

CONTRIBUCIÓN DE DIFERENTES ADITIVOS EN EL COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE ELECTRODOS DE HIDRÓXIDO DE NÍQUEL

M. G. Ortiz^{a,b}, S. G. Real^{a,b}, E. B. Castro^{a*}

^a Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA),
Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, CCT La Plata-CONICET,
Suc. 4, C.C. 16, 1900 La Plata Argentina.

^b Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencia y Tecnología de los Materiales (CITEMA),
Facultad Regional La Plata, Universidad Tecnológica Nacional (FRLP- UTN),
Calle 60 y 124, La Plata, Argentina.

mortiz@inifta.unlp.edu.ar

Introducción

El hidróxido de níquel es utilizado como material activo en electrodos positivos de las baterías alcalinas recargables de níquel. La capacidad de estas baterías depende de la capacidad específica del electrodo positivo y la utilización del material activo, por lo que numerosas investigaciones fueron realizadas con el objetivo de optimizar este electrodo. Entre las mejoras propuestas cabe mencionar el aumento de la conductividad y el potencial de evolución de oxígeno, mejorar la eficiencia de la carga y la inhibición del desarrollo de la fase γ -NiOOH. En consecuencia, es necesario incorporar diferentes aditivos al material activo. Los aditivos que más se destacan son: cobalto [1-2], materiales carbonosos [3], calcio [3], zinc [2] y nanomateriales [4].

En este trabajo estudiamos el comportamiento electroquímico del electrodo de hidróxido de níquel con cobalto (incorporado vía electroless) e hidróxido de níquel nanocrystalino (agregado por mezcla directa con el material activo). Estos materiales compuestos se utilizaron para preparar dos electrodos que fueron caracterizados mediante técnicas ópticas y electroquímicas.

Materiales y métodos

Los materiales de electrodo se prepararon agregando dos aditivos al material activo (hidróxido de níquel comercial Aldrich):

- 1- Co vía electroless; por esta vía se logra incorporar el aditivo en la superficie del material activo. Inicialmente se sumerge el electrodo durante 15 minutos en la solución de sensibilizado-activación y luego, 5 minutos, en el baño para la electroless de cobalto con agitación vigorosa a 55 °C y pH 10.
- 2- Ni(OH)₂ nanocrystalino (5 % m/m incorporado directamente al material activo).

Los electrodos de trabajo se prepararon colocando los materiales preparados con PVDF, como material aglomerante, sobre una esponja de níquel. En los experimentos electroquímicos se utilizó una celda electroquímica de tres electrodos sumergidos en solución 7M KOH. Se empleó como contra-electrodo una malla de níquel de gran área específica y como electrodo de referencia el electrodo de Hg/HgO_{ss}. Las curvas de carga- descarga y voltamperometría cíclica se realizaron utilizando un equipo Arbin modelo BT2000 y las medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE) se realizaron con un equipo analizador de respuesta de frecuencias Solartron 1250 FRA acoplado a un potencióstato Solartron 1186 Electrochemical Interfase. Las imágenes de SEM fueron obtenidas utilizando un microscopio electrónico de barrido marca Philips modelo SEM 505 con un digitalizador de imagen Soft Imaging System ADDA II.

Resultados y discusión

La Fig.1 muestra las imágenes obtenidas por MEB, con una magnificación de 1000X, de cada electrodo de trabajo; en ambas se pueden distinguir superficies de aspecto esponjoso, con huecos o poros. Para la caracterización electroquímica los electrodos de trabajo fueron sometidos a ciclos voltamperométricos

realizados a una velocidad de 5 mV/s, los resultados se muestran en la Fig. 2; donde se observan tanto la presencia de los picos anódico y catódico correspondientes a la reacción de oxidación-reducción del material activo como así mismo la reacción de evolución de oxígeno. En la Fig. 3 se muestran las curvas de descarga galvanostáticas (0,15mA -1mA), donde se pueden leer los valores correspondientes a la máxima capacidad de descarga (I=0), encontrando valores superiores para el electrodo NiCo. La Fig. 4 revela el buen grado de ajuste obtenido entre los resultados teóricos y experimentales de EIE a 60 % SOD; por esta vía se pueden estimar valores de parámetros característicos del sistema que se muestran en la Tabla I.

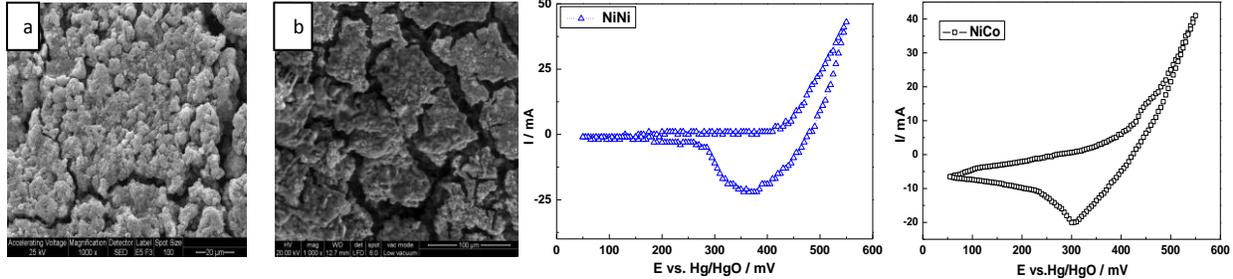


Figura 1. a) Electrodo NiNi. b) Electrodo NiCo.

Figura 2. Voltamperograma cíclico de los electrodos de trabajo.

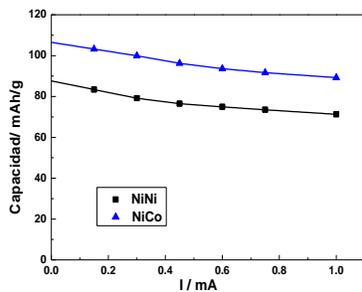


Figura 3. Capacidad a diferentes velocidades de descarga.

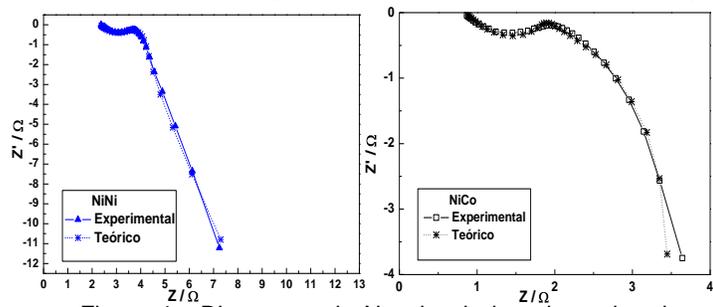


Figura 4. Diagramas de Nyquist de los electrodos de trabajo a 60%SOD.

Tabla I. Parámetros de los electrodos de trabajo

Electrodo	SOD	$C_{DC} [Fcm^{-3}]$	$\kappa [\Omega^{-1}cm^{-1}]$	$a_e (cm^{-1})$	$D_1 [cm^2/s]$	$D_2 [cm^2/s]$	$i_o [Acm^{-2}]$
NiNi	60	0,05	0,092	1000	$1,0 \times 10^{-12}$	$2,8 \times 10^{-11}$	5×10^{-4}
NiCo		0,09	0,110	1800	$1,3 \times 10^{-12}$	-	1×10^{-3}

Conclusiones

Se estudió el efecto de dos aditivos ($Ni(OH)_2$ nanoestructurado y Co) en el comportamiento electroquímico de electrodos de hidróxido de níquel. Al realizar el ajuste de los datos experimentales de EIE a través de un modelo desarrollado en el laboratorio fue posible estimar parámetros característicos de los sistemas estudiados. De esta forma las mejoras en el desempeño de los materiales se podrían atribuir, en el caso del agregado de Co, a un aumento en el valor de la densidad de corriente de intercambio y, por incorporación de $Ni(OH)_2$ nanoestructurado, a un incremento en el valor del coeficiente de difusión. En consideración a esto, es necesario destacar la importancia del uso de esta técnica (EIE) en la caracterización de sistemas electroquímicos, ya que permite estimar parámetros que contribuyen a la optimización en el diseño de nuevos materiales.

Referencias

- [1] Xiaofeng Li, Shumian Li, Jiayong Li, Huichao Dong. Journal of Applied Electrochemistry 39 (2009), 377-381.
- [2] Wenguang Zhang, Wenquan Jiang, Limin Yu, Zhongzhen Fu, Wen Xia, Minli Yang. International Journal of Hydrogen Energy 34 (2009), 473-480.
- [3] Agnieszka Sierczynska, Katarzyna Lota, Grzegorz Lota. Journal of Power Sources, 195 (2010), 7511-7516.
- [4] X.J. Han, P. Xu, C.Q. Xu, L. Zhao, Z.B. Mo, T. Liu. Electrochimica Acta, 50 (2005), 2763-2769.