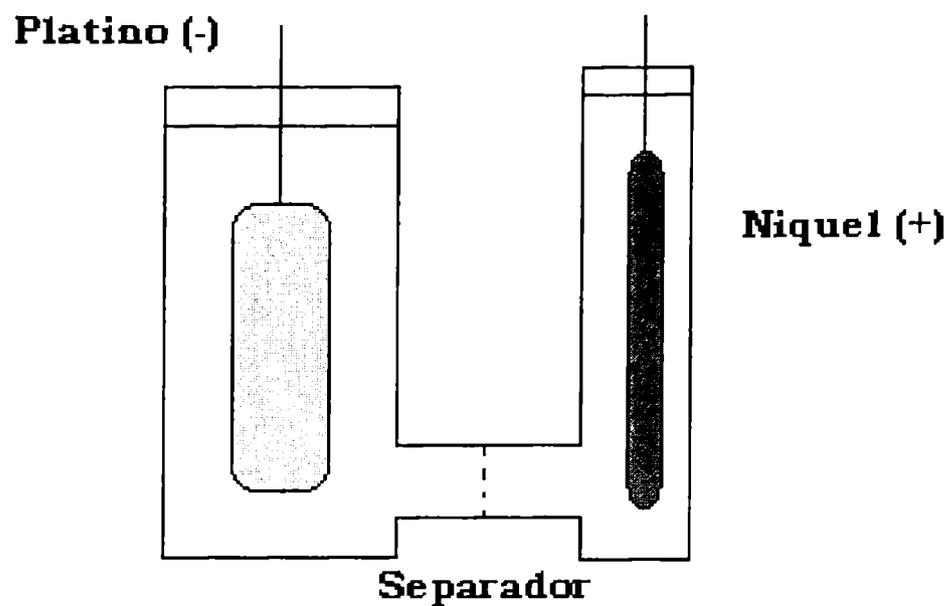
Se estableció una densidad de corriente constante de 10 mA/cm<sup>2</sup>. El tiempo de electrólisis para todos los ensayos fue 2 horas.

La electrosíntesis se llevó a cabo empleando una malla de platino cilíndrica de 200 cm<sup>2</sup> de área activa como cátodo y una esponja de níquel (90% porosidad) de 10 cm<sup>2</sup> de área geométrica como ánodo. La temperatura se reguló en  $70 \pm 2$  °C y se mantuvo agitación magnética durante todo el proceso de síntesis.

Se emplearon dos tipos de celdas de vidrio de 500 cm<sup>3</sup> de volumen útil:

- (a) una celda de un compartimento

(b) una celda de dos compartimentos, separados por un disco de microfibras de vidrio Whatman GF/C de 25mm diámetro y 1,2  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro [4.7] (figura 4.1).



**Figura 4.1.** Esquema de la celda de dos compartimentos separados empleada para la electrosíntesis del hidróxido de níquel

Transcurrido el tiempo de electrólisis prefijado, se procedió a procesar la mezcla electrolítica. En los ensayos realizados en la celda de dos compartimentos, se procesó únicamente el catolito, y lógicamente toda la mezcla electrolítica en aquellos ensayos realizados en la celda de un compartimento. Se filtró el sólido suspendido y el depositado en el catolito empleando un embudo Buchner y aplicando succión. Con el fin de eliminar los excesos de  $\text{NO}_3^-$  de las sales reactivas que hayan quedado sin reaccionar, el sólido retenido en el filtro se lavó 5 o 6 veces con agua milli-Q hasta pH neutro de las aguas de lavado. El sólido color verde esmeralda resultante se secó (hasta peso constante) a presión reducida durante 24 h, a 60 °C. El material seco, se pulverizó en un mortero de porcelana y maja de vidrio hasta lograr un polvo. Este polvo se pasó por un tamiz molecular de 40 mesh, asegurando de esta manera un tamaño de partículas de polvo menor a 0,420 mm.

Se sintetizaron cuatro clases diferentes de sólidos (material activo):

**Ni-EDB:** Hidróxido de níquel obtenido empleando la celda (a)

**Ni-EDH:** Hidróxido de níquel obtenido empleando la celda (b)

**NiCo-EDB:** Hidróxido de níquel con cobalto como aditivo obtenido empleando la celda (a)

**NiCo-EDH:** Hidróxido de níquel con cobalto como aditivo obtenido empleando la celda (b)

#### **4.2.2 Caracterización electroquímica**

Para caracterizar electroquímicamente los cuatro tipos de sólidos electrosintetizados (material activo: Ni-EDB; Ni-EDH; NiCo-EDB y NiCo-EDH), se procedió a construir con ellos los electrodos de trabajo.

##### *4.2.2.1 Preparación de los electrodos*

El método utilizado para la preparación de los electrodos consistió en el empastado de una mezcla de material activo, níquel metálico y carbón teflonado<sup>4</sup>.

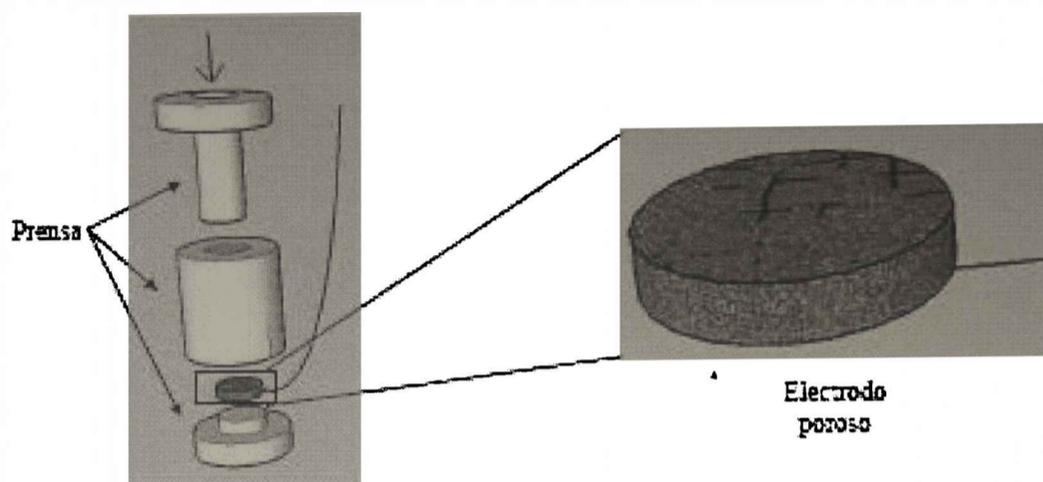
La mezcla de materiales se prensó sobre una malla de níquel conectada a un alambre del mismo metal que actúa como colector de corriente (figura 4.2). El electrodo final es una pastilla circular plana de 0,70 mm de espesor, 1,1 cm de diámetro.

Se investigó el efecto de la proporción en la que se mezclan los distintos materiales que componen al electrodo (la masa total se mantuvo invariable) y la presión aplicada para la compactación con el objetivo de encontrar los parámetros más convenientes para

---

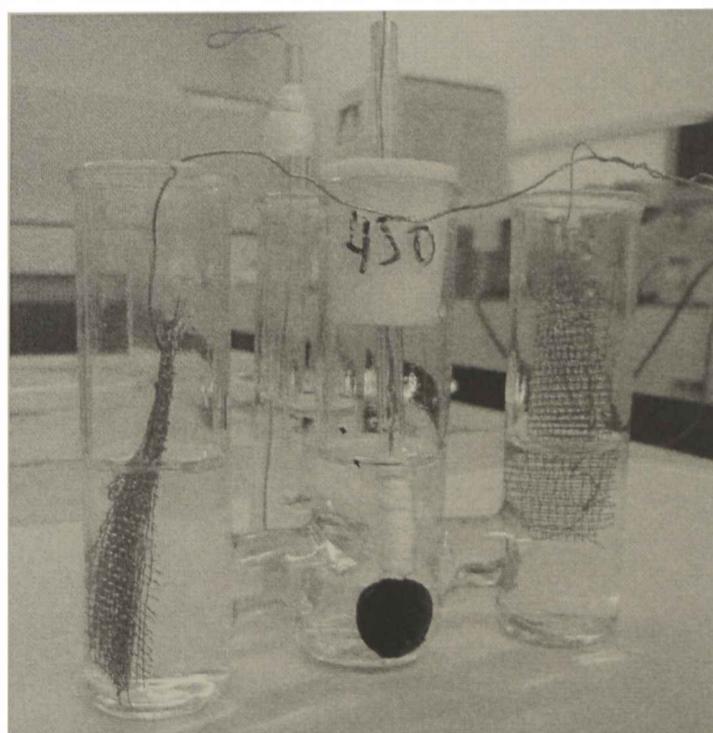
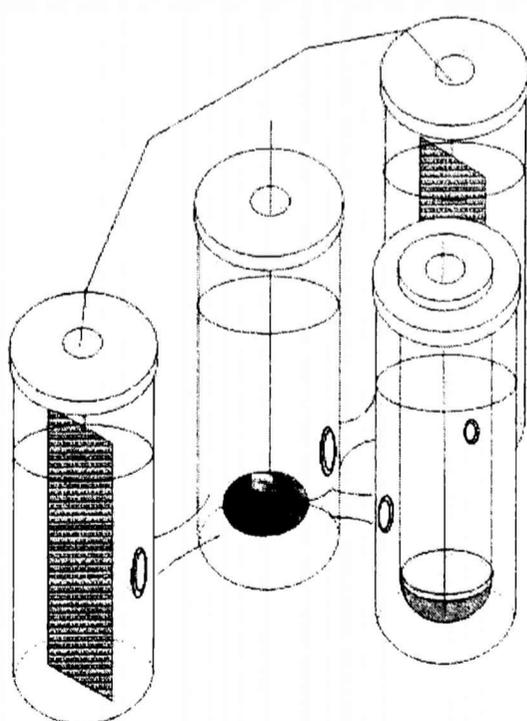
<sup>4</sup> El carbón teflonado se preparó colocando 3,5 g de carbón *Vulcan XC 72* en 125 ml de agua destilada manteniendo agitación energética continua. Luego se agregaron gota a gota 3,5 ml de *solución PTFE* a la solución agitada. Finalizado el agregado, se mantuvo la agitación durante 1 hora. Se dejó reposar la mezcla durante 30 minutos, se filtró el sólido empleando un embudo Buchner y succión, y se secó a 100 °C durante 12 horas. Finalmente se lo molió en una procesadora hasta lograr una pequeña distribución de tamaño [4.8].

generar el mejor desempeño del hidróxido utilizado como material activo.



**Figura 4.2.** Esquema representativo del prensado de la mezcla para la construcción de un electrodo

Para las medidas electroquímicas realizadas para la caracterización, se utilizó una celda de vidrio de cuatro compartimentos (figura 4.3), en la cual se colocaron enfrentados dos contra electrodos (mallas de níquel metálico) y el electrodo de trabajo. Como electrodo de referencia se utilizó uno de Hg/HgO y como electrolito hidróxido de potasio 6 M (31 % p/p).



**Figura 4.3.** Esquema y fotografía de celda electroquímica utilizada en esta parte del trabajo

#### 4.2.2.2 Voltamperometría cíclica

Empleando como electrodos de trabajo los construidos con cada uno de los cuatro diferentes materiales sintetizados con la técnica de *precipitación química indirecta* se realizaron voltamperometrías cíclicas a una velocidad de barrido de  $5 \text{ mVs}^{-1}$ , comenzando desde el potencial de reposo ( $E_{\text{reposo}}$ ). Para las cuatro muestras  $E_{\text{reposo}} = 0,02 \text{ V vs ER}$ . Para determinar el potencial de reposo se dejó el electrodo sumergido en el electrolito durante 15 minutos, se midió  $E_{\text{reposo}}$ , y luego se inició el barrido de potencial hacia potenciales anódicos hasta  $0,55 \text{ V vs Hg/HgO}$  y luego se invirtió la dirección de barrido regresando hasta  $0,10 \text{ V vs Hg/HgO}$ . La ventana de potencial estudiada ( $0,55 - 0,1 \text{ V vs ER}$ ) se seleccionó se seleccionaron en base a:

- Potenciales para los cuales se produce la reacción de óxido/reducción de hidróxido de níquel.
- Potencial en el cual sea detectable la reacción de generación de oxígeno. En medio básico  $0,56 \text{ V/ Hg/HgO}$  es el potencial en el cual la reacción comienza [4.9,4.10]

Este ciclo se repitió diez (10) veces hasta lograr una reproducibilidad en dos ciclos consecutivos. Los voltamperogramas cíclicos que corresponden al último ciclo se informan más abajo en la sección 4.3 Resultados y Discusión.

#### 4.2.2.3 Ciclos carga-descarga

Las condiciones de los ciclos de carga/descarga se repitieron a lo largo de toda la caracterización y fueron las siguientes:

Corriente de carga  $0,5 C_{\text{dmax}}$  durante 2,5 h.

Corriente de descarga  $0,5 C_{\text{dmax}}$  hasta un potencial de corte de  $0,20 \text{ V (vs Hg/HgO)}$ , donde  $C_{\text{dmax}}$  es la capacidad teórica,  $289 \text{ mAh/g}$ , del electrodo considerando el intercambio de  $1e^-$  por cada átomo de Ni.

Usando  $C_d$  obtenida, se define el estado de descarga (EDD) como:

$$\text{EDD} = 100 \times (1 - C_t / C_d) \quad (\text{ec.4.8})$$

Donde  $C_t$  es la capacidad de descarga a un tiempo  $t$ . Se considera EDD 0% al estado completamente cargado y 100% al estado completamente descargado.

#### 4.2.2.4 Descarga a distintas velocidades

Las experiencias se llevaron a cabo del modo y en las condiciones detalladas en el Capítulo 2 (*ver* sección 2.3.2).

### 4.2.3 Caracterización morfológica

La caracterización morfológica se realizó empleando diferentes técnicas: Difracción de Rayos X (DRX) (*ver* Capítulo 2, pág. 56), Microscopía de Barrido Electrónico (MEB-EDE) (*ver* Capítulo 2, pág. 58). La caracterización textural se describe a continuación.

#### 4.2.3.1 Caracterización textural

Parámetros tales como densidades absolutas, porosidad y área específica de los polvos se midieron en colaboración con el Instituto Nacional del Carbón, INCAR (con sede en Oviedo, Centro del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Organismo Autónomo adscrito al Ministerio de Ciencia e Innovación (MICINN), España.

La densidad se determinó utilizando el método de desplazamiento de agua, con un picnómetro conjuntamente con la determinación de la superficie específica donde se utilizó un equipo Monosorb Surface Area Analyser MS- 13, Quantachrome. Los resultados obtenidos se presentan abajo en la sección 4.3 Resultados y Discusión.

## 4.3 Resultados y Discusión

### 4.3.1 Caracterización electroquímica

#### 4.3.1.1 Preparación de electrodos

Es necesario aclarar que en esta etapa del trabajo se buscaron las condiciones de preparación que permitan obtener el mejor desempeño electroquímico del material activo electrosintetizado.

En la tabla 4.1 se presentan los datos y resultados del desempeño electroquímico relacionados con los electrodos construidos utilizando como material activo Ni-EDB.

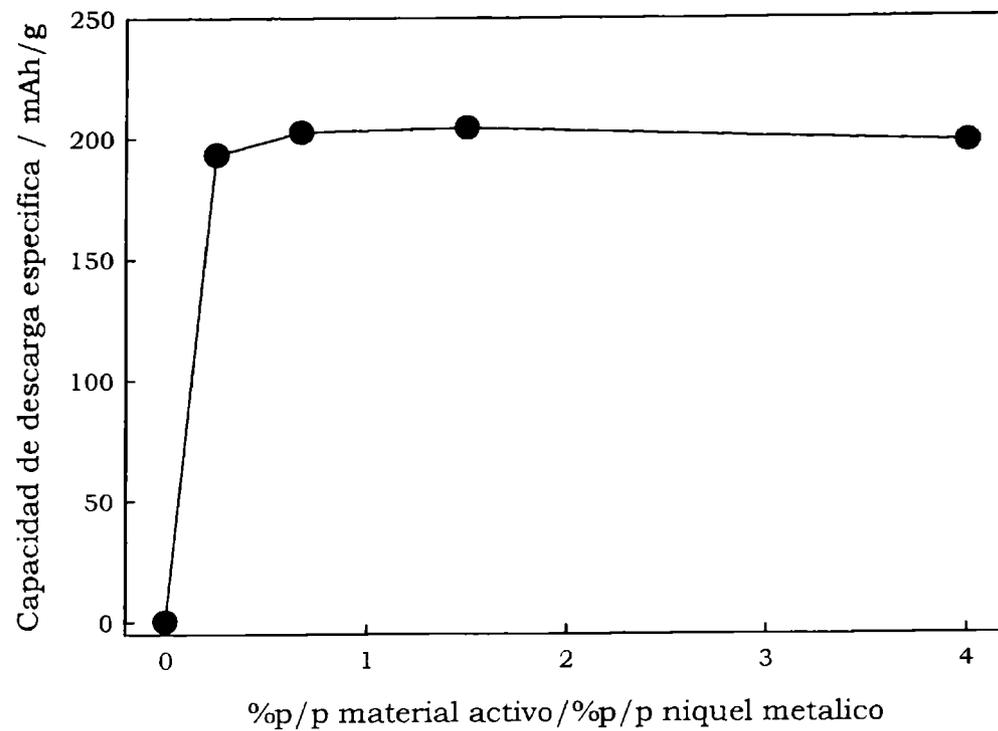
**Tabla 4.1.** Composiciones y características electroquímicas de electrodos empastados químicos construidos con el material activo Ni-EDB, presión de 1,57 Ton/cm<sup>2</sup>.

<b>E n s a y o</b>	<b>Carbón teflonado (% p/p)</b>	<b>Ni metálico (% m/m)</b>	<b>Material Activo (% m/m)</b>	<b>Masa Total (mg)</b>	<b>Relación material activo/Ni metálico</b>	<b>Capacidad descarga (mAh/g)</b>	<b>Ciclos<sup>(*)</sup></b>
<b>A</b>	50	50	0	150	0	0,2	-
<b>B</b>	50	40	10	150	0,25	193,3	77
<b>C</b>	50	30	20	150	0,67	202,6	15
<b>D</b>	50	20	30	150	1,50	204,4	24
<b>E</b>	50	10	40	150	4,00	198,3	15
<b>F</b>	50	0	50	150	∞	160,1	10

(\*) se consideran los ciclos carga-descarga hasta que la capacidad de descarga comienza a decaer.

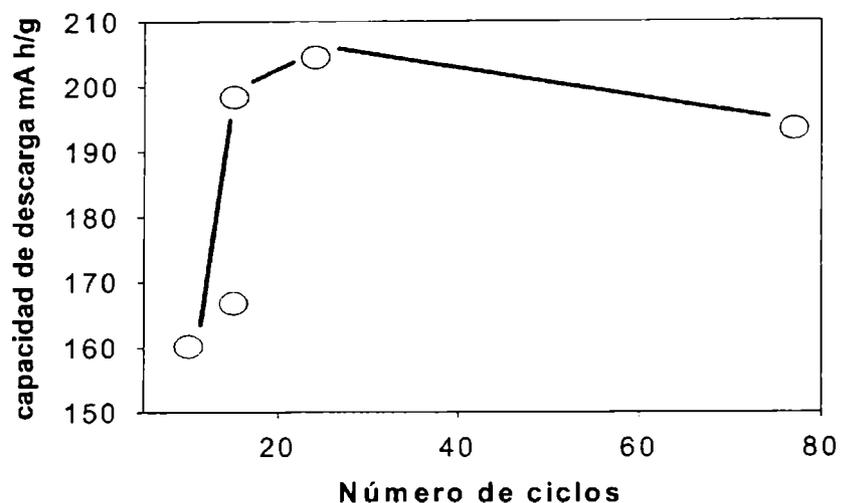
Es posible observar en la tabla 4.1 (y para una observación más simple en figura 4.4) que la capacidad de descarga crece con el aumento de la relación material activo/Ni metálico, aunque para valores de esta relación mayores que 1,50 la capacidad tiende a disminuir lentamente, alcanzando un valor mínimo de 160,10 mAh/g para un electrodo fabricado sin Ni metálico (relación infinito). Este comportamiento se atribuye a que cuando la cantidad de material activo en relación al metal níquel es grande, el material activo no puede distribuirse uniformemente y se forman zonas de material aislado que debido a su alta resistencia eléctrica,

no puede formar parte de las reacciones de oxidación/reducción. Si bien cuando el electrodo no contiene níquel metálico la capacidad no es demasiado pequeña, la durabilidad del mismo es escasa (10 ciclos).



**Figura 4.4.** Relación entre la capacidad de descarga y la relación entre material activo y níquel metálico.

Considerando la relación entre la capacidad de descarga y la durabilidad de los electrodos presentados en la tabla 4.1 (figura 4.5), se seleccionaron las condiciones del ensayo **B**, para realizar el resto de las experiencias para la caracterización electroquímica que



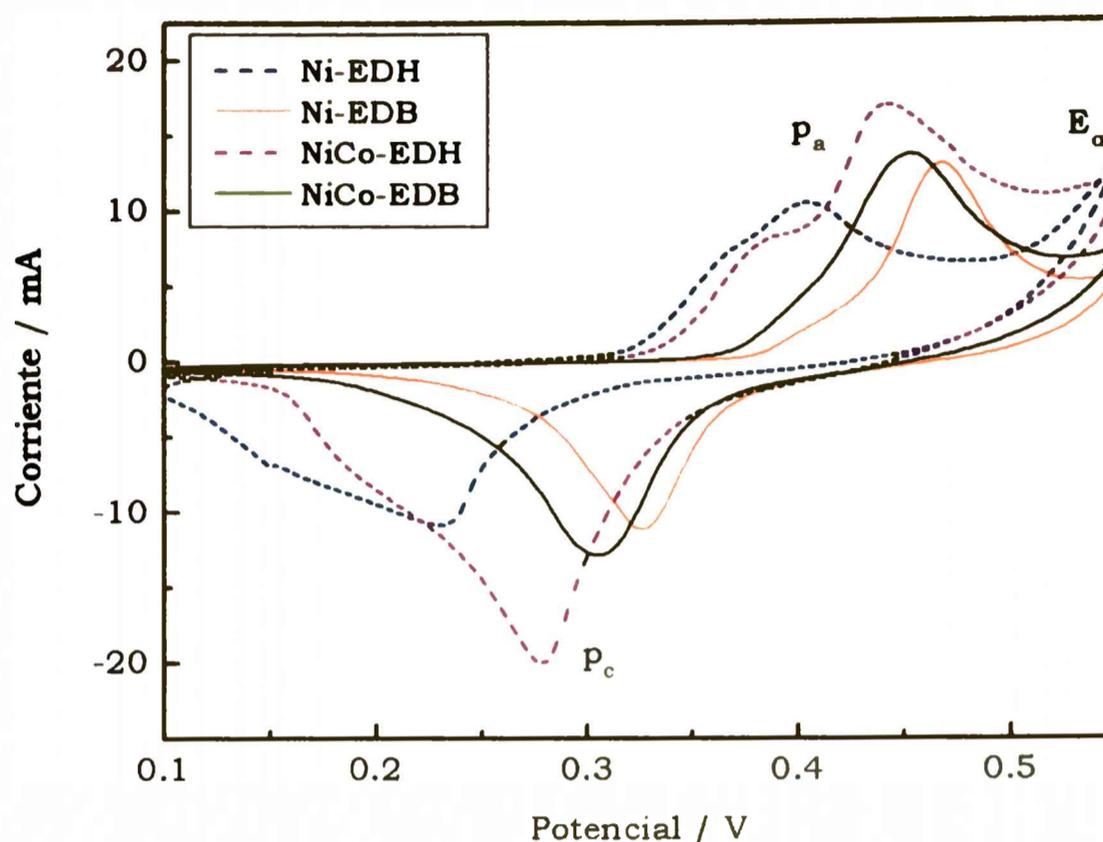
**Figura 4.5.** Relación entre la capacidad de descarga y durabilidad (número de ciclos carga-descarga) de los electrodos B-F

involucra al resto de los materiales activos electrosintetizados. El electrodo obtenido bajo las condiciones del ensayo **B** es el que presenta la mejor relación entre capacidad de descarga y durabilidad.

La investigación del efecto de la presión aplicada (1-3 Ton/cm<sup>2</sup>) sobre la compactación permitió concluir que la presión 1,57 Ton/cm<sup>2</sup> resultó ser la más adecuada para los electrodos fabricados con el material activo Ni-EDB. La aplicación de presiones mayores que 1,57 Ton/cm<sup>2</sup> condujo a la formación de pastillas compactas y con poros muy pequeños, donde es difícil que el electrolito inunde todos los poros, situación necesaria para que se produzca la participación de todo el material activo en las reacciones electroquímicas de carga-descarga. Los electrodos presentaban una superficie compacta, brillante y sin porosidad macroscópica. Este tipo de electrodos presentaron una baja capacidad de descarga (< 20 mAh/g) y una generación de oxígeno elevada durante todo el proceso de carga. Para presiones inferiores a 1,57 Ton/cm<sup>2</sup> se obtuvieron pastillas con alta porosidad pero baja adherencia, que se desintegraron en los primeros ciclos de carga-descarga.

#### *4.3.1.2 Voltamperometría Cíclica*

En la figura 4.5 se muestran los VsCs de los electrodos construidos con los cuatro diferentes materiales activos electrosintetizados medidos.



**Figura 4.5.** Voltamperogramas cíclicos típicos para electrodos fabricados con el ensayo **B**. electrolito soporte: KOH 6M; velocidad de barrido de potencial: 5 mVs<sup>-1</sup>

Todos los VsCs presentan un pico anódico ( $p_a$ , oxidación de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ) y otro catódico ( $p_c$ , reducción de  $\text{NiOOH}$ ) que están relacionados con la reacción de inserción y expulsión de protones dentro de la estructura del hidróxido de níquel (ec. 4.9).



Durante el proceso de carga del hidróxido de níquel usualmente está presente la reacción de generación de oxígeno, debido a la oxidación del ion oxhidrilo:



El mecanismo de reacción correspondiente a la formación de oxígeno depende del sustrato. Por esta razón la separación entre el potencial del pico anódico y el potencial de generación de oxígeno ( $E_{\text{ox}}$ ) (figura 4.5) es un parámetro de utilidad al momento de caracterizar electroquímicamente los sólidos electrosintetizados. El potencial  $E_{\text{ox}}$  es el valor correspondiente al punto en el cual la curva tiene una pendiente ascendente.

La posición ( $E_p$ ) y la intensidad de corriente ( $I_p$ ) de los picos están condicionadas por la estructura del material activo y por la presencia de modificadores como el Co que en este caso fue el aditivo agregado en las soluciones de síntesis.

En la tabla 4.2 se presentan los parámetros para cada voltamperograma. Para el electrodo Ni-EDH y NiCo-EDH se indican los potenciales y las intensidades de corriente correspondientes a los dos picos de oxidación presentes en el voltamperograma cíclico.

**Tabla 4.2.** Parámetros característicos de los VsCs

Muestra	$E_{pa}$ (V)	$E_{pc}$ (V)	$E_{ox}$ (V)	$\Delta E = E_{pa} - E_{pc}$ (V)	$E_{ox} - E_{pa}$ (V)
Ni-EDB	0,470	0,330	0,54	0,140	0,070
NiCo-EDB	0,452	0,306	0,54	0,146	0,088
Ni-EDH	0,404 0,366	0,233	0,50	0,172 0,133	0,096 0,134
NiCo-EDH	0,440 0,383	0,279	0,55	0,166 0,104	0,110 0,167

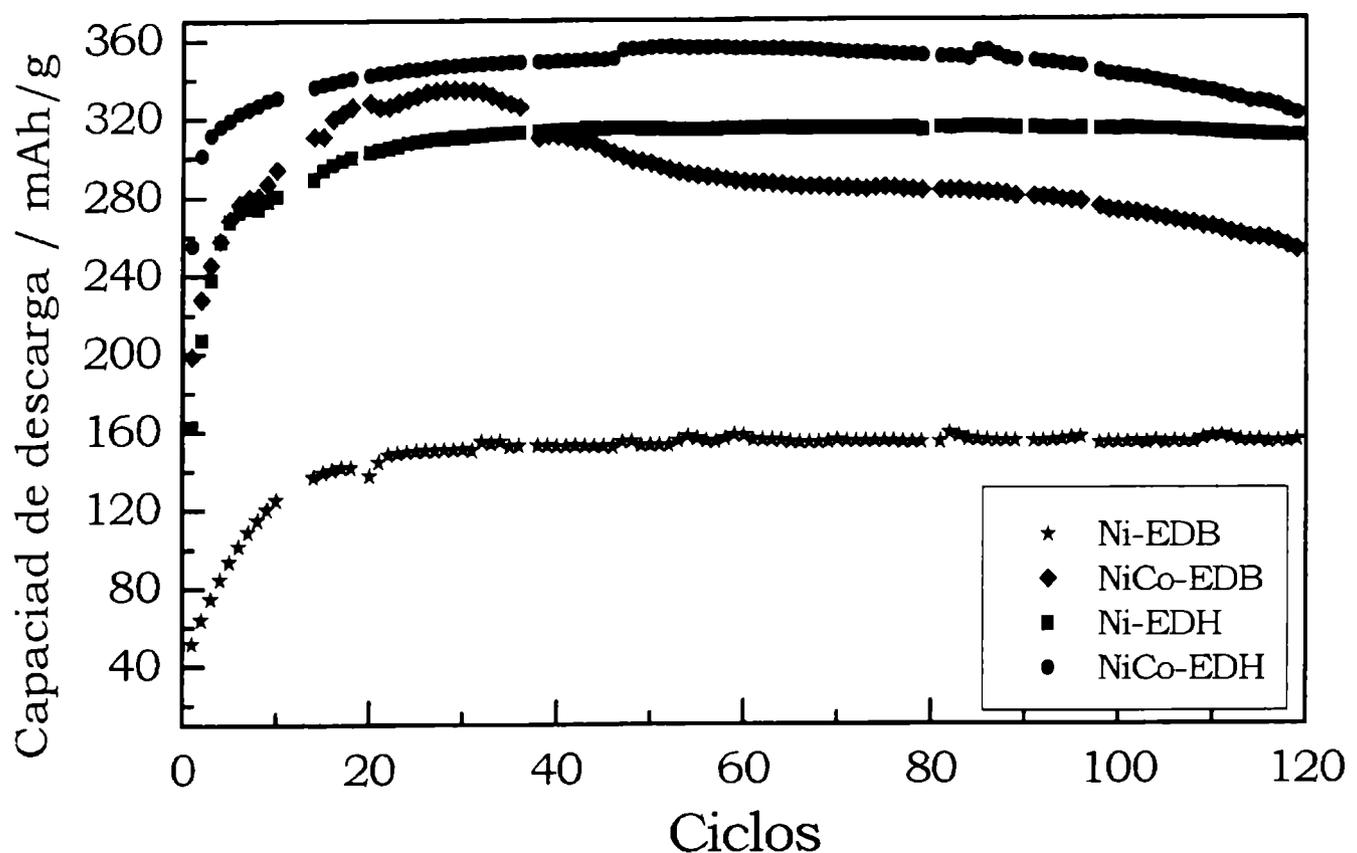
La separación entre los picos anódico y catódico ( $\Delta E$ ) es una combinación de la caída óhmica y del gasto energético de la reacción de inserción-expulsión de los iones. Por lo tanto cuanto menor sea el valor de  $\Delta E$  menor es la dificultad para la inserción-expulsión de los iones [4.11, 4.12]. Debido a que la reacción de óxido-reducción del hidróxido de níquel está controlada por la difusión de los protones, un material con la menor resistencia a este proceso será el de mejor desempeño electroquímico.

El efecto del agregado de cobalto, se observa al comparar la posición de los picos anódicos ( $E_{pa}$ ) con respecto al potencial de generación de oxígeno ( $E_{ox}$ ). Para aquellos electrodos en los que está presente el cobalto esa diferencia es mayor que para los electrodos fabricados con un material activo al cual no se le agregó aditivo (tabla 4.2-columna  $E_{ox} - E_{pa}$ ), situación que favorece a la prolongación de la vida del electrodo.

El desdoblamiento de los picos anódicos y catódicos, más claramente observado para los electrodos Ni-EDH y NiCo-EDH (figura 4.5 y tabla 4.2) se puede racionalizar si se considera la existencia conjunta de las fases  $\alpha$ - y  $\beta$ - del hidróxido de níquel (ver Capítulo 1) y se consideran sus estructuras. La oxidación está controlada por la difusión de protones en la fase sólida (ec 4.9) por lo que en una estructura con mayor contenido de agua como lo es la estructura  $\alpha$ - esta difusión se produce a mayor velocidad que en la fase  $\beta$ - la cual tiene un menor contenido de agua en su estructura. Este desdoblamiento de los picos anódicos y catódicos no son visibles en los VsCs correspondientes a los electrodos Ni-EDB y NiCo-EDB, entonces sería posible suponer que se está en presencia de una fase preponderante que sería la  $\beta$ -.

#### 4.3.1.3 Ciclos Carga-Descarga

La capacidad de descarga por unidad de masa de material activo está relacionada con el número de ciclos de carga-descarga, reportándose esta situación en la figura 4.6.



**Figura 4.6.** Capacidad de descarga en función de los ciclos de vida para los electrodos Ni-EDB, NiCo-EDB, Ni-EDH, NiCo-EDH.

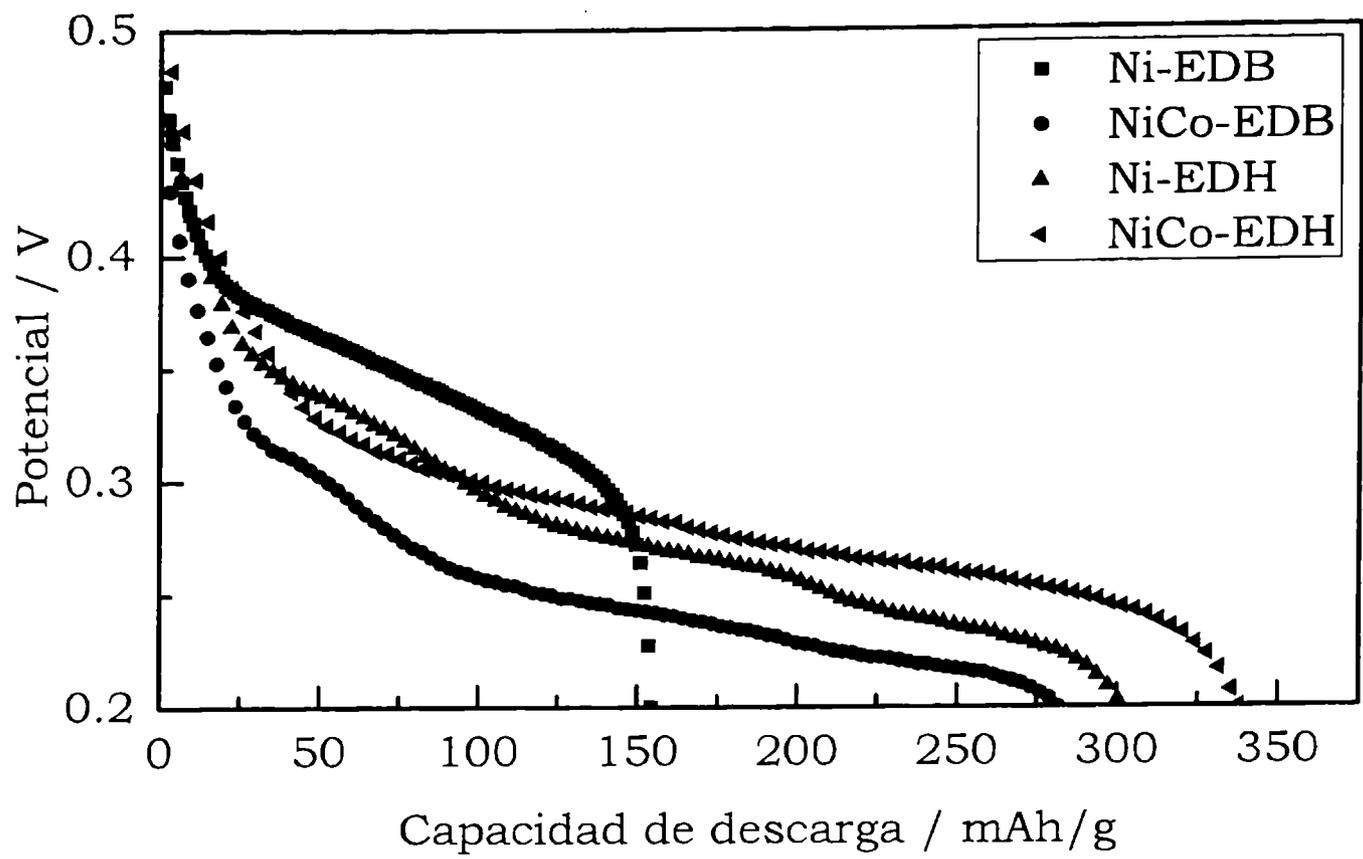
Los electrodos (Ni-EDB y NiCo-EDB) construidos con el material activo obtenido en la celda de un compartimento, presentan una etapa de activación de 25 ciclos aproximadamente, luego de la cual la capacidad de descarga llega a ser máxima.

En cambio para los electrodos (Ni-EDH y NiCo-EDH) construidos con el material activo obtenido en la celda de dos compartimentos, se observa una etapa de activación de menor cantidad de ciclos (< 20 ciclos).

Los electrodos Ni-EDH y NiCo-EDH llegan a una capacidad de descarga máxima (309,70 y 349,20 mAh/g respectivamente) superior a la capacidad teórica, 289 mAh/g, calculada considerando la transferencia de  $1e^-$  por cada átomo de Ni.

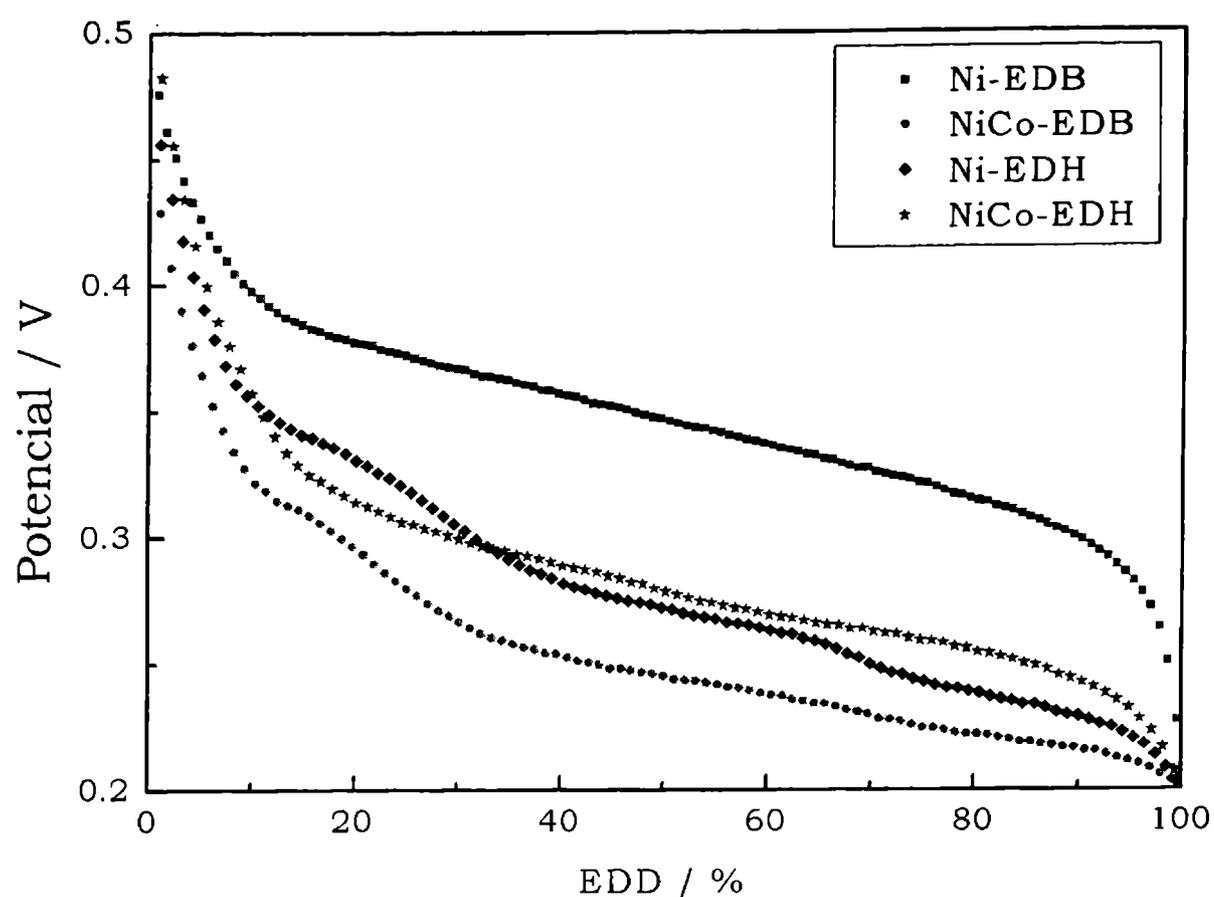
Las dos fases  $\alpha^-$  y  $\beta^-$  del hidróxido de níquel al ser oxidadas (cargadas) se transforman en las fases  $\gamma^-$  y  $\beta^-$  del oxhidróxido de níquel, respectivamente (ver diagrama de Bode, Capítulo 1). En el caso de tener una única fase del hidróxido y que sea la  $\beta^-$  se tendría una reacción de carga-descarga en la cual hay intercambio de  $1e^-$ . Si está presente la fase  $\alpha^-$  en el material activo, la reacción de carga-descarga ocurrirá entre  $\alpha/\gamma$ . Esta reacción puede intercambiar más de  $1e^-$  por cada átomo de Ni, debido a la existencia de átomos de níquel con estados de oxidación de 3,7-3,8 [4.13-4.16].

En la figura 4.7 y 4.8 se presentan las curvas típicas de descarga galvanostáticas. Todos los electrodos presentan una zona de pendiente nula (plató) en el intervalo de potenciales 0,30-0,22 V con excepción del electrodo Ni-EDB que presenta una caída de potencial constante (0,0007 V/mAh/g) a lo largo de todo el proceso de descarga.



**Figura 4.7.** Potencial del electrodo en función del estado de descarga vida para los electrodos Ni-EDB, NiCo-EDB, Ni-EDH, NiCo-EDH.

Si se tiene en cuenta el estado de descarga (EDD) para mostrar las curvas de potencial (figura 4.8), Ni-EDB es el que presentó el plató de descarga a cuanto menor es la conductividad del material activo mayores son los sobrepotenciales mayor potencial. Este comportamiento está directamente relacionado con la caída óhmica debido a que por resistencia.



**Figura 4.8.** Potencial en función del estado de descarga

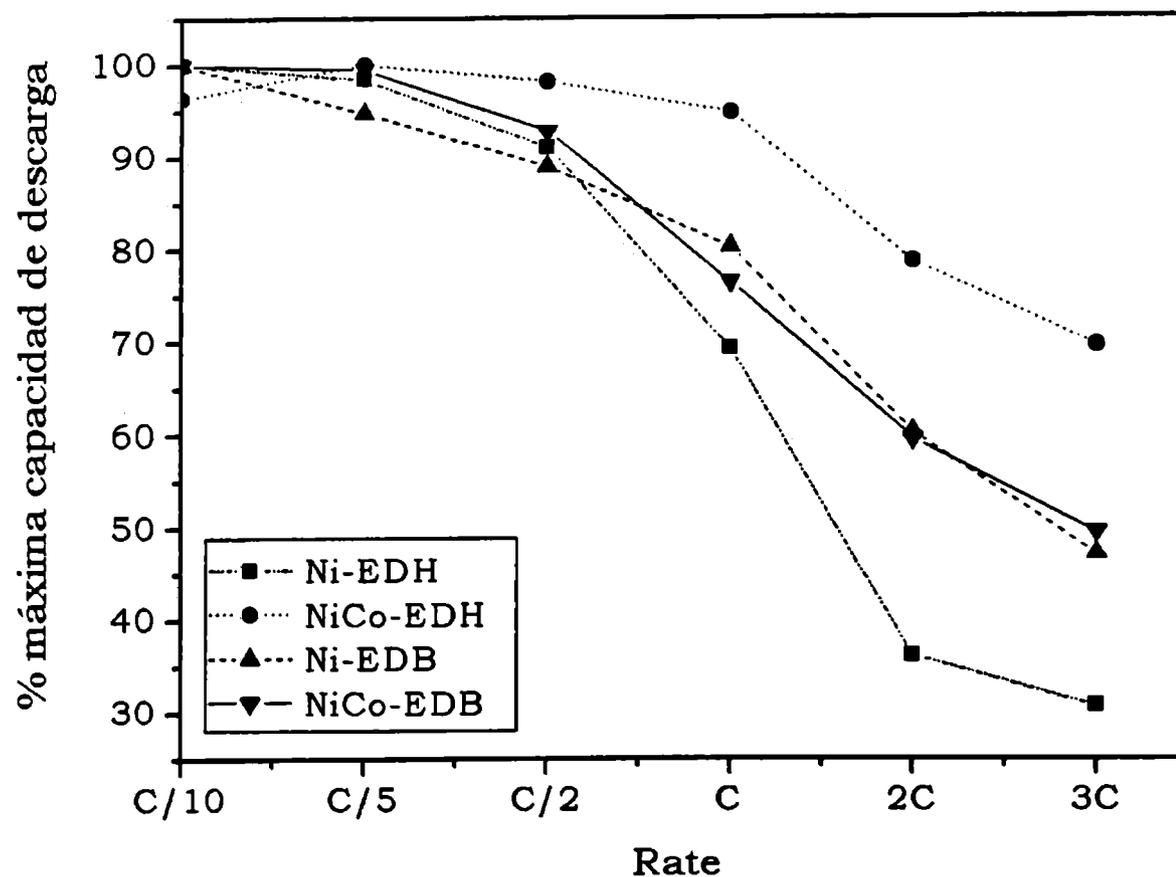
En la figura 4.8 se observa que para un mismo estado de descarga el potencial para NiCo-EDB es menor que para los restantes electrodos. Esta diferencia en el potencial está relacionada con la mayor conductividad del material activo (*ver* Capítulo 1 sección 1.1.1) que se logró con el agregado de cobalto. El hidróxido de cobalto, agregado como aditivo al hidróxido de níquel, se oxida en forma irreversible en los primeros ciclos de carga-descarga a oxihidróxido de cobalto (CoOOH) que es un material conductor permitiendo que la conductividad del material aumente.

Se observa en la figura 4.8 una diferencia ca. 0,03 V entre las curvas de descarga de NiCo-EDH y NiCo-EDB. Esta diferencia se atribuye a la distinta cantidad de agua estructural presente en estos dos polvos de síntesis. Por lo tanto, la estructura del hidróxido de níquel que constituye el material activo tiene influencia sobre la conductividad.

#### 4.3.1.4 Rate Capability

Con el fin de observar la respuesta de la capacidad de los electrodos en condiciones extremas se estudió el desempeño de los mismos en condiciones de altas velocidades de descarga. El intervalo de corrientes de descarga en el que se trabajó fue desde  $C_{dn}/10$  hasta  $3C_{dn}$ .

En la figura 4.9 se muestran los valores de las capacidades de descarga relativos al mayor valor de capacidad para cada compuesto. La máxima capacidad alcanzada por cada uno de los electrodos se obtuvo del gráfico de la figura 4.6, y estos son los valores se emplearon para calcular la máxima capacidad de descarga (en %). Se observa que el electrodo de NiCo-EDH es el que presenta el mejor comportamiento. Este electrodo entrega más del 60% de la capacidad máxima aun para velocidades de descarga  $\geq 2C_{dn}$ . Para valores de corriente de descarga (Rate) grandes se observan menores capacidades, resultado esperable porque al aumentar la corriente también se incrementan los valores de los distintos sobrepotenciales que existen en el sistema. Ni-EDB y NiCo-EDB presentan un comportamiento similar entre sí.



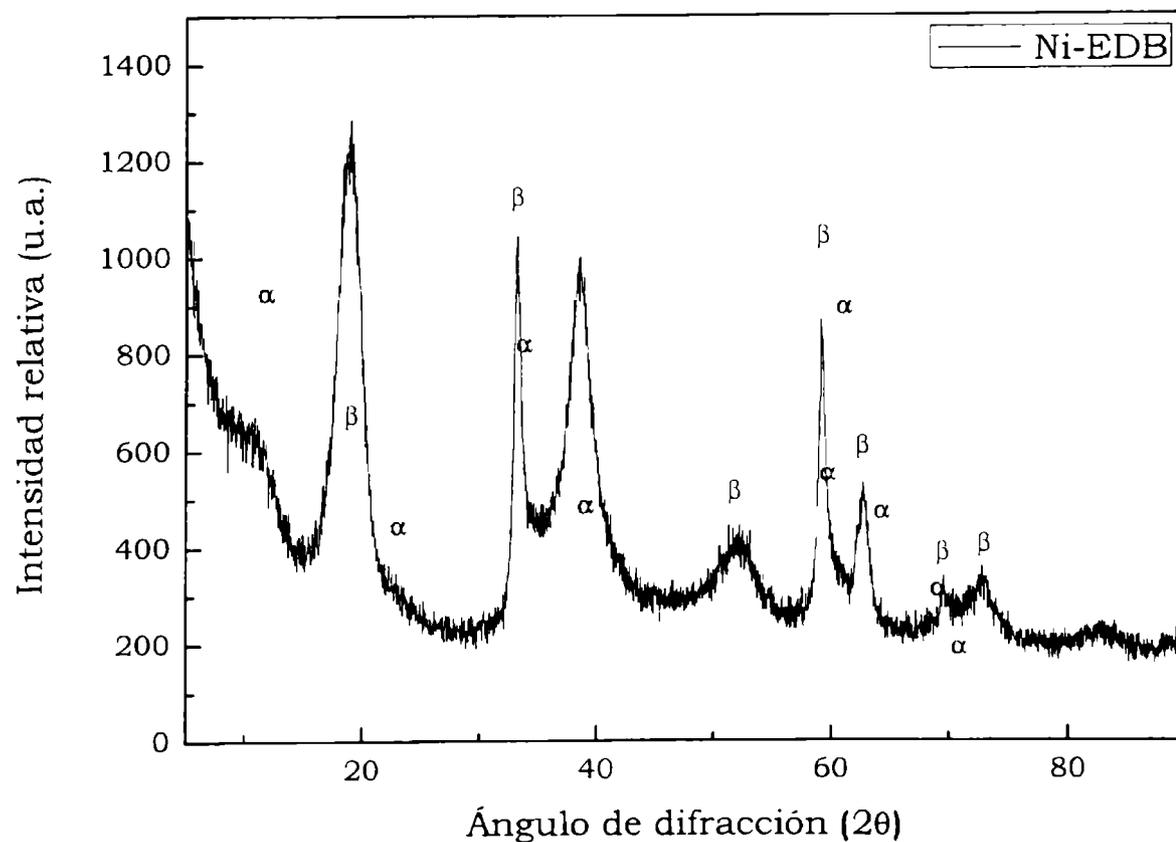
**Figura 4.9.** Porcentaje de la capacidad máxima obtenida en función de la corriente de descarga.

Para poder explicar todas las observaciones relacionadas con el desempeño electroquímico es necesario conocer la estructura y composición de cada uno de los materiales utilizados para la construcción de los electrodos caracterizados.

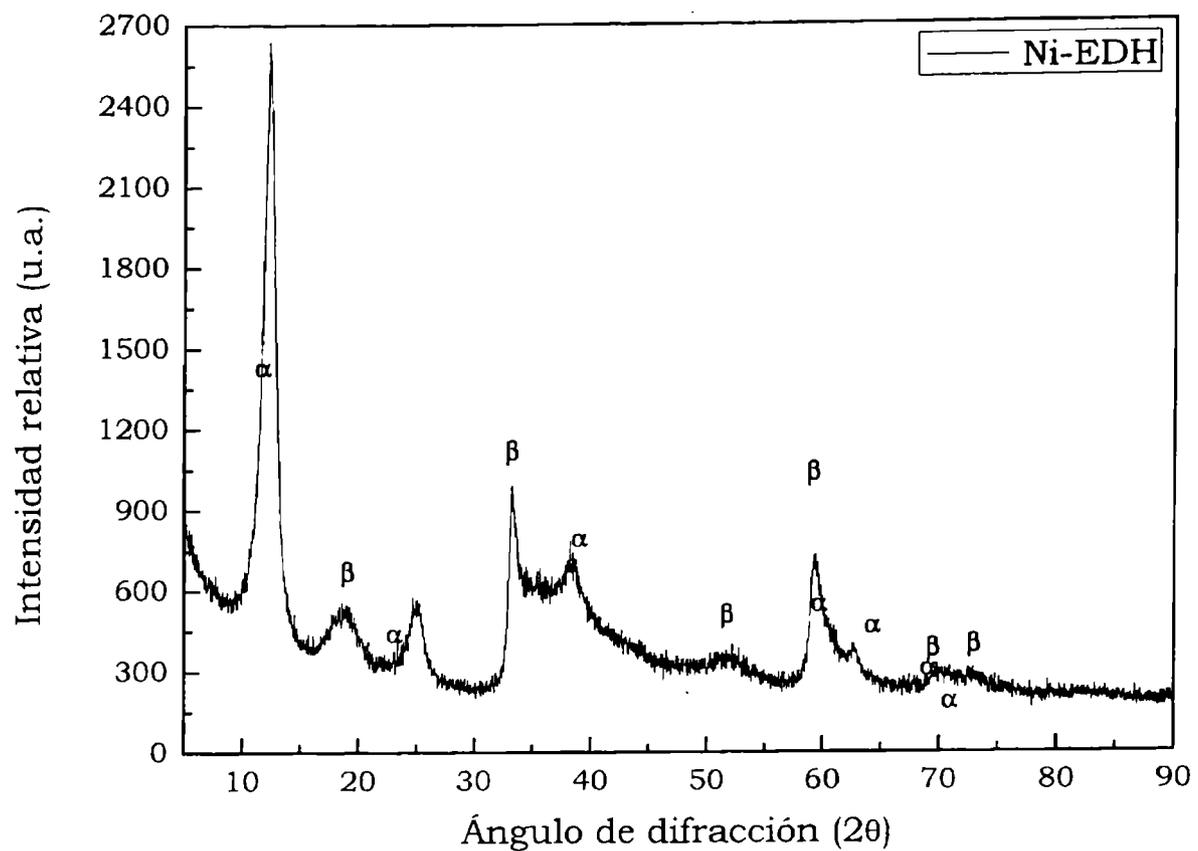
### 4.3.2 Caracterización morfológica

#### 4.3.2.1 Difracción de Rayos X (DRX)

En las figuras 4.10 y 4.11 se presentan los difractogramas de los sólidos activos obtenidos en ausencia del aditivo de cobalto a la solución de síntesis, en las dos diferentes celdas electroquímicas: Ni-EDB en celda de un compartimento y Ni-EDH celda de dos compartimentos. En ambos difractogramas se marcaron los picos que corresponden a las JCPDS del  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> y el  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>.



**Figura 4.10.** Difractograma correspondiente a Ni-EDB



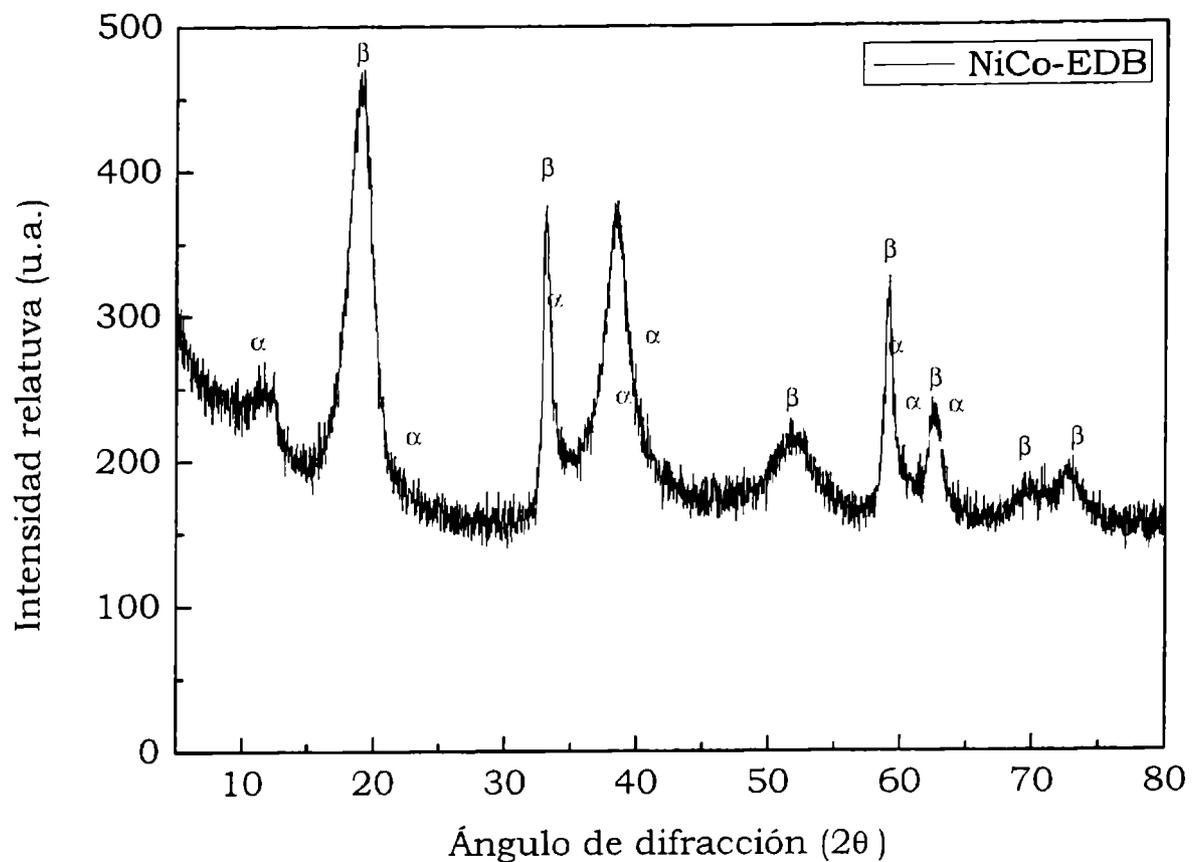
**Figura 4.11.** Diffractograma correspondiente a Ni-EDH

En los difractogramas (figuras 4.10 y 4.11), se observa que los picos característicos de la fase  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> están en mayor proporción en el sólido Ni-EDB que el sólido Ni-EDH. En cambio, para el Ni-EDH el pico característico (10 °) que pertenece a la fase  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> es el de mayor intensidad. Entonces, en la celda de un compartimento en la cual anolito y catolito están en íntimo contacto se obtiene principalmente la fase  $\beta$ -, en cambio en la celda de dos compartimento en la cual anolito y catolito están separados se forma especialmente la fase  $\alpha$ - de Ni(OH)<sub>2</sub>.

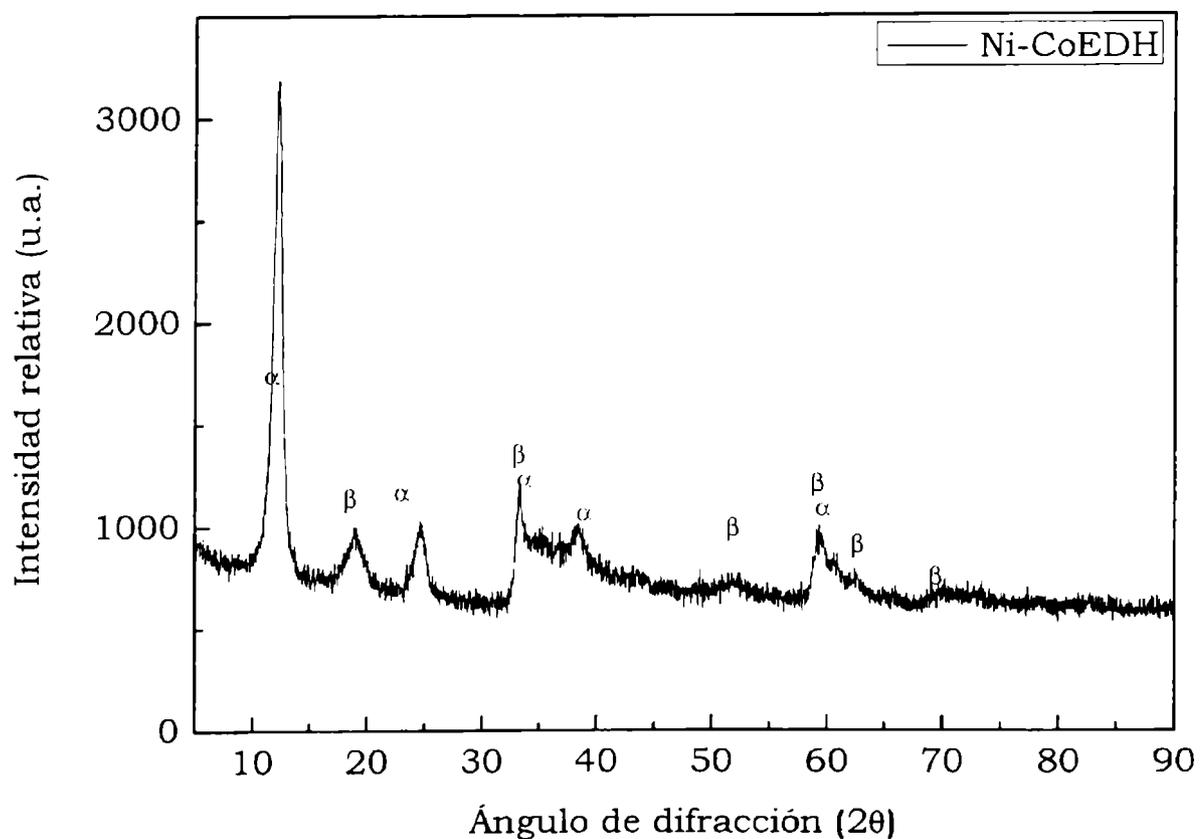
En las figuras 4.12 y 4.13 se muestran los difractogramas de los sólidos que contienen cobalto, preparados en ambas clases de celdas. Se observa que los dos Ni(OH)<sub>2</sub> sólidos están formados por mezclas de las fases  $\alpha$ - y  $\beta$ - pero en proporciones diferentes. El sólido NiCo-EDB está compuesto mayormente por fase  $\beta$ - y NiCo-EDH está formado principalmente por fase  $\alpha$ -.

El análisis e interpretación de los resultados DRX obtenidos permiten concluir que tanto para los sólidos obtenidos sin el agregado del aditivo de cobalto como para los preparados en

presencia del aditivo, el empleo de la celda de un compartimento conduce preferentemente a la formación de hidróxido de níquel con estructura  $\beta$ -, mientras que trabajando con anolito y catolito separados, se obtiene preferentemente la fase  $\alpha$ -.



**Figura 4.12.** Difractograma correspondiente a NiCo-EDB.



**Figura 4.13.** Difractograma correspondiente a NiCo-EDH

En los difractogramas de los cuatro tipos de sólidos preparados (figuras 4.10 – 4.13) se observa un corrimiento de los picos con respecto a los picos característicos de cada fase, además de un ensanchamiento de los mismos. Estas características son la manifestación de la presencia de desórdenes estructurales (Capítulo 1) incorporados durante el proceso de cristalización (o síntesis) de los hidróxidos de níquel.

El análisis del difractograma correspondiente al sólido NiCo-EDB (figura 4.12) muestra que el pico asignado al arreglo 101 que es el que está ubicado en  $38^\circ$ , presenta un ensanchamiento (cualitativo) el cual estaría relacionado con una estructura turbostática [4.17, 4.18].

Para el caso de NiCo-EDH (figura 4.13) el pico que pertenece al arreglo 103 ubicado en  $41,2^\circ$ , también tiene un ensanchamiento de pico que se corresponde [4.19,4.20] con la estructura turbostática o con un stacking fault (apilamiento defectuoso).

Un análisis más detallado de los difractogramas (figuras 4.10-4.13) permitió determinar los tamaños de los cristales. Es un fenómeno conocido [4.21, 4.22] que el ensanchamiento de los picos 001 o hk0 se correlaciona con el tamaño de las partículas sub-micrométricas.

El tamaño del cristal (D) en dirección perpendicular a varios planos de difracción puede ser estimado por DRX utilizando la fórmula de Scherrer [4.13, 4.23].

$$D = \frac{\lambda * 0,9}{B \cos(\theta)} \quad (\text{ec.4.11})$$

donde: D es el tamaño del cristal;  $\lambda$  representa la longitud de onda que es utilizada en el DRX; B es el ancho medio de pico (FWHM) y  $\theta$  es el ángulo de Bragg. Para el cálculo de la distancia se trabajó con el plano basal (001) y el plano perpendicular (100).

En la tabla 4.3 se presentan los resultados de los cálculos realizados para los diferentes materiales activos.

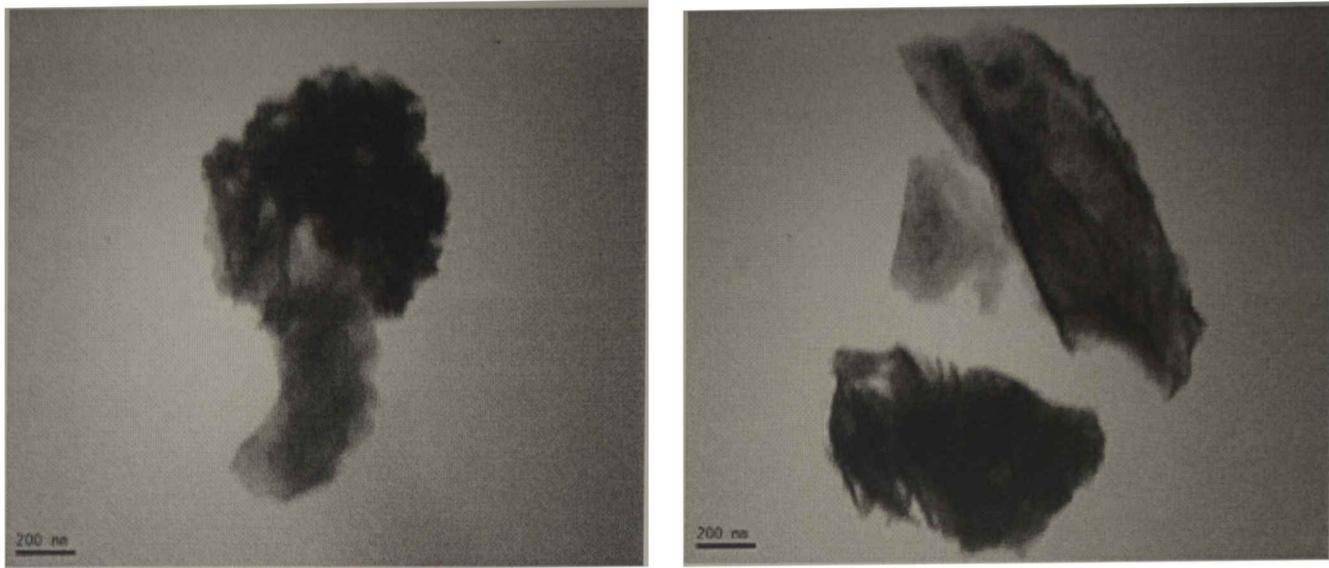
**Tabla 4.3.** Características de los picos 001 y 100 para los sólidos sintetizados

Sólidos	Picos	FWHM	Posición Teórica (grados)	Posición Exp (grados)	D (nm)
Ni-EDB	001	1,644	19,259	18,906	5,12
	100	0,591	33,065	33,164	14,65
Ni-EDH	001	0,908	11,634	12,278	9,19
	100	0,665	33,065	33,286	13,02
NiCo-EDB	001	1,647	19,259	18,952	5,11
	100	0,784	33,065	33,154	11,05
NiCo-EDH	001	0,857	11,634	12,140	9,74
	100	0,503	33,666	33,276	17,23

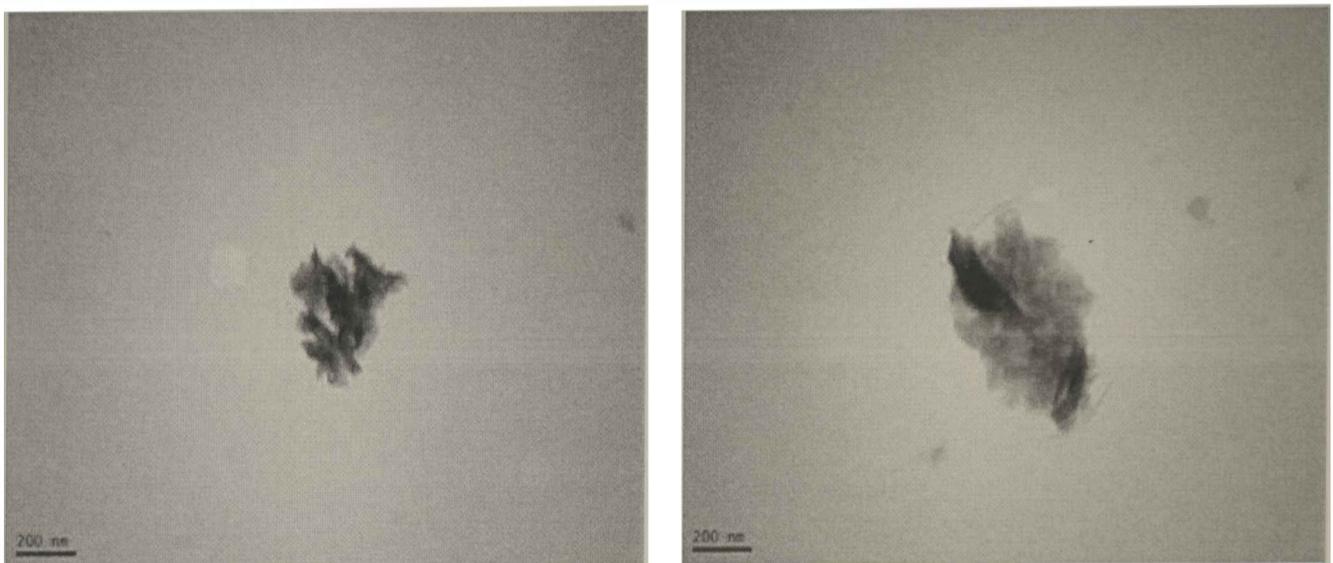
En todos los casos el tamaño de los cristales es del orden de los nanómetros. Es necesario aclarar que los tamaños que se informan en la tabla 4.3 son los propios de un cristal individual, esto no significa que el tamaño promedio de las partículas se corresponda con esos valores. Es necesario analizar los tamaños de partículas por microscopía de transmisión electrónica (TEM) para confirmar si los tamaños de partículas informadas en la tabla 4.3 son consistentes.

#### 4.3.2.2 Microscopía de transmisión electrónica (TEM)

En las figuras 4.14 y 4.15 se presentan micrografías TEM de los diferentes sólidos activos, en las que se puede distinguir que los tamaños de las partículas no son nanométricos y que varias de ellas están conformadas por una aglomeración de partículas más pequeñas consideradas de tamaños nanométricos.



**Figura 4.14.** Imágenes TEM de **Ni-EDH** y **NiCo-EDH**



**Figura 4.15.** Imágenes TEM de **Ni-EDB** y **NiCo-EDB**

Además del tamaño de las partículas, en las micrografías se observa que los bordes de las partículas no son bien definidos. Esta observación es una clara indicación de estructuras amorfas con poca cristalinidad.

#### 4.3.2.3 Caracterización textural

En la tabla 4.4 se presentan los datos obtenidos en la caracterización textural de los cuatro sólidos sintetizados.

**Tabla 4.4.** Densidad a 25 °C y superficie específica

Material	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)
Ni-EDB	3,276	54
Ni-EDH	3,075	97
NiCo-EDB	3,210	55
NiCo-EDH	3,074	99

Se observa que aquellos sólidos de mayor densidad (Ni-EDB y NiCo-EDB) son los que presentan una superficie específica menor (ca. 50 m<sup>2</sup>/g) y los de menor densidad (Ni-EDH y NiCo-EDH) son los que tienen una superficie específica mayor (ca. 100 m<sup>2</sup>/g). Cuanto mayor es el área específica menor es el tamaño de las partículas que conforman el polvo del sólido estudiado, y mayor es la cantidad de agua superficial que puede absorber el polvo. Las diferencias en las densidades se atribuyen a la cantidad de agua incorporada en el material. Este agua puede estar ya sea incorporada dentro de la estructura del hidróxido como adsorbida en la superficie del mismo. A mayor cantidad de moléculas de agua incorporadas menor será la densidad de las muestras. Este es efectivamente el comportamiento observado para las muestras estudiadas.

#### 4.3.2.4 Microscopía de barrido electrónico (MEB-EDE)

La técnica de microscopía de barrido electrónico (MEB), conjuntamente con la técnica de EDE, permite estimar el tamaño, forma y composición de las partículas que conforman el sólido.

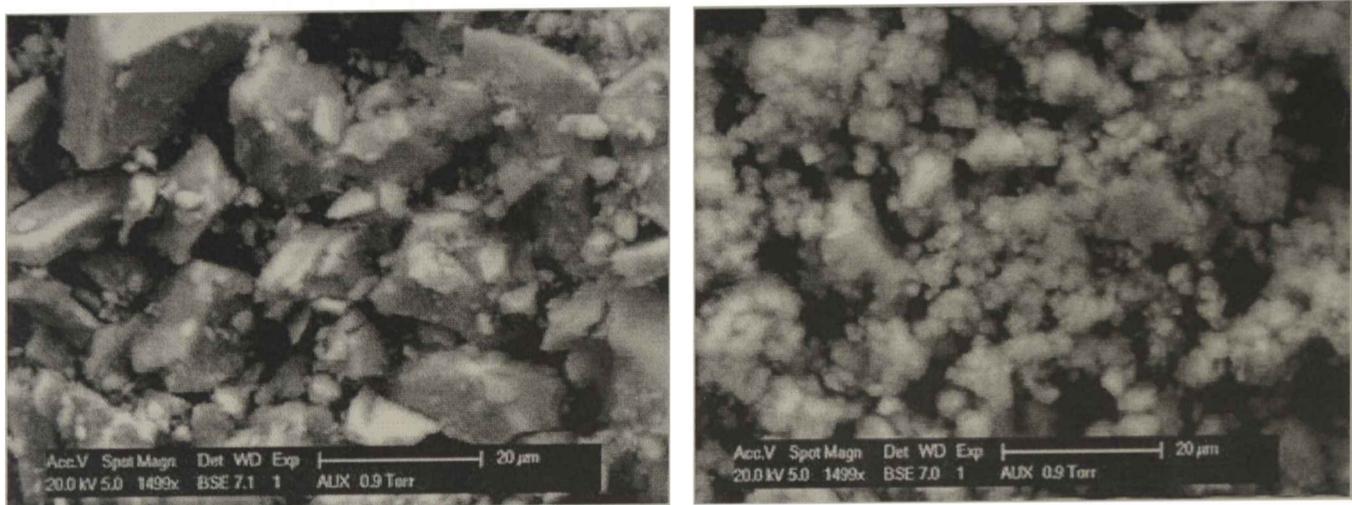
Las figuras 4.16 a) y b) muestran la morfología del material Ni-EDB y Ni-EDH, respectivamente.

En los espectros magnificados se midieron los tamaños promedios de las partículas que conforman los sólidos estudiados. Las medidas realizadas indicaron que los tamaños resultan bastante menores a los 20 μm.

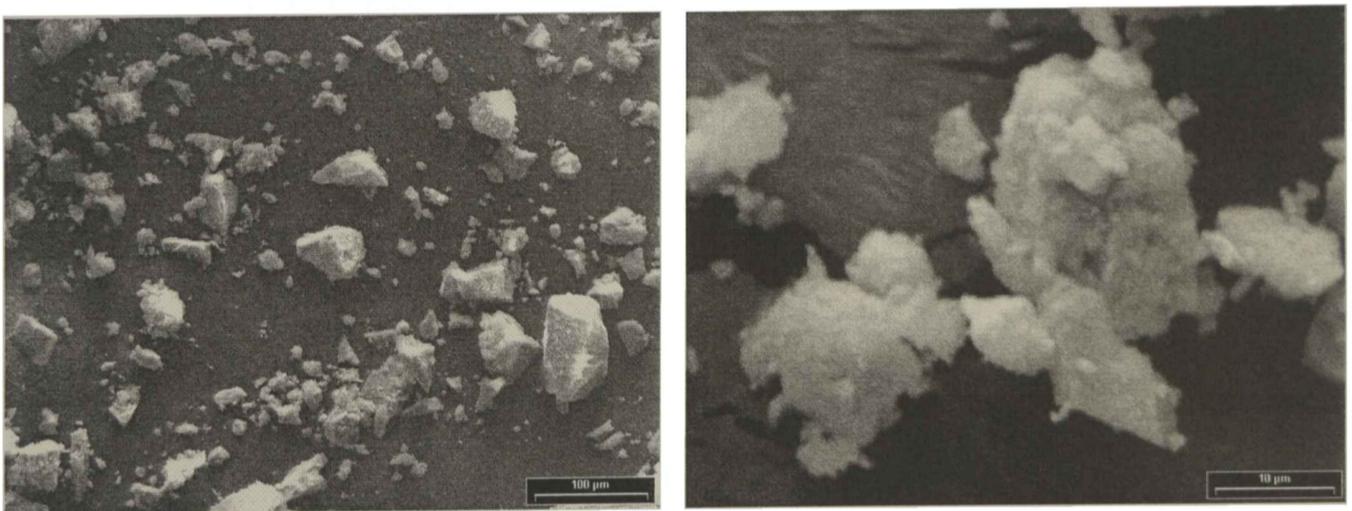
También se puede observar que las partículas de Ni-EDH están conformadas por una aglomeración poco compacta de partículas pequeñas con contornos mal definidos, en cambio para el Ni-EDB las partículas si bien también están formadas por aglomeración de partículas pequeñas, estas aglomeraciones son compactas y presentan bordes bien definidos. Para el sólido NiCo-EDB (figura 4.17) el tamaño de las partículas no es uniforme y hay mezcla de partículas con bordes muy poco definidos y que parecen

ser un conjunto de partículas de menor tamaño y otras en las que claramente se observan conglomerados de partículas con bordes agudos y compactos.

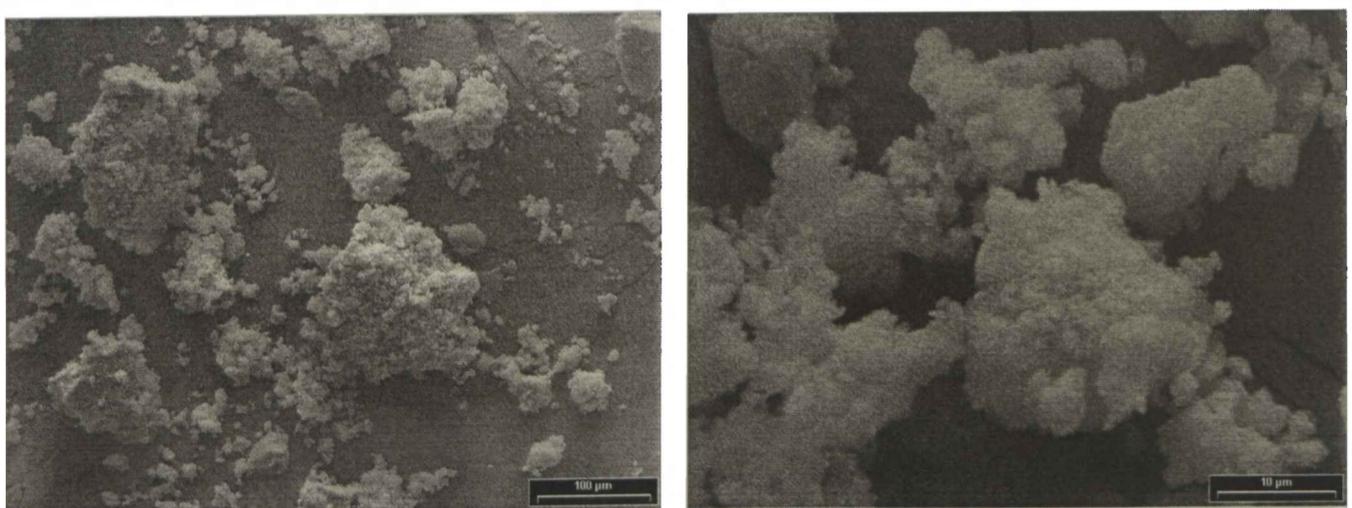
Para el NiCo-EDH (figura 4.18) la distribución de tamaños tampoco es uniforme, pero se evidencia un único tipo de partículas que están formadas por otras de menor tamaño formando un sólido amorfo.



**Figura 4.16.** Micrografías de (a) Ni-EDB y (b) Ni-EDH



**Figura 4.17.** Micrografías de NiCo-EDB (a) 500X y (b) 3000 X

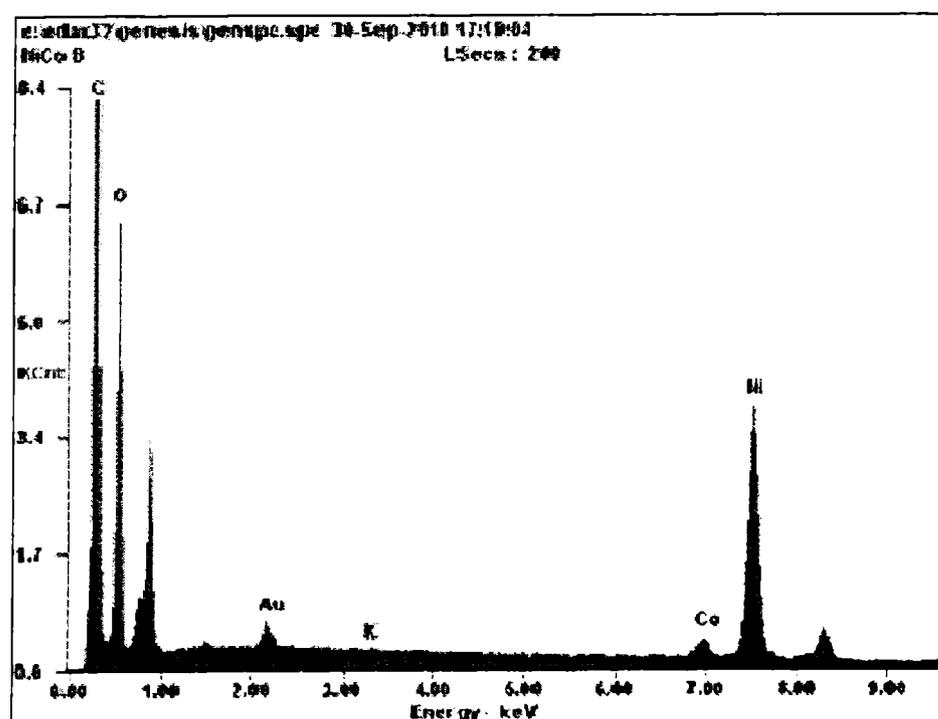


**Figura 4.18.** Micrografías de NiCo-EDH (a) 500 X y (b) 3000 X

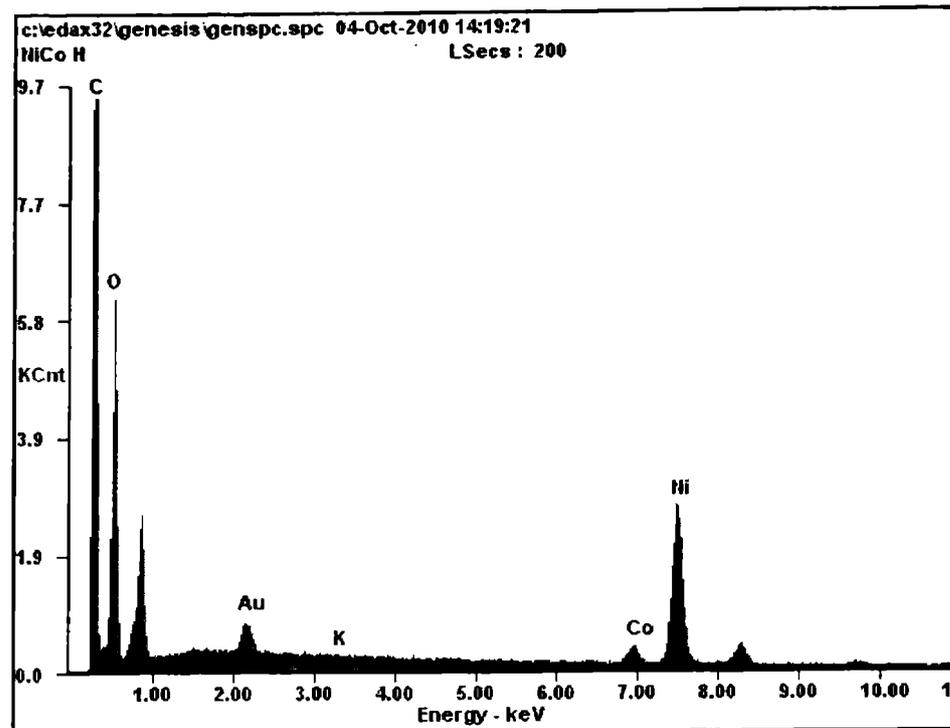
La composición de los sólidos se determinó empleando la técnica superficial EDE, y los resultados (tabla 4.5) se complementaron con un estudio de absorción atómica, utilizando el método c EPA SW 846 M 3010 A, con un límite de detección de 0,006 mg/L.

**Tabla 4.5.** Resultados obtenidos por el análisis EDE de NiCo-EDB y NiCo-EDH

Muestra	% m/m (EDS)		% (m/m) (AA)		% (m/m) Solución de síntesis	
	Ni	Co	Ni	Co	Ni	Co
NiCo-EDH	91,92	8,08	90,90	9,10	93,20	6,80
NiCo-EDB	93,44	6,56	93,05	6,95	93,20	6,80



**Figura 4.19.** Resultado del análisis EDE para el material actico NiCo-EDB



**Figura 4.20.** Resultado del análisis EDE para el material activo NiCo-EDH

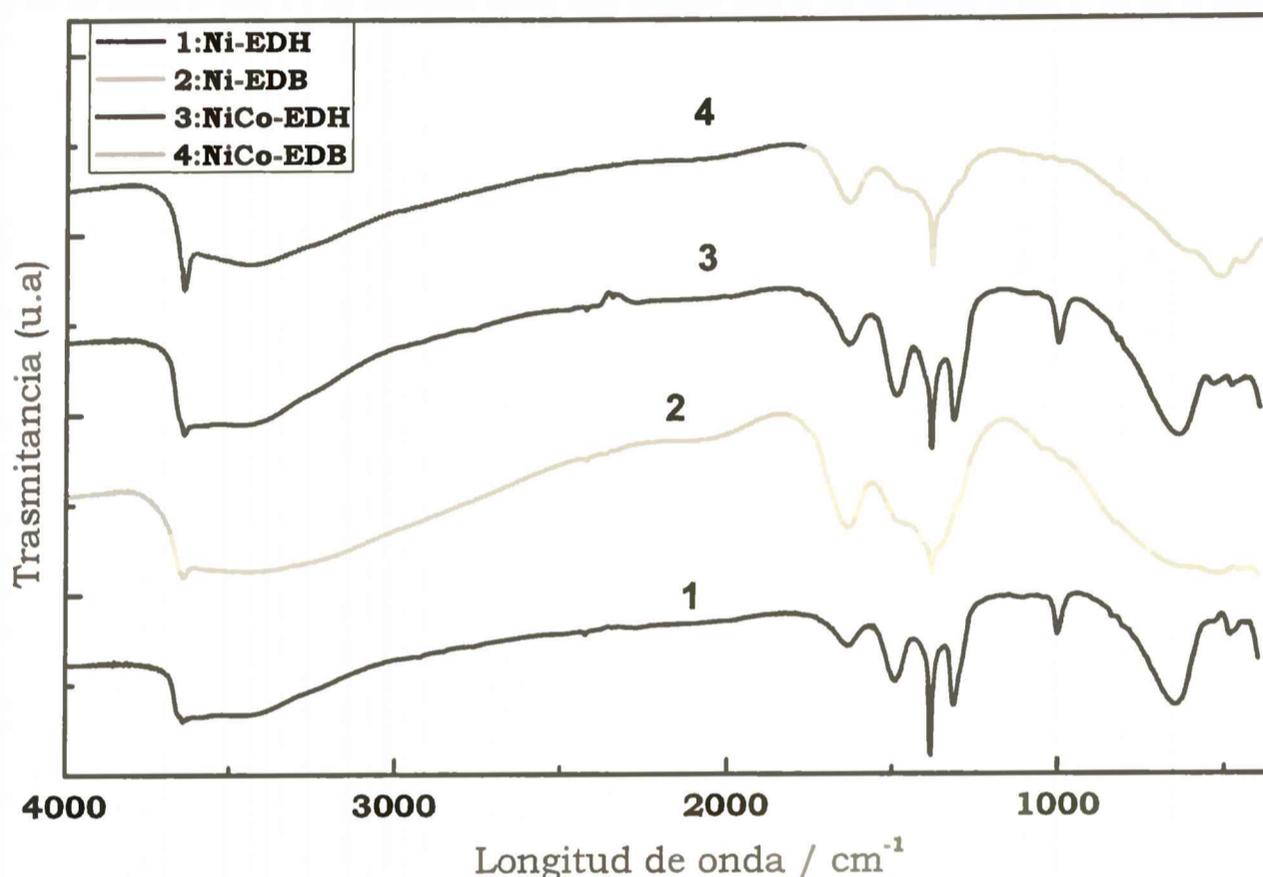
Estos estudios indicaron que los porcentajes másicos de Ni y Co en los sólidos NiCo-EDB y NiCo-EDH son similares a los porcentajes que se encuentran en solución (ver tabla 4.5). Conociendo que ambos hidróxidos (de níquel y de cobalto) son prácticamente insolubles en solución de hidróxidos alcalinos [4.24] es de esperar que los porcentajes másicos sean similares a los porcentajes en la solución de síntesis.

En el material activo preparado en este trabajo, el cobalto coprecipitó como  $\text{Co}(\text{OH})_2$  aunque solo fue posible evidenciar su presencia empleando las técnicas absorción atómica y EDE. Ambas técnicas permitieron cuantificar la relación Ni/Co presente en el sólido sintetizado.

#### 4.3.2.5 Espectroscopia FTIR

En la figura 4.21 se presentan los espectros FTIR (pastilla KBr) correspondientes a los cuatro tipos de material activo preparados. Se observa que en los cuatro espectros está presente la banda a  $3630\text{ cm}^{-1}$ , asignada a vibraciones de estiramiento O-H ( $\nu\text{OH}$ ), [4.25] y en  $645\text{ cm}^{-1}$ , asignada a la vibración de deformación Ni-O-H ( $\delta\text{Ni-O-H}$ ) [4.26], correspondientes a los  $\text{OH}^-$  libres, no asociados por puente de hidrógeno. El agua adsorbida presenta bandas en  $3500\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{OH}$ ) y  $1630\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta\text{H}_2\text{O}$ ) [4.27]. También se

observa una señal en  $1485\text{ cm}^{-1}$  característica de los iones nitrato proveniente de la sal  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  o  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  utilizada para la electrosíntesis. En  $1360\text{ cm}^{-1}$  está presente la banda característica del ion carbonato  $\text{CO}_3^{2-}$  el cual se considera que proviene de la disolución del  $\text{CO}_2$  del aire durante el proceso de síntesis.



**Figura 4.21.** FTIR de los sólidos obtenidos.

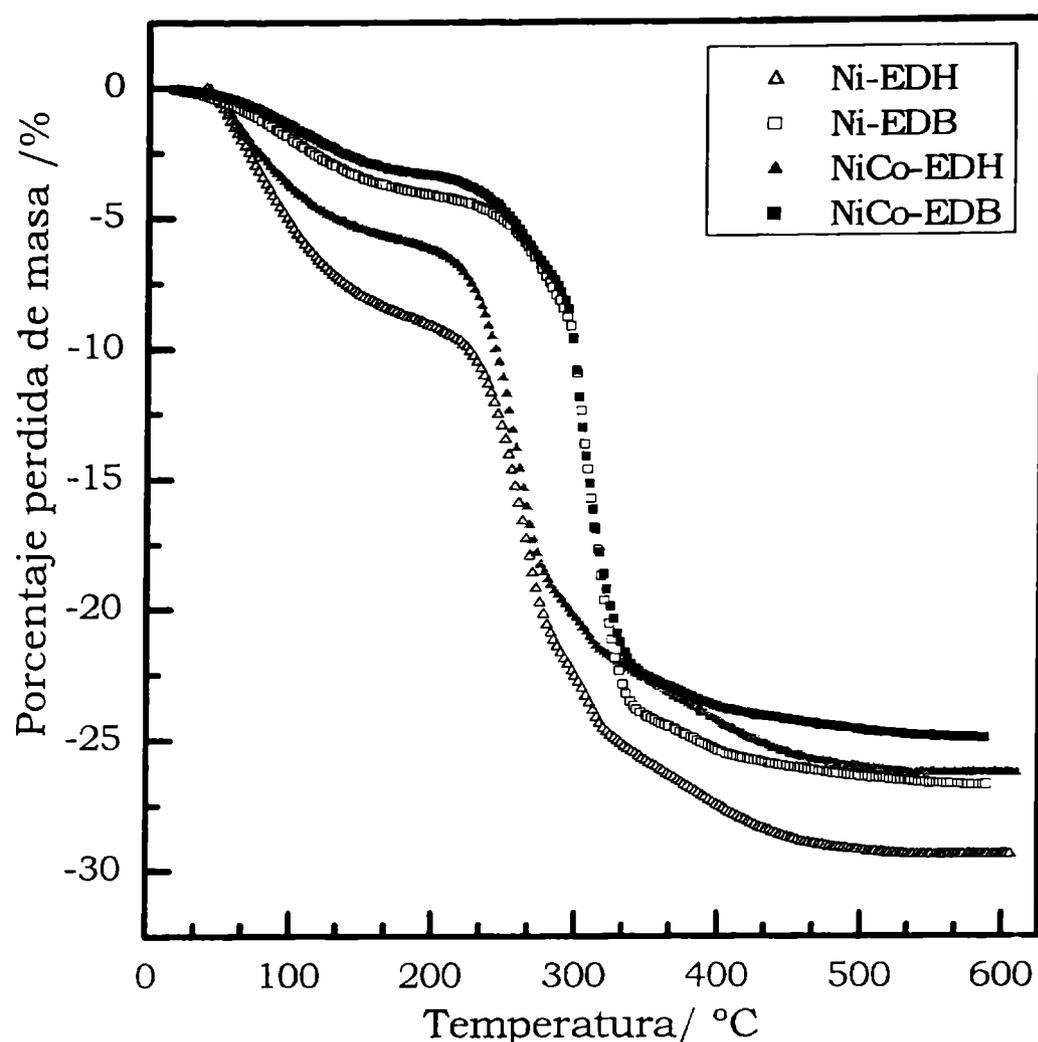
La espectroscopia FTIR, también ofrece información sobre la proporción de agua estructural presente en cada sólido [4.28-4.30]. En todos los espectros se observa un hombro (banda ancha a  $<3500\text{ cm}^{-1}$ ), que puede ser asignado a las vibraciones de estiramiento del grupo  $\text{OH}^-$  asociado por uniones tipo “puente de hidrógeno” en la molécula de agua [4.28]. Esta señal muestra la presencia de una cierta cantidad de moléculas de agua adsorbidas en el hidróxido de níquel [4.29]. Las diferentes bandas observadas entre el intervalo de frecuencias comprendido entre  $1500$  y  $600\text{ cm}^{-1}$  en el espectro IR pueden ser atribuidas a la presencia de aniones nitratos y/o carbonatos.

#### 4.3.2.6 ATG-ATD

En la figura 4.20 se presenta el porcentaje relativo de la pérdida de material en función del aumento de temperatura. Se pueden observar tres zonas de temperaturas en las cuales ocurrió una pérdida de masa considerable.

La primera zona está comprendida entre 30 y 100 °C. Esta zona corresponde a la eliminación del agua adsorbida superficialmente. En el intervalo 100-250°C se produjo la eliminación del agua intercalada dentro de la estructura de los  $\alpha/\beta$  Ni(OH)<sub>2</sub>. En el intervalo superior 250-450 °C se produjo una pérdida de peso, que se vincula a la reacción de descomposición térmica del hidróxido de níquel, representada por la ec. 4.12 y eliminación del agua formada como producto de la descomposición del hidróxido. En el mismo intervalo de temperaturas ocurre la desorción de los aniones nitrato y carbonato [4.32]. Por encima de esa temperatura se produjo la calcinación del sólido [4.33].





**Figura 4.22.** Curva de ATG para los 4 sólidos obtenidos.

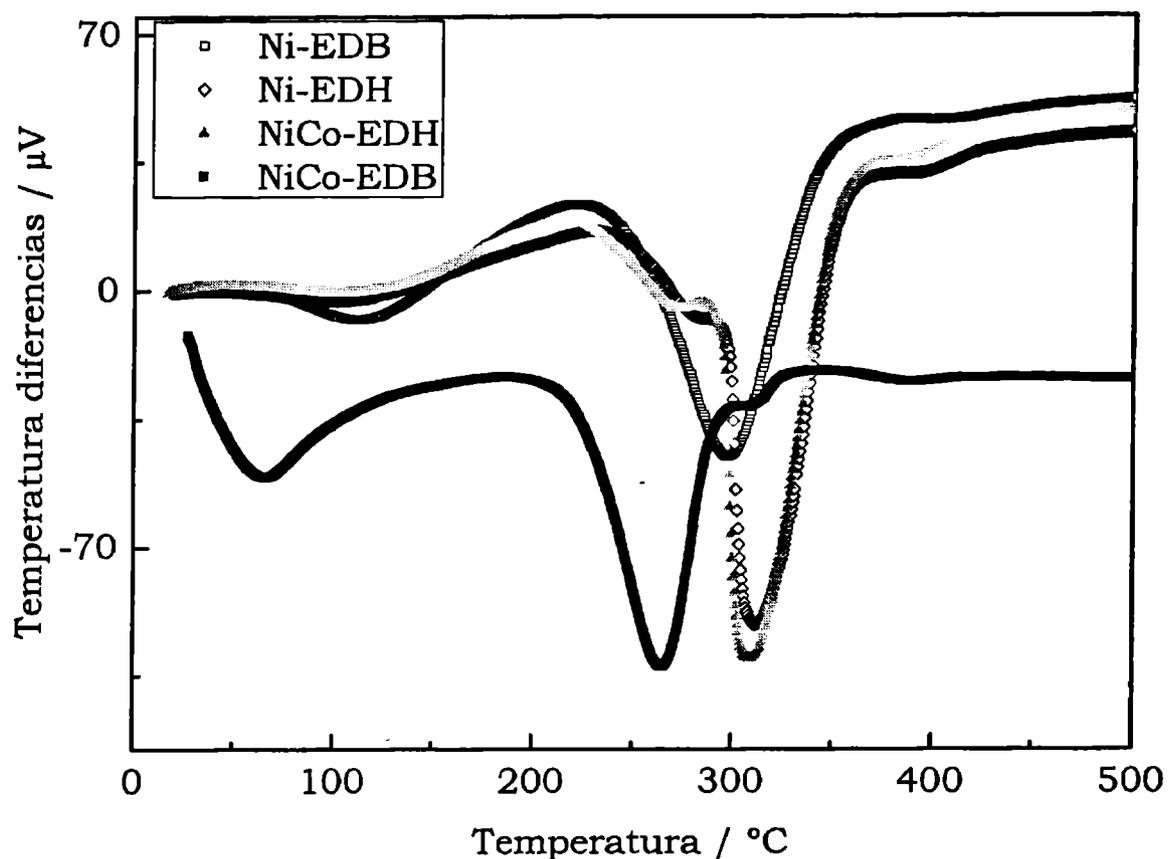
En la tabla 4.5 se muestran las pérdidas de agua estructural, para el sólido activo rotulado Ni-EDB la pérdida de agua interlaminar es mayor (ca. 50%) que para los restantes tres diferentes sólidos.

**Tabla 4.5.** Porcentaje de la pérdida de masa para todas las muestras

Sólido	%DTG (100-215°C)
Ni-EDB	4,23
Ni-EDH	2,35
NiCo-EDB	2,95
NiCo-EDH	2,09

Para relacionar la cantidad de agua presente en los sólidos analizados con la densidad de los mismos (*ver* tabla 4.4), se deben tener en cuenta tanto las moléculas de agua que forman parte de la estructura como las adsorbidas superficialmente.

Para el caso de los sólidos Ni-EDB y NiCo-EDB el área superficial BET es cercana a  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ , casi la mitad que para el resto de los sólidos (Ni-EDH y NiCo-EDH). El menor área superficial BET se atribuye a la mayor cantidad de agua presente en los hidróxidos de níquel Ni-EDB y NiCo-EDB, la que forma enlaces químicos entre los cristales cercanos, resultando en un polvo más aglomerado [4.28].



**Figura 4.23.** Análisis térmico diferencial para los cuatro sólidos.

En la figura 4.23 se muestra el análisis térmico diferencial para las cuatro muestras. En todos los casos se observan dos picos endotérmicos, el primero en la región de 30-200 °C se debe al agua adsorbida y a la de intercalación. El segundo pico que aparece en el intervalo 200-350 °C es causado por la descomposición de los hidróxidos y la pérdida de los aniones que forman parte de la estructura, provenientes de la solución de síntesis.

Para el sólido activo denominado NiCo-EDB el pico correspondiente a la descomposición térmica aparece a menores temperaturas (ca. 250 °C) que para los otros sólidos activos (ca.

300 °C). Este resultado indica una menor estabilidad de la estructura del hidróxido de níquel formada.

---

## 4.4 Conclusiones

---

- ⊙ El método de *electrosíntesis* o *precipitación química indirecta* es un método que produce un hidróxido de níquel de alta pureza y requiere menos lavados para remover los restos de las soluciones de síntesis.
- ⊙ Se ha determinado que el diseño de la celda influye sobre la estructura del material obtenido.
- ⊙ El material obtenido por *precipitación química indirecta* utilizando un separador de anolito y catolito, resulta ser en su mayoría una estructura  $\alpha$ - con trazas de  $\beta$ -, invirtiéndose la proporción de las estructuras si el material fue obtenido utilizando la celda de un compartimento. Este comportamiento podría deberse al pH que se alcanza cuando el anolito y catolito están separados. Con el separador se podría asegurar una mayor concentración de iones  $\text{OH}^-$ . Trabajos anteriores muestran que valores de pH elevados favorecen la formación de un hidróxido amorfo mayoritariamente de estructura  $\alpha$ - y con presencia de desórdenes estructurales.
- ⊙ Teniendo en cuenta la separación entre las placas que conforman la estructura del material, se puede concluir que el sólido NiCo-EDH tiene mayor proporción de moléculas intercaladas que en el NiCo-EDB, entre las que se encuentran las moléculas de agua, iones  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{CO}_3^{2-}$ .
- ⊙ Para el caso de los sólidos que presentan cobalto como aditivo, se incrementa el nivel de desorden en la estructura del hidróxido de níquel.

- ⊙ El sólido Ni-EDB tiene mayor proporción de agua estructural que el resto de los sólidos, pero es el NiCo-EDH el que tiene mayor proporción de agua en su composición molecular.
- ⊙ Mayor proporción de agua estructural favorece a la cinética de la reacción de intercalación /desintercalación de los protones durante el proceso de carga-descarga.
- ⊙ También se debe tener en cuenta que los sólidos obtenidos por la síntesis en la celda de dos compartimentos tienen mayor área por unidad de volumen ( $> 300 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ ) lo que lleva a una mejor distribución del material sobre el soporte conductor que conforma el electrodo.
- ⊙ En cuanto a la construcción de los electrodos, se ha encontrado una proporción entre carbón teflonado, el polvo de Ni metálico, y el material activo que permite obtener gran cantidad de ciclos de vida y porcentajes de utilización cercanos al 100 %. Sin embargo, la utilización de estos electrodos en la industria sería objetable por el mayor peso y costo de la batería causado por la gran cantidad de Ni<sup>0</sup>.

---

## 4.5 Referencias

---

- [4.1] J. C. Duddy y A. J. Salkind, *J. Electrochem. Soc.* 108, 717 (1961).
- [4.2] E. Gómez, R. Pollina and E. Vallés *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 386, 1-2, 45 (1995).
- [4.3] T Subbaiah , S.C Mallick, K.G Mishra, K Sanjay, R.P Das, *Journal of Power Sources* 112, 2, 14, 562 (2002).
- [4.4] F. Portemer, A. Delahaye-Vidal, M. Figlarz, *J. Electrochem. Soc.* 139 671 (1992).
- [4.5] C. Tessier, P. H. Haumesser, P. Bernard, and C. Delmas, *J. Electrochem. Soc.*, 146, 2059, (1999).
- [4.6] S. Deabate, F. Fourgeot, F. Henn, *J. Power Sources* 87, 125 (2000).
- [4.7] E.L. Svartman, W. Reategui Romero, E. J. Vasini, J. A. Caram, M. V. Mirífico. 9th CLAFQO. 9a Conferencia Latinoamericana de Físico-Química Orgánica. 9th Latin American Conference on Physical Organic Chemistry, Córdoba, Argentina. (2007).
- [4.8] K. Petrov, A. Rostami, A. Visintin, y S. Srinivasan, *J. of Electrochem. Soc.* 141, 1747 (1994).
- [4.9] X.Y.Wang, H. Luo, H.P. Yang, P.J. Sebastian, S.A. Gamboa, *Int. J. Hydrogen Energy* 29 967 (2004).
- [4.10] B.L. Bourgault, B. Conway, *Can. J. Chem.* 37 292 (1959).
- [4.11] A.M. Bond, S. Fletcher, P.G. Symons, *Analyst* 123, 1891(1998).
- [4.12] S. Deabate, F. Henn, S. Devautour, and J. C. Giuntin *J. of Electrochem. Soc.*, 150, 6, J23 (2003).
- [4.13] A. Audemer, A. Delahaye, R. Farhi, N. Sac-Epee, and J.-M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.* 144, 2614 (1997).
- [4.14] D. A. Corrigan and S. L. Knight, *J. Electrochem. Soc.*, 136, 613 (1989).
- [4.15] W. E. O'Grady, K. I. Pandya, K. E. Swider, and D. A. Corrigan, *J. Electrochem. Soc.*, 143, 1613 (1996).
- [4.16] R. S. Jayashree and P. Vishnu Kamath, *J. Electrochem. Soc.* 149, A761 (2002).
- [4.17] M. Akinc, N. Jongen, J. Lemaitre, H. Hofmann, *J. Eur. Ceram. Soc.* 18, 1559 (1998).
- [4.18] R. Acharya, T. Subbaiah, S. Anand, R.P. *Materials Chemistry and Physics* 81, 45 (2003).
- [4.19] R. Barnard, C. Randell, and F. L. Tye, *Power Sources*, Academic Press, London 8, 401 (1981).

- [4.20] C. Delmas and C. Tessier, *J. Mater. Chem.*, **7**, 1439 (1997).
- [4.21] L. Guerlou-Demourgues, C. Tessier, P. Bernard and C. Delmas *J. Mater. Chem.*, **14**, 2649 (2004).
- [4.22] M.C. Bernard, R. Cortes, M. Keddou, H. Takenouti, P. Bernard, S. Senyari, *J. Power Sources* **63**, 247 (1991).
- [4.23] Patterson, A. "The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination". *Phys. Rev.* **56** (10): 978 (1939).
- [4.24] *Fundamentos de la química general e inorgánica*, Volumen 1; Escrito por Hans Rudolf Christen, (1977).
- [4.25] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley, New York (1986).
- [4.26] G. Fu, Z. Hu, L. Xie, X. Jin, Y. Xie, Y. Wang, Z. Zhang, Y. Yang, H. Wu *Int. J. Electrochem. Sci.*, **4** (2009).
- [4.27] P.V. Kamath, G.N. Subbanna, *J. Appl. Electrochem.* **22**, 478 (1992).
- [4.28] Delahaye-Vidal, B. Beaudoin, N. Sac-Epee, K. Tekaiia-Elhsissen, A. Audemer, M. Figlarz, *Solid State Ionics*, **84**,3-4, 239 (1996).
- [4.29] F.P Kober, *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 1064 (1965)
- [4.30] J.S. Shanira, O.G. Maladin, S.M. Rakhovskaya y L. A. Veseshchagira, *Elektrochim.*, **10**, 1571, (1974).
- [4.31] Zhao YL, Wang JM, Chen H, Pan T, Zhang JQ, Cao CN. *Int J Hydrogen Energy*; **29**(8):889 (2004).
- [4.32] M.B.J.G. Freitas, *Journal of Power Sources* **93**, 163, (2001).
- [4.33] B. Mani, J.P. de Neufville, *Materials Research Bulletin*, **19**, 3, 377, (1984).

## PRECIPITACIÓN QUÍMICA DIRECTA

5.1 Introducción _____	150
5.2 Experimental _____	152
5.2.1 Síntesis de los materiales _____	152
5.2.2 Caracterización morfológica _____	153
5.2.2.1 Densidad aparente (Tap density) _____	153
5.2.2.2 Microscopia de barrido electrónico (MEB-EDE) _____	154
5.2.2.3 Difracción de Rayos X (DRX) _____	154
5.2.3 Caracterización electroquímica _____	154
5.2.3.1 Conductividad eléctrica _____	154
5.2.3.2 Preparación de los electrodos _____	156
5.2.3.3 Voltamperometría cíclica _____	156
5.2.3.4 Carga-Descarga (ciclabilidad) _____	156
5.3 Resultados y Discusiones _____	157
5.3.1.1 Densidad aparente (Tap density) _____	157
5.3.1.2 Microscopia de barrido electrónico (MEB-EDE) _____	157
5.3.1.3 Difracción de Rayos X (DRX) _____	160
5.3.2 Caracterización electroquímica _____	163
5.3.2.1 Conductividad eléctrica _____	163
5.3.2.2 Voltamperometría cíclica _____	164
5.3.2.3 Carga-Descarga _____	168
5.3.2.4 Curvas potenciales vs estado de la carga _____	170
5.3.3 Comparación: Electrodeposición, impregnación química indirecta, impregnación química directa. _____	172
5.4 Conclusiones _____	174

---

## 5.1 Introducción

---

El tercer método aplicado en este trabajo de Tesis doctoral para la obtención del material activo hidróxido de níquel para la construcción de electrodos es la *precipitación química directa*. Este método es ampliamente utilizado en las industrias que producen materias primas para baterías del tipo Ni-MH y Ni-Cd. La precipitación de hidróxido de níquel se produce desde una solución acuosa de una sal de níquel mediante el agregado de una solución alcalina fuerte (KOH) [5.1,5.2]. La estructura del hidróxido obtenido por este método por lo general es poco definida. Los desórdenes se observan en la falta de uniformidad y el ensanchamiento de los picos en los difractogramas de rayos-X de los polvos [5.3].

Durante años se ha buscado desarrollar una estrategia de síntesis que permita obtener un desorden específico en la estructura del hidróxido de níquel y que este desorden esté íntimamente ligado con la capacidad de descarga reversible [5.4-5.6].

Una manera de controlar la estructura del hidróxido de níquel a obtener empleando el método de *precipitación química directa* es a través del control de la temperatura y del pH de la solución de reacción. Es conocido que a bajas temperaturas (<60 °C) se favorece la formación de la estructura  $\alpha$ - y a temperaturas elevadas (>60°C) se logra la estructura altamente cristalina del  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> [5.7]. En relación con el pH del medio, se conoce que a valores de pH elevados el sólido hidróxido de níquel presenta una mayor cantidad de defectos y menor cristalinidad [5.8, 5.9].

Como se mencionó en el Capítulo 1, la fase  $\alpha$ - del Ni(OH)<sub>2</sub> es la fase con mayor intercambio de e- por cada átomo de níquel oxidado [5.10]. Además, presenta menores tensiones mecánicas durante el proceso de carga-descarga ya que se produce el cambio

$\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> a  $\gamma$ -NiOOH, los cuales tienen distancias interplanares muy similares. Una de las desventajas de esta fase  $\alpha$ - es su baja estabilidad en medio alcalino fuerte, ya que se transforma fácilmente en  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>. En la literatura existen informados numerosos trabajos en los cuales se intenta estabilizar esta fase  $\alpha$ - con el agregado de cationes de Al, Zn, Co, Fe y Mn [5.11-5.13]. (Ver Capítulo 1). Estos aditivos también mejoran el funcionamiento del material activo porque aumentan la conductividad del semiconductor hidróxido de níquel.

El catión aluminio es uno de los más atractivos debido a su gran estabilidad como catión trivalente y su bajo costo [5.12, 5.13]. Sin embargo, el agregado de aluminio disminuye el potencial de oxidación del agua y facilita la reacción de desprendimiento de oxígeno. Esta situación es desfavorable frente a la eficiencia de carga de las baterías, ya que disminuye la conductividad del material activo [5.14,5.15].

El agregado de Co mejora la conductividad del material activo y reduce el potencial de oxidación del hidróxido de níquel [5.16-5.18].

Sería de esperar que la presencia de Co en la estructura del material activo contrarreste de cierta manera el efecto adverso que provoca la presencia de aluminio en la estructura del hidróxido, esto fue lo que motivó al estudio del agregado en conjunto de Al y Co.

En este Capítulo se presenta la preparación de tres muestras de hidróxido de níquel, utilizando los aditivos Co y Al agregados de a uno y en conjunto, aplicando el procedimiento *síntesis química directa*. El propósito de utilizar estos dos aditivos es para evitar los tres problemas fundamentales de esta tecnología: (i) mejorar la eficiencia de carga, separando los potenciales de las cuplas redox OH<sup>-</sup>/O<sub>2</sub> y Ni<sup>2+</sup>/Ni<sup>3+</sup> (ii) mejorar las propiedades mecánicas evitando la formación de la fase  $\gamma$ - y (iii) mejorar con el agregado de cobalto

la conductividad eléctrica del material especialmente en el estado reducido.

Se muestran y discuten los resultados de la caracterización y del desempeño electroquímico de los materiales activos sintetizados y se comparan con el desempeño de los materiales preparados empleando los otros dos métodos de síntesis presentados en los Capítulos 3 y 4. Estos estudios además de permitir conocer la influencia de los métodos de síntesis sobre la estructura del material activo, posibilitaron comparar el efecto causado por el agregado de dos aditivos diferentes, Co y Al, sobre el desempeño electroquímico de los materiales.

---

## 5.2 Experimental

---

### **5.2.1 Síntesis de los materiales**

Para la síntesis del material activo se utilizaron soluciones iniciales de tres diferentes composiciones (a, b, c):

- (a)  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  0,5 M;  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  0,05 M;  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  0,15 M
- (b)  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  0,5 M;  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  0,15 M
- (c)  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  0,5 M;  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  0,05 M

Sobre la solución inicial (a, b o c) se agregó una solución de KOH 0,2M gota a gota y agitando hasta alcanzar un valor de pH=10. El sólido precipitado en esta etapa se filtró empleando un embudo Buchner y succión, recuperando únicamente el líquido filtrado. A la solución recuperada se le agregaron, de manera alternada y manteniendo agitación continua, las soluciones de KOH y la a, b o c procurando que el pH de la solución reactiva se mantuviese en  $10 \pm 1$ . Una vez finalizado el agregado de las soluciones se mantuvo la agitación durante 2 h. La temperatura se controló en  $25 \pm 2$  °C durante toda la operación. El sólido precipitado se filtró y se lavó 5 ó 6 veces con agua Milli-Q (100 ml en cada lavado) con el fin de eliminar los excesos de los iones  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{K}^+$  provenientes de las soluciones iniciales. El lavado del

precipitado se concluyó cuando el pH de las aguas de lavado fue neutro. El sólido resultante se secó hasta peso constante, a presión reducida, a 60°C, durante 48h.

Cada solución inicial (a, b y c) dio origen a un sólido diferente, cuyas características se presentarán abajo.

**Síntesis a:** Sólido de color verde-celeste compuesto por Ni(OH)<sub>2</sub> con Co y Al Que se simbolizará como: **(Ni-Co-Al)**.

**Síntesis b:** Sólido de color verde compuesto por Ni(OH)<sub>2</sub> con Al. Que se simbolizará como: **(Ni-Al)**.

**Síntesis c:** Sólido de color verde compuesto por Ni(OH)<sub>2</sub> con Co. Que se simbolizará como: **(Ni-Co)**.

### 5.2.2 Caracterización morfológica

La caracterización morfológica se realizó empleando diferentes técnicas: Difracción de Rayos X (DRX) (*ver* Capítulo 2, pág. 56), Microscopía de Barrido Electrónico (MEB-EDE) (*ver* Capítulo 2, pág. 58).

#### 5.2.2.1 Densidad aparente (*Tap density*)

La densidad aparente es una propiedad utilizada para materiales porosos, los cuales forman cuerpos heterogéneos con intersticios de aire u otra sustancia normalmente más ligera, de forma que la densidad total del cuerpo es menor que la densidad del material poroso si se compactase.

La densidad aparente de un material no es una propiedad intrínseca del material y depende de su compactación.

Para realizar la medida se siguió el procedimiento que se describe a continuación:

- Limpiar y secar el interior de tubo de vidrio (capacidad 1 ml) graduado al 0,01ml
- Pesar 0,05 g del polvo a estudiar

- Colocar el polvo en el tubo graduado y asegurar que forme una interfase uniforme
- Golpear la base del tubo sobre la mesada hasta que el volumen del polvo sea constante.
- Leer el volumen que ocupa el polvo.

La densidad aparente se obtiene aplicando la siguiente ecuación:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (\text{ec. 5.1})$$

donde  $m$  es la masa de la porción de polvo analizado en g y  $V$  es el volumen que ocupa la porción de polvo estudiado en  $\text{cm}^3$ .

#### 5.2.2.2 Microscopia de barrido electrónico (MEB-EDE)

Se analizaron los tres polvos obtenidos por *precipitación química directa* empleando las técnicas MEB y EDE. En todos los casos, previo a las medidas, los polvos se metalizaron con una mezcla de Au y Pd.

#### 5.2.2.3 Difracción de Rayos X (DRX)

Las estructuras de los materiales obtenidos se analizaron por difracción de rayos X. Se hizo un barrido a  $1^\circ/\text{min}$  desde  $5$  hasta  $80^\circ$ .

### 5.2.3 Caracterización electroquímica

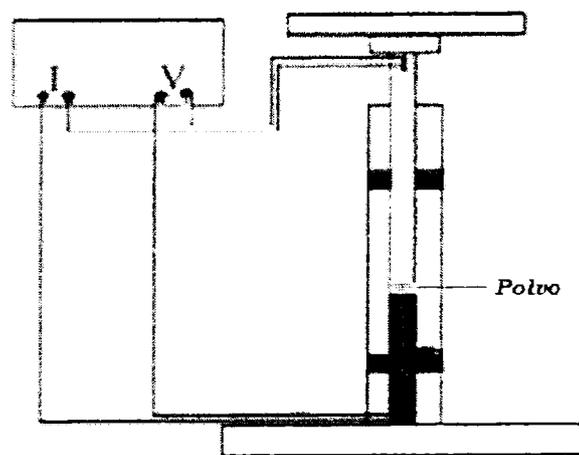
#### 5.2.3.1 Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica es la capacidad de los cuerpos para conducir la corriente eléctrica. En polvos esta propiedad depende de la resistencia individual de los granos y del contacto que existe entre ellos. La técnica para determinar la conductividad eléctrica tiene en cuenta el contacto entre las partículas y el colector de corriente. Para asegurar ese contacto se aplica una presión determinada.

El dispositivo utilizado para realizar la medición es el que se muestra en la figura 5.1. Este dispositivo consiste en un tubo de

teflón de paredes gruesas (área transversal  $0,785 \text{ cm}^2$ ) fijado verticalmente. Uno de los extremos está cerrado por un pistón (tornillo de cabeza plana) fijo. Una cantidad pesada de polvo de hidróxido de níquel ( $m$ ) se agrega sobre el extremo superior, esta cantidad de polvo agregada permite obtener una capa muy fina, que asegura el contacto entre las partículas y con el colector de corriente. Se cierra el cilindro con otro pistón o tornillo de cabeza plana el cual tiene movimiento y permite aplicar una presión constante ( $5 \times 10^{-3} \text{ Kgf/cm}^2$ ) en todas las medidas.

Todos los contactos eléctricos de este dispositivo tienen un delgado recubrimiento de oro, que disminuye la resistencia del sistema de tal forma que no influya sobre la medida.



**Figura 5.1.** Dispositivo experimental para la medición de la conductividad eléctrica bajo una presión moderada.

La resistencia se determinó utilizando el método pulsante del equipo Arbin BT2000 [5.19] el cual aplica una corriente pulsante con amplitud y frecuencia programables por un tiempo de 30 segundos. Con los valores de potencial y corrientes máximos y mínimos registrados se determinaron los promedios, y luego aplicando la ec. 5.2 se calculó el valor de resistencia ( $R$ ).

$$R = \frac{V}{I} \quad (\text{ec. 5.2})$$

Con los valores para  $R$  y los de densidad aparente ( $\delta$ ) se calculó el valor de conductividad eléctrica ( $\sigma$ ) (ec. 5.3).

$$\sigma = \frac{\delta \times \text{área}}{R \times m} \left( \frac{1}{\Omega \cdot \text{cm}} \right) \quad (\text{ec. 5.3})$$

### 5.2.3.2 Preparación de los electrodos

Para fabricar los electrodos con los materiales activos obtenidos en las tres síntesis (a, b o c) se empleó el procedimiento descrito en Capítulo 4, ensayo B (*ver* sección 4.3.1.1).

### 5.2.3.3 Voltamperometría cíclica

Para la caracterización electroquímica de los electrodos preparados con los materiales activos obtenidos por *precipitación química directa*, aplicando la técnica voltamperometría cíclica, se siguió el procedimiento y se usaron los materiales y equipamientos indicados en el Capítulo 2 (*ver* sección 2.3). Los VsCs se registraron partiendo del potencial de reposo para cada clase de electrodo. Se inició el barrido de potencial (velocidad de barrido: 5 mV/s) en sentido anódico hasta el potencial final de 0,6V vs. Hg/HgO y luego se invirtió la dirección del barrido de potencial hacia valores catódicos hasta alcanzar el potencial 0,0 V vs Hg/HgO. El ciclo se repitió hasta que se logró un voltamperograma estable. Los VsCs mostrados son los correspondientes al último ciclo. Se repitió la medida para cada uno de los electrodos construidos.

### 5.2.3.4 Carga-Descarga (ciclabilidad)

Las condiciones experimentales para los ciclos de carga/descarga que se emplearon para la caracterización de los diferentes electrodos fueron las siguientes:

Corriente de carga 0,5  $C_{\text{dmax}}$  durante 2,5 h.

Corriente de descarga 0,5  $C_{\text{dmax}}$  hasta un potencial de corte de 0,20 V (vs Hg/HgO).

---

## 5.3 Resultados y Discusiones

---

### 5.3.1 Caracterización morfológica

#### 5.3.1.1 Densidad aparente (*Tap density*)

En la tabla 5.1 se presentan los valores de las densidades aparente para los tres polvos sintetizados por *precipitación química directa*.

**Tabla 5.1** Densidad aparente para los sólidos sintetizados

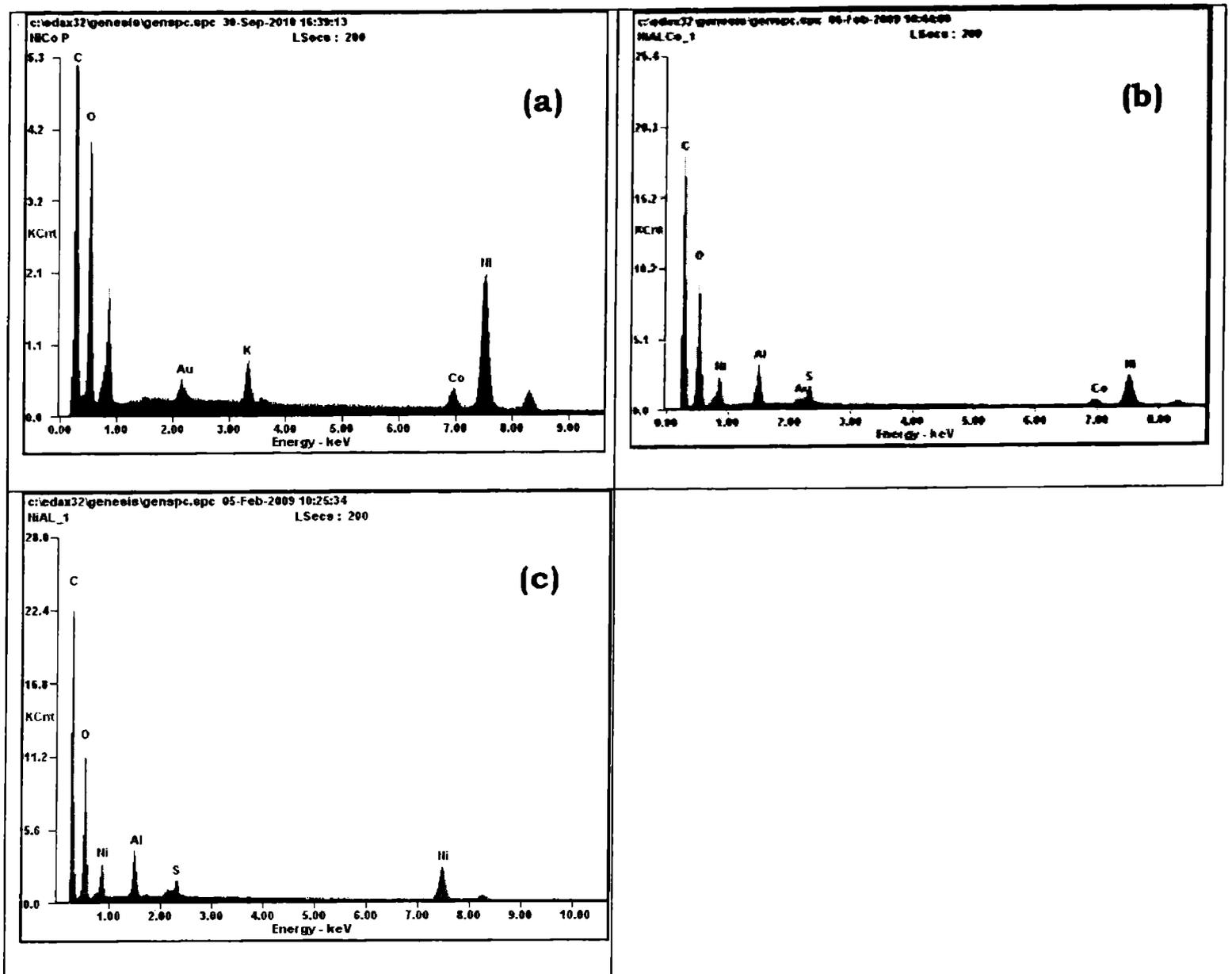
<b>Material</b>	<b>Densidad (g/cm<sup>3</sup>)</b>
Ni-Co	2,66
Ni-Al	1,28
Ni-Co-Al	0,44

A mayor densidad menor es el tamaño de partículas del polvo de hidróxido estudiado, por lo que las partículas de Ni-Co son las de menor tamaño.

También es posible observar en la tabla 5.1, que el agregado de aluminio disminuye notablemente la densidad aparente del polvo, lo que permite concluir que existe un mayor porcentaje de moléculas de agua (moléculas más livianas), que hacen que su peso específico sea menor. También es posible que el tamaño de las partículas de polvo sean mayores, dejando una mayor proporción de huecos en el polvo compactado. Estas dos posibilidades se comprobarán con estudios complementarios como DRX y MEB.

#### 5.3.1.2 Microscopia de barrido electrónico (MEB-EDE)

En la figura 5.2 y tabla 5.2 se presentan las composiciones porcentuales correspondientes a cada una de muestras obtenidas en las síntesis.



**Figura 5.2.** Resultados obtenidos por el análisis EDE de las tres muestras (a) NiCo, (b) Ni-Co-Al y (c) Ni-Al preparadas por precipitación química directa.

**Tabla 5.2** Resultados obtenidos por el análisis EDE de las tres muestras preparadas por precipitación química directa.

Muestra	Material activo*			Solución de síntesis		
	(% m/m)			% (m/m)		
	Ni	Co	Al	Ni	Co	Al
Ni-Co	89,36	10,64	0	91,0	9,0	0
Ni-Al	57,59	0	42,41	79,0	0	21,0
Ni-Co-Al	53,76	8,89	37,35	73,3	7,2	19,5

\* determinado por EDS

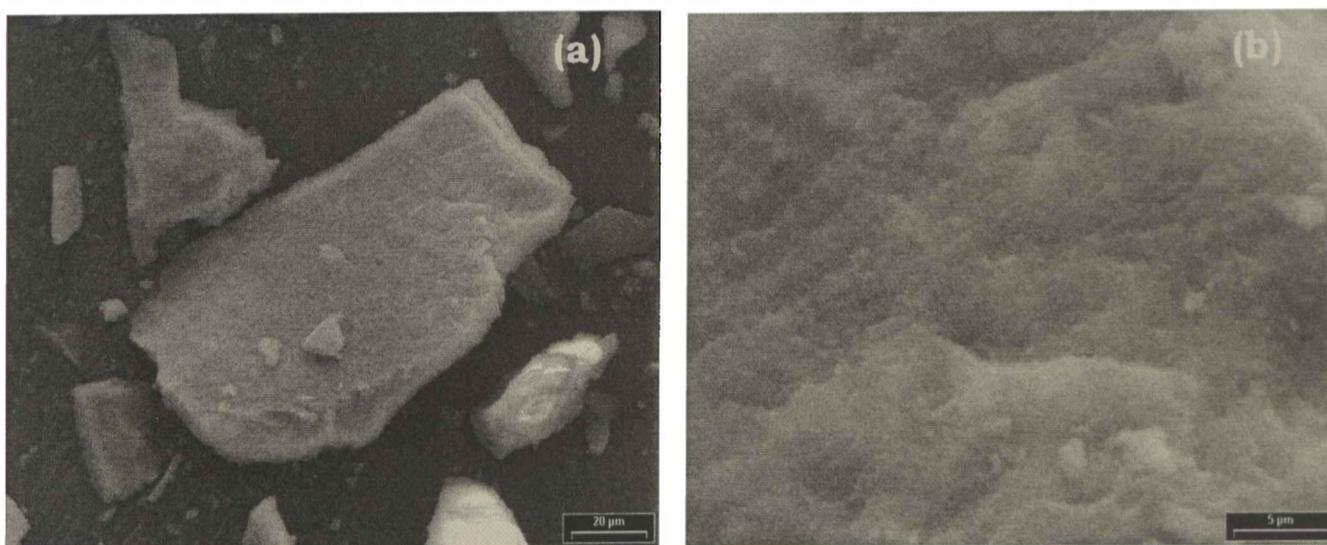
El análisis de los datos correspondientes a las composiciones de los sólidos que contienen aluminio, indica que la proporción de

los elementos en el sólido no se corresponden con la composición de la solución inicial de síntesis.

Esta diferencia en las composiciones está relacionada con la diferencia de solubilidades de los hidróxidos de Ni y Co con el de Al. Para el  $\text{Al}(\text{OH})_3$  la constante de solubilidad ( $K_{ps} \sim 10^{-34}$ ) es mucho menor que la del  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  e  $\text{Co}(\text{OH})_2$  ( $K_{ps} \sim 10^{-16}$ ). Esta diferencia en la solubilidad de los hidróxidos hace que el  $\text{Al}(\text{OH})_3$  precipite en mayor proporción que el resto de los hidróxidos.

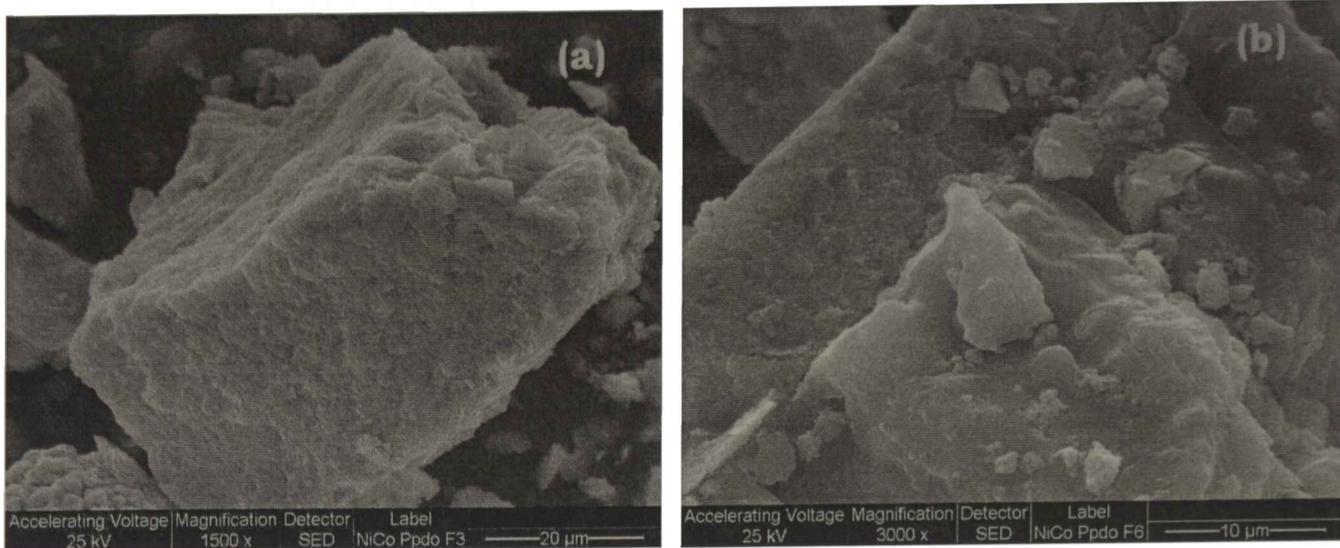
La señal correspondiente a Au que está presente en los espectros de las tres muestras (figura 5.2) proviene del proceso de metalización de los hidróxidos previo a la microscopía MEB.

En la figura 5.3 se muestra la superficie del polvo de Ni-Al. En la menor magnificación se observan partículas irregulares, y con variados tamaños. Al aumentar la magnificación sobre alguna de las partículas se observa un grano cuya superficie es rugosa, con escalones y aristas bastante bien definidas.



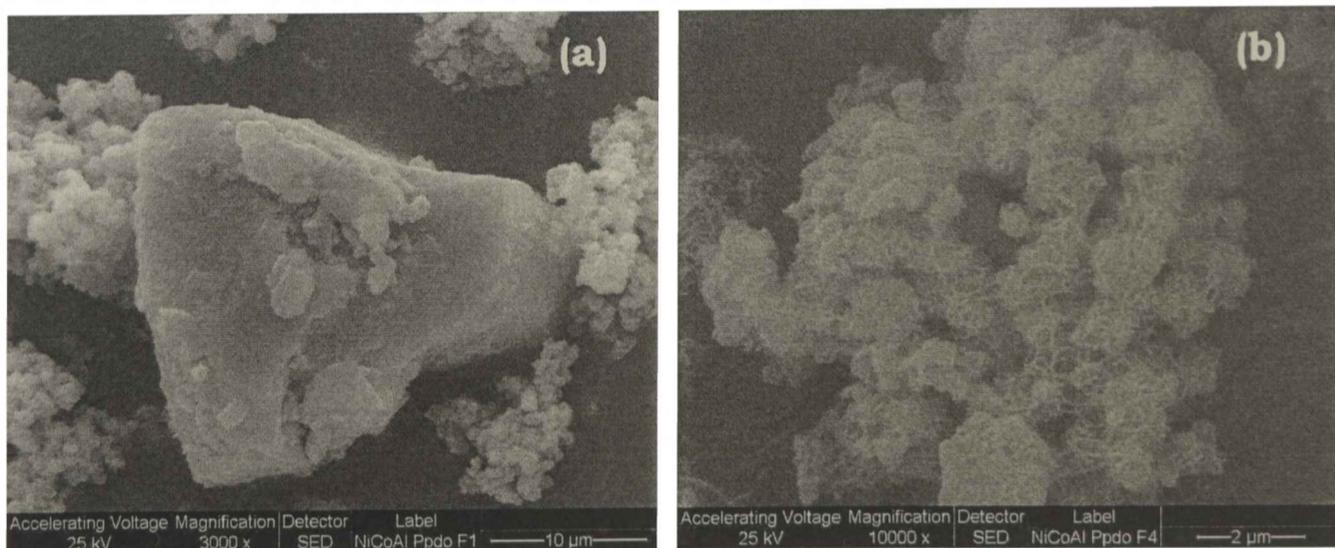
**Figura 5.3.** Micrografía de Ni-Al a 3000X (a) y 5000X (b)

En la figura 5.4 se presentan micrografías correspondientes al sólido Ni-Co. Se observa una distribución de tamaños de partículas muy amplia (1 - 60 µm). Este material presenta una estructura más escamosa que Ni-Al (figura 5.3) y los bordes de las partículas están poco definidos (Ver figura 5.4 a)



**Figura 5.4.** Micrografía Ni-Co a 3000X (a) y 1500X (b)

El sólido Ni-Co-Al presentó una estructura muy particular, en forma de estrellas donde se observa un aglomerado de partículas de pequeño tamaño formando una estructura similar a un racimo (figura 5.5). Los bordes de los conglomerados no están bien definidos y tienen un aspecto poco cristalino, esponjoso y de baja densidad. El tamaño de las partículas resultó difícil de determinar ya que son el resultado de una aglomeración de partículas de pequeño tamaño y los bordes de las mismas no son fáciles de establecer.



**Figura 5.5.** Micrografía de Ni-Co-Al a 3000X (a) y 10000X (b)

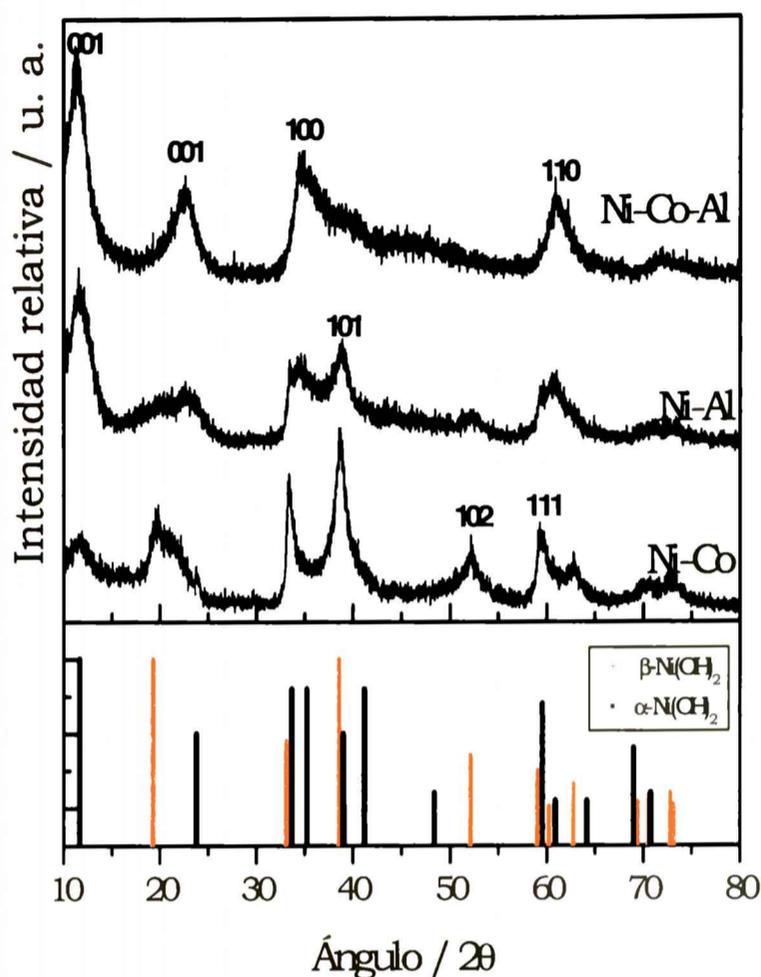
### 5.3.1.3 Difracción de Rayos X (DRX)

El análisis de la estructura a través de difracción de rayos X, permitió determinar las estructuras que están en mayor proporción en los sólidos obtenidos en la síntesis por *precipitación química directa*.

En la figura 5.6 se presentan los difractogramas correspondientes a los sólidos Ni-Co, Ni-Al y Ni-Co-Al sintetizados por la técnica de *precipitación química directa*, conjuntamente con el difractograma de las fases  $\alpha$ - y  $\beta$ - de Ni(OH)<sub>2</sub> tomados de la literatura [5.20-5.23]

En los difractogramas no se observan picos característicos de alguna de las fases del hidróxido de aluminio [5.24]. Sin embargo, esta observación no necesariamente indica que el aluminio no está presente como hidróxido ya que es un hecho conocido que es difícil identificar la presencia de alguna de las fases estables de los compuestos de aluminio (*JPCDS 18-0050 y JPDCDS 03-0056*) porque los picos característicos de estas fases están superpuestos con los del hidróxido de níquel.

Para distinguir entre las fases polimórficas  $\alpha$ - y  $\beta$ - del hidróxido de níquel se compara la posición de pico de menor ángulo de difracción. Como puede observarse en la figura 5.4 el pico ubicado en 11,63° corresponde a una distancia interplanar de 7,64 Å para la fase  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> mientras que la difracción que ocurre a 19,25° corresponde a la fase  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> con una distancia interplanar de 4,6 Å. En las muestras Ni-Co-Al y Ni-Al se evidencia la presencia de la fase  $\alpha$ - está en mayor proporción que la  $\beta$ - mientras que para la muestra Ni-Co la fase  $\beta$ - es la que está en mayor proporción.



**Figura 5.6.** Diagrama de difracción de rayos X del Ni-Co, Ni-Al y Ni-Co-Al preparados por precipitación química directa

Dentro de la información que puede obtenerse de los difractogramas están los desórdenes estructurales del material (Ver Capítulo 1). Se analizó la presencia de “stacking fault”, defecto que puede sub-categorizarse en dos tipos de fallas: “grow fault” (crecimiento de la falla o defecto) y “deformation fault” (deformación de la falla o defecto).

Para ambos defectos el principal cambio en los difractogramas está focalizado en las líneas 38 ° (101) y 52 ° (102) [5.25].

Para Ni-Co y Ni-Al esos picos están presentes y ensanchados, por lo que también se demuestra la presencia de estos defectos en la estructura del material. Para la muestra Ni-Co-Al el pico 101 se observa como un hombro de muy baja intensidad montado sobre el 100, mientras que el 102 prácticamente no se observa. Estos

resultados permiten considerar que estos defectos no están presentes.

Para las tres tipos de muestras estudiadas, los difractogramas presentan un ensanchamiento en el pico ubicado en 38°. Esta observación comprueba la presencia de una estructura turbostática.

Otra característica de los difractogramas es el pequeño corrimiento de los picos 11° (001) y 23° (002) con respecto a los picos patrones (característicos de la estructura  $\alpha$ -). El corrimiento de los picos y las mayores distancias interplanares (Ver tabla 5.2) son atribuidos a los diferentes aniones ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) intercalados dentro de la estructura del hidróxido [5.26].

**Tabla 5.3.** Parámetros característicos de los difractogramas

Muestra	Picos	FWHM	Posición Teórica	Posición Exp	$d_{(001)}$ Teórica (Å)	$d_{(001)}$ (Å)
Ni-Co	001	2,34	19,26	19,68	4,60	4,35
Ni-Al	001	1,82	11,63	11,84	7,60	7,64
Ni-Co-Al	001	1,02	11,63	11,43	7,60	7,73

Las partículas que conforman al Ni-Al y Ni-Co-Al presentan una mayor distancia interplanar ( $d_{(001)}$ ) respecto a los valores patrones. Esta diferencia se atribuye a la presencia de iones  $\text{SO}_4^{2-}$  dentro de la estructura del hidróxido de níquel, este ión presenta un mayor diámetro que el correspondiente al del ión  $\text{NO}_3^-$ [5.26].

### 5.3.2 Caracterización electroquímica

#### 5.3.2.1 Conductividad eléctrica

En la tabla 5.4 se presentan los valores promedios de la conductividad eléctrica de los hidróxidos sintetizados utilizando la técnica de *precipitación química directa*.

**Tabla 5.4.** Conductividad eléctrica de los sólidos

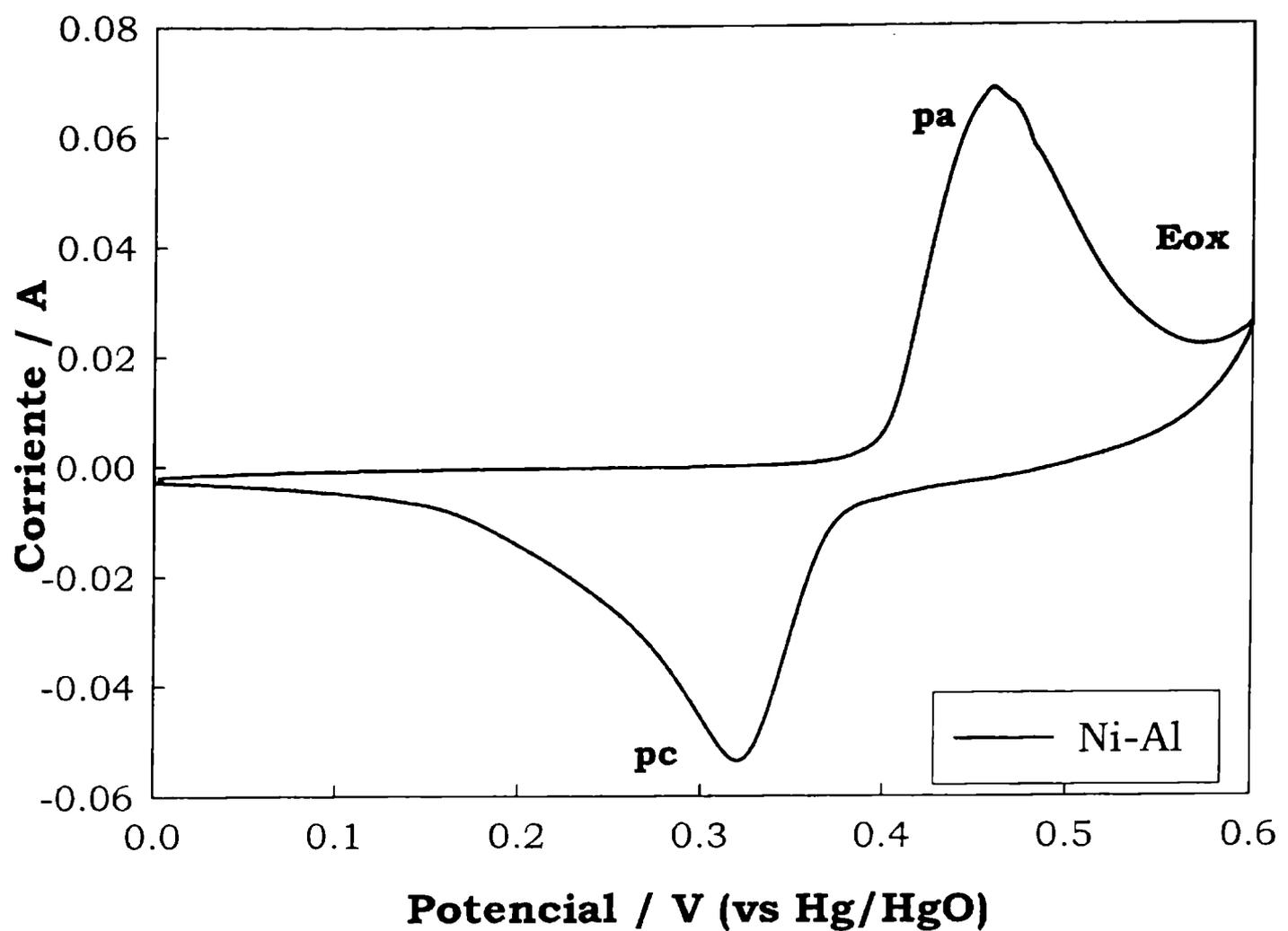
Muestra	Conductividad ( $\Omega\text{cm}$ ) <sup>-1</sup>
Ni-Co	$8,3 \times 10^{-3}$
Ni-Al	$6,1 \times 10^{-4}$
Ni-Co-Al	$2,7 \times 10^{-3}$

Los valores de las conductividades de los sólidos analizados corresponden a sólidos considerados como semiconductores ( $10^3$  to  $10^{-9}$  ( $\Omega\text{cm}$ )<sup>-1</sup>) [5.27, 5.28]. Un aumento de la conductividad eléctrica es una consecuencia de la disminución de la resistencia óhmica y esto se refleja en las curvas de potencial donde los electrodos con menor conductividad presentan el mayor potencial para el mismo estado de descarga (figura 5.10).

El aluminio agregado disminuye claramente la conductividad eléctrica. A pH 10, el campo de estabilidad de los óxidos de aluminio es del hidróxido de Al [5.29]. Parte del hidróxido de aluminio puede transformarse en la fase  $\alpha$ -alúmina la cual es considerada un aislante eléctrico [5.30].

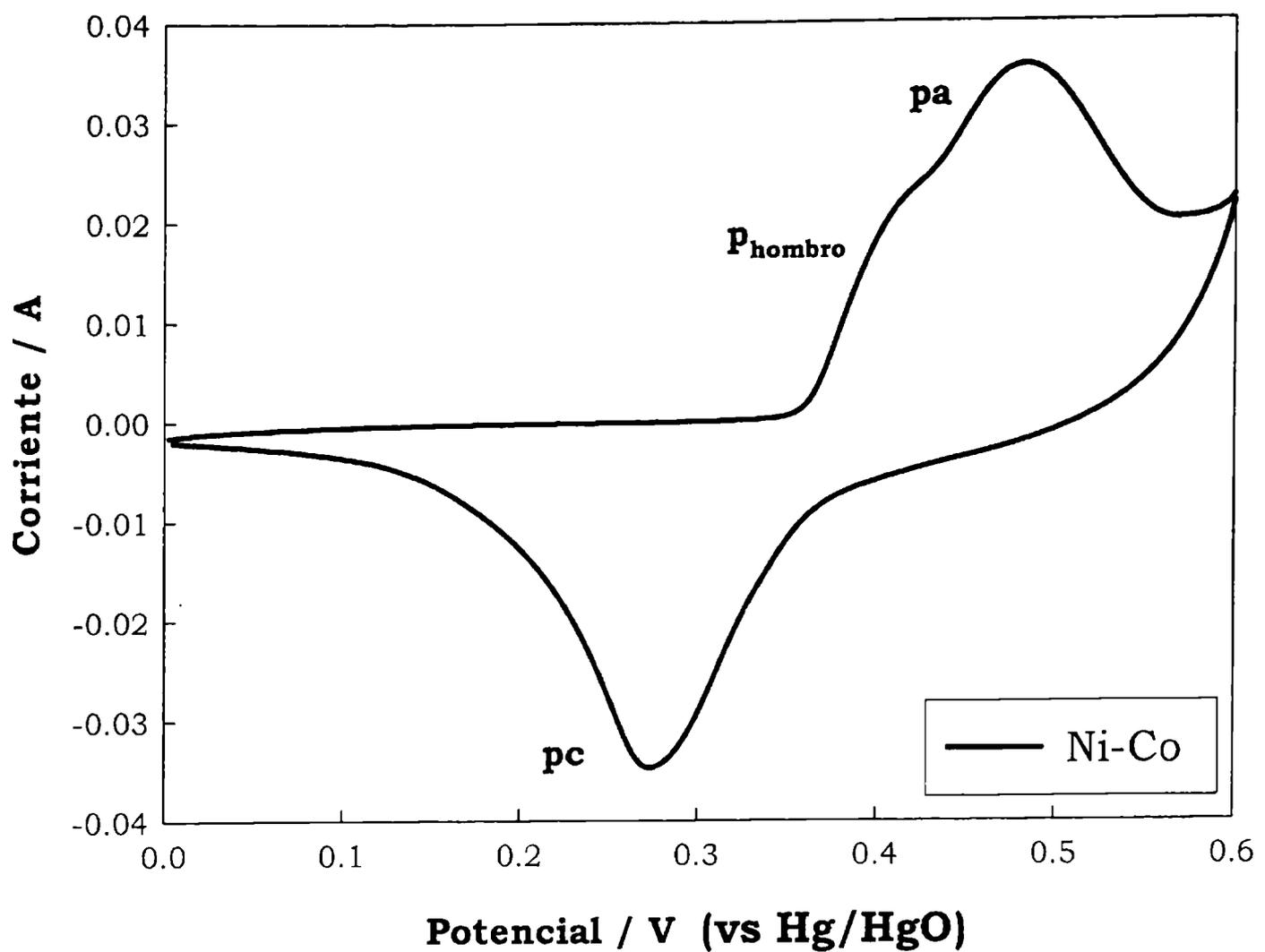
### 5.3.2.2 Voltamperometría cíclica

En la figura 5.7 se muestra el VC correspondiente al electrodo construido con el material activo Ni-Al. Se observa que el pico anódico (pa) es bien definido y está separado del potencial al cual comienza a ocurrir la reacción de generación oxígeno (Eox). Para el barrido inverso se observa también un único pico catódico (pc) bien definido.



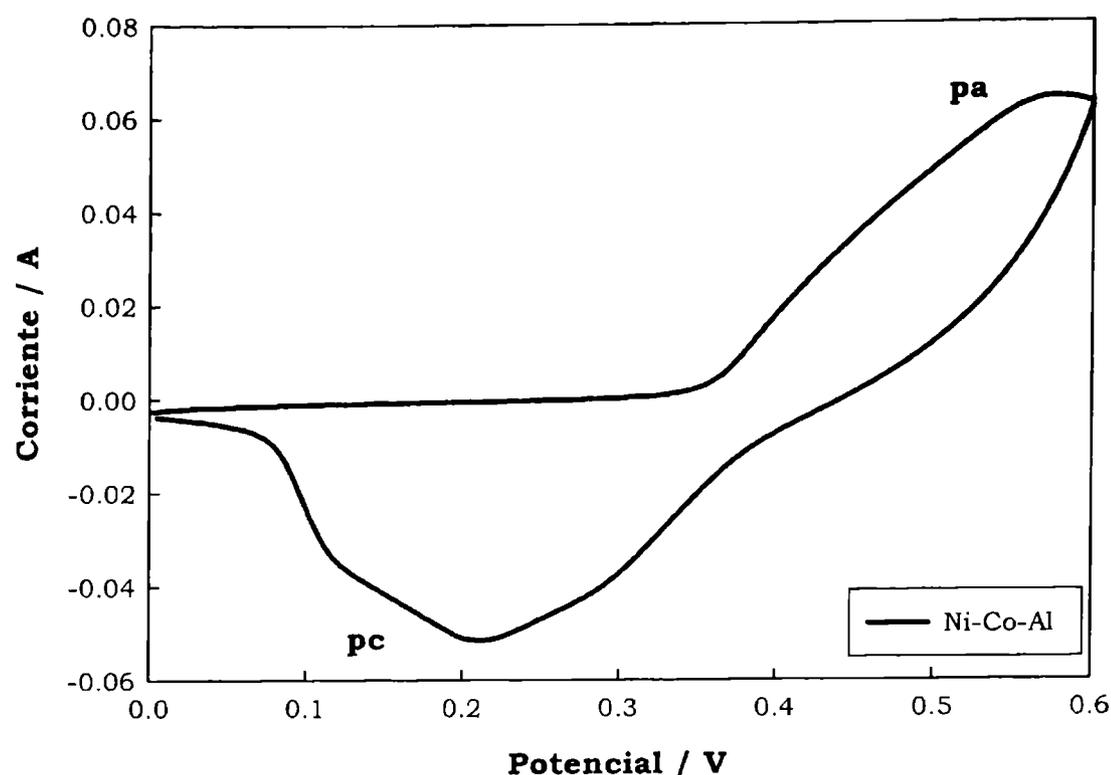
**Figura 5.7.** Voltamperograma cíclico para el electrodo construido con el material sintetizado Ni-Al. Electrolito: KOH 6M acuoso. Velocidad de barrido de potencial: 5 mV/s.

Para el caso del electrodo construido con Ni-Co, el voltamperograma cíclico (figura 5.8) presenta un pico anódico (pa) ancho y con un hombro ( $p_{\text{hombro}}$ ) a potenciales más catódicos, ambos a potenciales más próximos a  $E_{\text{Ox}}$  que para el material activo Ni-Al.



**Figura 5.8** Voltamperograma cíclico para el electrodo construido con el material sintetizado Ni-Co. Electrolito: KOH acuoso 6M. Velocidad de barrido de potencial: 5 mV/s.

La combinación de ambos aditivos Co y Al (Ni-Co-Al) causan que el pico anódico se desplace a potenciales mayores quedando prácticamente superpuesto con el potencial correspondiente a la generación de oxígeno (figura 5.9). Este efecto no se observó para los otros dos sistemas estudiados.



**Figura 5.9.** Voltamperograma cíclico para el electrodo construido con el material sintetizado Ni-Co-Al. Electrolito: KOH acuoso 6 M. Velocidad de barrido de potencial: 5 mV/s.

En la tabla 5.5 se presentan los parámetros característicos de cada uno de los voltamperogramas cíclicos mostrados arriba, donde  $\Delta E$  es la diferencia entre las posiciones ( $E_p$ ) de los picos anódicos y catódicos el cual dará información sobre la dificultad de la inserción-expulsión de los iones en la reacción de óxido-reducción del hidróxido de níquel [5.23] y  $E_{ox}-E_{pa}$  es la diferencia de potencial entre el pico anódico y el potencial al cual comienza la reacción de generación de oxígeno.

**Tabla 5.5.** Resultados de las medidas VC

<b>Muestra</b>	<b><math>E_{pa}</math> (V)</b>	<b><math>E_{pc}</math> (V)</b>	<b><math>E_{ox}</math> (V)</b>	<b><math>\Delta E = E_{pa} - E_{pc}</math> (V)</b>	<b><math>E_{ox}-E_{pa}</math> (V)</b>
Ni-Al	0,46	0,32	0,57	0,14	0,11
Ni-Co	0,48	0,27	0,58	0,21	0,10
Ni-Co-Al	0,57	0,21	0,60	0,36	0,03

El almacenamiento electroquímico de energía en estos materiales está relacionado con las características reversibles de la

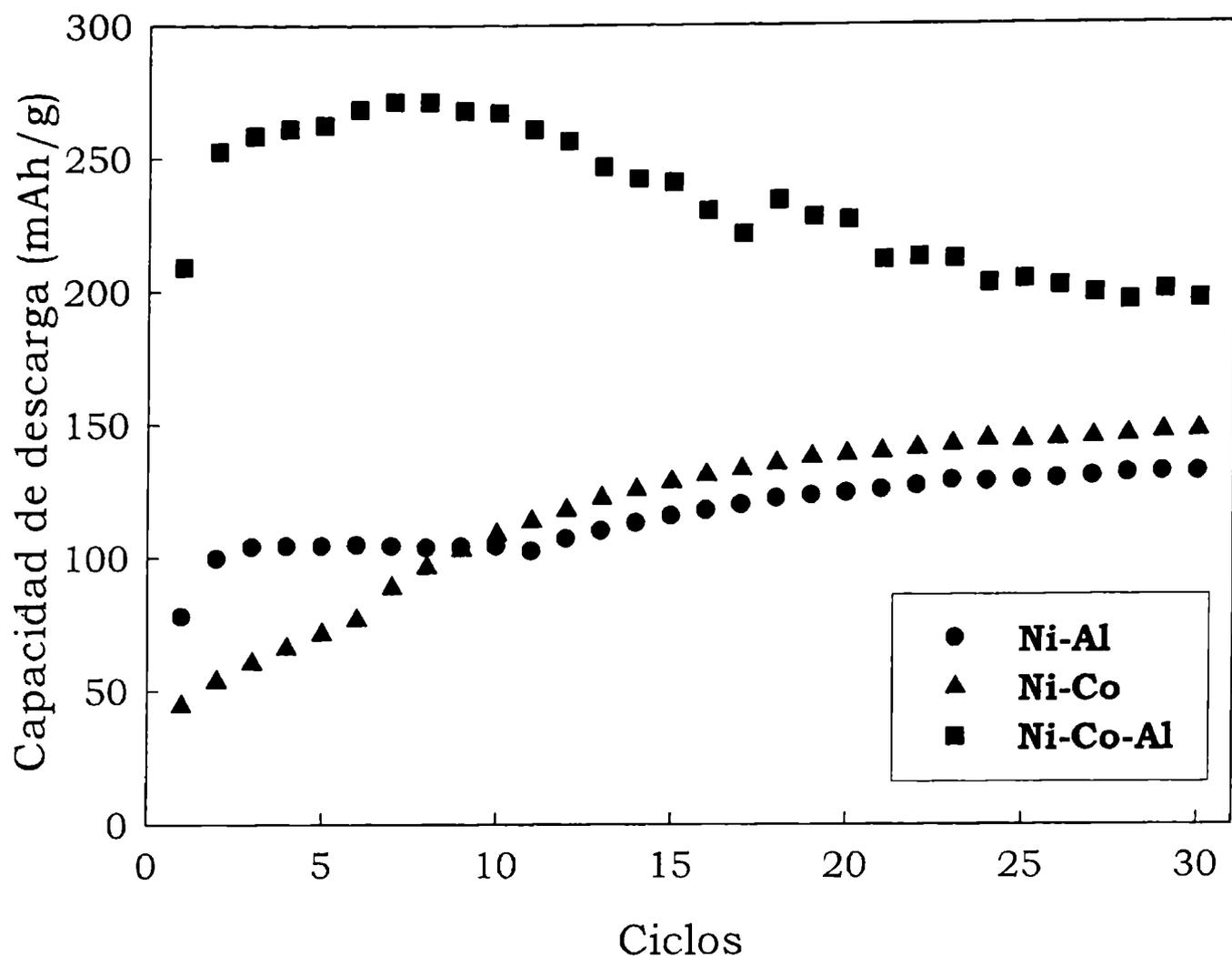
reacción de óxido-reducción: hidróxido/oxhidróxido de níquel. La reversibilidad de este proceso es un factor de importancia en el desempeño del hidróxido de níquel como material activo en los electrodos positivos.

Los picos anódico y catódico ( $p_a$  y  $p_c$ ) corresponden a la reacción redox reversible  $Ni^{2+}/Ni^{3+}$  (hidróxido/oxhidróxido de níquel). Para el electrodo Ni-Al el  $\Delta E$  es menor que la diferencia correspondiente a los otros dos materiales, lo que implica una mayor facilidad en la inserción-expulsión del protón dentro de la estructura del material activo [5.13]. También le corresponde el mayor  $E_{ox-Epa}$  hecho que permite una eficiencia de carga mayor que en todos los electrodos estudiados. Para el electrodo Ni-Co-Al el potencial del pico anódico se superpone con el potencial de generación de oxígeno, disminuyendo de esta manera la eficiencia de carga, ya que parte de la energía entregada para la transformación de  $Ni^{2+}/Ni^{3+}$  es gastada (o perdida) en la reacción secundaria de formación de oxígeno. Esta última situación se ve reflejada en las curvas de carga descarga presentadas en el inciso 5.3.2.3.

#### 5.3.2.3 Carga-Descarga

La evolución de la capacidad de descarga con los ciclos de vida de las tres muestras de material activo se presenta en la figura Figura 5.10.

En los tres casos la capacidad de descarga específica es menor que el valor teórico 289mA/g (considerando la transferencia de  $1e^-$  por cada átomo de Ni), lo que implica una menor cantidad de  $e^-$  transferidos en el proceso de oxidación-reducción.



**Figura 5.10.** Variación de la capacidad de descarga en función de los ciclos de vida para Ni-Al, Ni-Co y Ni-Co-Al.

En los gráficos de la figura 5.10 se observa para todos los electrodos investigados la existencia de una etapa de activación, durante la cual la capacidad aumenta. Aquellos electrodos constituidos por hidróxidos de níquel co-precipitado con aluminio (Ni-Al y Ni-Co-Al) alcanzan la máxima capacidad con una menor cantidad de ciclos (<10 ciclos).

La lenta activación que presenta el electrodo Ni-Co, probablemente esté relacionada con la baja velocidad de formación del  $\text{CoOOH}$ . Cuando ocurre la reacción de oxidación de  $\text{Co}^{2+}$  a  $\text{CoOOH}$ , la conductividad del material activo aumenta. Esta reacción de oxidación se produce durante las sucesivas cargas del electrodo [5.31].

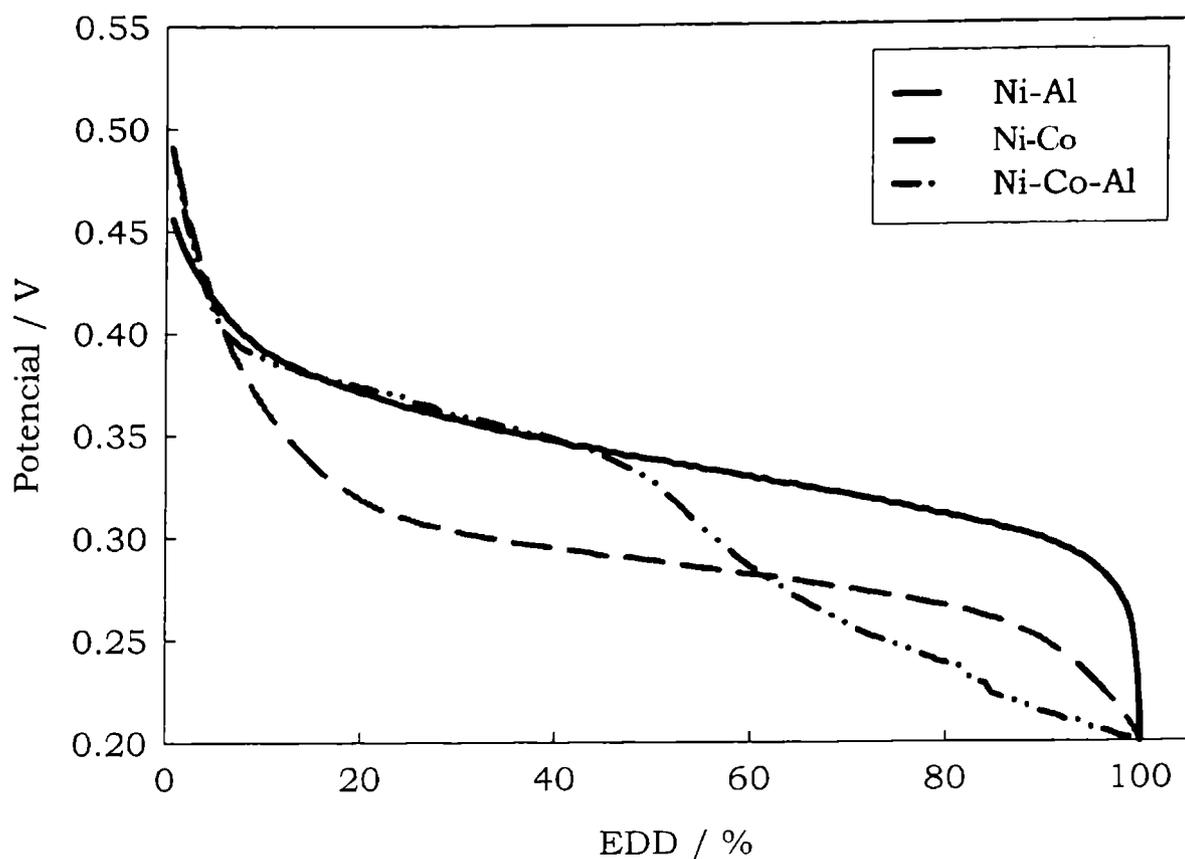
La presencia de ambos aditivos (Al y Co) mejora la estabilidad de los ciclos, aunque disminuye notablemente la capacidad de descarga.

Como se observa en la figura 5.10, el electrodo Ni-Al presenta la menor capacidad de los tres electrodos ensayados en esta etapa del trabajo. Este comportamiento se atribuye en gran parte a la composición del polvo sintetizado (tabla 5.2), es decir a la presencia de Al con una concentración superior al 40% p/p. Diferentes autores [5.7, 5.12, 5.32] aseguran que una concentración del 25% p/p es la más adecuada para alcanzar la mayor estabilidad y la mejor capacidad de descarga específica de este tipo de materiales.

#### 5.3.2.4 Curvas potenciales vs estado de la carga

En la Figura 5.11 se muestran las curvas de potencial en función del estado de carga para los electrodos fabricados con los materiales activos obtenidos por *precipitación química directa*. Se observa que las dos muestras que contienen Al en su estructura presentan una meseta más elevada, entre 0,35 y 0,40 V, mientras que para la muestra Ni-Co la meseta se observa a ca. 0,30 V. Para el electrodo Ni-Co la curva de descarga desciende aproximadamente 5 mV. Esta diferencia se atribuye a la conductividad del material activo. El Co aumenta la conductividad del hidróxido de níquel debido a la formación de la especie CoOOH.

El agregado de aluminio a la síntesis del sólido, utilizando como sal de síntesis  $(\text{SO}_4)_3\text{Al}_2$  causa que el ion  $\text{SO}_4^{2-}$  también forme parte de la estructura del hidróxido de níquel. El ion  $\text{SO}_4^{2-}$  tiene un mayor tamaño y deja menos espacio para la intercalación de moléculas de agua, hecho que debilita el sistema de intercambio de  $\text{H}^+$ . Por lo tanto, la difusión de protones se ve disminuida si se compara con la difusión en el sólido que contiene solo aniones  $\text{NO}_3^-$  [5.23].



**Figura 5.11.** Curvas de potenciales en función del estado de descarga

Para el caso en el que se combinaron los aditivos Co y Al (Ni-Co-Al) la curva de descarga presenta una meseta más reducida en ca. 0,38 V y la siguiente etapa tiene un decaimiento constante del potencial con una pendiente de 2mV/%EDD. Estas dos etapas observadas para Ni-Co-Al pueden relacionarse con el ensanchamiento en el pico catódico en el voltamperograma (figura 5.5), que puede deberse a la presencia de más de un pico, perteneciente a procesos diferentes. Un material activo compuesto por dos fases ( $\alpha$ - y  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>) puede descargarse a dos potenciales diferentes [5.33].

Es de amplio conocimiento que las etapas de oxidación y reducción están controladas o limitadas por la difusión de los protones a través de la estructura [5.34, 5.35] por lo tanto no solo afecta el tipo de catión que co-precipite con el hidróxido de níquel, sino también el contra-anión que está presente en la solución de síntesis. En la síntesis realizada en este trabajo de Tesis se utilizaron sales de sulfato (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) y nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) los cuales tienen diferentes efectos sobre la estructura del material obtenido que

pueden modificar (mejorar o perjudicar) el desempeño electroquímico.

### **5.3.3 Comparación: Electrodeposición, impregnación química indirecta, impregnación química directa.**

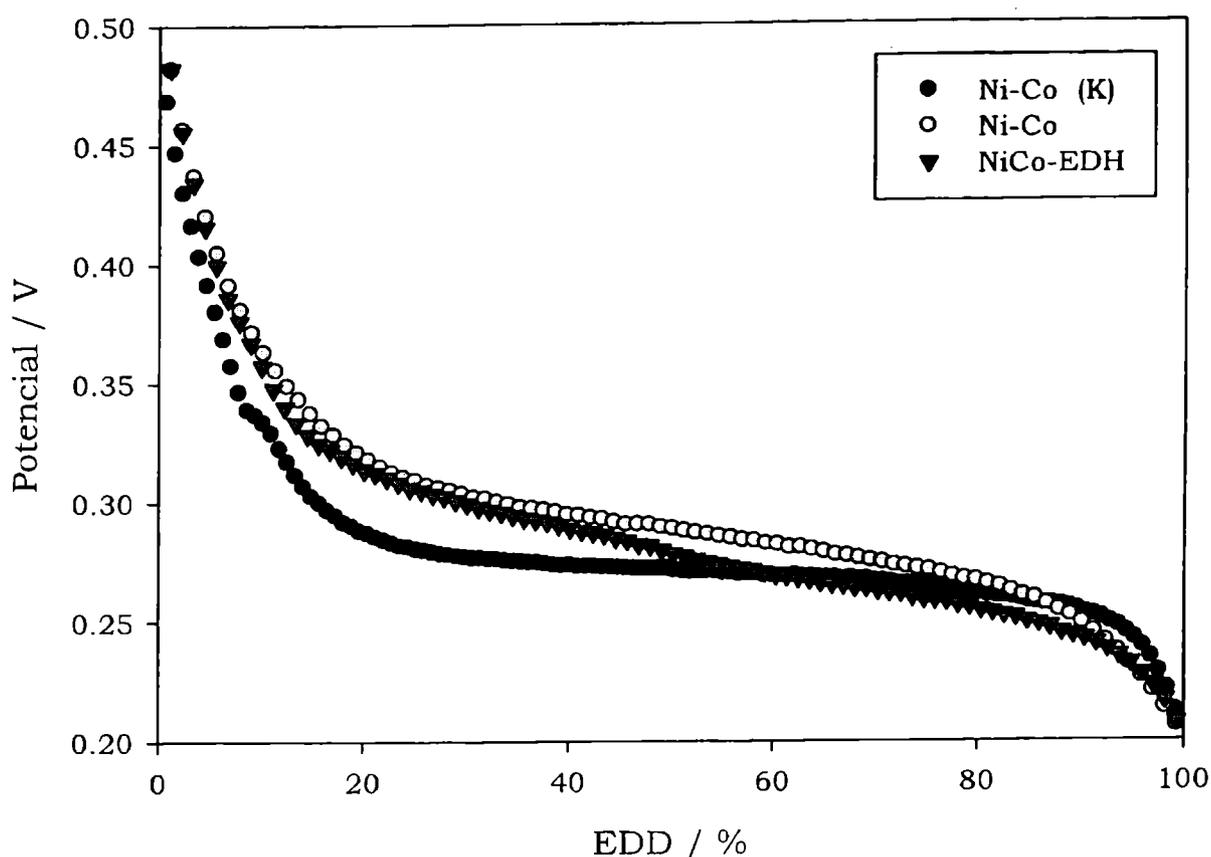
A continuación se compara el desempeño electroquímico de los materiales preparados empleando los tres métodos de síntesis desarrollados en este trabajo de Tesis Doctoral.

Se seleccionaron tres electrodos de composiciones similares, los cuales se describen a continuación:

- **Ni-Co (K)** electrodo construido utilizando el método de electrodeposición con corriente pulsante (*ver* Capítulo 3)
- **NiCo-EDH** electrodo construido utilizando el método de precipitación química indirecta (*ver* Capítulo 4)
- **Ni-Co** electrodo construido utilizando el método de precipitación química directa (Ver Capítulo 5)

Las características de los electrodos empleadas para realizar la comparación son las siguientes: capacidad de descarga electroquímica, activación (cantidad de ciclos necesarios para alcanzar la máxima capacidad) y ciclabilidad.

En la figura 5.12 se muestran las curvas de potencial en función del estado de carga para los electrodos:



**Figura 5.12.** Curvas de potencial en función del estado de descarga para los electrodos Ni-Co (K), Ni-Co y NiCo-EDH.

En los tres casos la curva de potencial presenta un plató entre 0,25 y 0,30 V, siendo el de Ni-Co (K) el de menor potencial para el mismo EDD.

El electrodo Ni-Co (K) presenta una mayor zona de potencial constante contrariamente a lo que sucede con la variación de potencial en el electrodo NiCo-EDH.

En la Tabla 5.6 se presentan los valores de las capacidades de descarga obtenidas bajo las condiciones experimentales descritas en el Capítulo 1, pág. 50.

**Tabla 5.6.** Resultados de las capacidades de descarga específicas.

Muestra	$C_{dn}$ (mAh/g)	Ciclos
Ni-Co (K)	376	400
Ni-Co	149	30
NiCo-EDH	349	80

El electrodo Ni-Co (K) presenta una mayor capacidad de descarga específica frente a los electrodos empastados, aunque estos últimos presentan la menor etapa de activación.

Los valores de ciclos que se presentan en la Tabla 5.6, es el máximo número de ciclos de carga-descarga que pueden ser efectuados sin que la capacidad de descarga comience a disminuir. Evidentemente el electrodo construido con la técnica de *electrodeposición* es quien presenta el mejor desempeño. Estos valores son útiles en caso de trabajar con celdas de alto rendimiento, como se consideran las de Ni-H<sub>2</sub>. En caso que las exigencias sean menores, baterías como las de Ni-MH para uso en dispositivos terrestres los electrodos construido con material activo sintetizado por *precipitación química indirecta* resultan ser los más adecuados.

---

## 5.4 Conclusiones

---

⊙ La técnica de *precipitación química directa* utilizada en estos experimentos lleva a la formación de un material en el cual prevalece la estructura alfa del hidróxido de níquel.

⊙ Los hidróxidos obtenidos por la técnica de *precipitación química directa* presentan estructuras poco cristalinas y con presencia de defectos como *stacking fault* y *turbostaticidad*.

⊙ Se comprobó que el contra anión presente en la solución de síntesis tiene influencia sobre las características finales del material obtenido. La presencia del anión sulfato aumenta la distancia interplanar de la estructura del hidróxido de níquel, pero disminuye el coeficiente de difusión del protón debido a la gran interacción que existe entre ambas especies y a la disminución de moléculas de agua interplanar.

⊙ La presencia de aluminio disminuye la densidad aparente del hidróxido de níquel precipitado debido al aumento en el tamaño de las partículas.

⊙ El aluminio presente en el material activo disminuye el  $\Delta E_{c,a}$  mejorando de esta manera la reversibilidad de la reacción  $Ni^{2+}/Ni^{3+}$ .

⊙ El electrodo de Ni-Co-Al presenta mayor capacidad de descarga (250 mAh/g), y menor tiempo de activación. También presenta la menor estabilidad a lo largo de los ciclos de carga-descarga debido a la superposición de los potenciales de oxidación con el potencial de generación de oxígeno.

⊙ El agregado de cobalto a la mezcla Ni-Al mejora la capacidad de descarga aunque modifica la curva de potencial de descarga. Aparece un segundo plató para valores de EDD ca. 50 %, disminuyendo de esta manera la energía entregada por el electrodo.

⊙ El exceso de aluminio (>40 % m/m) presente en los materiales sintetizados tiene una influencia directa sobre la capacidad de descarga, disminuyendo la conductividad del material y aumentando la resistencia óhmica en los electrodos formados con este tipo de material activo [5.36].

⊙ La conductividad de los polvos de hidróxido de níquel disminuye con la presencia de hidróxido de aluminio posiblemente debido a la formación de la fase  $\alpha$ -alúmina durante el proceso de síntesis.

⊙ La comparación de tres electrodos construidos con materiales activos de composición similar (Ni/Co: 9/1) dio como resultado que el electrodo NiCo-(K) presenta la mayor capacidad de descarga específica y durabilidad.

---

## 5.5 Referencias

---

- [5.1] Hui L, Yunchang D, Jiongliang Y and Zeyun W 1995 *J. Power Sources* 57 137 (1995).
- [5.2] Tessier C, Haumesser P H, Bernard P and Delmas C, *J. Electrochem. Soc.* 146 2059 (1999).
- [5.3] K. Watanabe, T. Kikuoka, N. Kumagai, *J. Appl. Electrochem.* 25 219 (1995).
- [5.4] Mridula Dixit, P. Vishnu Kamath, and J. Gopalakrishnan, *J. of Electrochem Soc.*, 146 (1) 79-82 (1999)
- [5.5] B. Liu, X.Y. Wang, H.T. Yuan, Y.S. Zhang, *J. Appl. Electrochem.* 29 853 (1999).
- [5.6] R.S. Jayashree, P.V. Kamath, *J. Appl. Electrochem.* 29 449 (1999).
- [5.7] Delmas C and Tessier C, *J. Mater. Chem.* 7 1439 (1997)
- [5.8] Quansheng Song, Zhiyuan Tang, Hetong Guo, S.L.I. Chan *J. of Power Sources* 112 428 (2002).
- [5.9] M.B.J.G. Freitas, R.K. Silva e Silva, D.M. Anjos, A. Rozario, P.G. Manoel, *Journal of Power Sources*, 165, 2, IBA - HBC 2006 - Selected papers from the INTERNATIONAL BATTERY ASSOCIATION & HAWAII BATTERY CONFERENCE 2006 Waikoloa, Hawaii, 916 (2007).
- [5.10] A. Audemer, C.F. Randell and F.L. Tye, *J. Appl. Electrochem.* 10, 117 (1980).
- [5.11] P.V. Kamath, M. Dixit and L. Indira, *J. Electrochem. Soc.* 141 , 2956 (1994).
- [5.12] A. Sugimoto, S. Ishida and K. Hanawa, *J. Electrochem. Soc.* 146 1251(1999).
- [5.13] C. Tessier, L. Guerlou-Demourgues, C. Faure, A. Demourgues and C. Delmas, *J. Mater. Chem.* 10 1185 (2000).
- [5.14] V. Ganesh Kumar, N. Munichandraiah, P. Vishnu Kamath, A.K. Shukla *Journal of Power Sources* 56, 1, 111 (1995).
- [5.15] Caiyun Wang, PhD thesis, Institute of Superconducting and Electronic Materials, University of Wollongong (2003).
- [5.16] Ken-ichi Watanabe, Mitsuru Koseki, Naoaki Kumagai, *Journal of Power Sources*, 58, 1, 23 (1996).
- [5.17] M. Oshitani, T. Takayama, K. Takashima, S. Tsuji, *J. Appl. Electrochem.* 16, 403 (1986).
- [5.18] M. Oshitani, Y. Sasaki, K. Takashima, *J. Power Sources* 12, 219 (1984).
- [5.19] MITS Pro 3.0-BT2000 User Manual S1.3.11

- [5.20] Jinxiang Dai, Sam F.Y. Li, T. Danny Xiao, Donald M. Wang, David E. Reisner, *Journal of Power Sources* 89, 40 (2000).
- [5.21] Y.L. Zhao, J.M. Wang, H. Chen, T. Pan, J.Q. Zhang, C.N. Cao *Electrochim. Acta* 50 91 (2004).
- [5.22] B. Ash, J. Kheti, K. Sanjay, T. Subbaiah, S. Anand, R.K. Paramguru, *Hydrometallurgy*, 84, 3-4, 250 (2006).
- [5.23] Graeme A. Snook, Noel W. Duffy, Anthony G. Pandolfo *Journal of Power Sources* 168 513 (2007).
- [5.24] Xuelian Du, Yanqin Wang, Xinghua Su, Jiangong Li, *Powder Technology*, 192, Issue 1, 15 , 40 (2009).
- [5.25] C. Tessier, P. H. Haumesser, P. Bernard, and C. Delmas, *J. Electrochem. Soc.*, 146, 2059, (1999).
- [5.26] Wang CY, Zhong S, Konstantinov K, Walter G, Liu HK. *Solid State Ion* 148, 503 (2002).
- [5.27] LAURENCE G. BRITTON Avoiding Static Ignition Hazards in Chemical Operations. CENTER FOR CHEMICAL PROCESS SAFETY of the American Institute of Chemical Engineers (1999).
- [5.28] John W. Weidner, Paul Timmerman, *J. Electrochem. Soc.*, 141, 2, 346 (1994).
- [5.29] S. Music, D. Dragevic, S. Popovic and N. Vdovic. *Materials Science and Engineering B*. 52, 2-3, 145 (1998).
- [5.30] G.C. Bye and J.G. Robinson, *Colloid & Polymer Science* 198, 1, 53 (1964).
- [5.31] M. Butel, L. Gautier and C. Delmas, *Solid State Ionics* 122, 271(1999).
- [5.32] Bing Liu, Huatang Yuan, Yunshi Zhang, *International Journal of Hydrogen Energy* 29, 5, 453 (2004).
- [5.33] D. M. Mac Arthur, *J. Electrochem. Soc.* 177, 4, 422 (1970).
- [5.34] A.H. Zimmerman and P.K. Effa, *J Electrochem Soc* 131, 4, 709 (1984).
- [5.35] X. Cao, J. Wei, Y. Luo, Z. Zhou and Y. Zhang, *Int J Hydrogen Energy* 25, 7, 643 (2000).
- [5.36] J. Vrbický, J. Vondrák, and M. Sedlaříkov *ECS Transactions*, 32, 1, 167 (2011).

**CELDA PROTOTIPO**

6.1 Introducción	179
6.2 Experimental	183
6.2.1 Celda Prototipo	183
6.2.2 Electrodo negativo	184
6.2.3 Electrodo positivo	185
6.2.4 Separador	185
6.2.5 Electrolito	185
6.2.6 Caracterización electroquímica	185
6.2.6.1 Activación del electrodo negativo	186
6.2.6.2 Ciclos Carga-descarga en celda prototipo	186
6.2.6.3 Calculo de la eficiencia de carga	187
6.3 Resultados y Discusión	187
6.3.1 Activación electrodo negativo	187
6.3.2 Caracterización electroquímica	189
6.3.2.1 Influencia del cobalto sobre la reacción de generación de oxígeno	189
6.3.2.2 Influencia de la estructura del hidróxido de níquel sobre la reacción de generación de oxígeno	194
6.3.2.3 Calculo de la eficiencia de carga	198
6.4 Conclusiones	202
6.5 Referencias	204

---

## 6.1 Introducción

---

Las baterías de Ni-MH han conquistado gran parte del mercado de baterías recargables debido a su alta densidad energética, su gran ciclabilidad y su mejor compatibilidad con el medio ambiente. Uno de los aspectos más importantes a considerar al diseñar una batería sellada es el ciclo del oxígeno durante la etapa de sobrecarga (*ver* Capítulo 1, inciso 1.1.2.2). La generación de gas trae como consecuencia el incremento de la presión interna de la batería. Un aumento de la presión interna por encima de un cierto valor, por ejemplo 20 atm, causa la liberación del gas a través de las válvulas de seguridad instaladas en las baterías selladas dando lugar a una pérdida no deseada de electrolito y a una disminución en los ciclos de vida como consecuencia del incremento de la caída óhmica. El desprendimiento de oxígeno es una reacción parasitaria a la reacción de oxidación del hidróxido de níquel. Otro aspecto negativo del desprendimiento de oxígeno es la generación de burbujas dentro de los poros del electrodo que provoca la degradación por hinchazón o pérdida del material activo por desprendimiento del colector de corriente [6.1,6.2]. El desprendimiento de oxígeno es dependiente del sustrato y se incrementa cuanto mayor es el potencial de trabajo. Para garantizar una mayor eficiencia en la carga los sobrepotenciales deben ser minimizados, aunque a veces esto es difícil de cumplir [6.3, 6.4].

El intervalo de potenciales en el cual se produce la carga del  $\text{Ni(OH)}_2$  y el desprendimiento de oxígeno se superponen. Debido a todos los aspectos mencionados arriba, estudiar y controlar la presión interna en las baterías de Ni-MH resulta de importancia indudable.

En el Capítulo 4 se presentó la caracterización de los electrodos llevada a cabo utilizando una celda electroquímica de

laboratorio. Si bien, estas celdas son adecuadas para aislar el material a estudiar de otras variables propias de un sistema completo como es el de una batería, en este trabajo de Tesis, se consideró necesario disponer de un dispositivo que pueda involucrar alguna de estas variables y permita estudiar el efecto del material activo sobre la reacción de generación de oxígeno, en condiciones similares al de una batería comercial.

Los resultados obtenidos en las investigaciones realizadas y expuestos en el Capítulo 4 de esta Tesis, posibilitaron proponer el diseño y la utilización de un prototipo de baterías de Ni-MH.

Básicamente una celda de Ni-MH consta de una estructura metálica que contiene a los electrodos positivo ( $\text{Ni(OH)}_2$ ), negativo (aleación de metales absorbidora de hidrógeno), el separador y el electrolito (en las celdas comerciales es una solución acuosa de hidróxido de potasio 7 M) que humedece a todos los componentes (*ver* figura 6.1).

En este tipo de celdas se utiliza una mínima cantidad de electrolito, el cual es mayormente absorbido por el separador y los electrodos. Este diseño con muy poco electrolito, similar al utilizado en las baterías de níquel cadmio, facilita la difusión del oxígeno hacia el electrodo negativo durante el final de la carga. Ese oxígeno sufre una reacción de recombinación con el hidrógeno absorbido en el hidruro metálico (ec. 6.1).



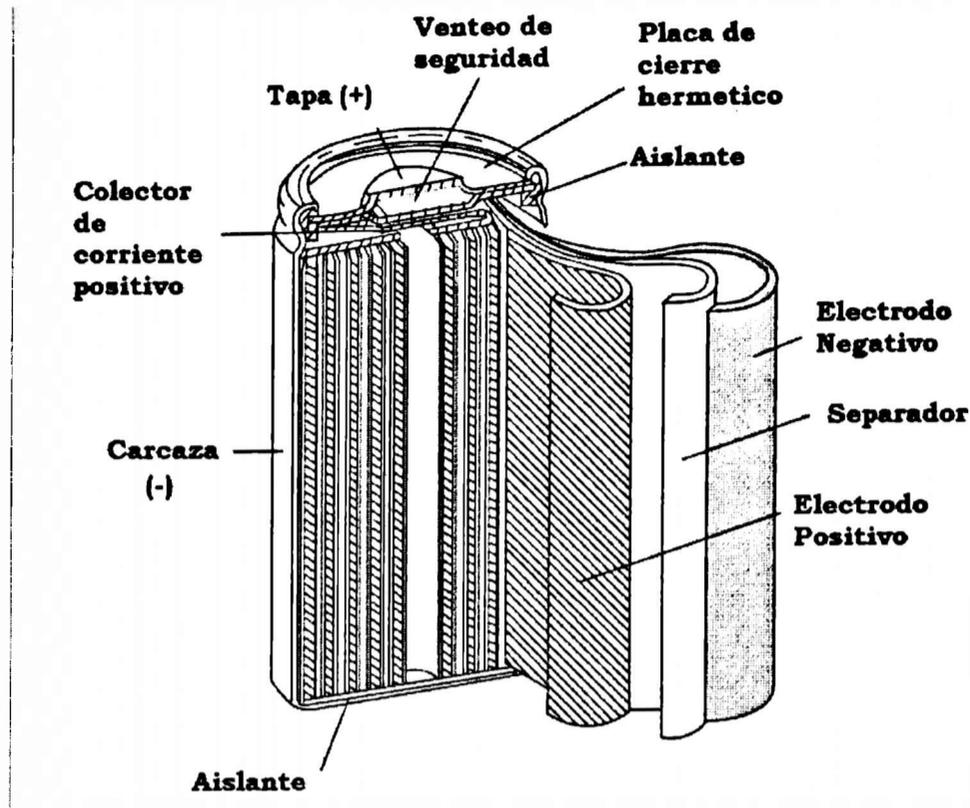


Figura 6.1. Esquema y componentes de una celda cilíndrica.

Las celdas de Ni-MH utilizan el proceso de recombinación de oxígeno para prevenir el aumento de la presión interna por la formación de gases al final de la etapa de carga. Esto se logra teniendo una capacidad efectiva del electrodo negativo (hidruro metálico) mayor que la del electrodo positivo (hidróxido de níquel). La figura 6.2 esquematiza la situación descrita.

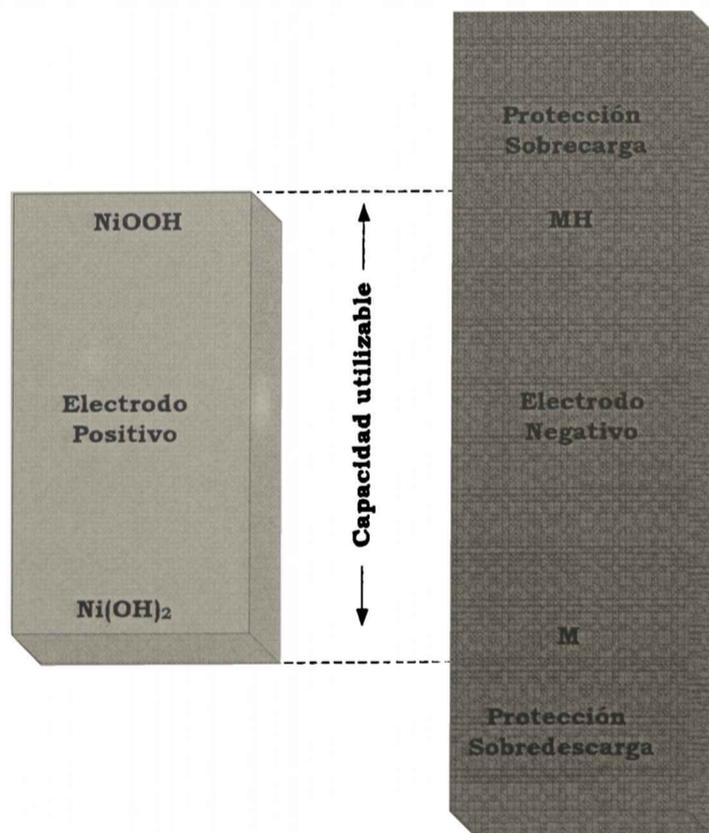


Figura 6.2. Representación esquemática de la cantidad de material activo presente en una batería de Ni-MH

Durante la carga, el electrodo positivo alcanza la máxima capacidad de almacenamiento, mientras que el electrodo negativo aún tiene material sin reaccionar, impidiendo de esa manera el aumento de la presión interna de la celda por la recombinación del oxígeno con el material activo que aun no ha reaccionado.

Además del diseño de los electrodos para evitar la formación de oxígeno a tiempos inferiores a la sobrecarga es necesario controlar la corriente y el tiempo de carga.

Existen ciertas variables que pueden afectar la eficiencia de la carga de una batería. Entre ellas se pueden mencionar el tamaño de las partículas y la morfología del material activo, los aditivos y la preparación de los electrodos. Los aditivos como el aluminio, cobalto, cromo y magnesio han sido reportados como modificadores de los potenciales relativos de la oxidación del hidróxido de níquel y el de la generación de oxígeno [6.5-6.9].

Para entender cómo se modifica el potencial de formación de oxígeno durante el proceso de carga, es necesario conocer el mecanismo aceptado para su formación. Bronoel y colaboradores [6.10] proponen una serie de reacciones, comenzando con la adsorción de OH<sup>-</sup> en la superficie del electrodo de trabajo (ec. 6.2), seguida por las reacciones representadas por las ecs. 6.3 – 6.5,



En este mecanismo ya sea la adsorción de OH<sup>-</sup> (ec. 6.2) o la oxidación de la especie O<sub>ads</sub><sup>-</sup> (ec. 6.4) pueden ser la etapa determinante de la velocidad de la reacción total, según sea el valor del potencial. Otros autores [6.11] consideran que existen dos zonas de potencial y dependiendo de la zona en la que se trabaje la reacción que determine la velocidad de la reacción global será diferente.

En el Capítulo 1 (*ver* sección 1.2.8) se describen los efectos beneficios que se logran con el agregado de cobalto y en este trabajo de Tesis fue corroborado en el capítulo 4. Uno de los más destacados es la disminución del potencial de oxidación y aumento del potencial de desprendimiento de oxígeno durante la carga.

Existen una gran variedad de ejemplos de prototipos diseñados con diferentes finalidades, entre las que se encuentran prototipos para medir *in-situ* la absorción de rayos X durante el ciclado de los electrodos [6.12], la construcción de baterías para verificar modelos matemáticos [6.13, 6.14], prototipos de alta potencia [6.15, 6.16], para el estudio de nuevos materiales [6.17] o para el estudio del comportamiento de las baterías como ser el envejecimiento o el efecto memoria [6.18, 6.19].

En este trabajo el prototipo que se ha diseñado y construido tiene por finalidad el estudio del comportamiento de la reacción de generación de oxígeno durante el proceso de carga para los diferentes electrodos. La celda utilizada fue diseñada en Centro Atómico Bariloche por el Dr. Cuscúeta [6.12]. También, se investigarán el efecto del agregado de aditivos usando dos de los electrodos construidos con material activo preparado por *precipitación química indirecta* (*ver* Capítulo 4) en presencia y en ausencia de cobalto, y la influencia de las fases  $\alpha$ - y  $\beta$ - del hidróxido de níquel sobre la reacción de desprendimiento de oxígeno.

---

## 6.2 Experimental

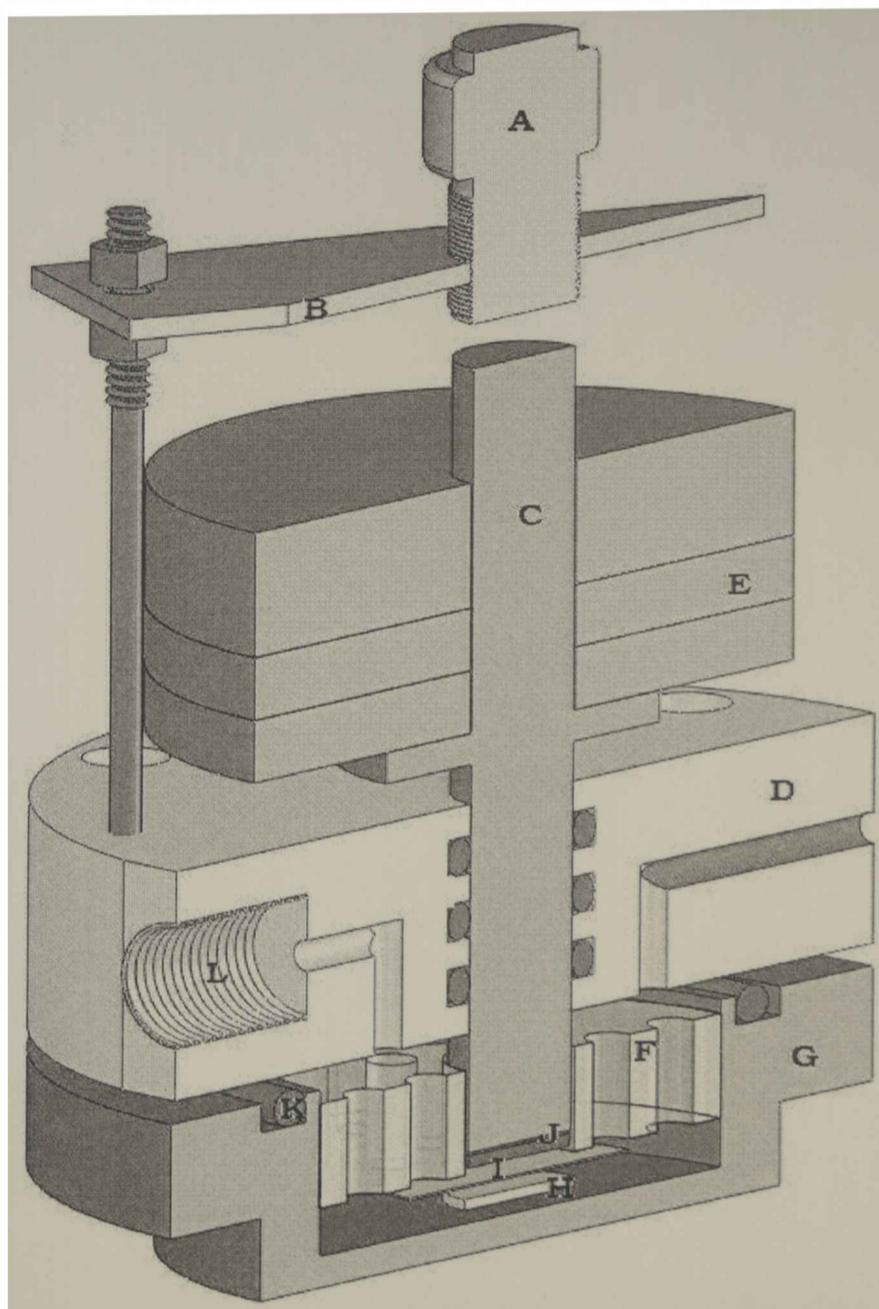
---

### **6.2.1 Celda Prototipo**

Se utilizó un prototipo de celda que se construyó íntegramente en acero inoxidable AISI304, para reducir las resistencias por contacto y la caída de potencial por polarización óhmica. El material fue seleccionado teniendo en cuenta que el electrolito utilizado es altamente corrosivo.

En la figura 6.3 se muestra un corte transversal de la celda prototipo. 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), rosca del sensor de presión (L).

Para medir el cambio de presión interna causada por el desprendimiento de gases se utilizó un transductor de presión marca Siemens, preparado para ambientes corrosivos. Este dispositivo mide la presión interna de la celda hasta 600 kPa.



**Figura 6.3.** Vista transversal de la celda prototipo empleada en este trabajo.

### 6.2.2 Electrodo negativo

El electrodo negativo está conformado con una aleación metálica de composición  $\text{La}_{0,95}\text{Ni}_{3,8}\text{Co}_{0,3}\text{Mn}_{0,3}\text{Al}_{0,4}$  (**AB<sub>5</sub>**). El método de preparación del electrodo consistió en mezclar 66,2 mg de

aleación molida y tamizada entre tamaños de 44 y 125  $\mu\text{m}$  con 65,7 mg de carbón teflonado. Esa mezcla se empastó sobre una malla de níquel de forma circular de 1,1 cm de diámetro. Para finalizar con la construcción del electrodo se procedió a la compactación aplicando una presión de 3060  $\text{Kgf/cm}^2$ . Al finalizar la etapa de construcción quedó un electrodo circular de 0,95  $\text{cm}^2$  de área geométrica y con una capacidad de almacenamiento ca. 50 % superior a la del electrodo positivo de hidróxido de níquel que es el limitante de la capacidad en este sistema.

### **6.2.3 Electrodo positivo**

Los electrodos positivos utilizados en este estudio se construyeron con los siguientes materiales activos: **Ni-EDH**, **NiCo-EDH** y **NiCo-EDB**. Todas las características químicas y electroquímicas del material que conforma a cada uno de los electrodos se informan en el Capítulo 4 y el método de preparación de los mismos se encuentra descrito en el Capítulo 4, ensayo E (*ver* pág.122).

### **6.2.4 Separador**

En el ensamble del prototipo se utilizó como separador una malla de tela de vidrio de 150  $\mu\text{m}$  de espesor de un área cuadrada de 20 mm de lado, que aseguró que los electrodos ánodo y cátodo no queden en contacto directo. La malla de vidrio se seleccionó teniendo en cuenta que la estructura del entramado sea adecuada para la permeabilidad del electrolito pero que no permita un contacto directo entre los dos electrodos [6.20].

### **6.2.5 Electrolito**

El electrolito utilizado fue una solución acuosa de KOH 7 M.

### **6.2.6 Caracterización electroquímica**

### 6.2.6.1 Activación del electrodo negativo

Se activó el electrodo negativo (hidruro metálico) hasta alcanzar su máxima capacidad de almacenamiento. De esta manera se evitó que su capacidad de almacenamiento se modifique al aumentar el número de ensayos en la celda prototipo.

El proceso de activación se llevó a cabo en la celda de vidrio de 4 compartimentos (ver Capítulo 2, figura 2.1), y consistió en seis (6) ciclos de carga-descarga.

Las condiciones experimentales para los ciclos de carga/descarga fueron las siguientes:

Corriente de carga  $0,5 C_t$  durante 2,5 h, donde  $C_t=19,2$  mAh

Corriente de descarga  $0,5 C_t$  hasta un potencial de corte de 0,6 V (vs Hg/HgO), donde  $C_t$  es la capacidad teórica, 290 mAh/g.

*Contra electrodo:* malla de níquel metálico

*Electrodo de referencia:* Hg/HgO (KOH 7 M)

### 6.2.6.2 Ciclos Carga-descarga en celda prototipo

Utilizando la celda prototipo se realizaron diez (10) ciclos de carga-descarga para cada uno de los electrodos seleccionados.

También se investigó el efecto de la intensidad de la corriente de carga y el porcentaje de recarga, modificando las condiciones de operación, tal como se indica a continuación:

**Ciclado (A)** Corriente de carga de  $0,7C_{dn}$  durante 1,5 h y corriente de descarga de  $C_{dn}$  hasta un potencial de corte de 0,8 V.

**Ciclado (B)** Corriente de carga de  $1C_{dn}$  durante 1 h corriente de descarga de  $1C_{dn}$  hasta un potencial de corte de 0,8 V.

Cada ciclado se repitió cinco (5) veces con el fin de obtener reproducibilidad en los datos.

Las capacidades de descarga de cada uno de los electrodos se obtuvieron relacionando los datos que brindan las figura 4.7 y

4.9. (ver Capítulo 4 sección 4.3.1.3) con la masa del material utilizado en cada uno de los electrodos.

### 6.2.6.3 Cálculo de la eficiencia de carga

Se seleccionaron dos electrodos (Ni-EDH y NiCo-EDH) que permitieron estudiar el efecto de cobalto sobre la eficiencia de carga.

Se definió eficiencia de carga porcentual ( $\%Ef_{\text{carga}}$ ) (ec. 6.5) como la relación entre la carga neta ( $q_{\text{neto}}$ ) entregada a la celda prototipo durante el proceso de carga y la carga que fue utilizada para la reacción de oxidación del  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$  ( $q_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}}$ ).

$$\%Ef_{\text{carga}} = 100 \times \frac{q_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}}}{q_{\text{neto}}} \quad (\text{ec.6.5})$$

Las corrientes de cargas aplicadas fueron de  $0,7C_n$  y  $1C_n$  durante 1,5 y 1h respectivamente. Estas intensidades y tiempos de corrientes de carga se seleccionaron con el objetivo de obtener una carga neta entregada del 100 %.

---

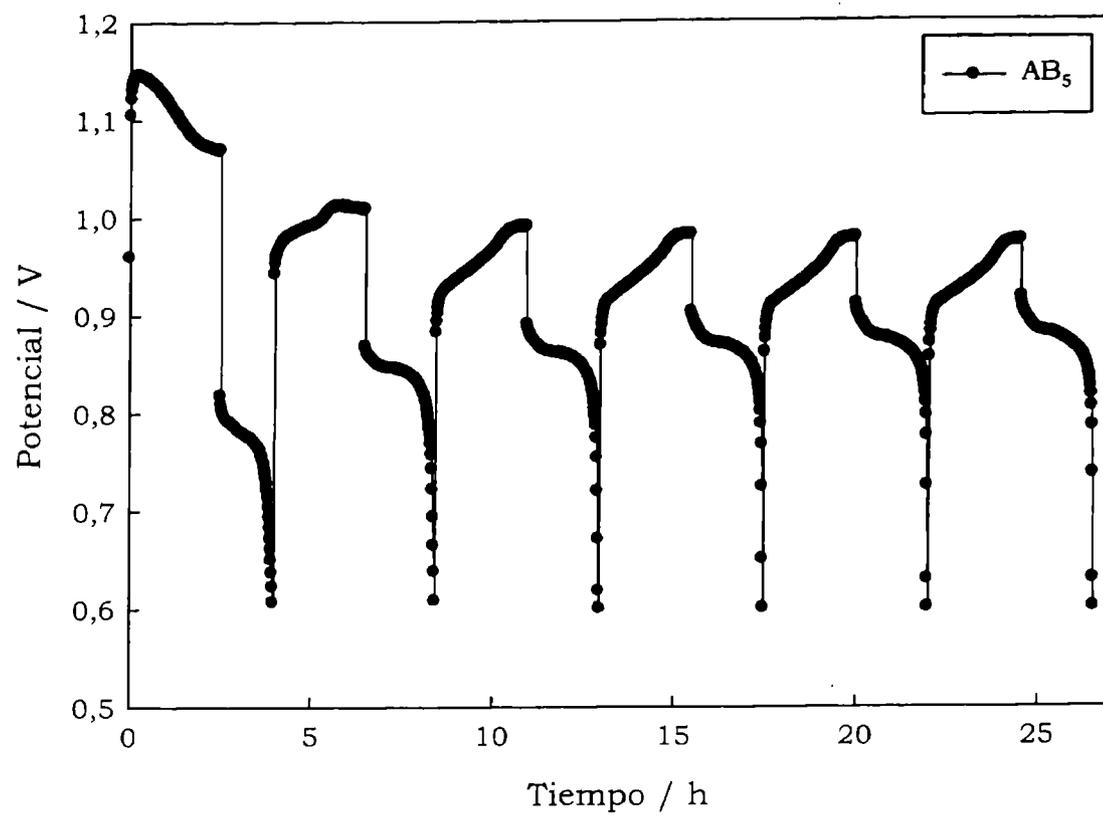
## 6.3 Resultados y Discusión

---

### 6.3.1 Activación electrodo negativo

La cantidad de material activo en el electrodo negativo se determinó considerando que su capacidad debería ser dos o tres veces superior a la capacidad de descarga del electrodo positivo ( $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ). De esta manera las modificaciones en el electrodo positivo son las que afectan directamente al desempeño de la celda prototipo.

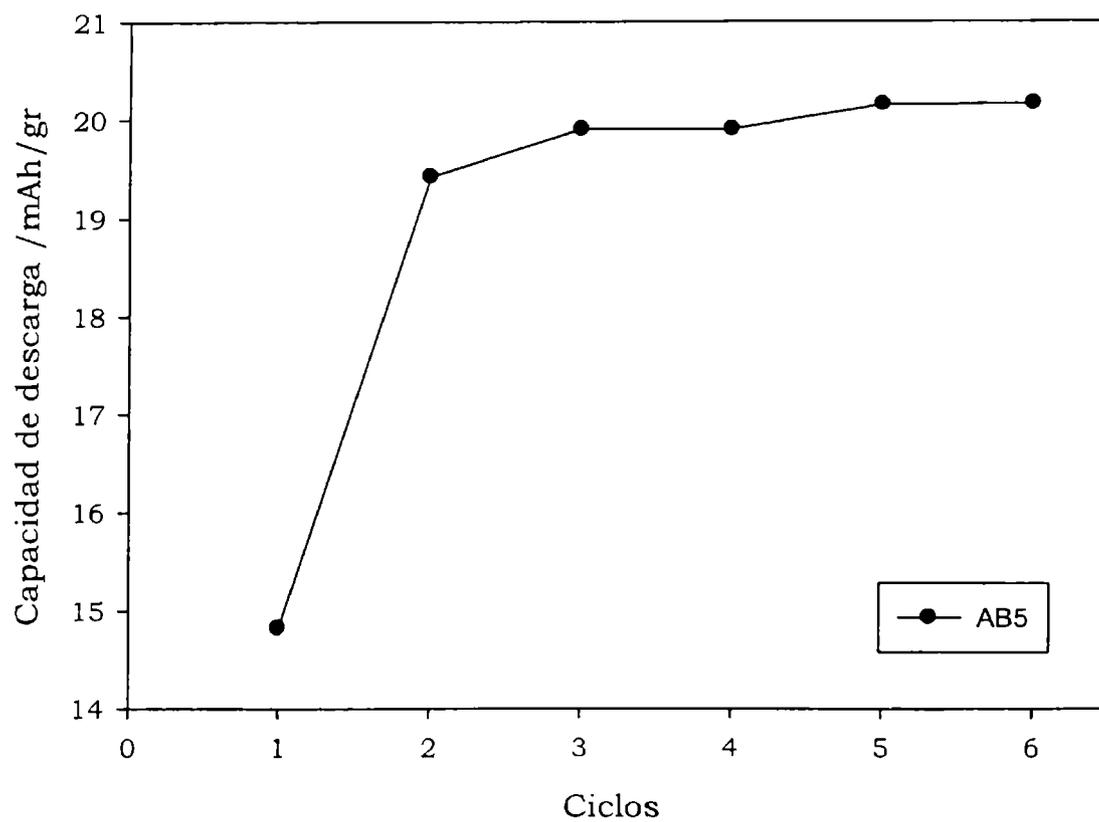
En la figura 6.4 se presentan las curvas de carga-descarga correspondiente a los seis ciclos de activación del electrodo negativo. En esta figura se puede observar que los límites de potencial están entre 1,0 y 0,6V.



**Figura 6.4.** Perfil de potencial de los ciclos carga-descarga en el proceso de activación del electrodo negativo (AB<sub>5</sub>).

Se calculó la capacidad de descarga para cada uno de los ciclos de activación, con el fin de asegurar la máxima capacidad de descarga posible.

En la figura 6.5 se observa que la capacidad del electrodo alcanzó su máximo valor para 20,16 mAh.



**Figura 6.5.** Capacidad de descarga en función de los ciclos de carga-descarga.

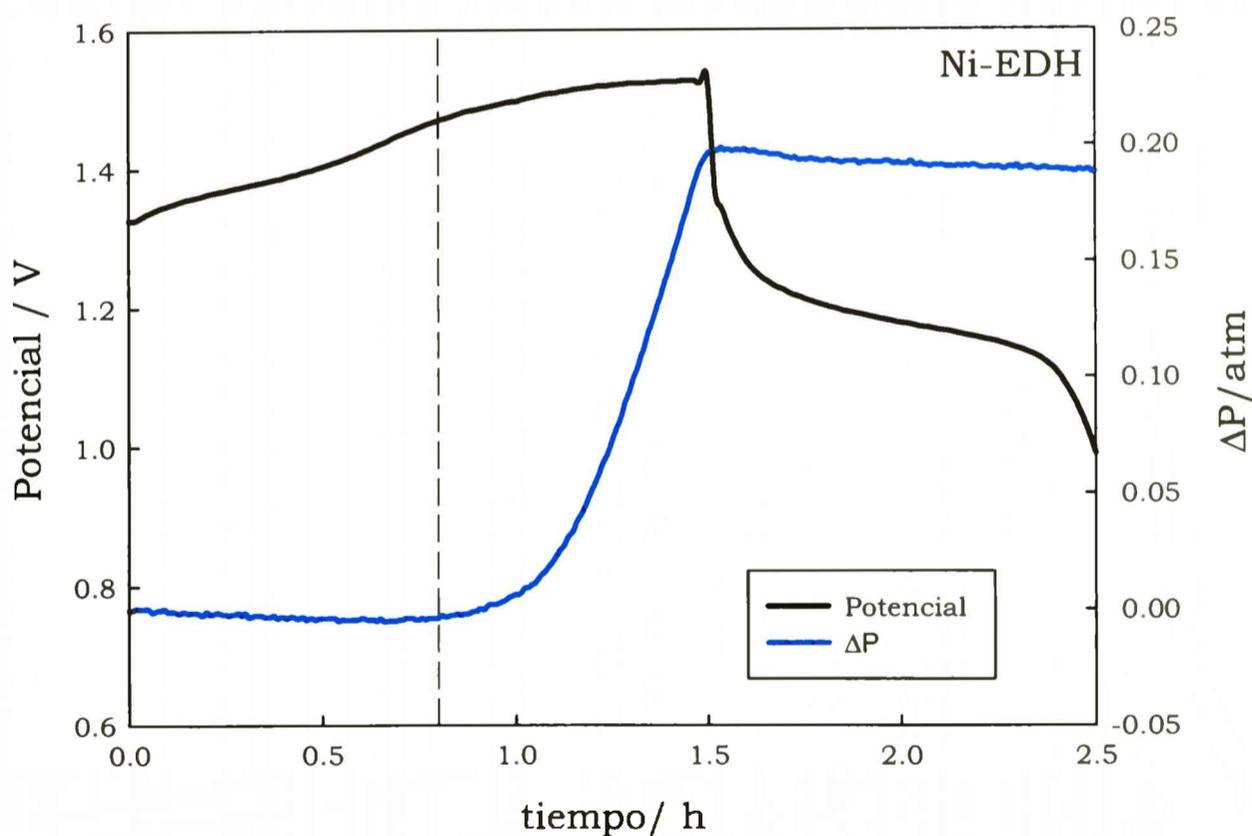
### 6.3.2 Caracterización electroquímica

#### 6.3.2.1 Influencia del cobalto sobre la reacción de generación de oxígeno

La influencia de cobalto se estudió utilizando un electrodo fabricado con material activo que no contenía el aditivo (Ni-EDH) y otro con el aditivo (NiCo-EDH) manteniendo en ambos casos la misma estructura principal del hidróxido de níquel. Según se determinó en los estudios informados en el Capítulo 4, ambos materiales presentan una mayor proporción de fase  $\alpha$ -.

En la figura 6.6 se presentan los perfiles del potencial durante la carga-descarga y el perfil de la variación de presión ( $\Delta p$ ) en el interior de la celda para el *ciclado (A)* para el prototipo construido con el electrodo armado con Ni-EDH.

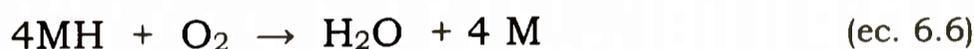
Las corrientes de carga-descarga se mantuvieron en 7 mA.



**Figura 6.6.** Perfiles de potencial y presión interna para el prototipo construido con el electrodo Ni-EDH con una corriente de carga de  $0,7C_n$  durante 1,5 h.

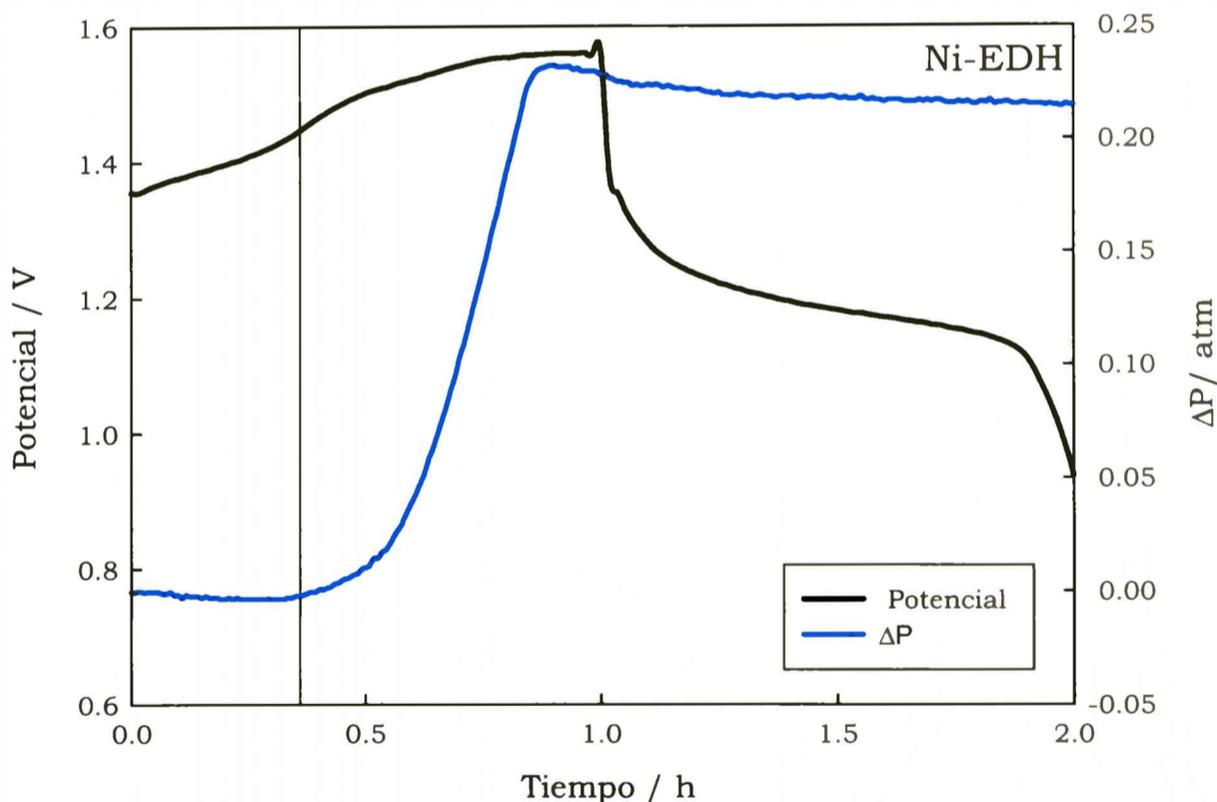
Se observa un aumento en la presión a partir de 0,75 h de carga. La presión aumenta bruscamente hasta alcanzar un  $\Delta P$  respecto al estado inicial de 0,20 atm aproximadamente. Luego durante el proceso de descarga la presión decae suavemente.

Este decaimiento está causado por la difusión del oxígeno a través del separador el cual reacciona con el hidrógeno adsorbido en el electrodo negativo (ec. 6.6) (ver Capítulo 1)



En la figura 6.7 se muestra la respuesta del ciclado utilizando el método **B** (ver sección 6.2.6.2). En este perfil el aumento de presión comienza a 0,45 h de la carga y alcanza un aumento máximo de presión de 0,23 atm.

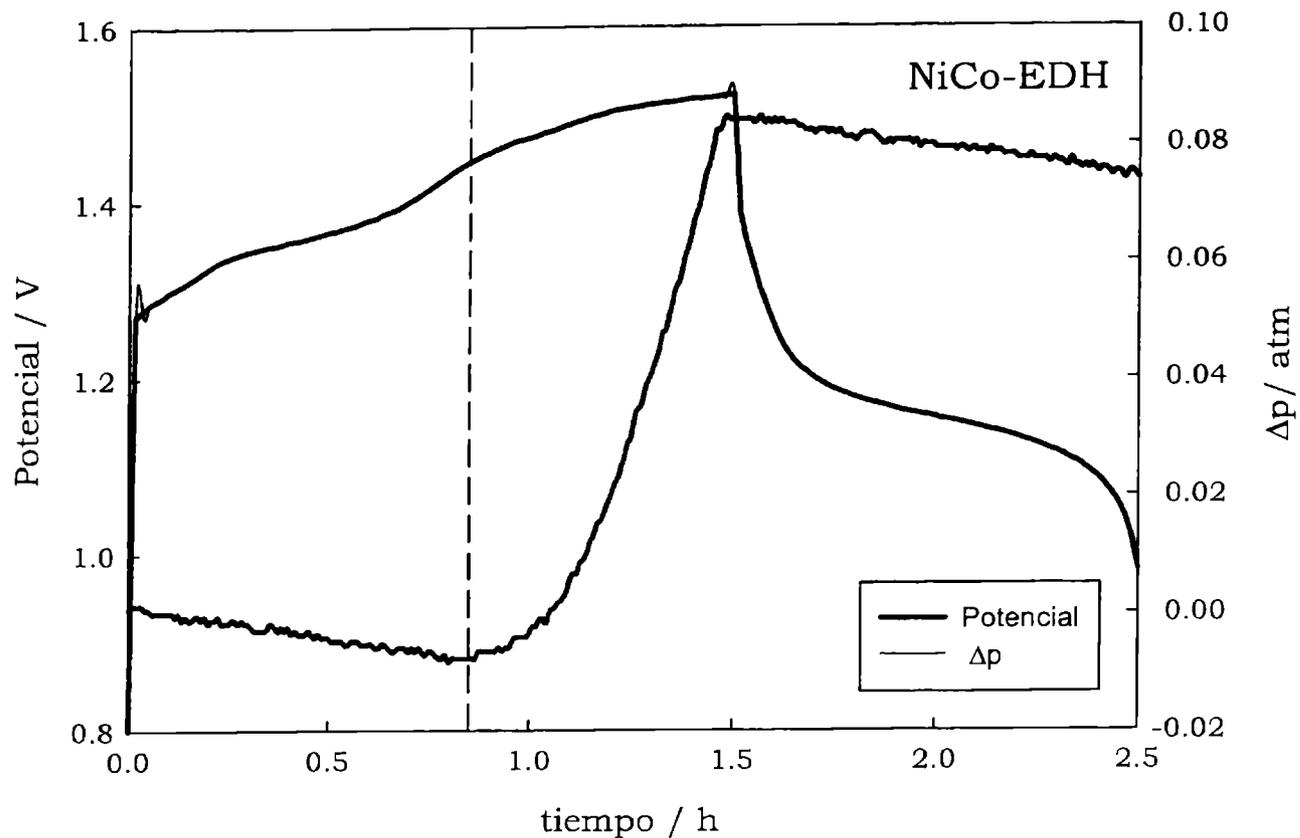
Durante la última etapa del proceso de carga, la presión comienza a disminuir y continúa decayendo suavemente a lo largo de todo el proceso de descarga.



**Figura 6.7.** Perfiles de potencial y presión interna para el prototipo construido con el electrodo Ni-EDH con una corriente de carga de  $1C_n$  durante 1 h.

En la figura 6.8 se presentan los perfiles de potencial y presión para el proceso de carga-descarga del electrodo construido con material activo NiCo-EDH.

Para este electrodo la corriente de carga-descarga fue de 8 mA.

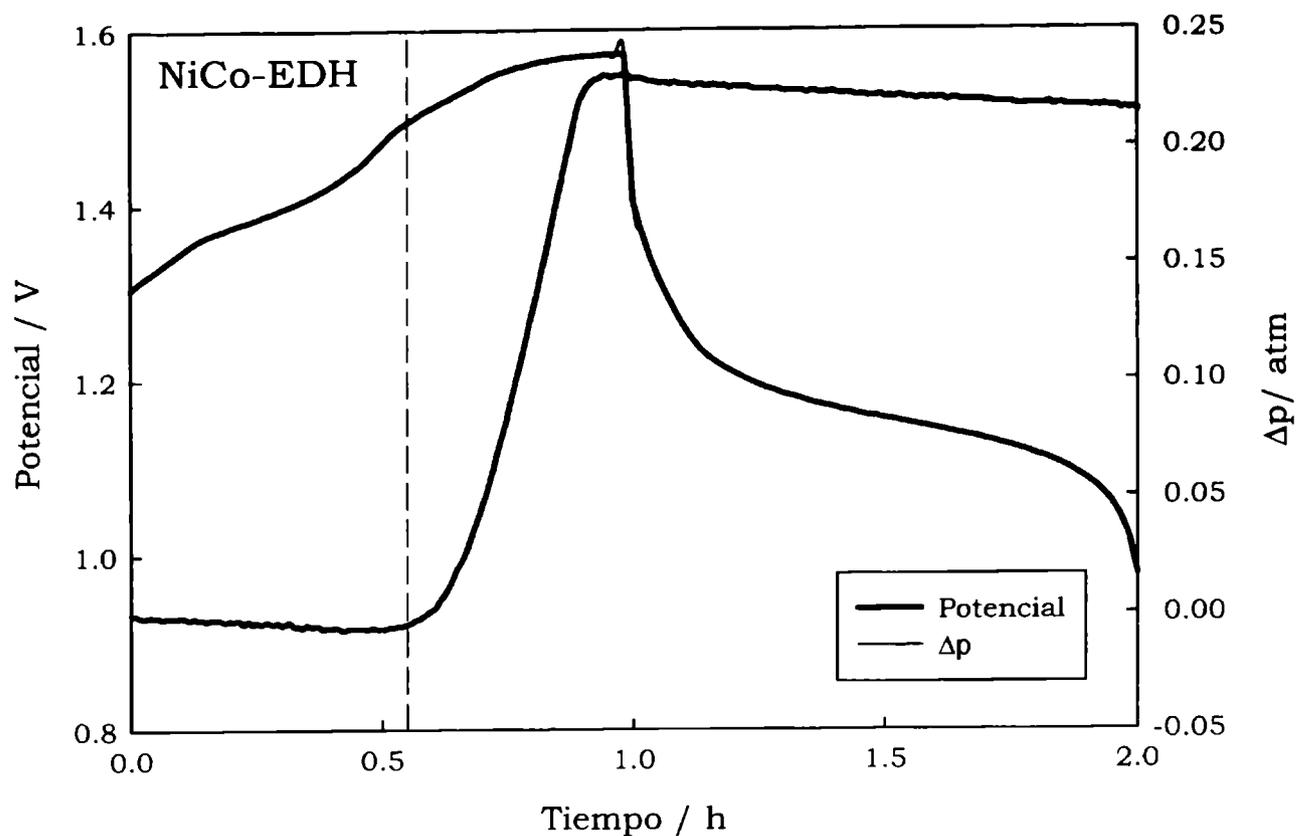


**Figura 6.8.** Perfiles de potencial y presión interna para el prototipo construido con el electrodo NiCo-EDH con una corriente de carga de  $0,7C_n$  durante 1,5 h

El aumento de presión se registra a partir de 0,85 h de carga, llegando a un máximo de  $\Delta p$  de 0,08 atm.

El suave descenso de la presión se repite durante la etapa de descarga.

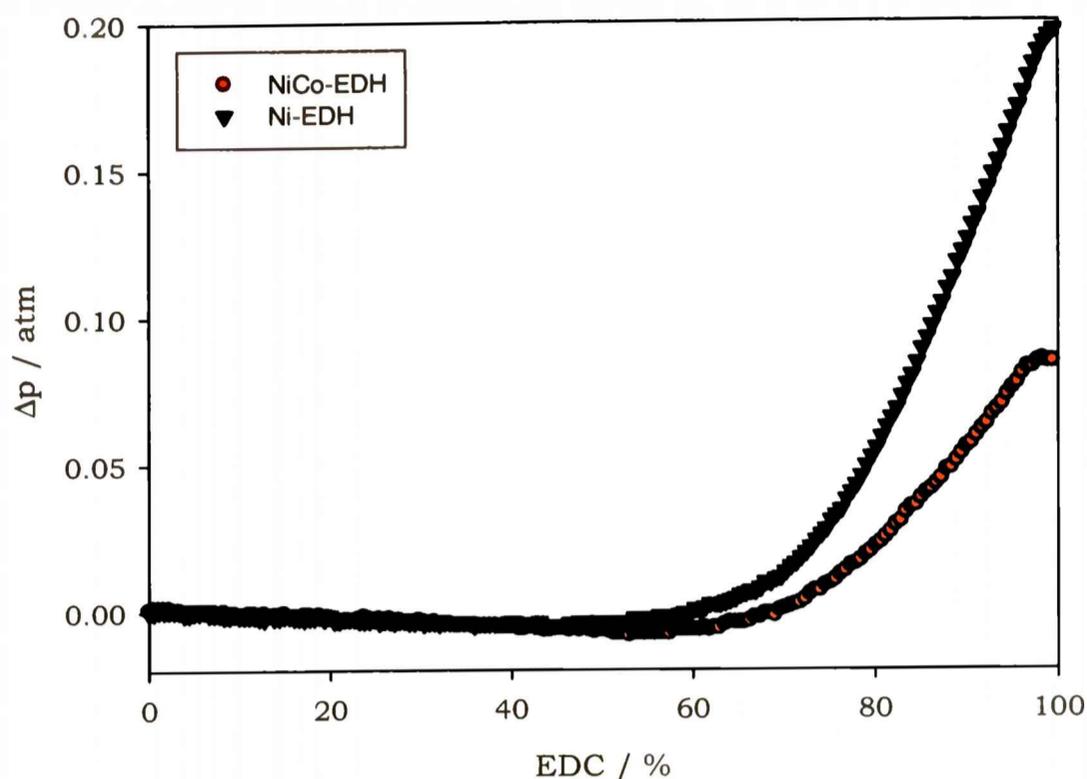
En la figura 6.9 se presentan los datos obtenidos a partir de la segunda etapa de carga utilizando el método B (ver sección 6.2.6.2) de carga-descarga.



**Figura 6.9.** Perfiles de potencial y presión interna para el prototipo construido con el electrodo NiCo-EDH con una corriente de carga de  $1C_{dn}$  durante 1h.

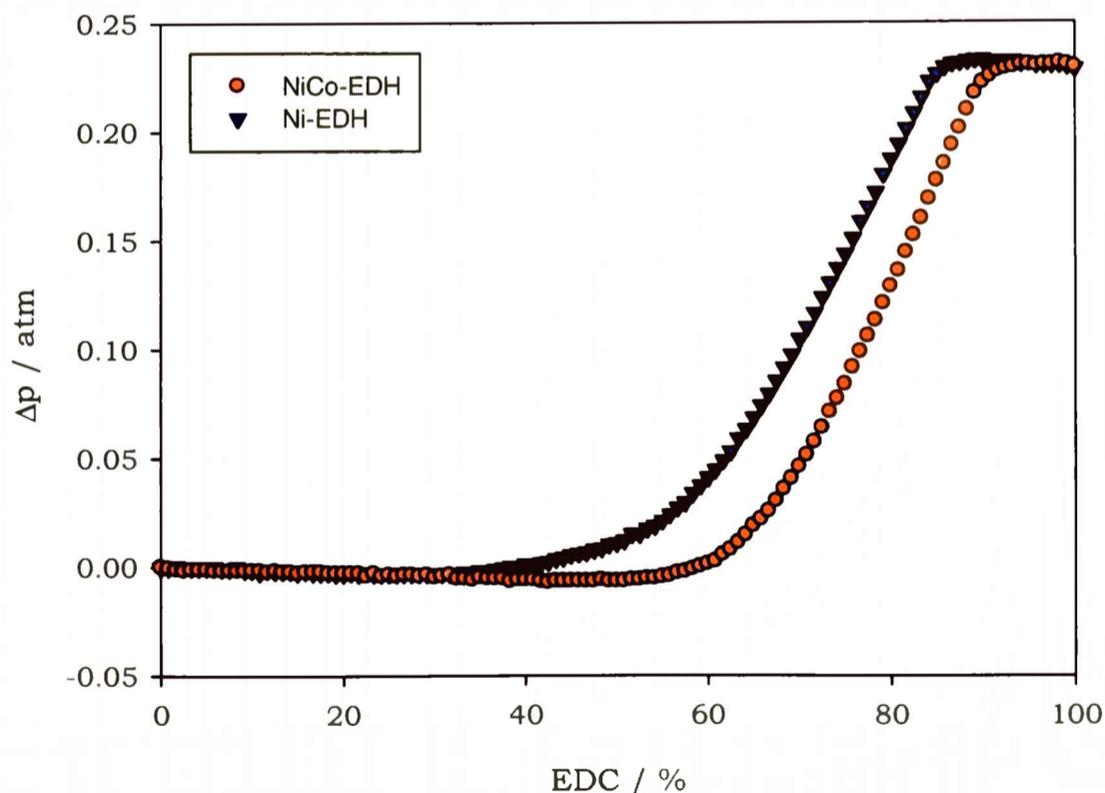
En este caso el incremento de la presión comienza a partir de 0,77 h el equivalente al 77% del estado de carga y la mayor diferencia de presión alcanzada al final de la carga es de 0,23 atm.

La presencia de cobalto se evidencia en el retardo del inicio de la reacción de generación de oxígeno durante la etapa de carga. En las figuras 6.10 y 6.11 se comparan los perfiles de presiones en ambos electrodos para corrientes de  $0,7C_{dn}$  y  $1C_{dn}$ .



**Figura 6.10.** Evolución de la presión en función del estado de carga, para las mismas velocidades de reposición. ( $I_c=0,7 C_{dn}$ )

Para velocidades de carga  $I_c=0,7 C_{dn}$  la generación de oxígeno comienza antes del 52 % de completar la carga para el electrodo construido con hidróxido de níquel sin cobalto mientras que para el electrodo en el que está presente el cobalto se logra retrasar esa situación hasta casi llegar al 60 % del estado de carga sin observar un aumento significativo de la presión.



**Figura 6.11.** Evolución de la presión en función del estado de carga, para las mismas velocidades de reposición. ( $I_c=1 C_{dn}$ )

Para altas velocidades de carga (figura 6.11) 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.

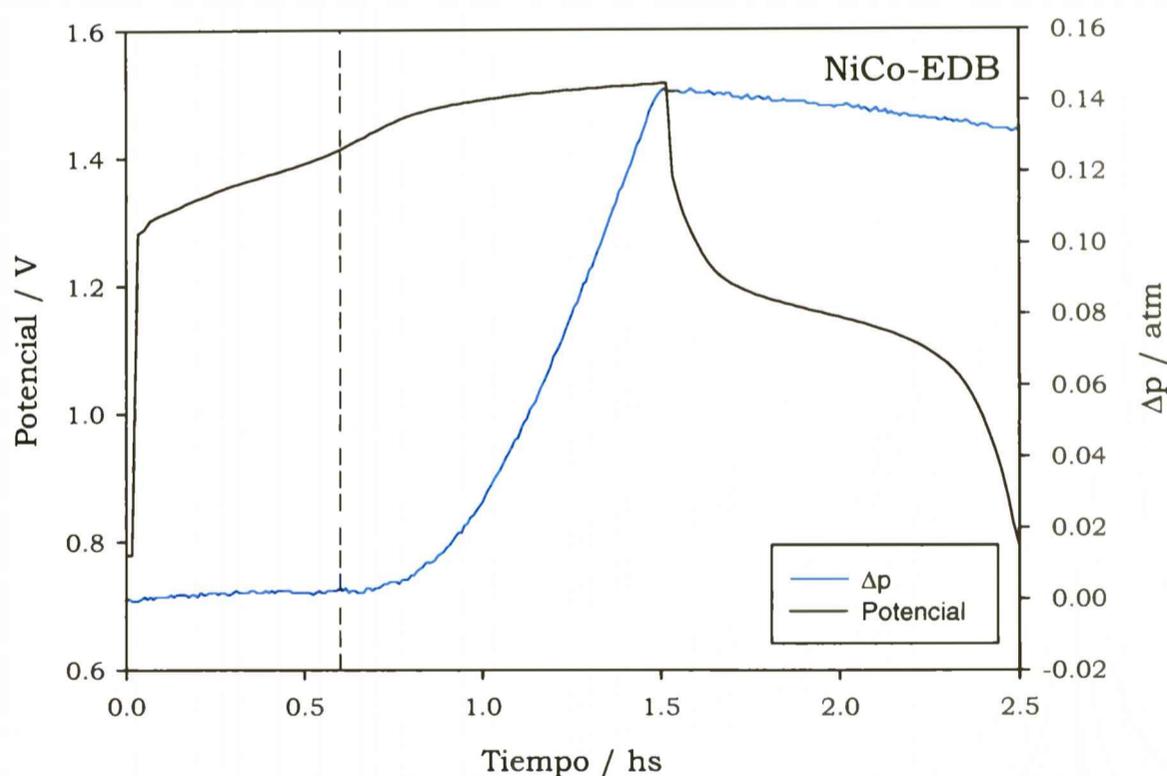
### 6.3.2.2 Influencia de la estructura del hidróxido de níquel sobre la reacción de generación de oxígeno

Se siguió la secuencia de ensayos antes mencionados (ver sección 6.2.6.2) utilizando como electrodo positivo los construidos con los materiales activos conteniendo el aditivo de cobalto NiCo-EDB y NiCo-EDH (ver Capítulo 4).

NiCo-EDB está formado principalmente por la fase  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> (ver Capítulo 4)

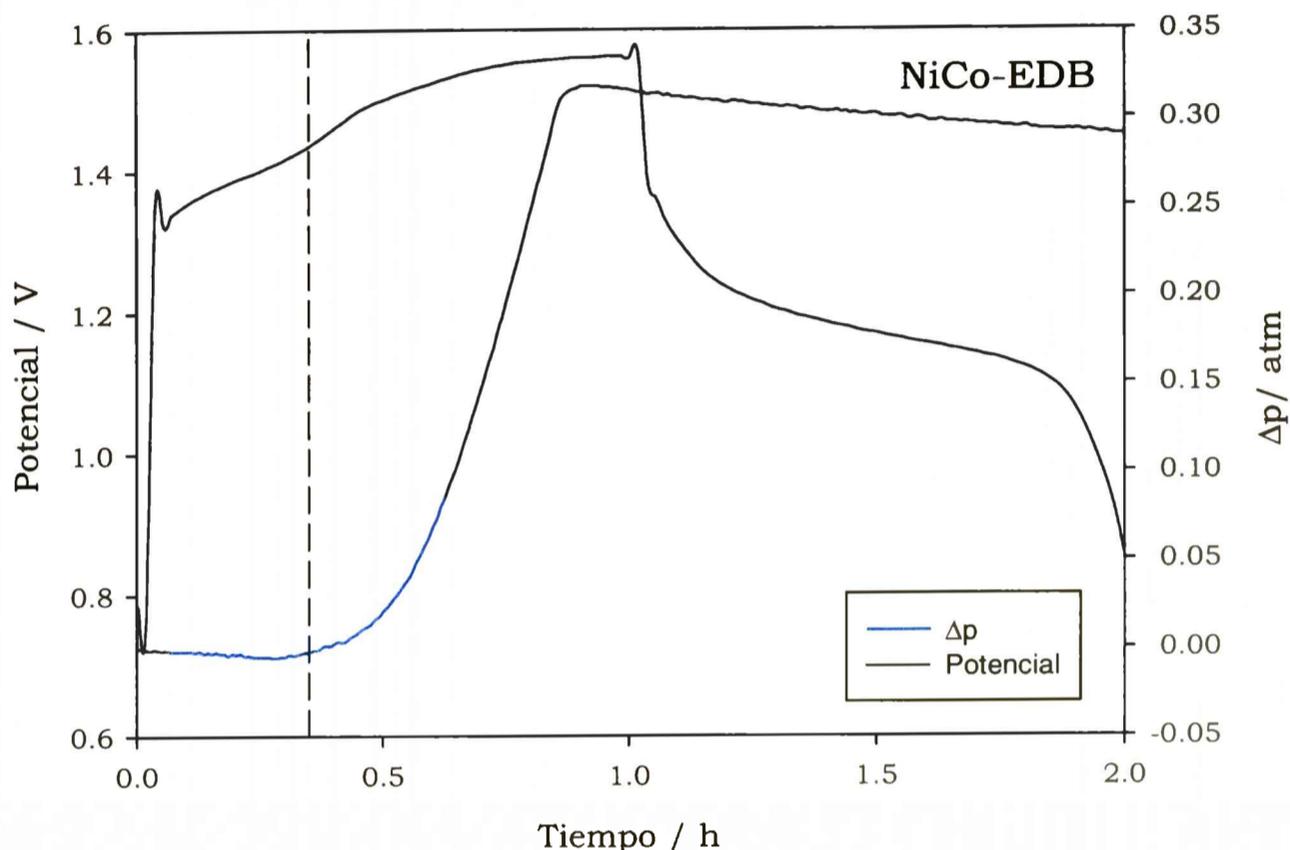
NiCo-EDH tiene una estructura  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> con mayor cantidad de defectos presentes en la estructura del material (Ver Capítulo 4)

En la figura 6.12 se muestran las curvas de potencial y presión para la carga-descarga del electrodo de NiCo-EDB, para corriente a  $0,7C_n$  durante 1,5 h.



**Figura 6.12.** Perfiles de potencial y  $\Delta p$  en función del tiempo para corriente a  $0,7 C_{dn}$  durante 1,5 h para el electrodo NiCo-EDB.

El incremento en la presión comienza a las 0,6 h a diferencia de lo que sucede cuando la corriente utilizada para realizar la carga es de  $1C_n$  durante 1 h que ese punto de quiebre está en 0,35 h (figura 6.13).

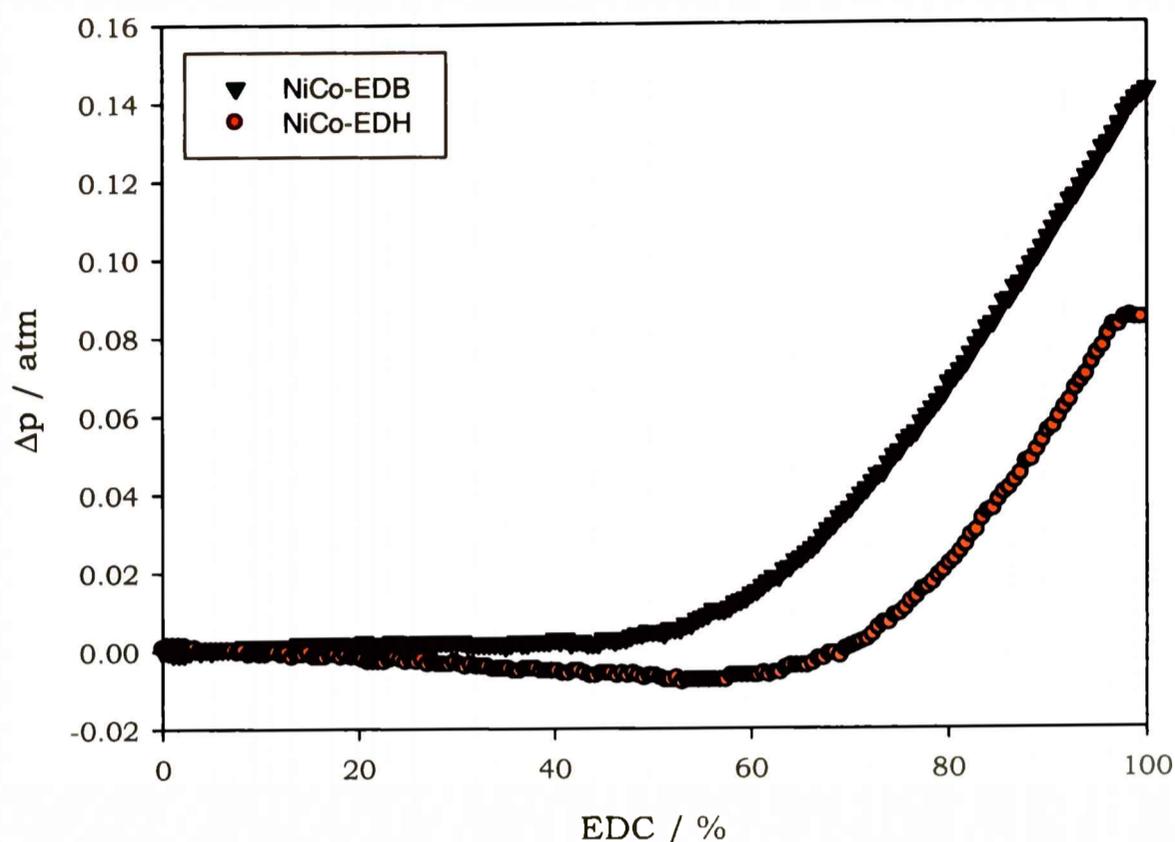


**Figura 6.13.** Perfiles de potencial y  $\Delta p$  en función del tiempo para corriente de  $1 C_{dn}$  durante 1h para el electrodo NiCo-EDB.

El incremento total de la presión en este caso (figura 6.13) fue de 0,30 atm.

Los electrodos que se compararon en esta etapa difieren únicamente en las fases que están presentes en el material activo, aquel electrodo que está construido con NiCo-EDH (figuras 6.8 y 6.9) presenta un aumento de presión al finalizar la carga menor que para el producido cuando se utiliza el electrodo de NiCo-EDB (figuras 6.12 y 6.13)

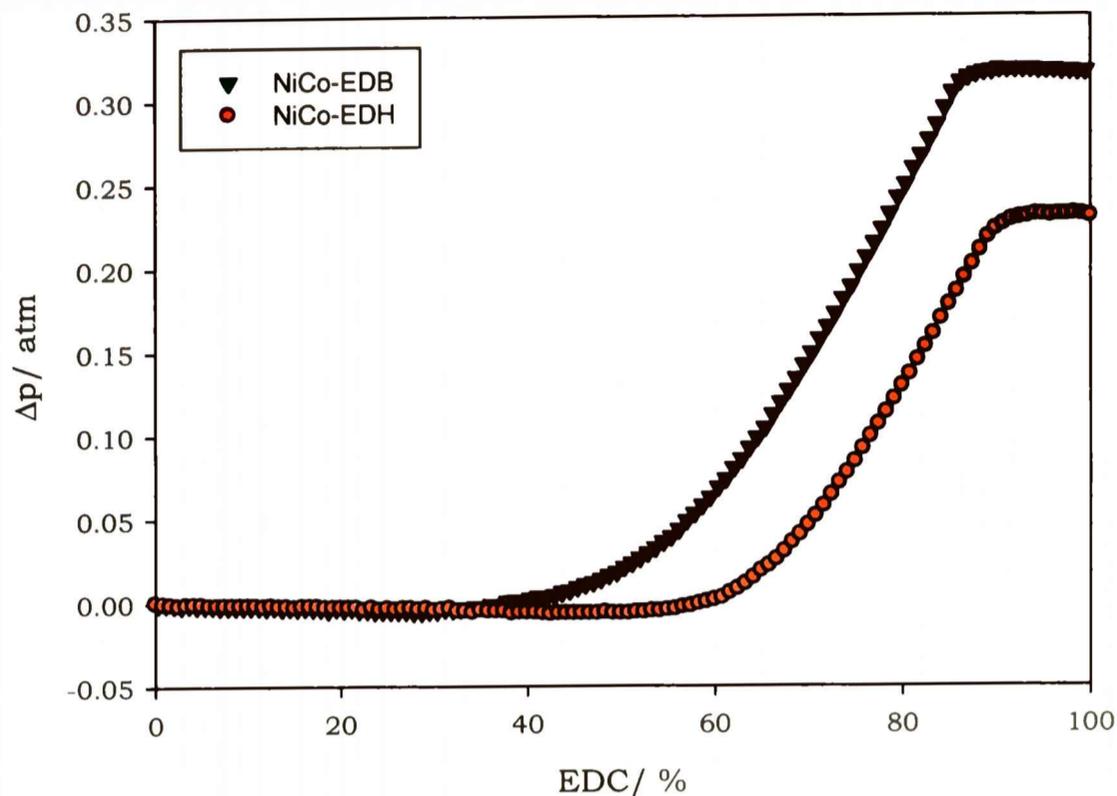
En la figura 6.14 se comparan las curvas de presiones en función del estado de carga para los electrodos NiCo-EDH y NiCo-EDB utilizando una corriente de carga de  $0,7 C_{dn}$ .



**Figura 6.14.** Evolución de la presión en función del estado de carga, para las mismas velocidades de reposición. ( $I_c=0,7 C_{dn}$ )

Para el electrodo construido con NiCo-EDH el aumento de presión comienza a ca. 62 % EDC mientras que para el NiCo-EDB comienza a ca. 47 % EDC.

En la figura 6.15 se muestra la evolución de la presión en función del estado de carga, para las mismas velocidades de reposición y para  $I_c=1 C_{dn}$ . La respuesta observada es similar a la mostrada la figura 6.14. Para NiCo-EDH la presión comienza a aumentar a ca. 58 % EDC y a ca. 36 % EDC para el NiCo-EDB. En ambos casos el NiCo-EDH es el que presenta la mejor respuesta frente al aumento de presión en el interior de la celda. Esto implica que la presencia de una fase  $\alpha$ - modifica favorablemente la reacción de generación de oxígeno.



**Figura 6.15.** Evolución de la presión en función del estado de carga, para las mismas velocidades de reposición. ( $I_c=1 C_{dn}$ )

Los factores que intervienen en la reacción de generación de oxígeno, son:

- Estructura del material activo
- Desórdenes estructurales
- Presencia de iones en la estructura del hidróxido de níquel

Estas características del material afectan directamente a la conductividad del electrodo. A mayor conductividad menor serán los sobrepotenciales generados durante el proceso de carga-descarga.

También tiene influencia sobre la reacción de generación de oxígeno, el tamaño de las partículas del material activo. Kiani y colaboradores [6.21] determinaron que el  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> de partículas nanométricas exhibe un mejor desempeño electroquímico que el  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> con partículas micrométricas. Dentro de estas mejoras se encuentra el incremento del potencial al cual ocurre la reacción de generación de oxígeno. A menor tamaño de partícula el proceso de difusivo del protón se facilita, y en consecuencia los sobrepotenciales son menores.

Según las caracterizaciones realizadas y presentadas en el Capítulo 4, el material activo NiCo-EDB está conformado por partículas de mayor tamaño que las de NiCo-EDH, por lo tanto el comportamiento obtenido (figuras 6.11 y 6.12) se corresponde con lo informado en la literatura.

En los voltamperogramas informados en el Capítulo 4 (figura 4.5) se observa una mayor diferencia entre los potenciales de generación de oxígeno y el del pico anódico ( $E_{ox-Epa}$ ) para NiCo-EDH que para NiCo-EDB. Esta mayor diferencia entre los valores de los potenciales está directamente relacionada con la presencia de la fase  $\alpha$ - en el material activo.

### 6.3.2.3 Cálculo de la eficiencia de carga

En los ensayos se midió una corriente neta que está formada por dos componentes: la corriente que es utilizada para la transformación de  $Ni^{2+}/Ni^{3+}$  y la corriente consumida en la electrólisis de la solución acuosa para formar principalmente  $O_2$ .

Utilizando las leyes de Faraday [6.22] es posible distinguir esas dos corrientes.

Teniendo en cuenta la reacción de formación de oxígeno en medio alcalino fuerte (ec. 6.7), escribiendo la presión interna como la sumatoria de las presiones del vapor de agua y de oxígeno (ec. 6.8) y considerando al oxígeno como un gas ideal (ec. 6.10), es posible calcular el número de moles de oxígeno ( $n_{O_2}$ ) formado (ec. 6.11) a lo largo del periodo de la carga.



donde la presión interna ( $P_{int}$ ) es la suma de la presión parcial de oxígeno ( $P_{O_2}$ ) y la presión parcial de vapor de agua ( $P_{H_2O}$ )

$$P_{int} = P_{H_2O} + P_{O_2} \quad (\text{ec. 6.8})$$

La  $P_{int}$  es la medida directamente por el transductor

$$P_{O_2} = P_{\text{int}} - P_{H_2O} \quad (\text{ec. 6.9})$$

$$P_{O_2} = \frac{n_{O_2} \cdot R \cdot T}{V_{\text{vacío}}} \quad (\text{ec. 6.10})$$

$$\frac{P_{O_2} \cdot V_{\text{vacío}}}{R \cdot T} = n_{O_2} \quad (\text{ec. 6.11})$$

Datos:

$$P_{H_2O} = 23,746 \text{ mmHg a } 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$V_{\text{vacío}} = 4,55 \text{ cm}^3$$

$$R = 0,082 \left[ \frac{l \cdot atm}{mol \cdot K} \right]$$

Conociendo el equivalente electroquímico del oxígeno ( $\zeta$ )

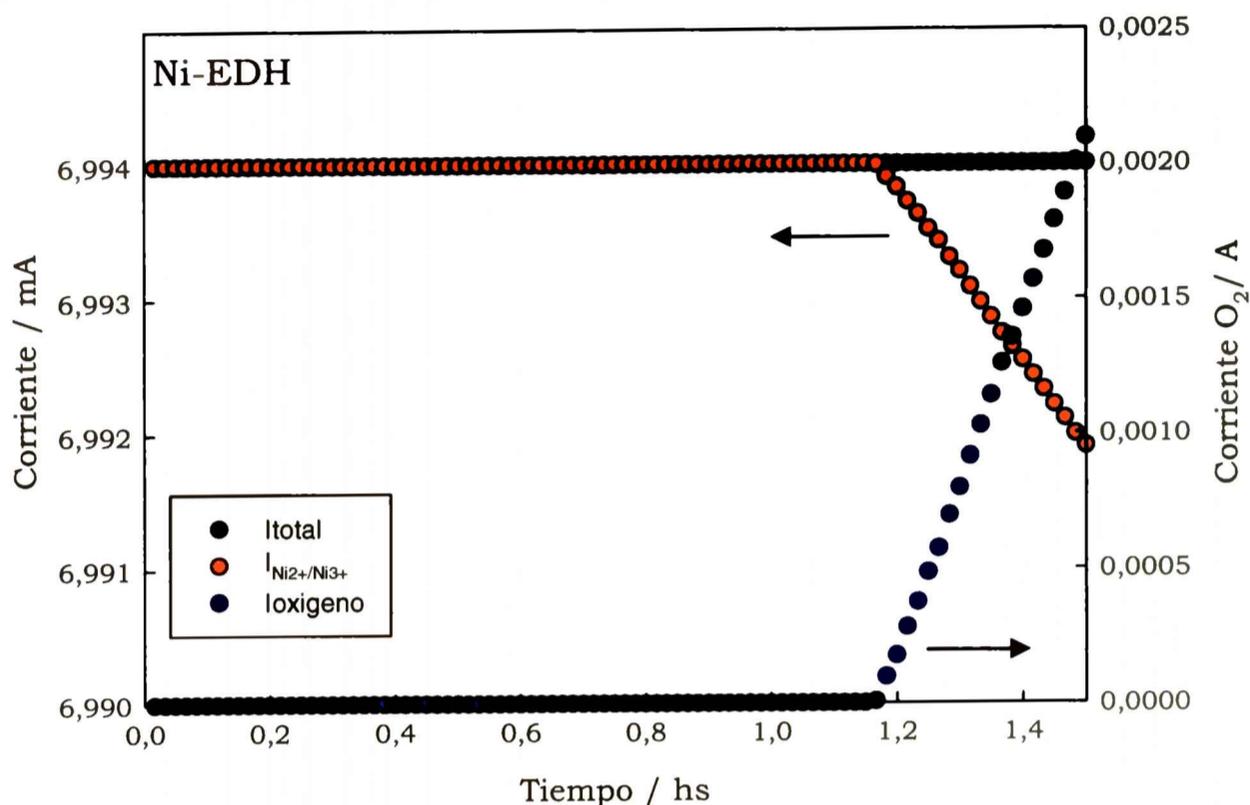
$$\zeta = 8 \left[ \frac{gr_{O_2}}{C} \right]$$

y con la ec. 6.12 se calcula la carga utilizada para la formación de  $n_{O_2}$ .

$$\frac{n_{O_2} \cdot PM_{O_2}}{\zeta} = q = I_{\text{oxígeno}} \cdot t \quad (\text{ec. 6.12})$$

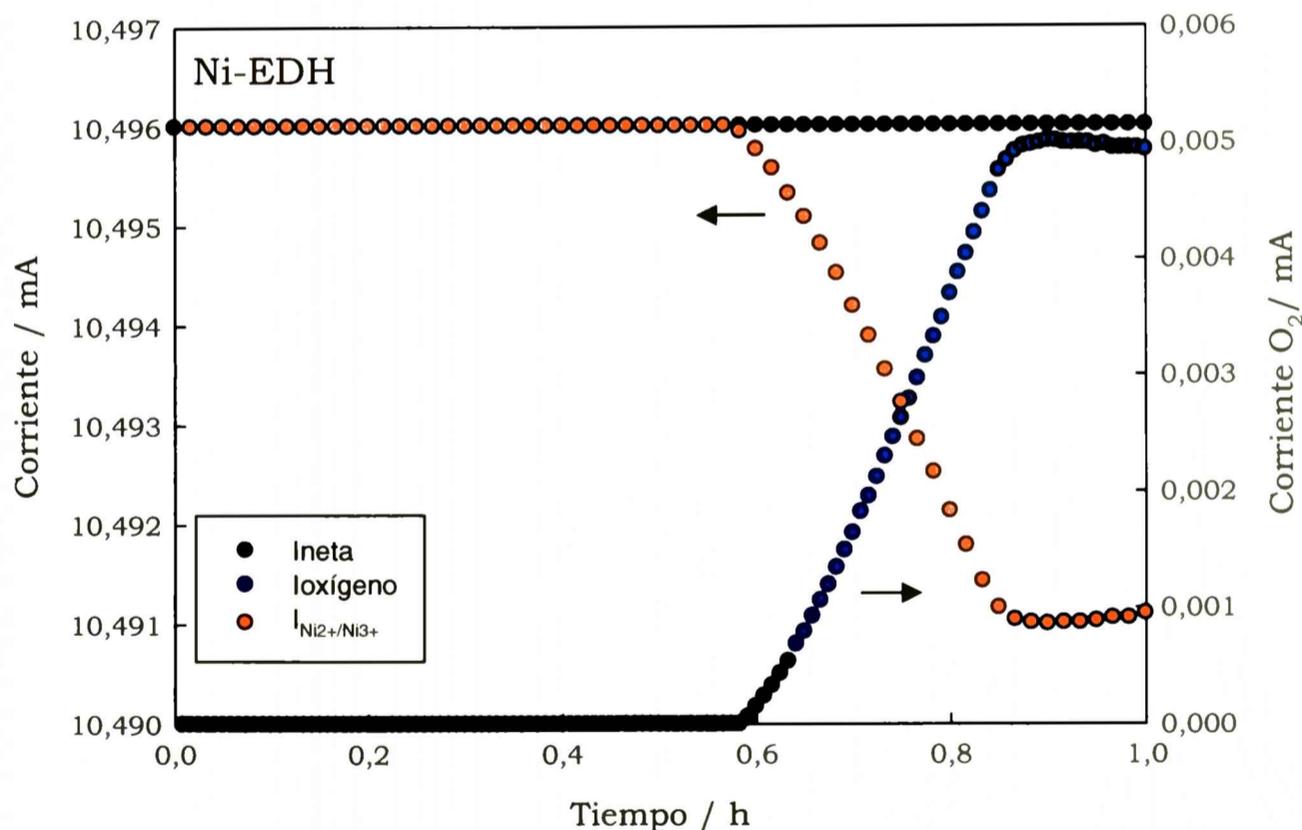
De esta manera se puede discriminar entre la corriente que participa en la formación de oxígeno ( $I_{\text{oxígeno}}$ ) y en la transformación del  $Ni^{2+}/Ni^{3+}$  ( $I_{Ni^{2+}/Ni^{3+}}$ ) y calcular una eficiencia de carga real (ec. 6.5).

En las figuras 6.16 a y b se muestran los perfiles de las corrientes que participan durante el proceso de carga.



**Figura 6.16 a.** Perfiles de corrientes en función del tiempo para una corriente de carga a  $0,7C_{dn}$  para el electrodo Ni-EDH.

La eficiencia de carga para el electrodo Ni-EDH a una corriente de carga de  $0,7 C_{dn}$  es del 97,9 %.



**Figura 6.16 b.** Perfiles de corrientes en función del tiempo para una corriente de carga a  $1 C_{dn}$  para el electrodo Ni-EDH.

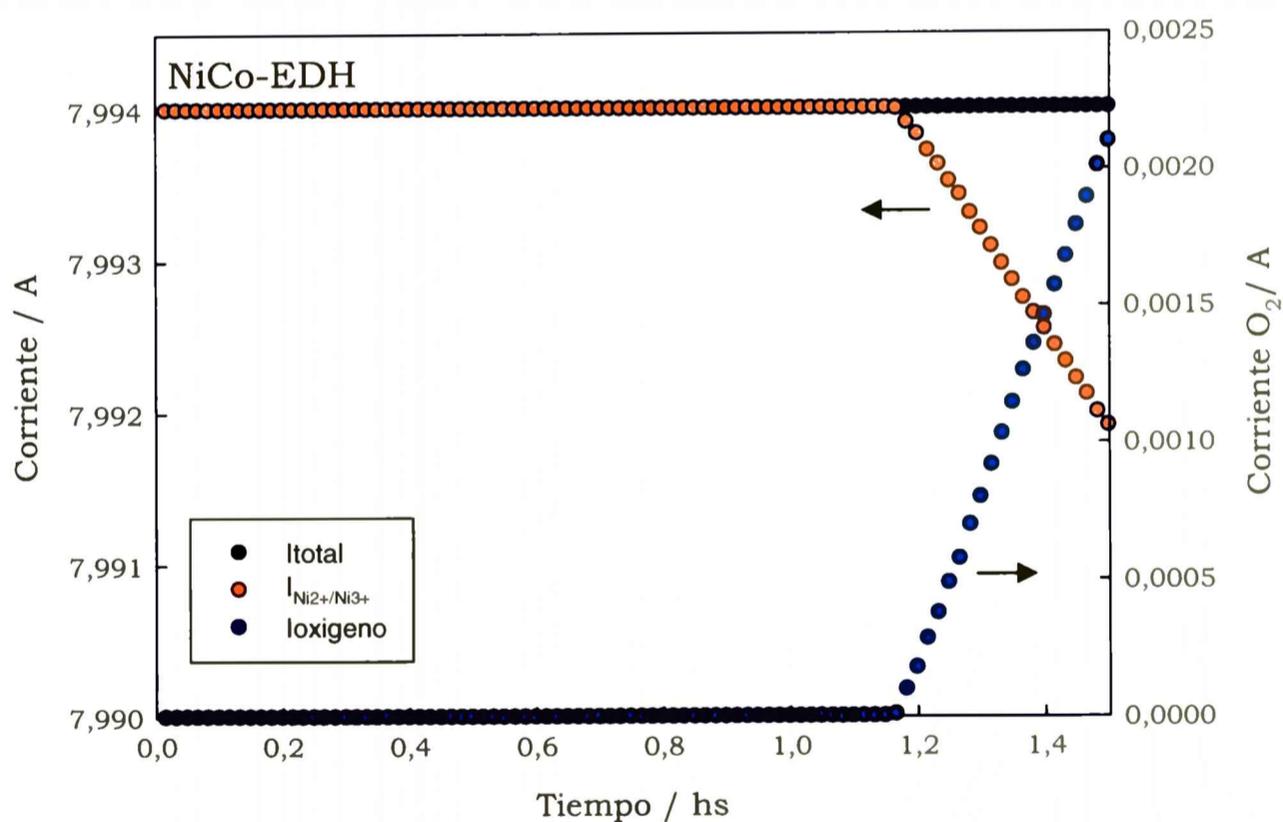
En la etapa final del proceso de carga se observa una disminución en  $I_{Ni^{2+}/Ni^{3+}}$  reduciendo la cantidad de energía real almacenada.

Para el caso en que la corriente de carga es mayor ( $1 C_{dn}$ ) las corrientes pueden diferenciarse aún más, tal como se muestra en la figura 6.16 b.

La eficiencia de carga para el electrodo Ni-EDH a una corriente de carga de  $1 C_{dn}$  es del 94,5 %, valor que se corresponde por el aumento de los sobrepotenciales debido a la intensidad de corriente.

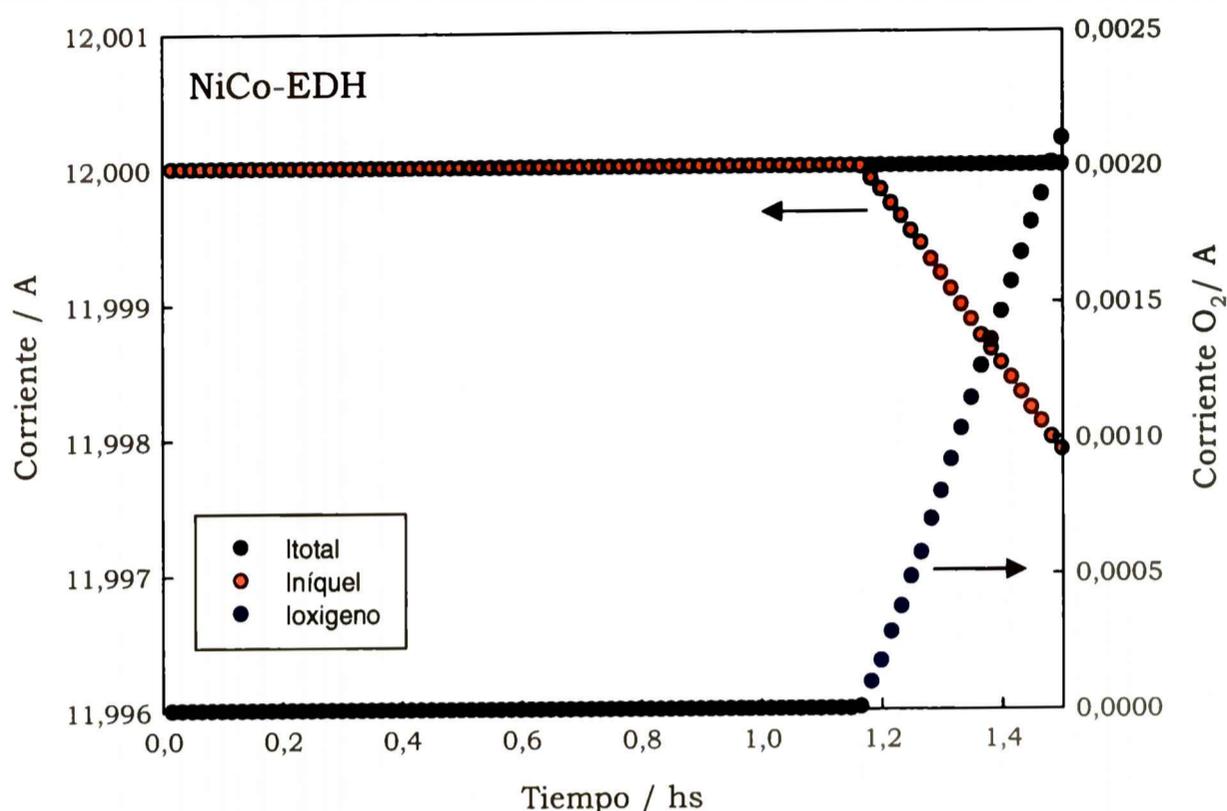
En ambos casos se observa una disminución en la corriente de carga, lo que lleva a una recarga menos eficiente.

Para el caso en el que está presente el cobalto en el material activo la disminución de la eficiencia de carga es menor tal como se observa en las figuras 6.17 a y b.



**Figura 6.17a.** Perfiles de corrientes en función del tiempo para carga a  $0,7 C_{dn}$  para el electrodo NiCo-EDH.

La eficiencia de carga para el electrodo NiCo-EDH a una corriente de carga de  $0,7 C_{dn}$  es del 98,8 %.



**Figura 6.17b.** Perfiles de corrientes en función del tiempo para carga  $1C_{dn}$  para el electrodo NiCo-EDH

La eficiencia de carga para el electrodo NiCo-EDH a una corriente de carga de  $1C_{dn}$  es del 96,2%.

La comparación de los cuatro valores para la eficiencia de carga, permite concluir que el efecto que produce la presencia de cobalto es aumentar la eficiencia de carga. Este efecto se corresponde con el retraso en la generación de oxígeno durante el período de carga, debido a la composición y a las características estructurales del material activo (ver Capítulo 4)

---

## 6.4 Conclusiones

---

- ⊙ Con el objetivo de mejorar la capacidad y el comportamiento en la carga y en la descarga de las baterías comerciales de níquel-hidruro metálico, se simuló el comportamiento de una batería. Se trabajó en condiciones operativas similares a las empleadas en las baterías comerciales, pero usando el material activo desarrollado en el laboratorio para el armado del electrodo de trabajo. La presencia de cobalto mejora la conductividad eléctrica entre el

material activo y el colector de corriente lo que se traduce en un aumento de la eficiencia de carga y una disminución de la sobrepresión generada por el desprendimiento de oxígeno.

⊙ El material activo con mayor proporción de  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> (NiCo-EDH) aumenta la diferencia entre el potencial al cual ocurre la reacción Ni<sup>2+</sup>/Ni<sup>3+</sup> y el potencial necesario para que tenga lugar la reacción de generación de oxígeno. La mayor separación entre esos potenciales favorece el aumento de la eficiencia de carga del electrodo de Ni(OH)<sub>2</sub>.

⊙ Otro aspecto que afecta la eficiencia de carga es el tamaño de la partícula. El menor tamaño de las partículas de NiCo-EDH respecto a NiCo-EDB aumenta el área superficial del electrodo facilitando el proceso de difusión del protón que como se mencionó anteriormente (*ver Capítulo 4*) es el proceso determinante de la velocidad de la reacción de óxido-reducción durante la carga-descarga.

⊙ La eficiencia de carga observada en los cuatro electrodos es menor al 100 %. El agregado de cobalto aumenta la eficiencia de carga pero no es suficiente como para transformar todo el material activo presente en el electrodo. Por lo tanto se concluye que es necesario un exceso de carga para poder asegurar una transformación completa de todo el hidróxido de níquel que forma parte del material activo y es el responsable del almacenamiento de energía.

---

## 6.5 Referencias

---

- [6.1] MacDonald DD, Pound BG, Lenhart SJ. *J Power Sources* 29, 477 (1990).
- [6.2] Graeme A. Snook 1, Noel W. Duffy, Anthony G. Pandolfo, *Journal of Power Sources* 168, 513 (2007).
- [6.3] X.Y.Wang, H. Luo, H.P. Yang, P.J. Sebastian, S.A. Gamboa, *Int. J. Hydrogen Energy* 29, 967 (2004).
- [6.4] B.L. Bourgault, B. Conway, *Can. J. Chem.* 37, 292 (1959).
- [6.5] H. Chen, J.M. Wang, T. Pan, Y.L. Zhao, J.Q. Zhang, C.N. Cao, *J. Power Sources* 143, 243 (2005).
- [6.6] X.Y.Wang, H. Luo, H.P. Yang, P.J. Sebastian, S.A. Gamboa, *Int. J. Hydrogen Energy* 29 967 (2004).
- [6.7] A.A. Kamnev, *Electrochim. Acta* 41 267 (1996).
- [6.8] L. Indira, M. Dixit, P.V. Kamata, *J. Power Sources* 52, 93 (1994).
- [6.9] X.X. Yuan, Y.D. Wang, F. Zhang, *J. Mater. Sci. Technol.* 17 S119 (2001).
- [6.10] G. Bronoel and J. Reby, *Electrochim. Act* 25, 973 (1980).
- [6.11] Armstrong RD, Briggs GWD, Charles EA. *J Appl Electrochem.*, 18:215 (1988).
- [6.12] D.A. Tryk, I.T. Bae, D. Scherson, M.R. Antonio, G.W. Jordan, E.L. Huston, *J. of Electrochem. Soc.* 142, L76 (1995).
- [6.13] A. Salkind, T. Atwater, P. Singh, S. Nelatury, S. Damodar, C. Fennie Jr., D. Reisner, *J. of Power Sources*, 96, 1, 1, 151 (2001).
- [6.14] W. Gu, C. Wang, S. Li, M. Geng, B. Liaw, *Electrochimica Acta.* 44, 4525 (1999).
- [6.15] D. Ohms, M. Kohlhase, G. Benczur, Urmossy, G. Schaedlich, K. Wiesener, J.Harmel, *J. of Power Sources.* 96, 76 (2001).
- [6.16] R. Markolf, D. Ohms, G. Muller, C. Schulz, J. Harmel, K. Wiesener, *J. of Power Sources.* 154, 539 (2006).
- [6.17] S. Licht, X. Yu, Y. Wang, H. Wu, *J. of Electrochem. Soc.* 155, A297 (2008).
- [6.18] S. Cheng, J. Zhang, H. Liu, Y. Leng, A. Yuan, C. Cao, *J. Power Sources.* 74, 155 (1998).
- [6.19] Y. Sato, S. Takeuchi, K. Kobayakawa, *J. Power Sources.* 93, 20 (2001).
- [6.20] Tesis Doctoral “Elaboración, Caracterización e hidruración de materiales para electrodos negativos de baterías”, Cuscueta D. J, Centro Atómico Bariloche, CNEA (2010).

- [6.21] D.Coates, J. Troxel and D.Chiappetti, *Battery Conference on Applications and Advances, The Fourteenth Annual, IEEE*, 319, (1999).
- [6.22] A.H. Zimmerman, P.K. Effa, *J. Electrochem. Soc.*131, 709 (1984).
- [6.23] A. Audemer, A. Delahaye, R. Farhi, N. Sac-Epee, J. M. Tarascon, *J.Electrochem. Soc.* 144, 2614 (1994).
- [6.24] M. Oshitani, Y. Sasaki, K. Takashima, *J. Power Sources* 12, 219, 3 (1984).
- [6.25] M.A. Kiani, M.F. Mousavi, S. Ghasemi *Journal of Power Sources* 195, 5794 (2010).
- [6.26] *VOLUME 1 MODERN ELECTROCHEMISTRY SECOND EDITION* Ionics, John O'M. Bockris and Amulya K. N. Reddy, Kluwer Academic Publishers pág 429 (2002).

## CONCLUSIONES GENERALES

Tal como se describió en el Capítulo 1 el objetivo de este trabajo de Tesis doctoral fue analizar materiales de electrodos del tipo inserción para su uso en dispositivos avanzados de acumulación electroquímica de energía. Específicamente hidróxido de níquel como material activo del electrodo positivo de las baterías recargables alcalinas. Para ello se analizaron tres métodos de preparación de electrodos de hidróxido de níquel: (i) Electrodeposición, (ii) Precipitación química indirecta y (iii) precipitación química directa.

### *(i) Electrodeposición*

Se encontró que la intensidad de corriente de impregnación tiene influencia sobre el desempeño electroquímico de los electrodos.

La aplicación de corriente de impregnación pulsante (ON-OFF) generó cargas del material activo similares al continuo aunque el material activo se depositó siguiendo el relieve del sustrato poroso aumentando de esta manera la superficie activa del electrodo. Esta forma de deposición produjo una mayor superficie activa, logrando un porcentaje mayor de utilización del electrodo. Este modo de impregnación proporciona resultados alentadores en cuanto a la ciclabilidad.

Utilizando un modelo de impedancia electroquímica, se concluyó que los electrodos obtenidos empleando corriente pulsante presentan un mayor valor de área interfacial por unidad de volumen  $a_e$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) frente a los construidos aplicando corriente continua.

En cuanto a la estructura del material depositado, antes de sufrir el proceso de activación mezcla de fase  $\alpha$  y  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>.

Este es uno de los métodos elegidos para construir electrodos de hidróxido de níquel para ser utilizados en baterías espaciales,

las cuales requieren alta ciclabilidad y buena reproducibilidad entre los distintos electrodos. Es un método costoso, que no podría ser utilizado en baterías terrestres de gran capacidad de almacenamiento.

**(ii) *Precipitación química indirecta***

Este método produce un hidróxido de níquel de alta pureza. El diseño de la celda presenta una influencia sobre la estructura del hidróxido sintetizado. Manteniendo una separación del anolito y el catolito el hidróxido obtenido en su mayoría tiene una estructura  $\alpha$ - con trazas de  $\beta$ -, invirtiéndose la proporción de las estructuras si el material fue obtenido utilizando la celda de un compartimento.

El hidróxido de níquel obtenido mediante esta técnica electroquímica es de alta pureza y proporciona una gran capacidad de descarga (380 mAh/g).

El cobalto agregado como aditivo al hidróxido de níquel, se oxida en forma irreversible en los primeros ciclos de carga-descarga del  $\text{Co(OH)}_2$  a oxihidróxido de cobalto ( $\text{CoOOH}$ ) que es un material conductor favoreciendo el desempeño del electrodo que lo contenga.

También se comprobó que el Co incrementa el nivel de desorden en la estructura del hidróxido de níquel, característica que mejora la conductividad del material.

Se ha podido concluir que la mayor proporción de agua estructural favorece a la cinética de la reacción de intercalación/desintercalación de los protones durante el proceso de carga-descarga.

También se debe tener en cuenta que los sólidos obtenidos por la síntesis en la celda de dos compartimentos tienen mayor área por unidad de volumen ( $> 300 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ ) lo que lleva a una

mejor distribución del material sobre el soporte conductor que conforma el electrodo.

En cuanto a la construcción de los electrodos, se ha encontrado una proporción óptima entre carbón teflonado, polvo de Ni metálico y material activo que permitió obtener gran cantidad de ciclos de vida y porcentajes de utilización cercanos al 100 %, pero que en la industria sería objetable por el mayor peso y costo de la batería causado por la gran cantidad de Ni<sup>0</sup>.

### (iii) ***Precipitación química directa***

Dentro de las industrias que producen hidróxido de níquel, el método de precipitación química directa es uno de los más utilizados. Por esta razón resultó de interés en este trabajo de Tesis.

Esta técnica prevalece la síntesis de un hidróxido de níquel poco cristalino y con una gran presencia de defectos como stacking fault y turbostaticidad y una estructura predominantemente  $\alpha$ - del Ni(OH)<sub>2</sub>.

Se comprobó que el contra anión presente en la solución de síntesis tiene influencia sobre las características finales del material obtenido. En este caso la presencia del anión sulfato aumenta la distancia interplanar de la estructura del hidróxido de níquel pero disminuye el coeficiente de difusión del protón debido a la gran interacción que existe entre ambas especies y a la disminución de moléculas de agua interplanar

Se encontró que la presencia de otros aditivos como el aluminio mejora la reversibilidad de la reacción Ni<sup>2+</sup>/Ni<sup>3+</sup> pero disminuye notablemente la capacidad de descarga debido al exceso de aluminio (> 40 % p/p) presente en los materiales sintetizados [5.27].

La combinación de Co y Al como aditivos disminuyen el tiempo de activación con respecto a los electrodos que contienen

Co y Al por separado, aunque presenta baja estabilidad a lo largo de los ciclos de carga-descarga debido a la superposición de los potenciales de oxidación con el potencial de generación de oxígeno. Efecto que no se observa en los electrodos restantes.

De las tres técnicas esta es la que requiere mayor tratamiento post-síntesis, ya que el material obtenido luego de la precipitación debe ser lavado varias veces (10 o más) con el fin de eliminar el exceso de nitratos y álcali, luego de ser secada requiere una molienda para lograr una distribución de tamaño de partícula homogéneo. Los materiales sintetizados por esta técnica tienen una muy buena capacidad de descarga pero baja ciclabilidad. Son materiales que pueden formar parte de baterías de uso terrestre o para aplicaciones en las que se requiera una baja cantidad de ciclos de carga-descarga.

En los Capítulos 3, 4 y 5 se caracterizaron los electrodos en una celda electroquímica de laboratorio. Estas celdas son adecuadas para aislar el material a estudiar de otras variables propias de un sistema completo como el de una batería. También resultó de interés estudiar los materiales sintetizados funcionando como una batería de Ni-MH.

Con este prototipo se pudo estudiar de una manera novedosa la influencia de la presencia de cobalto en el material y de la estructura del hidróxido de níquel sobre la reacción de desprendimiento de oxígeno durante el proceso de carga. La presencia de cobalto dentro del material activo mejora la eficiencia de la carga disminuyendo la sobrepresión generada por el desprendimiento de oxígeno así como también la morfología y la estructura del material activo tuvieron resultados alentadores sobre la reacción de generación de oxígeno. La presencia de la fase  $\alpha$  al igual que la presencia de defectos en la estructura del hidróxido de níquel aumenta la conductividad del material que se ve traducida en una mayor eficiencia en la carga. También se

retrasa la reacción de generación de oxígeno, evitando de esta manera la presencia de gases durante la etapa de carga, minimizando el envejecimiento por hinchazón o por desprendimiento del material del colector de corriente.

## Lista de Símbolos y Abreviaturas

%	Porcentaje de masa en masa
m/m	
%E <sub>f</sub>	Eficiencia carga
a	Actividad
a <sub>a</sub>	Área activa por unidad de volumen de electrodo
A <sub>gt</sub>	Área geométrica transversal a la corriente que circula por el electrodo
a <sub>i</sub>	Área interfacial por unidad de volumen de electrodo
c	Concentración
CE	Contra Electrodo
C <sub>d</sub>	Capacidad de descarga
C <sub>dn</sub>	Capacidad de descarga utilizando corriente de descarga de 144,5 mAh/g de Ni(OH) <sub>2</sub>
C <sub>dmáx</sub>	Capacidad de descarga máxima 289 mAh/g de Ni(OH) <sub>2</sub>
C <sub>dl</sub>	Capacitancia de la doble capa eléctrica por unidad de área interfacial
C <sub>ei</sub>	Capacidad eléctrica interfacial
C <sub>se</sub>	Concentración de reactivos en la superficie del electrodo
C <sub>ss</sub>	Concentración de reactivos en el seno de la solución
C <sub>t</sub>	Capacidad teórica del hidróxido de níquel, 289 mAh/g
D	Coefficiente de difusión
D <sub>H</sub>	Coefficiente de difusión de H <sup>+</sup> en el material activo
E	Potencial eléctrico
EDD	Estado de descarga
EDC	Estado de carga
ER	Electrodo de referencia
ET	Electrodo de trabajo
E <sup>0</sup>	Potencial estándar de reducción
E <sub>rep</sub>	Potencial de equilibrio
E <sub>ox</sub>	Potencial de generación de oxígeno
E <sub>p</sub> <sup>a</sup>	Potencial de pico anódico
E <sub>p</sub> <sup>c</sup>	Potencial de pico catódico
F	Constante de Faraday
f	Frecuencia de perturbación
G	Energía libre de Gibbs
hkl	Espaciado interplanar, expresado en índices de Miller
I	Intensidad de corriente eléctrica
I <sub>d</sub>	Corriente de descarga
I <sub>imp</sub>	Corriente de impregnación

$I_p^a$	Corriente de pico anódico
$I_p^c$	Corriente de pico catódico
$\text{Im}(Z)$	Componente imaginaria expresión compleja de la impedancia
$j$	Densidad de corriente eléctrica
$J$	Flujo de materia
$j_0$	Densidad de corriente de intercambio
$j_a$	Densidad de corriente anódica
$j_c$	Densidad de corriente catódica
$L$	Longitud de poro
$M$	Metal
$m_a$	Masa de material activo
$n$	Número de moles
$p$	Presión
$\text{pH}$	Logaritmo negativo de base 10 de la actividad de los iones Hidrógeno
$R$	Constante universal de los gases
$r$	Radio del poro
$\text{Re}(Z)$	Componente real de la expresión compleja de la impedancia
$R_i$	Resistencia interna de la celda
$T$	Temperatura
$t$	Tiempo
$t_d$	Tiempo de duración de la descarga
$V_c$	Potencial de corte
$Z$	Impedancia
$z$	Dirección espacial, longitud
$Z_{dc}$	Impedancia de la doble capa eléctrica
$Z_F$	Impedancia faradaica
$Z_f$	Impedancia faradaica por unidad de área interfacial
$Z_i$	Impedancia de la interfase sólido/líquido por unidad de volumen de electrodo
$Z_T$	Función de impedancia total del electrodo
$\beta^*$	Factor de simetría
$\varepsilon$	Coefficiente de porosidad
$\eta$	Sobrepotencial
$\eta_{\tau\chi}$	Polarización por activación
$\eta_{\chi o v \chi}$	Polarización por concentración
$\eta_{ohm}$	Sobrepotencial óhmico
$\delta$	Espesor de la doble capa eléctrica
$\Phi_s$	Variación de potencial en la solución

$\varepsilon$	Porosidad del electrodo
$\kappa$	Conductividad del líquido
$\sigma$	Conductividad del sólido
$\theta_d$	Ángulo de difracción
$\lambda$	Longitud de onda
$\Phi_s$	Potencial en el sólido
$\omega$	Frecuencia angular
DRX	Difracción de Rayos X
ATD	Análisis termogravimétrico diferencial
EDE	Espectroscopía Dispersiva en Energía
EIE	Espectroscopía de Impedancia Electroquímica
FRA	Analizador de respuesta en frecuencia (Frequency Response Analyzer)
HRD	Desempeño a altos regímenes de descarga (High Rate Dischargeability)
IR	Infra rojo
ICDD	Centro internacional de datos de difracción (International Centre for Diffraction Data)
Li-ión	Batería de Litio-ión
MEB	Microscopía Electrónica de Barrido
Ni-Cd	Batería de Níquel-Cadmio
Ni-MH	Batería de Níquel e Hidruro Metálico (Nickel-Metal Hydride)
Ni-H <sub>2</sub>	Baterías de Níquel Hidrógeno
PTFE	Politetrafluoroetileno (Teflon)
TG	Termogravimetría