



**UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA
NACIONAL
FACULTAD REGIONAL LA PLATA**

**Tesis para optar por el grado de Doctor en
Ingeniería- mención Materiales**

**DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES DE
ELECTRODO PARA DISPOSITIVOS ELECTROQUÍMICOS
BASADOS EN NUEVOS CRITERIOS DE INGENIERÍA DE
DISEÑO. APLICACIONES EN SISTEMAS DE BATERÍAS DEL
TIPO NÍQUEL- HIDRURO METÁLICO**

Ortiz, Mariela Gisela

Directora: Dra. Real, Silvia Graciela

Co-Directora: Dra. Castro, Élidea Beatriz

La Plata, marzo 2013

A MIS PADRES

En Memoria de la labor científica de la

Dra. ÉLIDA BEATRIZ CASTRO,

*por su destacada trayectoria profesional, su
esfuerzo de lucha constante y su excelente
calidad humana.*

Agradecimientos

Quiero manifestar mi agradecimiento a personas de sobresaliente calidad humana y profesional, a las Dras. Silvia Real y Beatriz Castro (Directora y Co- Directora de este trabajo de Tesis) quiénes me iniciaron en esta área siendo alumna de grado y permitieron mi desarrollo profesional y personal. Cada tiempo y espacio compartido fue verdaderamente muy grato. Gracias por confiar en mí.

A Instituciones como la Universidad Tecnológica Nacional que me brindó los estudios de grado y permitió mi posterior perfeccionamiento. Además, junto a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica financiaron mi beca de estudio de Doctorado. Al Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas que me abrió las puertas brindándome un espacio donde realizar los estudios y ensayos.

A las personas que forman parte de las tres Instituciones mencionadas, quienes colaboraron de un modo u otro en el desarrollo de esta Tesis.

A las autoridades del Departamento de Ingeniería Química de la UTN- FRLP, por su constante apoyo.

A Investigadores como:

- Dra. Elena Basaldella y su grupo de trabajo en el CINDECA*
- Dr. Sergio Moreno del Centro Atómico Bariloche*
- Dra. María Inés Florit, Dr. Dionisio Posadas y Lic. Juliana Scotto del INIFTA*

quiénes colaboraron en los ensayos y/o discusiones en algunos de los temas desarrollados.

A mis Amigas, de aquí: Lili, Noe, Angie.

De allí: Mary, Jaqui, Maro, Vero, Romi, Amankay, Tama, Vani

Del lab: a las chicas (Jackie, Silvi, Mavi, Angela, Juli, Yeimi)

A amigas que trajeron a mi vida solcitos llamados: Octavio, Alondra y Zoe.

A todas ellas agradezco su complicidad, los momentos y tiempos compartidos (profesionales o quizás no tanto), sin dudas es un placer que estén acompañándome.

A la mejor compañía que mis padres me dieron: Euge y Luis, hermanos que sin duda me aguantan a diario en "TODO" y sobre todo porque me "ESCUCHAN".

A los colados: Jimenita y Mariano, que no les queda otra que aguantarme.

A mis PADRES (Sonia y Horacio), que con su ejemplo de lucha constante me enseñaron que con esfuerzo, convicción y perseverancia se pueden cumplir objetivos. Por sobre todas las cosas les agradezco el sentido de Familia, Unidad y Trabajo en Equipo que nos enseñaron desde pequeños.

Resumen

Este trabajo de Tesis Doctoral se enmarca en las líneas de investigación que desarrolla actualmente el grupo de investigación CAE (Conversión y Almacenamiento de Energía) del INIFTA (Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas) de la Universidad Nacional de La Plata.

Los trabajos realizados han contribuido al desarrollo de los proyectos “Sistemas de Almacenamiento de Energía por Hidrógeno y Electrocatálisis” (PICTR/N 656), “Caracterización de nuevos materiales de electrodo para su empleo en dispositivos electroquímicos” (Proyecto Incentivos de la UTN/FR La Plata, 25/I040) y “Materiales metálicos y nanoestructurados para almacenamiento de hidrógeno en forma de hidruros” (PAE-PICT-2007-02164); el primero ya finalizado y los restantes actualmente en desarrollo.

El objetivo principal de esta Tesis es contribuir al conocimiento de materiales aplicables a dispositivos electroquímicos de almacenamiento de energía, tanto desde un punto de vista básico, comprendiendo el comportamiento de los materiales empleados, como de aplicación, intentando desarrollar métodos sencillos y efectivos de preparación de electrodos y probando su uso en prototipos de baterías.

En las últimas décadas se observó una destacada tendencia de optar por tecnologías denominadas “limpias”, cuyo fin es disminuir los riesgos y consecuencias de contaminación ambiental que tan aumentados se encuentran con el uso de fuentes energéticas no renovables y muy contaminantes como los combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas). Por ello se invierte en el desarrollo de tecnologías aplicadas a fuentes energéticas alternativas que posean características equivalentes o incluso sean superadas según los requerimientos. Dentro de éstas se incluye a nuevas tecnologías electrolíticas cada vez más eficientes, que permitan reducir el voltaje de celda e incrementar la densidad de corriente de trabajo.

En ese aspecto, uno de los dispositivos que ha presentado mayor interés por el incremento de demanda a nivel mundial es la batería recargable debido principalmente a los diversos desarrollos tecnológicos.

Dentro de las baterías utilizadas en dichos sistemas podemos mencionar baterías alcalinas del tipo níquel-cadmio (Ni-Cd), níquel-hierro (Ni-Fe), níquel-cinc (Ni-Zn),

níquel-hidrógeno (Ni-H₂), níquel- hidruro metálico (Ni-HM) y de ion litio (Li iónico). Las primeras han sufrido un importante desplazamiento en el mercado (siendo reemplazadas por las del tipo Ni-HM) debido a la mejora en características y a la elevada toxicidad que presentan materiales como el cadmio. Las baterías de litio exhiben una mayor capacidad por unidad de masa con respecto a las baterías de Ni-HM. Sin embargo, a pesar de ser utilizadas ampliamente en casi todas las áreas de aplicación, son más costosas y todavía existen dudas acerca de su real durabilidad y condiciones de seguridad.

La batería formada por níquel como uno de sus componentes consta de un electrodo positivo de NiOOH/Ni(OH)₂ y otro, electrodo negativo, elaborado sobre la base de otro material (cadmio, hierro, cinc, hidrógeno o hidruro metálico). En esta aplicación el hidróxido de níquel presenta destacadas propiedades, como alta densidad de potencia, buena ciclabilidad, alta actividad catalítica y elevada energía específica, lo cual implica que es un material apto para las aplicaciones antes mencionadas. Aún así, en cualquiera de estos campos de investigación, resulta necesario solucionar limitaciones importantes del electrodo de hidróxido de níquel tales como su estabilidad química, reversibilidad, propiedades fisicoquímicas y la eficiencia de la transformación Ni(II)/Ni(III) respecto de la reacción de descarga de oxígeno, dado que los respectivos potenciales reversibles se encuentran muy próximos.

A fin de mejorar las características del electrodo de hidróxido de níquel se han realizado investigaciones empleando aditivos. Así, en este trabajo se estudió la incorporación de material nanoestructurado de hidróxido de níquel (*capítulo III*), cobalto metálico (agregado directo a la mezcla de material activo o por “*electroless*” depositándolo en la superficie del electrodo - *capítulo IV*) y nanotubos de carbón de paredes múltiples – NTCPM - (agregado post- y pre-síntesis - *capítulo V*). La incorporación de los dos últimos aditivos mencionados se propuso con el propósito de aumentar la conductividad eléctrica del hidróxido de níquel el cual es un material semiconductor electrónico. El uso de partículas de tamaño nanométrico de hidróxido de níquel se estudió a fin de mejorar el desempeño de estos materiales a través de los cambios observados en los valores de las propiedades fisicoquímicas en esa escala de tamaño.

Se prepararon y caracterizaron (por técnicas ópticas y electroquímicas) materiales activos para electrodos positivos de baterías alcalinas secundarias. Por último (*capítulo VI*), se

presenta el estudio de uno de los materiales preparados y caracterizados en el laboratorio cuando se lo utiliza como cátodo en una celda prototipo de batería de Ni-HM.

En particular, la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica junto con el modelo fisicoquímico desarrollado en el laboratorio (*Anexo B*) resulta una poderosa herramienta para la estimación de parámetros importantes como son: la conductividad eléctrica, el área específica, el área activa real, el coeficiente de difusión de H^+ , etc.

La optimización del funcionamiento de los sistemas estudiados involucró el conocimiento de dichos parámetros cinéticos y estructurales que gobiernan el comportamiento electroquímico del sistema.

Los resultados obtenidos muestran que con el agregado de material nanoestructurado de hidróxido de níquel mejora el desempeño electroquímico de los materiales de electrodo, probablemente esto sea debido al incremento en el coeficiente de difusión de H^+ dentro del material activo.

Agregando cobalto al material activo, aumenta el valor asociado a la densidad de corriente de intercambio y comparando los dos métodos de incorporación de Co utilizados se observa que con el empleo de la técnica de “*electroless*” se obtienen materiales que presentan mejor desempeño electroquímico.

La incorporación de NTCPM al material activo permite incrementar el valor asociado a la conductividad del material de electrodo. En estas condiciones el uso de NTCPM como aditivo pre-síntesis, además de aportar conductividad, su morfología genera una red sobre la que precipita el $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ y que está homogéneamente interconectado por dicho material carbonoso.

El uso de un prototipo permitió verificar el desempeño del material de electrodo de cátodo en una celda, encontrándose en buen acuerdo con aquellos correspondientes a cada electrodo individual.

Publicaciones

Durante la realización de esta tesis los avances, desarrollos y resultados obtenidos fueron presentados en diferentes ámbitos académicos (reuniones científicas, congresos (nacionales e internacionales) y revistas científicas. La siguiente es una lista de todas las publicaciones producidas:

Revistas:

- “Dynamic Monitoring of Structural Changes in Nickel Hydroxide Electrodes During Discharge in Batteries”.
M. Ortiz, D. Becker, G. Garaventa, A. Visintin, E. B. Castro, and S. G. Real.
Electrochimica Acta 2011, 56:23: 7946-7954 (2011).

- “Comportamiento Electroquímico de Electrodo de Hidróxido de Níquel con Cobalto Metálico”.
Mariela G. Ortiz, Elida B. Castro y Silvia G. Real.
Ciencia y Tecnología ISSN 1666-6917, Año 10 N°20. 7-12 (2012).

- “The cobalt content effect on the electrochemical behavior of nickel hydroxide electrodes”
S.G. Real, M.G. Ortiz, E.B. Castro.
International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 37, 10365-10370 (2012).

Congresos:

- XVI Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica, Salta, Argentina, 18-21 de mayo de 2009.
“Caracterización de electrodos de hidróxido de níquel para Baterías mediante espectroscopia de impedancia”.
M. Ortiz, D. Becker, G. Garaventa, E. B. Castro, S. G. Real y A. Visintin.

- Tercer Congreso Nacional, Segundo Congreso Iberoamericano, Hidrógeno y Fuentes Sustentables de Energía (HYFUSEN), San Juan, Argentina, 8-12 de junio de 2009- ISBN: 978-987-1323-10-4.
“Monitoreo dinámico de cambios estructurales de electrodos de Hidróxido de Níquel durante su descarga en baterías“.
M. Ortiz, D. Becker, G. Garaventta, E. B. Castro, S. G. Real y A. Visintin.
- Jornadas Anuales Becarios del INIFTA, La Plata, Buenos Aires, 13-16 de octubre de 2009.
“Desarrollo de materiales de electrodo para dispositivos electroquímicos.”
Mariela G. Ortiz.
- 1º Reunión Materiales Tecnológicos en Argentina, Matte@r 2010 - 1º Taller de Doctorandos en Ingeniería de Materiales Reunión de Becarios de UTN.12-14 mayo 2010. San Nicolás, Buenos Aires. ISBN: 978-987-25855-1-8.
“Síntesis y caracterización de hidróxido de níquel nanoestructurado, su aplicación como material activo en electrodos”.
Mariela G. Ortiz.
- 8th International Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy. 6-11 de junio de 2010. Carvoeiro, Algarve- Portugal.
“Dynamic Monitoring of Structural Changes in Porous Nickel Hydroxide Electrodes Employed in Batteries”.
M.G. Ortiz, S. G. Real, D. Becker, G. Garaventta, A. Visintin, E. B. Castro.
- XIX Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica (SIBAE 2010) y XXXI Reunión del Grupo de Electroquímica de la Real Sociedad Española de Química. 27 de junio - 02 de julio de 2010, Universidad de Alcalá, Alcalá de Henares (Madrid), España.
“Preparación y Caracterización Electroquímica de Electrodos Porosos de Hidróxido de Níquel”.
Mariela G. Ortiz, Elida B. Castro, Silvia G. Real.

- 1° Reunión PAE N° 36985 Producción, Purificación y Aplicaciones del Hidrógeno como Combustible y Vector de Energía. Ciudad Universitaria, UBA, Ciudad de Buenos Aires. 26 y 27 de julio de 2010.
“Síntesis hidrotérmica de hidróxido de níquel nanoestructurado: caracterización y aplicación como material para electrodos positivos”.
Mariela G. Ortiz, Elida B. Castro, Silvia G. Real.
- 3er Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales, SAM-UTN. Concepción del Uruguay, Entre Ríos. 12-13 de agosto 2010.
“Hidróxido de Níquel Nanoestructurado, Preparación, Caracterización y su Aplicación en Electrodo”.
Mariela. G. Ortiz.
- Primeras Jornadas de Intercambio y Difusión de los Resultados de Investigaciones de los Doctorandos en Ingeniería. Universidad Tecnológica Nacional- Secretaría de Ciencia Tecnología y Posgrado. Facultad Regional Buenos Aires, Ciudad de Buenos Aires, 22-23 de septiembre de 2010.
“Efecto del Contenido de Politetrafluoretileno en el Desempeño de Electrodo Porosos de Hidróxido de Níquel”.
Mariela. G. Ortiz.
- V Congreso Iberoamericano de Ambiente y Calidad de Vida. 27 de septiembre- 1 de octubre de 2010. San Fernando del Valle de Catamarca. ISBN: 978-950-746-188-0.
“Preparación y Caracterización de electrodos positivos a partir de hidróxido de níquel nanoestructurado/ hidróxido de níquel”.
Mariela G. Ortiz, Elida B. Castro, Silvia G. Real.
- Jornadas Anuales Becarios del INIFTA, La Plata, Buenos Aires, 18-20 de octubre de 2010.

“Estudio electroquímico de algunas variables que influyen en la preparación de electrodos de hidróxido de níquel”.

Mariela G. Ortiz, Elida B. Castro, Silvia G. Real.

- XVII Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica, Córdoba, Argentina, 3-6 de mayo de 2011.

“Efectos del contenido de cobalto metálico en el desempeño de electrodos de hidróxido de níquel”.

Mariela G. Ortiz, Elida B. Castro, Silvia G. Real.

- Cuarto Congreso Nacional, Tercer Congreso Iberoamericano, Hidrógeno y Fuentes Sustentables de Energía (HYFUSEN), Mar del Plata, Argentina, 6-9 de junio de 2011. ISBN: 978-987-1323-23-4.

“Efectos del contenido de cobalto en el desempeño de electrodos de hidróxido de níquel”.

Mariela G. Ortiz, Elida B. Castro, Silvia G. Real.

- Nanotecnología para la Industria y la Sociedad". Ciudad Autónoma de Buenos Aires. 13-15 de septiembre de 2011.

“Obtención y Caracterización de Hidróxido de Níquel Nanoestructurado”.

Mariela G. Ortiz, Elida B. Castro, Silvia G. Real. “Encuentro Nano MERCOSUR 2011”.

- Jornadas Anuales Becarios del INIFTA, La Plata, Buenos Aires, 11-14 de octubre de 2011.

“Desarrollo de materiales de electrodo para dispositivos electroquímicos.”

Mariela G. Ortiz, Elida B. Castro, Silvia G. Real.

- Jornadas de Ciencia y Tecnología, FRLP –UTN, La Plata, Buenos Aires, 12 de octubre de 2011.

“Caracterización de nuevos materiales de electrodo para su empleo en dispositivos electroquímicos”. Mariela G. Ortiz, Elida B. Castro, Silvia G. Real.

“Avances en el estudio y desarrollo de materiales para electrodos positivos de la batería de níquel”. Mariela G. Ortiz, Elida B. Castro, Silvia G. Real.

- XX Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica (SIBAE 2012). 25-30 de marzo de 2012, Fortaleza, Ceará, Brasil.

“Estudio Electroquímico de electrodos de Ni(OH)_2 nanoestructurado/ Ni(OH)_2 ”.

Mariela G. Ortiz, Elida B. Castro, Silvia G. Real.

- 2º Reunión Materiales Tecnológicos en Argentina, Matte@r 2012 -28-30 mayo 2012. Centro Tecnológico Los Reyunos, San Rafael, Mendoza.

“Efecto de agregado de aditivos nanoestructurados en el comportamiento de electrodos porosos de hidróxido de níquel”.

Mariela G. Ortiz, Elida B. Castro, Silvia G. Real.

- 2º Taller de Doctorandos en Ingeniería de Materiales, Centro Tecnológico Los Reyunos, San Rafael, Mendoza. 28-30 mayo 2012.

“Desarrollo y caracterización de materiales de electrodo para dispositivos electroquímicos basados en nuevos criterios de ingeniería de diseño.”

Mariela G. Ortiz, Elida B. Castro, Silvia G. Real.

ÍNDICE

<i>Capítulo I INTRODUCCIÓN</i>	17
Prólogo.....	18
1.1 Consideraciones generales.....	18
1.2 Baterías: generalidades.....	19
1.3 Baterías a base de hidróxido de níquel como material de cátodo.....	24
1.4 Hidróxido de níquel: características generales.....	26
1.4.1 β -Ni(OH) ₂	29
1.4.2 α -Ni(OH) ₂	30
1.4.3 β -NiOOH	31
1.4.4 γ -NiOOH.....	32
1.5 Desórdenes estructurales.....	32
1.6 Generalidades de la reacción Ni(OH) ₂ /NiOOH.....	33
1.7 Incorporación de aditivos.....	35
Referencias bibliográficas.....	37
<i>Capítulo II MATERIALES Y METODOLOGÍA</i>	41
Prólogo.....	42
2.1 Materiales utilizados.....	42
2.2 Preparación de los materiales nanoestructurados.....	44
2.3 Caracterización electroquímica.....	45
2.4 Técnicas.....	50
2.4 1 Ciclos de Carga – descarga.....	50
2.4 2 Voltamperometría cíclica.....	51
2.4 3 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE).....	52
2.5 Técnicas de caracterización de composición y estructural.....	55
2.5.1 Espectrofotometría UV-Visible.....	55
2.5.2 Difracción de Rayos X (DRX).....	57
2.5.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	59
2.5.4 Espectroscopía Dispersiva en Energía (EDE).....	61
2.5.5 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).....	62
Referencias bibliográficas.....	65

<i>CAPITULO III SÍNTESIS DE Ni(OH)₂ NANOESTRUCTURADO Y SU EMPLEO EN CONSTRUCCIÓN DE CÁTODOS</i>	67
Prólogo.....	68
3.1 Introducción.....	68
3.2 Preparación y caracterización de Ni(OH) ₂ nanocristalino.....	74
3.3 Caracterización del producto de síntesis empleando técnicas ópticas.....	75
3.3.1 Difracción de Rayos X (DRX).....	75
3.3.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).....	79
3.4 β-Ni(OH) ₂ nanocristalino, material activo en cátodos.....	80
3.4.1 Preparación de los electrodos.....	81
3.4.2 Caracterización electroquímica.....	81
3.5 Empleo de β-Ni(OH) ₂ nanoestructurado como aditivo en la construcción de cátodos.....	84
3.5.1 Preparación del electrodo.....	84
3.5.2 Caracterización electroquímica.....	84
Conclusiones.....	94
Referencias bibliográficas.....	95

<i>CAPÍTULO IV ESTUDIO DEL AGREGADO DE COBALTO A ELECTRODOS DE HIDRÓXIDO DE NÍQUEL</i>	97
Prólogo.....	98
4.1 Introducción.....	98
4.2 Estudio del agregado post-síntesis de aditivo: Co metálico a electrodos formados por hidróxido de níquel como material activo.....	99
4.2.1 Preparación de los electrodos.....	100
4.2.3 Caracterización electroquímica.....	100
4.3 Estudio del agregado de Co vía “ <i>electroless</i> ” a electrodos formados por hidróxido de níquel como material activo.....	110
4.3.1 Preparación de los electrodos.....	113
4.3.2 Caracterización electroquímica.....	115
Conclusiones.....	126
Referencias bibliográficas.....	127

<i>CAPÍTULO V ESTUDIO DE CÁTODOS A BASE DE HIDRÓXIDO DE NÍQUEL CON NANOTUBOS DE CARBÓN COMO ADITIVO.....</i>	129
Prólogo.....	130
5.1 Introducción.....	130
5.2 Estudio del agregado de nanotubos de carbón de pared múltiple como aditivo en el electrodo positivo de baterías alcalinas a base de hidróxido de níquel.....	131
5.2.1 Agregado post-síntesis en diferentes concentraciones de NTCPM.....	132
5.2.1.1 Preparación de los electrodos.....	132
5.2.1.2 Caracterización electroquímica.....	133
5.2.2 Agregado pre-síntesis de NTCPM.....	142
5.2.2.1 Síntesis y caracterización de Ni(OH) ₂ con NTCPM como aditivo.....	142
5.2.2.2 Caracterización de los materiales sintetizados.....	143
5.2.2.3 Preparación de los electrodos.....	149
5.2.2.4 Caracterización electroquímica.....	150
Conclusiones.....	157
Referencias bibliográficas.....	159
<i>CAPÍTULO VI APLICACIONES DE MATERIALES DE CÁTODOS A BASE DE Ni(OH)₂ EN PROTOTIPOS DE BATERÍAS.....</i>	161
Prólogo.....	162
6.1 Introducción.....	162
6.2 Celda prototipo.....	163
6.3 Caracterización electroquímica.....	167
Conclusiones.....	176
Referencias bibliográficas.....	177
<i>CAPÍTULO VII CONCLUSIONES GENERALES.....</i>	179
<i>ANEXO A- CONSIDERACIONES GENERALES DE LA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPÍA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.....</i>	183
<i>ANEXO B- MODELADO TEÓRICO DEL COMPORTAMIENTO DINÁMICO DE LOS ELECTRODOS.....</i>	194

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

Prólogo

El presente trabajo de Tesis está orientado al desarrollo y estudio de materiales de electrodo para dispositivos electroquímicos, específicamente para electrodos positivos de baterías alcalinas secundarias. En este capítulo se realiza una introducción general explicando las características de los materiales utilizados y los dispositivos en los que se pueden utilizar estos materiales.

1.1 Consideraciones generales

Desde principios de la historia el ser humano ha buscado continuamente fuentes de energía que proporcionen un aumento del bienestar: combustibles fósiles, energía nuclear, energía solar, energía eólica, etc. El crecimiento en industrialización y tecnología genera la necesidad de utilizar fuentes de energía más eficientes, convenientes, no contaminantes y seguras, lo que conlleva a cambios profundos en las sociedades [1].

Desde hace unas décadas, nos enfrentamos a un gran dilema: cómo mantener el desarrollo económico-social y el consecuente consumo energético cuando los recursos son cada vez más escasos, a la vez que se procura respetar y conservar el medioambiente.

El agotamiento de los combustibles fósiles (petróleo, carbón y gas natural) y la contaminación debida a su uso, hace necesario una labor de investigación, incentivo y uso de fuentes de energía alternativa, así como sistemas de conversión y almacenamiento de energía más eficaces.

Además, la tecnología es parte del sistema de vida de todas las sociedades actuales, y los avances en este campo están ocurriendo a gran velocidad. Se puede decir que vivimos “la era tecnológica”: computadoras portátiles, teléfonos celulares, reproductores de música en diferentes formatos, cámaras digitales, DVDs, inclusive dispositivos aplicados en áreas como la aeronáutica y espacial o el vehículo eléctrico. Todos estos dispositivos electrónicos consumen energía eléctrica [2].

En este escenario, la utilización de la energía electroquímica como fuente energética alternativa resulta muy atractiva y presenta diversas ventajas, entre ellas su facilidad de transporte y regeneración.

En la actualidad existen numerosos sistemas capaces de almacenar energía eléctrica en forma de energía química. Estos sistemas son denominados celdas electroquímicas; un conjunto de estas celdas es conocido como batería [3].

1.2 Baterías: generalidades [4]

Una batería es un dispositivo capaz de convertir la energía química contenida en sus materiales activos en energía eléctrica por medio de una reacción electroquímica de oxidación-reducción. Cuando un componente de la celda se oxida, libera electrones que abandonan dicho material, viajan por un circuito externo, y vuelven a incorporarse a la celda a través del otro extremo, reduciendo el material del electrodo opuesto. Así, los electrones involucrados en la reacción se transfieren de un material a otro a través de un circuito eléctrico del cual se extrae energía aprovechable.

La batería ideal es aquella que cumple con los siguientes requerimientos:

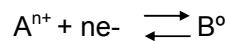
- ✓ Alta densidad de energía volumétrica y gravimétrica
- ✓ Buen rendimiento en alta exigencia (altos niveles de potencia)
- ✓ No contaminante
- ✓ Operable en un amplio rango de temperatura
- ✓ Extensa vida útil
- ✓ Segura
- ✓ Fácil de usar
- ✓ De bajo costo

Como es muy difícil lograr reunir todas estas características en una sola batería, en la actualidad existen variedades de sistemas de baterías que intentan cumplir dichas cualidades, incluso con frecuencia un requerimiento se contrapone con otro. La unidad electroquímica básica de una batería es la celda; la batería puede tener una o más de estas unidades (conectadas en serie o paralelo).

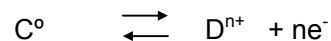
Una celda consta de cuatro componentes principales:

- *Cátodo*: o electrodo positivo; en la descarga durante la reacción electroquímica se produce la reducción, el material activo (A^{n+}) contenido en el electrodo capta

los n electrones del circuito externo formándose una nueva especie (B^0) de acuerdo con la siguiente reacción:



- *Ánodo*: o electrodo negativo; en la descarga durante la reacción electroquímica se produce la oxidación, el material activo (C^0) contenido en el electrodo cede n electrones al circuito externo formándose una nueva especie (D^{n+}) de acuerdo con la siguiente reacción:



- *Electrolito*: es un conductor iónico, por el cual se pueden transferir las cargas entre el ánodo y el cátodo a través de iones para cerrar el circuito eléctrico.
- *Separador*: aísla física y eléctricamente los electrodos evitando cortocircuitos en el interior de la celda; debe permitir el pasaje de iones.

Las características que influyen en la selección del separador son: [5-6]

- ❖ Buen aislante eléctrico.
- ❖ Mínima resistencia (iónica).
- ❖ Estabilidad dimensional y mecánica.
- ❖ Robustez suficiente para permitir el fácil manejo.
- ❖ Resistencia química a la degradación por reactivos, electrolitos, impurezas y materiales de electrodos.
- ❖ Eficaz en la prevención de la migración de partículas o especies coloidales o solubles entre los dos electrodos.
- ❖ Fácilmente humedecido por electrolitos.
- ❖ Uniforme en espesor y otras propiedades.

Hay otros componentes en una batería (*Fig. 1.1*) que 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).

Para un adecuado funcionamiento de la celda se requiere, fundamentalmente, que los electrodos tengan las siguientes propiedades:

- ✓ Buenos agentes reductores (ánodo) y oxidantes (cátodo)
- ✓ Buena reversibilidad en los procesos electroquímicos
- ✓ Buena conductividad
- ✓ Estabilidad frente al electrolito
- ✓ Facilidad de fabricación
- ✓ Bajo costo

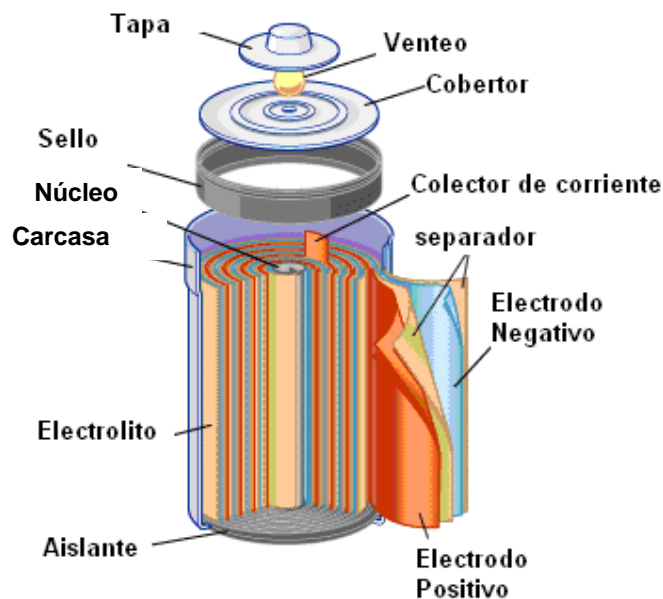


Figura 1.1. Estructura de una batería.

1.2.1 Clasificación de las baterías

De manera general, las baterías se pueden clasificar según su posibilidad de carga en dos grandes grupos:

- a) *Primarias*: en ellas, a medida que se va produciendo energía se consume el combustible, por lo que en un momento determinado la pila se agota y no se puede regenerar. Las pilas primarias pueden ser húmedas o secas, según que el electrolito esté en forma líquida o absorbido en un medio poroso.

- b) *Secundarias*: en ellas, el proceso de conversión de energía eléctrica es reversible. También se las llama acumuladores y se pueden recargar haciendo pasar corriente eléctrica a través de ella.

Dentro de esta clasificación las baterías secundarias constituyen indudablemente hoy en día una fuente de energía práctica y eficaz con características muy interesantes como son, entre otras:

- ❖ Disponibilidad de energía de emergencia ante la falta de suministro de la fuente principal.
- ❖ Posibilidad de utilización en aparatos electrónicos portátiles.
- ❖ Suministro de energía a los vehículos para sus componentes eléctricos o bien simplemente para su movimiento.
- ❖ Regulación de la demanda de energía en centrales eléctricas.

A continuación se describen los tipos más conocidos dentro de estas baterías y sus principios activos [5].

1 *Batería de plomo*: está constituida por dos electrodos de plomo, de manera que cuando el aparato está descargado, se encuentra en forma de sulfato de plomo (II) (PbSO_4) incrustado en una matriz de plomo metálico (Pb); el electrolito es una disolución de ácido sulfúrico. Este tipo de acumulador se sigue usando aún en los automóviles.

2 *Batería alcalina (Fe-Ni)*: los electrodos son láminas de acero en forma de rejilla con panales rellenos de óxido níqueloso (NiO) que constituyen el electrodo positivo y de óxido ferroso (FeO) que conforman el electrodo negativo; y el electrolito es una disolución de hidróxido de potasio (KOH). Durante la carga se produce un proceso de oxidación y otro de reducción transformándose el óxido níqueloso en níquelico y el óxido ferroso en hierro metálico. Esta reacción se produce en sentido inverso durante la descarga.

3 *Batería de níquel-cadmio (Ni-Cd)*: utiliza un cátodo de hidróxido de níquel (Ni(OH)_2) y un ánodo de un compuesto de cadmio. El electrolito es una disolución de KOH. Esta configuración de materiales permite recargar la batería para su reutilización una vez que esté agotada.

4 *Baterías de níquel-hidruro metálico (Ni-HM)*: utilizan un cátodo de Ni(OH)_2 y un ánodo de una aleación metálica capaz de hidrurarse.

5 *Baterías de ion litio (Li iónico)*: utilizan un ánodo de grafito y un cátodo de óxido de cobalto, olivina (LiFePO_4) u óxido de manganeso. Su desarrollo es más reciente, y permite llegar a altos valores de capacidad. No admiten sobredescargas, por lo que suelen llevar acopladas un circuito electrónico adicional para conocer el estado de la batería, y evitar así tanto la carga excesiva, como la descarga completa. Pueden cargarse sin necesidad de estar descargadas completamente, sin reducción de su vida útil. No admiten bien los cambios de temperatura.

6 *Baterías de polímero de litio (Li-poli)*: son una variación de las baterías de Li iónico. Sus características son muy similares, pero permiten una mayor densidad de energía, así como una tasa de descarga (T_d) bastante superior. Tienen un tamaño más reducido respecto a las anteriores.

En la Tabla 1.I se resumen las principales características de las baterías descritas anteriormente.

Tabla 1.I. Propiedades de los diferentes tipos de baterías.

Tipo	Energía gravimétrica (Wh/kg)	Potencial de celda (V)	Duración (ciclos)	Tiempo de carga (h)	Auto-descarga mensual (%)
Plomo	30-50	2	1000	8-16	5
Ni-Cd	48-80	1,25	500	10-14	30
Ni-HM	60-120	1,25	1000	2-4	20
Ion-Li	110-160	3,16	4000	2-4	25
Li-Poli	100-130	3,7	5000	1-1,5	10

1.3 Baterías a base de hidróxido de níquel como material de cátodo

El uso del hidróxido de níquel en baterías alcalinas se inicia con la invención de la batería de níquel-hierro (Ni-Fe), también denominada de ferróníquel. Fue descubierta por Waldemar Jungner en 1899, posteriormente desarrollada por Thomas Alva Edison y patentada en 1903. En el diseño original de Edison el cátodo estaba compuesto por hileras de tubos finos formados por láminas enrolladas de acero niquelado; estos tubos estaban rellenos de hidróxido de níquel u oxihidróxido de níquel (NiOOH). El ánodo consistía en cajas perforadas delgadas de acero niquelado que contenían polvo de óxido ferroso (FeO). El electrolito era alcalino: una disolución de hidróxido de potasio al 20% (KOH). Las reacciones que ocurren durante los procesos de carga/descarga son completamente reversibles por tanto no se produce efecto memoria, y se aumenta la duración de la misma. Las reacciones de carga y descarga son las siguientes:

- En el cátodo: $2 \text{NiOOH} + 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \leftrightarrow 2 \text{Ni(OH)}_2 + 2 \text{OH}^-$
- En el ánodo: $\text{Fe} + 2 \text{OH}^- \leftrightarrow \text{Fe(OH)}_2 + 2 \text{e}^-$

Con los desarrollos y requerimientos tecnológicos alcanzados según la época y buscando mejoras en estos dispositivos surgieron diferentes materiales para ser usados como ánodos; así podemos mencionar las baterías: níquel-hierro, níquel-cadmio, níquel-cinc, níquel-hidrógeno, níquel-hidruro metálico. En todas ellas el cátodo está formado siempre por hidróxido de níquel.

En la actualidad, dentro de estos sistemas electroquímicos, el más usado es el de níquel- hidruro metálico (Ni-HM). La batería Ni-HM es una de las pocas tecnologías que presenta alta durabilidad, seguridad y emplea materiales no peligrosos. La batería de Ni-HM ha evolucionado a lo largo de los años; su energía y densidad de energía han aumentado en más del 35% como resultado de mejoras en los electrodos positivo y negativo. Al mismo tiempo, se realizaron mejoras en la descarga a elevadas tasas de corriente y en el ciclo de vida.

En el proceso de carga de una celda de Ni-HM se produce en el electrodo positivo la combinación de Ni(OH)_2 con un oxidrilo (OH^-) del electrolito, generándose oxihidróxido de níquel (NiOOH), agua (H_2O) y un electrón (e^-). En la aleación metálica (M) del electrodo negativo, el agua (H_2O) del electrolito y un electrón (e^-)

reaccionan para producir el hidruro metálico (HM) en el electrodo negativo y el OH⁻ en el electrolito. En la Fig. 1.2 se muestran las reacciones electroquímicas reversibles de carga y descarga que suceden en el electrodo positivo y negativo, respectivamente. Cuando se descarga una celda de Ni-HM, las reacciones electroquímicas son a la inversa de lo que ocurre en la carga. El hidrógeno almacenado en la aleación metálica del electrodo negativo se libera en el electrolito para formar H₂O. Asimismo, el agua libera un ion de hidrógeno que es absorbido por el electrodo positivo formando Ni(OH)₂. El potencial nominal durante la descarga es de 1,25 V y durante la carga es de 1,50 V.

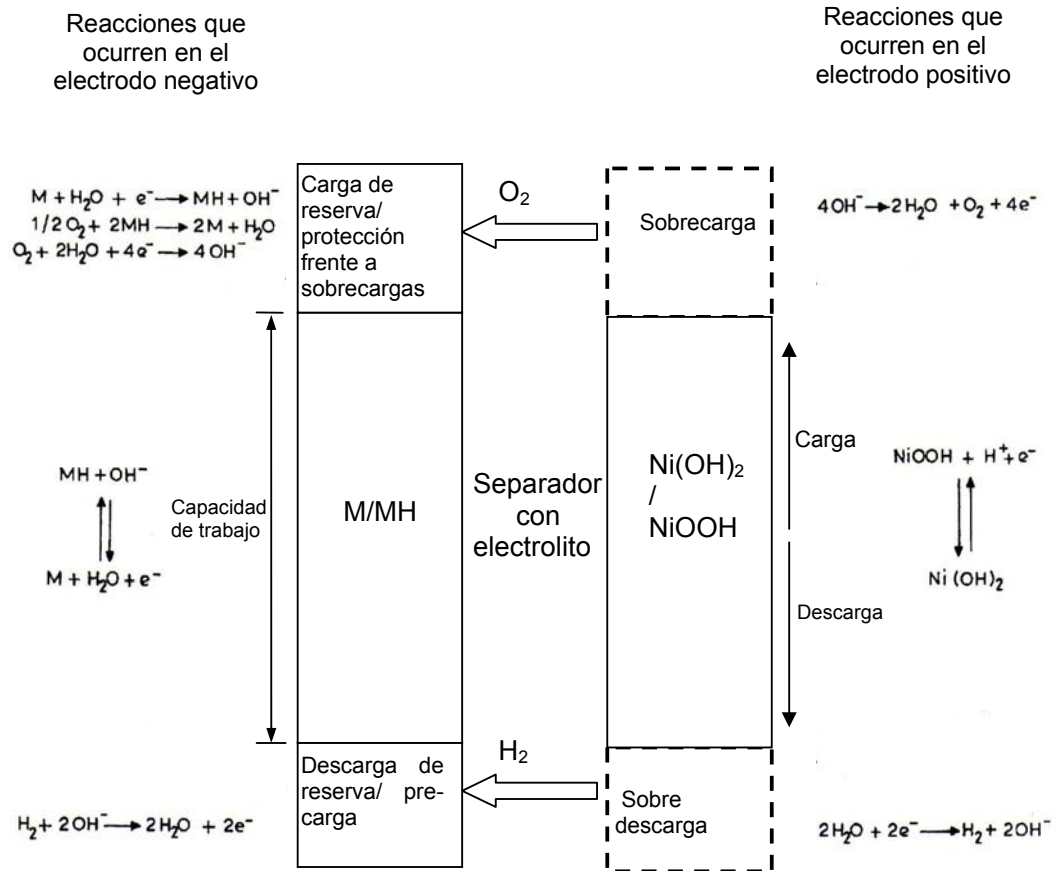


Figura 1.2. Representación esquemática de los procesos que ocurren en una batería de Ni-HM.

Tabla 1.II. Principales ventajas y desventajas que presenta la batería de Ni-HM [4].

Ventajas	Desventajas
Mayor capacidad que las baterías de Ni-Cd	El rendimiento no es tan bueno como en baterías de Ni-Cd
Construcción sellada, no requiere mantenimiento	Moderado efecto memoria
Sin cadmio, minimiza el riesgo ambiental	Mayores costos en construcción del electrodo negativo
Rápida capacidad de recarga	
Largo período de vida útil	

Durante la operación del sistema se puede producir una sobrecarga o sobredescarga; ambas deben evitarse, ya que disminuyen la vida útil de los materiales. Ambos procesos pueden originarse por la autodescarga propia del sistema debida a fallas en el diseño, aumento de temperatura, presencia de impurezas y tiempo de almacenamiento. Para evitar esto, el sistema es diseñado tal que la capacidad de la celda esté limitada por el electrodo positivo. Las reacciones que ocurren durante estos procesos se describen en la *Fig. 1.2*.

Si la sobrecarga de las baterías de Ni-HM es excesiva puede ocasionar pérdidas permanentes de la capacidad y de los ciclos de vida. Si una celda se sobrecarga hasta el punto en el que la presión comienza a incrementarse, se experimentan elevadas temperaturas que pueden causar la pérdida de electrolito en el separador. Dicha pérdida inhibe el correcto transporte de hidrógeno desde y hacia los electrodos. El terminal positivo del sistema cuenta con una válvula de seguridad que se acciona en caso de elevada cantidad de oxígeno por excesiva sobrecarga [4].

1.4 Hidróxido de níquel: características generales

Como se mencionó en secciones anteriores el hidróxido de níquel ha sido utilizado como material activo en los electrodos positivos de diferentes baterías alcalinas durante más de un siglo. A pesar de ser un material muy estudiado, su interés aún persiste debido a la compleja naturaleza de las reacciones y estructuras involucradas en los procesos de óxido-reducción, que determinan el potencial de reposo, la reacción global, y el estado de oxidación del material. En este sentido, este material fue estudiado con la ayuda de una enorme variedad de técnicas: ópticas, estructurales y electroquímicas.

Uno de los avances más significativos en la comprensión de la reacción global que ocurre en el material fue hecha por Bode et al. [7]. Ellos demostraron que tanto el material descargado ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) como el material cargado (NiOOH) podrían existir en dos fases, con sus respectivas características cada uno.

Una de las fases de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, que fue designada como $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$, es anhidra y tiene una estructura tipo brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) (Fig. 1.3). La otra fase, $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$, se hidrata y tiene intercaladas moléculas de agua entre las láminas que generan la estructura tipo brucita.

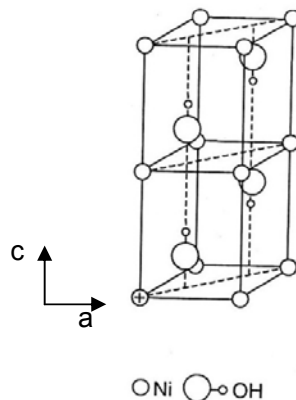


Figura 1.3. Estructura de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ tipo brucita.

En la oxidación del $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ se produce $\beta\text{-NiOOH}$ y si se parte de $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ se obtiene $\gamma\text{-NiOOH}$. El proceso inverso es válido aunque puede ocurrir que durante el mismo la fase α se deshidrate y se genere $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$, como se observa en la Fig.1.4. Si bien la reacción global parece simple, estamos frente a un sistema complejo ya que encontramos estructuras diferentes para cada una de las especies involucradas [8-9]. Así, vemos que los caminos de la carga/descarga pueden involucrar especies β/β o α/β y, además, pueden existir procesos de sobrecarga que generan especies γ y procesos de deshidratación, que producen estructuras distintas de la misma especie.

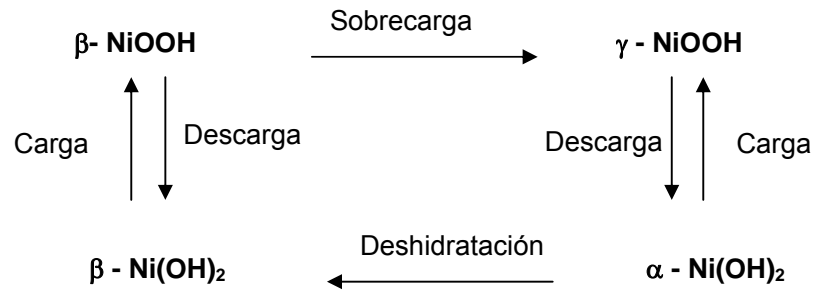


Figura 1.4. Distintas especies que se pueden formar durante el proceso de carga-descarga.

De las dos fases cristalinas diferentes de Ni(OH)_2 que pueden existir, designadas como $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ y $\beta\text{-Ni(OH)}_2$, la fase β es la que usualmente se emplea como material activo en electrodos positivos de baterías secundarias basadas en níquel. En cada una de las fases, las propiedades electroquímicas difieren debido a los cambios presentes en su estructura, composición y características morfológicas. En la representación de la estructura de las especies, *Fig. 1.5*, se evidencia que la presencia de sustancias adsorbidas como aniones o moléculas de agua dentro de su estructura incrementa el valor de la distancia entre capas (d) desde 4,6 Å para $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ a 7,6 Å para $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$. Este hecho facilita la difusión del protón durante el proceso de oxido-reducción y genera especies con mejores propiedades electroquímicas [10-11].

La fase $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ presenta una capacidad específica teórica máxima de 289 mAh/g, frente a 391 mAh/g para $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ [10,12-13]. Si bien este valor representa un dato relevante, dado que la especie α es una fase metaestable que se transforma en la fase β , termodinámicamente estable durante los ciclos de carga-descarga, se prefiere utilizar la fase β para dichas aplicaciones.

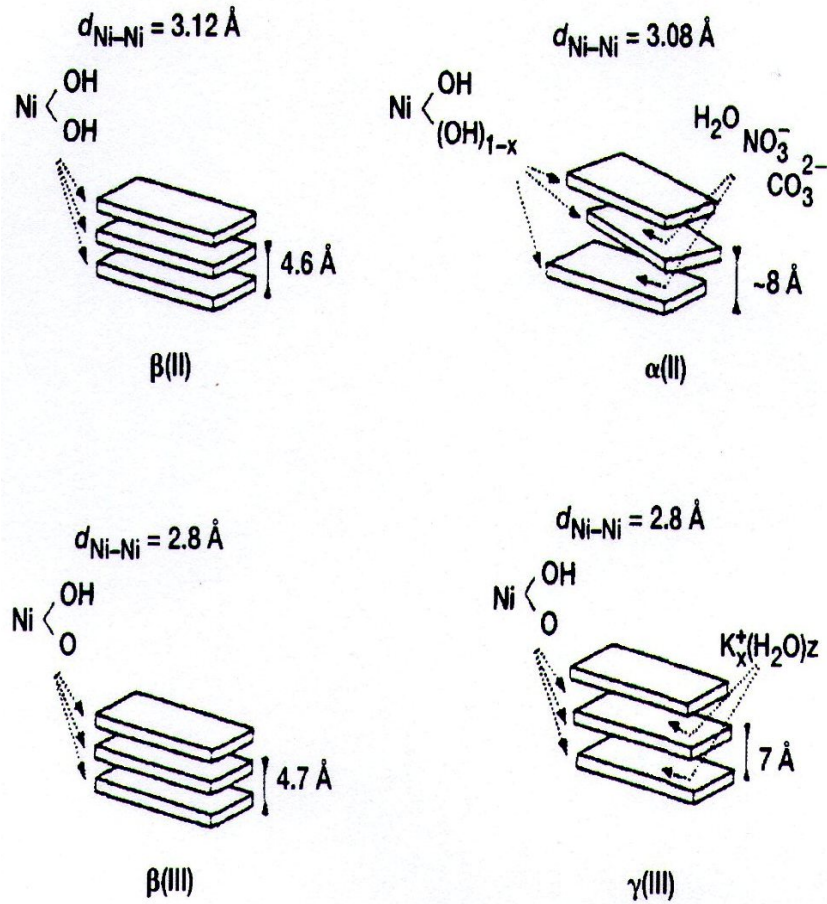


Figura 1.5. Representación de las estructuras de cada una de las especies que se pueden formar.

1.4.1 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$

La fase $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ constituye la fase predominante del material activo del electrodo de la batería alcalina.

Su obtención se realiza por diferentes métodos; entre ellos, los utilizados muy frecuentemente son: precipitación química [14-15] y síntesis hidrotérmica [16].

La determinación estructural definitiva de la fase β -hidróxido se ha realizado por difracción de rayos X, presentando parámetros cristalográficos que se detallan en la *Tabla 1.III*.

Tabla 1.III. Parámetros cristalográficos de β -Ni(OH)₂ [44].

Parámetro	Å
a_0	3.126
c_0	4.593
longitud de enlace Ni–O	2.073
longitud de enlace O–H	0.973
longitud de enlace Ni–Ni	3.126

Nota: a_0 y c_0 son los parámetros de celda unidad cristalina.

La presencia de moléculas de agua intersticiales también se puede evidenciar por espectroscopía infrarroja, a través del ensanchamiento de la banda de absorción a 1630 cm^{-1} , asignada a la flexión de la molécula de agua [17].

Algunos de los métodos de síntesis mencionados generan fases del material que contienen pequeñas cantidades de agua; a pesar de esto, se los denomina igualmente como β -Ni(OH)₂. Análisis termogravimétricos (ATG) indican que estas moléculas de agua se eliminan a temperaturas superiores a los $120\text{ }^\circ\text{C}$ [18-20].

1.4.2 α -Ni(OH)₂

La estructura α -Ni(OH)₂ es más hidratada que la fase β . Se puede obtener por impregnación electroquímica catódica a temperaturas inferiores a $60\text{ }^\circ\text{C}$ [21] o también por precipitación química a partir de soluciones diluidas a temperatura ambiente. Un método de síntesis consiste simplemente en añadir una solución de amoníaco a una solución de nitrato de níquel [22].

La determinación de la estructura de α -Ni(OH)₂ ha sido difícil, ya que en ciertos casos no presenta un patrón de difracción de rayos X [23].

Bode propuso una estructura en capas para α -Ni(OH)₂ similar a la de β -Ni(OH)₂ [7]. La estructura propuesta era esencialmente idéntica a la correspondiente a β -Ni(OH)₂ excepto que entre los planos (001) hay moléculas de agua que dan como resultado una expansión de la separación del eje c a aproximadamente 8 Å (Fig. 1.5). Bode propuso una celda unitaria formada por $3\text{Ni(OH)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y asignó posiciones definidas para las moléculas de agua intercaladas en los dos tercios de los sitios disponibles de níquel que fueron ocupados con moléculas de agua [23]. Este modelo proporciona las dimensiones de la celda unidad de $a_0 = 5,42\text{ Å}$ y $c_0 = 8,05\text{ Å}$. Además del aumento en el espaciamiento en la dirección del eje c , Bode

informó de una pequeña contracción en los parámetros de red dentro de los planos de capa de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$. Posterior a estas propuestas, trabajos realizados por Figlarz y Le Bihan, utilizando los perfiles de difracción de rayos X, mostraron que la estructura $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ consistía de capas tipo brucita orientadas al azar a lo largo del eje c (características turbostáticas) [24-25].

Esta fase es inestable en medio acuoso y se convierte lentamente en $\beta\text{-Ni(OH)}_2$. En medio KOH concentrado, la reacción es mucho más rápida y el producto tiene un tamaño de partícula más pequeño [26].

1.4.3 $\beta\text{-NiOOH}$

La estructura $\beta\text{-NiOOH}$ se ha identificado como el principal producto de oxidación de los electrodos que contienen $\beta\text{-Ni(OH)}_2$.

La oxidación del $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ al estado trivalente se produce prácticamente sin modificaciones importantes en la estructura tipo brucita. Las dimensiones de la celda unitaria cambian de $a_0 = 3,126 \text{ \AA}$ y $c_0 = 4,605 \text{ \AA}$ para $\beta\text{-Ni(OH)}_2$, a $a_0 = 2,82 \text{ \AA}$ y $c_0 = 4,85 \text{ \AA}$ para $\beta\text{-NiOOH}$. Por estudios con difracción de rayos X se observa claramente la expansión a lo largo del eje c. La asimetría en las líneas hk indica la naturaleza turbostática de la fase $\beta\text{-NiOOH}$. También por EXAFS se investigaron los productos de oxidación de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ [27-28].

La reacción global para la formación electroquímica de $\beta\text{-NiOOH}$ se describe como:



Los espectros de infrarrojo [29-31] muestran que durante la carga la banda fuerte hidroxilo en 3644 cm^{-1} desaparece. Esta absorción se sustituye por una banda difusa a 3450 cm^{-1} , lo que indica una estructura de enlaces de hidrógeno para $\beta\text{-NiOOH}$ sin grupos hidroxilo libres.

La fase $\beta\text{-NiOOH}$ probablemente tiene algo de agua adsorbida y absorbida. Sin embargo, los datos de ATG en estos materiales son muy limitados [32], y no siempre está claro que el material es $\beta\text{-NiOOH}$ puro. A menos que los experimentos electroquímicos se realicen muy cuidadosamente, siempre existe la posibilidad de la presencia de $\gamma\text{-NiOOH}$ [33].

1.4.4 γ -NiOOH

El producto γ -NiOOH puede generarse por la oxidación de α -Ni(OH)₂. También se produce por sobrecarga de β -Ni(OH)₂, especialmente a elevadas concentraciones de álcali [7].

El compuesto γ -NiOOH tiene una estructura de capas con un espaciamiento de 7,2 Å. Siempre contiene pequeñas cantidades de iones de metales alcalinos y agua entre las capas, en tanto que en la estructura β -NiOOH no se detectan. La estructura γ -NiOOH presenta patrones de difracción de rayos X mucho más nítidos que los correspondientes a los compuestos α -Ni(OH)₂ y β -NiOOH [34-35].

El análisis de γ -NiOOH por ATG muestra que este material pierde agua entre 50 y 180 °C [36].

1.5 Desórdenes estructurales

El hidróxido de níquel puede describirse como un ensamble de iones oxhidrilo con especies Ni⁺². Estas últimas ocupan un plano situado entre dos planos consecutivos de grupos oxhidrilo. Las capas o láminas de Ni(OH)₂ se apilan a lo largo del eje c, no existiendo enlaces tipo puente 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:

1. 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 [37-38].

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 vacancia se alejan del sitio vacío debido a la atracción de los átomos que lo rodean.

2. Fallas de apilamiento ("staking faults")

El "staging 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) solo en el orden del empaquetamiento [39-40].

Cuando se realiza el apilamiento de capas los átomos pueden no estar 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, el empaquetado será tipo ABA. Siendo esta estructura la hdc, se ordenará con apilamiento tipo ABABABAB. Sin embargo, si los átomos de la tercera capa no están alineados con los de la primera pero sí los de la cuarta capa, se produce el empaquetamiento ABCA, con arreglo cúbico de los átomos. Una falla en una o dos capas de estos arreglos produce la interrupción de la secuencia (fallas de apilamiento). Este tipo de deformaciones se ve reflejado en el ensanchamiento de las líneas de difracción (h0l).

3. Turbostaticidad

La turbostaticidad involucra la orientación al azar de las placas sobre el eje cristalográfico c que se refleja en el ensanchamiento de las líneas de difracción (hk0).

4. Interestratificación

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

Por otra parte, algunos investigadores proponen que cuanto mayor es este tipo de desorden estructural, los hidróxidos presentan un mayor intercambio de electrones por átomo de Ni ($>1 e^-/\text{Ni}$) [41].

1.6 Generalidades de la reacción $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$

En el funcionamiento normal de la batería ocurren varias reacciones electroquímicas. Estas son las reacciones redox del material activo, de evolución de oxígeno y en el caso de níquel-hidrógeno y níquel-hidruro metálico, la generación de hidrógeno. Además, hay reacciones parásitas tales como la corrosión de níquel en materiales, en el colector de corriente, y la oxidación de materiales orgánicos de

los separadores. La reacción inicial en el proceso de corrosión es la conversión de Ni a $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Para las aplicaciones de la batería, Silverman propuso una forma más correcta (Fig. 1.6) que la que se encuentra en el Atlas de Pourbaix [42-43].

El potencial reversible a $\text{pH} = 12$, para la reacción $\text{Ni}^{+2}/\text{Ni}^{+3}$ resulta 0.61 V vs ENH y el correspondiente a la reacción de evolución de oxígeno es 0,41 V vs ENH. Para aplicaciones en baterías, 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.

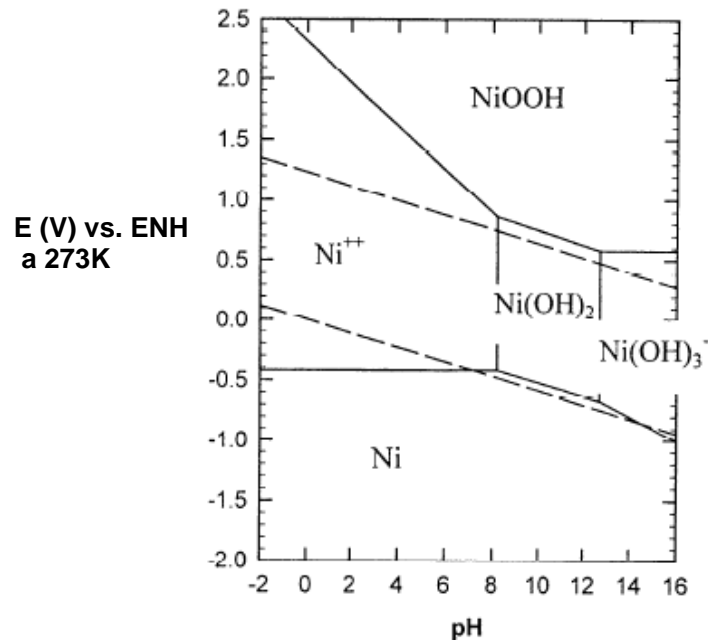
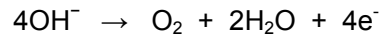


Figura 1.6. Diagrama de Pourbaix modificado para Ni [44].

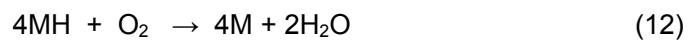
En la reacción $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ no están involucrados intermediarios solubles y varios de los parámetros que gobiernan esta reacción están controlados por la conductividad de los reactivos y los productos. Medidas fotoelectroquímicas indican que tanto el material de la carga como el de la descarga son semiconductores [44].

Reacción de evolución de oxígeno

La evolución de oxígeno se produce en los electrodos a elevados valores de potencial anódico de acuerdo a la reacción representada por:



El oxígeno generado difunde a través del separador y en el caso de baterías Ni-HM, reacciona con el hidrógeno almacenado en el electrodo negativo, provocando autodescarga, aspecto sumamente negativo en un dispositivo de almacenamiento de energía [7].



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.

1.7 Incorporación de aditivos

A fin de mejorar las características del electrodo de hidróxido de níquel se han realizado muchas investigaciones empleando aditivos [45-51]. Así, la incorporación de Ca resulta importante para mejorar la eficiencia del proceso de carga del electrodo [48]. Además, la incorporación de Cd y Zn y de otros aditivos ha resultado efectivo para evitar la formación de la fase γ -NiOOH [52]. Si bien son numerosos los trabajos que han abordado estos aspectos, los resultados están aún lejos de ser satisfactorios. Por otra parte, debido a que el Co es muy caro y el Cd es un contaminante del medio ambiente, los desarrollos tienden a limitar su empleo a fin contribuir al desarrollo de una batería de Ni-HM ecológicamente compatible.

Muchos estudios han puesto su interés en la incorporación de compuestos que contienen un átomo de metal de transición, tales como compuestos de cobalto. El compuesto de cobalto aumenta tanto la reversibilidad del par redox asociado al electrodo de níquel como el sobrepotencial de desprendimiento de oxígeno lo que conlleva a un incremento en la utilización del material activo [53-54].

Con el mismo propósito también se estudiaron los efectos de la adición de otros compuestos como el Ca(OH)_2 , CaS y CaF_2 ; se encontró que el calcio puede también inhibir el hinchamiento del electrodo de níquel durante el ciclado [55-56].

La deficiente conductividad que presentan los materiales semiconductores tales como $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$ requiere de algunos aditivos para aumentar el valor de este parámetro; para tal fin se utilizan compuestos de Co o Co metálico, que contribuyen en este sentido además de afectar las variables antes mencionadas. Además, para mejorar la conductividad y por ende la utilización del material del electrodo, se seleccionan materiales carbonosos como el grafito y negro de acetileno [57-59].

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] M. Wakihara, *Mat. Sci. Eng.* R33; 109; (2001).
- [2] Wenguang Zhang, Wenquan Jiang, Limin Yu, Zhongzhen Fu, Wen Xia, Minli Yang. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34; 473 – 480, (2009).
- [3] A.M. Bernardes, D.C.R. Espinosa and J.A.S. Tenorio. *Journal of Power Sources*, 130 291; (2004).
- [4] *Hanbook of Batteries*, third Edition Ed. David Linden and Thomas B. Reddy. McGraw-Hill (2002).
- [5] P. Arora, Z. Zhang, *Battery Separators*, *Chemical Reviews*; 104; 4419-4462; (2004).
- [6] K. Peter, A.J. Cook, *Nonwovens as Separators for Alkaline Batteries An Overview*. *Journal of the Electrochemical Society*, 154; A481–A494; (2007).
- [7] H. Bode, K. Del-melt and J. Witte. *Electrochimica Acta*, 11; 1079; (1966).
- [8] T. Ohligschläger, G. Schwitzgebel. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 3; 5290 – 5296; (2001).
- [9] V. Srinivasan, B. C. Corlisen, J. W. Weidner. *Journal Solid State Electrochem*, 9; 61 – 76, (2005).
- [10] Xianyou Wang, Hean Luo, P. V. Parkhutik, Ari-Carman Millan, E. Matveeva. *Journal of Power Sources*, 115; 153 – 160; (2003).
- [11] Li-Xia Yang, Ying-Jie Zhu, Hua Tong, Zhen- Hua Liang, Liang Li, Ling Zhang. *Journal Solid State Chemistry*, 180; 2095 – 2101; (2007).
- [12] S. N. Bergum, V. S. Muralidharan, C. Ahmed Basha. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34; 1548 – 1555; (2009).
- [13] Yueming Li, Weiyang Li, Shulei Chou, Jun Chen. *Journal of Alloys and Compounds*, 456; 339 – 343; (2008) .
- [14] Corinne Coudun, Etienne Amblard, Julie Guihaume´, Jean-Francois Hochepeid. *Catalysis Today*, 124; 49–54; (2007).
- [15] Guan Xiao-yan, Deng Jian-cheng. *Materials Letters*, 61; 621–625 (2007).
- [16] Xianghua Kong, Xinbin Liu, Yedong He, Dongsheng Zhang , Xiaofeng Wang, Yadong Li. *Materials Chemistry and Physics*, 106; 375–378; (2007).
- [17] C. Greaves and I.A. Thomas, *Acta Cyst.*, B12, 51 (1986).
- [18] J. Chen, D. H. Bradhurst, S. X. Dou, and H. K. Liu, *Journal of The Electrochemical Society*, 146 (10) 3606-3612; (1999)

- [19] F.P. Kober, in *Power Sources* [Ed.: D.H. Collins], Pergammon Press, Oxford, 257 (1967).
- [20] B. Mani and J.P. de Neufville. *Mat. Res. Bull.* 19,377 (1984).
- [21] F. Portemer, A. Delahaye-Vidal and M. Figlarz. *Journal of The Electrochemical Society*, 139, 671; (1992).
- [22] Fievet, F. and Figlarz, M. *J.Catal.*, 39, 350; (1975).
- [23] Bode, H. *Angew. Chem.*, 73; 553; (1961),
- [24] Figlarz, M. and Le Bihan, S. *C.R. Acad. Sci. Ser. C*, 272, 580; (1971).
- [25] McEwen, R.S. *J. Phys. Chem.*,75, 1782; (1971).
- [26] A Delahaye-Vidal, B. Beaudoin, N. Sac-EpCe, K. Tekkia- Elhsissen, A. Audemer and M. Figlarz, *Solid State Ionics*, 84, 239, (1996).
- [27] McBreen, J., O’Grady, W.E., Pandya, .I., Hoffman, R.W., and Sayers, D.E. *Langmuir*, 3, 428; (1987).
- [28] Pandya, K.I., Hoffman, R.W., McBreen, J., and O’Grady, W.E. *Journal of The Electrochemical Society*, 137, 383; (1990).
- [29] Jackovitz, J.F. in *Proceedings of the Symposium on the Nickel Electrode* (eds R.G. Gunther and S. Gross), The Electrochemical Society, Pennington, NJ, p. 48; (1982).
- [30] Kober, F.P. *Journal of The Electrochemical Society*, 112, 1064; (1965).
- [31] Kober, F.P. *Journal of The Electrochemical Society*, 114, 215; (1967).
- [32] Aia, M. *Journal of The Electrochemical Society* 112, 418; (1965).
- [33] Oshitani, M., Yufu, H., Takashima, K., Tsuji, S., and Matsumaru, Y. *Journal of The Electrochemical Society*, 136, 1590; (1989).
- [34] Melandres, C.A., Paden, W., Tani, B., and Walczak, W. *Journal of The Electrochemical Society*, 134, 762; (1987).
- [35] McEwen, R.S. *The Journal of Physical Chemistry*, 75, 1782; (1971).
- [36] Greaves, C., Thomas, M.A., and Turner, M. in *Power Sources 9* (ed. J. Thompson), Academic Press, London, p. 163 (1983).
- [37] A. Visintin, A. Anani, S.Srinivasan, A.J. Apple by y H .Lim. *Journal of Appied Electrochemistry*, 25, 833; (1995).
- [38] 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 c Nova Science Publishers, Inc (2009).

- [39] A. Visintin, C. Wang, J. H. Baricuatro and M. P. Soriaga, Electrochemical Hydrogen Storage, Cap 11, "Applied Electrochemistry", Editor: Vijay G. Singh, c Nova Science Publishers, Inc. (2010)
- [40] Coates, D.K., et al, Proceedings of the 28th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, IECEC 93, I, 1107 (1993).
- [41] Y. Barsukov, Secondary Batteries- Lithium Rechargeable Systems, Hazards and Protection Circuits, In: Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, 177 (2009).
- [42] Silverman, D.C. Corrosion, 37; 546, (1981).
- [43] Deltombe, E., de Zoubov, N., and Pourbaix, M in Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions (ed. M. Pourbaix), NACE, Houston, TX, (1974).
- [44] Handbook of Battery Materials Edited by Claus Daniel and Jürgen O. Besenhard . Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA (2011).
- [45] S. Nathira Begum, V.S. Muralidharan, C. Ahmed Basha. International Journal of Hydrogen Energy, 34;1548–1555; (2009).
- [46] C. Fierro, A. Zallen, J. Koch, and M. A. Fetcenko Journal of The Electrochemical Society, 153, 3, A492-A496; (2006).
- [47] Y. Wang , Z. Gong , M. Geng , J. Yan and D. O. Northwood Materials Forum Vol. 27, 28 – 32; (2004).
- [48] J. Chen, D. H. Bradhurst, S. X. Dou, and H. K. Liu. Journal of The Electrochemical Society, 146 (10); 3606-3612; (1999).
- [49] Wen-Hua Zhu, Jia-Jun Ke, Hong-Mei Yu b, Deng-Jun Zhang. Journal of Power Sources 56; 75-79; (1995).
- [50] Wenguang Zhang, Wenquan Jiang, Limin Yu, Zhongzhen Fu, Wen Xia, Minli Yang. International Journal of Hydrogen Energy 34; 473– 480; (2009).
- [51] Ash B. ; Kheti J. ; Sanjay K. ; Subbaiah T ; Anand S ; Paramguru R. K.. Hydrometallurgy, 84, 3-4, 250-255, (2006).
- [52] US Patent 6203945 Nickel hydroxide active material for use in alkaline storage cell and manufacturing method of the same -Issued on March 20, (2001).
- [53] Chakkaravarthy C, Periasamy P, Jegannathan S, Vasu KI. Jornal of Power Sources; 35(1):21–35; (1991).
- [54] Matsuda H, Ikoma M. Electrochemistry; 65:96–100; (1997).
- [55] Yuan Anbao, Cheng Shaoan, Zhang Jianqing, Cao Chunan. Journal of Power Sources; 76(1):36–40; (1998).

- [56] Constantin DM, Rus EM, Oniciu L, Ghergari L. *Journal of Power Sources*; 74(2):188–97; (1998).
- [57] D. Yunchang, Y. Jiongliang, L. Hui, Ch. Zhaorong, W. Zeyun, J. *Power Sources* 56; 201–204; (1995).
- [58] M. Casas-Cabanas, J.C. Hernandez, V. Gil, M.L. Soria, M.R. Palacin, *Journal of Power Sources*, 134; 298–307; (2004).
- [59] X. Liu, L. Yu, *Journal of Power Sources*, 128; 326–330; (2004).

CAPÍTULO II

MATERIALES Y METODOLOGÍA

Prólogo

En este capítulo se describen en forma general los materiales utilizados para realizar el trabajo experimental como así también los equipos, las técnicas y metodologías utilizadas. Los capítulos siguientes incluyen sólo los detalles específicos de cada caso.

2.1 Materiales utilizados

La *Tabla 2.1* muestra los reactivos utilizados para llevar a cabo el trabajo experimental.

Tabla 2.1. Detalle de materiales.

Fórmula molecular	Reactivo o material	Pureza (%p/p)	Estado
Ni(OH)₂	Hidróxido de níquel(II) Sigma Aldrich	99,99	Sólido (polvo)
Co	Cobalto powder Sigma Aldrich	99,99	Sólido (polvo <150µm)
KOH	Hidróxido de potasio Anedra	91,30	Sólido
C	Carbón Vulcan XC 72	99,99	Sólido
(CF₂=CF₂)_n	PTFE -3893 (Teflon®) Politetrafluoretileno DuPont™	Dispersión acuosa 60 %	Líquido
Ni	Esponja de níquel Goodfellow	99,00	Sólido
	Alambre de níquel	99,98	Sólido

	Malla de níquel	99,98	Sólido
NaOH	Hidróxido de sodio Anedra	98,60	Sólido
NiSO₄.6H₂O	Sulfato de níquel hexahidratado Mallinckrodt	99,80	Sólido
NaH₂PO₄	Fosfato de sodio Monobásico anhidro Biopack®	99,00	Sólido
CoSO₄.7H₂O	Sulfato de cobalto heptahidratado Mallinckrodt	99,00	Sólido
H₃BO₃	Ácido bórico Biopack®	99,50	Sólido
Na₃C₆H₅O₇.2H₂O	Citrato de sodio dihidratado Biopack®	99,50	Sólido
PdCl₂	Cloruro de paladio (II) Sigma Aldrich	99,00	Sólido
SnCl₂.2H₂O	Cloruro de estaño (II) dihidratado Sigma Aldrich	98,00	Sólido
NaCl	Cloruro de sodio Anedra	99,90	Sólido
H₂SO₄	Ácido sulfúrico Anedra	95-99	Líquido
CH₃CH₂OH	Alcohol etílico absoluto Anedra	99,5	Líquido
CH₃COONa.3H₂O	Acetato sódico Carlo Erba	99,5	Sólido

CH_3COOH	Ácido acético glacial Anedra	99,7	Líquido
$\text{CH}_3\text{C}(\text{NOH})\text{C}(\text{NOH})\text{CH}_3$	Dimetilglioxima Anedra	99,8	Sólido
CH_2Cl_2	Dicloroetano Anedra	99,5	Líquido

2.2 Preparación de los materiales nanoestructurados

Los materiales nanoestructurados de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ empleados en este trabajo fueron sintetizados por vía hidrotérmica en un reactor de acero inoxidable de 50 ml de capacidad, en el que se mezclaron las soluciones requeridas (soluciones de NaOH y de NiSO_4). El reactor se ubicó posteriormente en un horno termorregulable (Científica Central-Jacob Rapoport S.A.) (Fig. 2.1) que permitía la rotación del mismo. El proceso de síntesis se describe detalladamente en el *Capítulo 3 - Sección 3.2*.



Figura 2.1. Fotografía del horno termorregulable-Científica Central-Jacob Rapoport S.A.

2.3 Caracterización electroquímica

2.3.1 Técnicas y equipamiento [1]

La investigación del comportamiento electroquímico de un sistema se basa en la aplicación de una dada señal de perturbación (corriente/potencial) registrándose la señal de respuesta (potencial/corriente) del sistema. La interpretación de la respuesta del sistema, en términos de un dado modelo, permite dilucidar mecanismos de reacción e identificar parámetros característicos del sistema registrando los cambios de una variable (usualmente corriente o potencial) ante distintos estímulos. Los parámetros que son de relevancia en un sistema electroquímico se muestran en la *Fig. 2.2*. Por ejemplo en experimentos potenciométricos ($i = 0$) se determina la funcionalidad del potencial (E) con la concentración de reactivos y/o productos (C); en estas condiciones no existe flujo de corriente faradaica y el potencial es frecuentemente gobernado por las propiedades termodinámicas del proceso (excepción en corrosión).

Para estudiar sistemas electroquímicos empleando la variación de la relación corriente- potencial es necesario controlar una de las variables; por ello se debe elegir apropiadamente la variable a controlar, que depende no solo de las características de las curvas corriente-potencial para el sistema en estado estacionario (la cual es función del mecanismo de reacción), sino también de la información requerida en la investigación.

Un sistema electroquímico se puede considerar como una caja negra que recibe una señal de perturbación (por ejemplo de potencial) registrándose una señal respuesta (por ejemplo la variación de la corriente con el tiempo). La celda electroquímica de estudio está compuesta generalmente por tres compartimentos separados donde se colocan los electrodos de trabajo, de referencia y contraelectrodo.

Los potenciales se miden e indican versus un electrodo de referencia (por ejemplo, el electrodo saturado de calomel). El potencial del electrodo de referencia es conocido, se refiere vs. el electrodo normal de hidrógeno (ENH), y permanece constante durante el experimento. Este hecho ocurre porque un electrodo de referencia, pertenece a la familia de las interfases idealmente no polarizables y además porque el potencióstato impone un alto valor de impedancia en el circuito formado por el electrodo de referencia y electrodo de trabajo lo cual impide la circulación de corriente eléctrica por el mismo.

El análisis de los registros experimentales de acuerdo a modelos desarrollados que interpreten los procesos que tienen lugar en la interfase de reacción, permite obtener información cinética y estructural, pudiendo inclusive predecir el comportamiento del sistema en el tiempo.

Dicho análisis resulta de utilidad tanto en la caracterización de baterías y celdas durante la carga y descarga, donde tienen lugar procesos químicos y electroquímicos, como en la evaluación de los mecanismos de reacción involucrados.

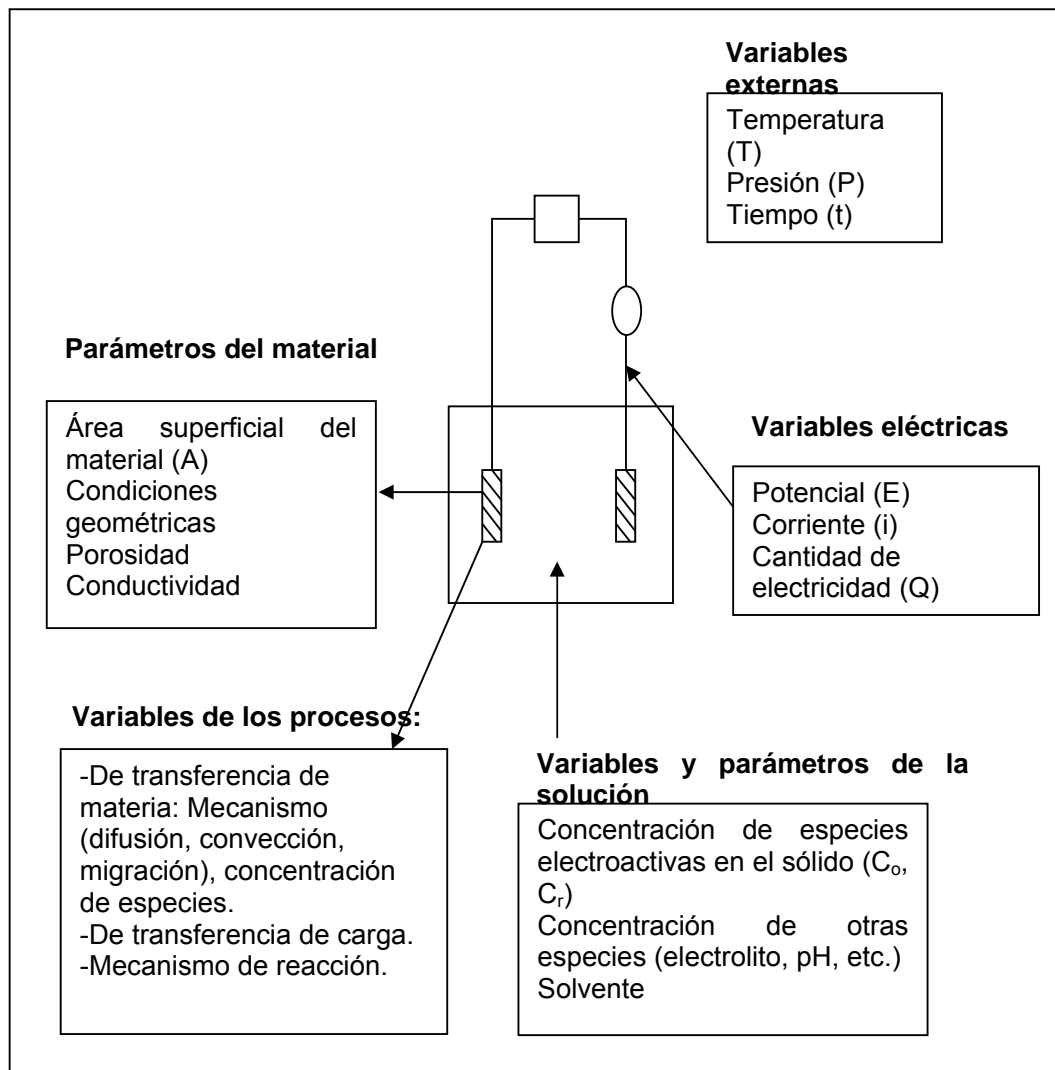


Figura 2.2. Variables que influyen en el desempeño del material de electrodo [1].

A continuación se describe el equipamiento y las técnicas utilizadas en este trabajo.

Equipamiento

Para realizar las medidas electroquímicas se utilizaron los equipos que se detallan a continuación:

- Analizador de respuesta en frecuencia marca Solartron Schlumberger, modelo 1250, acoplado a un potencióstato EG&G, modelo PAR 273, Fig. 2.3-(a)
- Ciclador marca Arbin, modelo BT2000.
- Potentiostat/Galvanostat/ZRA, Gamry Instruments. Reference 3000, Fig. 2.3-(b)
- Baño termostático Vicking Modelo Masson.



(a)



(b)

Figura 2.3 (a)- Analizador de respuesta en frecuencia, acoplado a un potencióstato.
(b)- Potentiostat/Galvanostat/ZRA.

Celda electroquímica [2]

En los experimentos electroquímicos se utilizó una celda electroquímica de cuatro compartimentos (Fig. 2.4) formada por tubos de vidrio interconectados, los cuales contienen el electrolito y los electrodos de trabajo, contraelectrodo y de referencia.

La Fig. 2.4 muestra que en la unión de los compartimentos del electrodo de referencia y del electrodo de trabajo existe un delgado capilar de vidrio que se estrecha acercándose al electrodo de trabajo. Esta pieza se denomina capilar de

Luggin-Haber y su diseño tiene por objetivo disminuir el error en la medición del potencial proveniente de efectos óhmicos. A su vez, el diseño de la celda permite contar con dos compartimentos donde se ubica el contraelectrodo para mejorar la distribución de corriente.

Para todos los experimentos se utilizó como electrolito una solución de KOH de concentración 7 M.

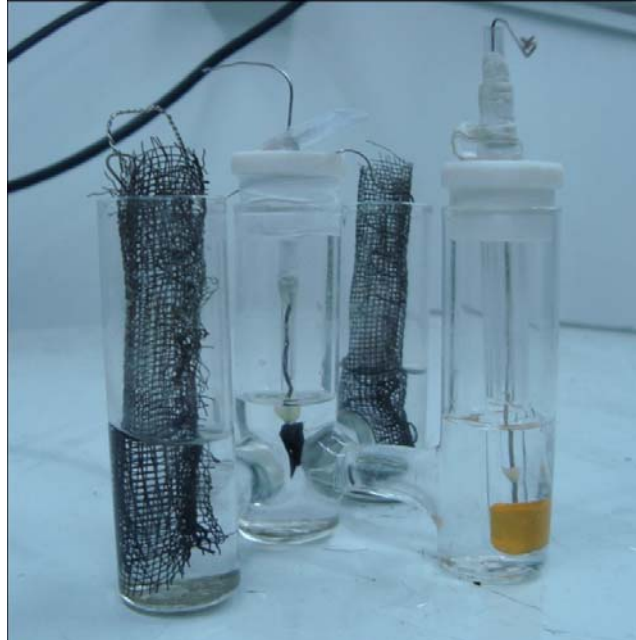
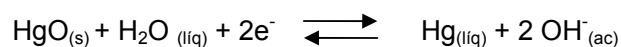


Figura 2.4. Fotografía de la celda electroquímica utilizada.

Los electrodos utilizados en la celda son:

- Electrodo de referencia: se utilizó el de mercurio/óxido de mercurio (Hg/HgO) en la misma solución (ss), debido a que es estable y confiable en el electrolito alcalino utilizado. Este electrodo mantiene su potencial de equilibrio constante durante los experimentos y permite sensar la evolución del potencial de trabajo.

El equilibrio de óxido-reducción se puede representar por:



El potencial reversible (E_{rev}) asociado a la reacción anterior 25 °C (298 K), para actividad del agua unitaria y referido al electrodo normal de hidrógeno está dado por la expresión:

$$E_{rev} = 0,926 - 0,0591 \text{ pH} \quad (2.1)$$

Si en cambio se expresa el potencial reversible en términos de la concentración molar de iones oxhidrilo $[\text{OH}^-]$ resulta la ecuación:

$$E_{rev} = 0,0986 - 0,0591 \log[\text{OH}^-] \quad (2.2)$$

por lo que el valor para el potencial reversible correspondiente a 7 M KOH a 25 °C, resulta $E_{rev} = 0,049 \text{ V}$

- **Contraelectrodo:** se preparó con una malla de níquel de gran área específica soldada a un alambre de Ni, el cual se desempeña como colector de corriente. Este electrodo permite la circulación de corriente dentro de la celda.

- **Electrodo de trabajo** (Fig. 2.5): para su preparación se mezcla el material activo junto con los aditivos y el componente aglomerante. Este material se coloca sobre un sustrato conductor y se aplica la presión correspondiente según el caso; para esto se utiliza un pastillero de acero de 0,7 cm de diámetro (Fig. 2.6).

Los procedimientos seguidos para la conformación de la mezcla y la preparación de los electrodos para cada sistema estudiado se detallan en los capítulos siguientes.



Figura 2.5. Fotografía del electrodo de trabajo preparado.



Figura 2.6. Fotografía del pastillero de acero utilizado.

2.4 Técnicas

2.4.1. Ciclos de Carga – descarga

Esta técnica se utiliza para evaluar la capacidad de almacenamiento de carga que tienen los materiales de electrodo estudiados.

La carga del electrodo se realiza a intensidad de corriente constante durante un período de tiempo que permita exceder la carga máxima y asegurar que la carga sea completa. En este proceso el potencial es controlado para que no exceda de ciertos valores máximos a fin de evitar la sobrecarga en la cual se produce la transformación no deseada de las especies β -NiOOH a γ -NiOOH.

La descarga se realiza inmediatamente después de completar el proceso de carga aplicando una corriente catódica; el proceso finaliza cuando el potencial (potencial de corte V_c) es menor que 0,2 V ($V_c < 0,2$ V vs. Hg/HgO).

Midiendo el tiempo total que lleva una descarga completa de la masa del material activo utilizado, a la corriente prefijada, se puede calcular la capacidad de descarga específica (mAh/g). Su cálculo se realiza 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 (t_d) y la masa del material activo (m_a) (ecuación 2.3).

$$C_d = \frac{I_d \times t_d}{m_a} \quad (2.3)$$

Experimentalmente se observa que a medida que la corriente de descarga aumenta se produce un incremento de los sobrepotenciales del sistema electroquímico produciendo una disminución de la cantidad de energía que puede entregar la batería.

El estudio del comportamiento del material de electrodo para ciclos de carga a distintos valores de corriente de descarga permite determinar la curva conocida como "*rate capability*", que representa el comportamiento del sistema a altas corrientes de descarga. La capacidad máxima del sistema puede estimarse por extrapolación de la curva a corriente de descarga nula.

2.4.2. Voltamperometría cíclica [1]

Durante un experimento de voltametría cíclica (o barrido triangular repetitivo de potencial) se registra el cambio de la corriente en función del potencial el cual varía linealmente con el tiempo (velocidad de barrido de potencial $v = dE/dt$) desde un potencial inicial E_i hasta un potencial final E_f a una determinada velocidad y luego se invierte la dirección del barrido (Fig. 2.7). En estas condiciones se obtiene una gráfica denominada voltamperograma (Fig. 2.8).

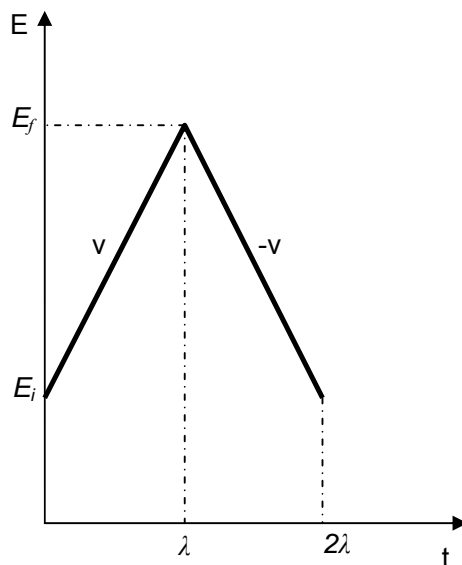


Figura 2.7. Barrido de potencial triangular.

Esta técnica permite obtener valores de parámetros como: corriente de pico anódico y catódico (I_{pa} , I_{pc}), potencial de pico anódico (E_{pa}) y potencial de pico catódico (E_{pc}) (Fig. 2.8). La diferencia de potenciales de picos ($E_{pa} - E_{pc}$) permite caracterizar la reversibilidad del proceso de interés, en tanto que las distintas dependencias de las corrientes de picos (I_{pa} , I_{pc}) con la velocidad de barrido contienen información sobre el tipo de mecanismo de reacción involucrado.

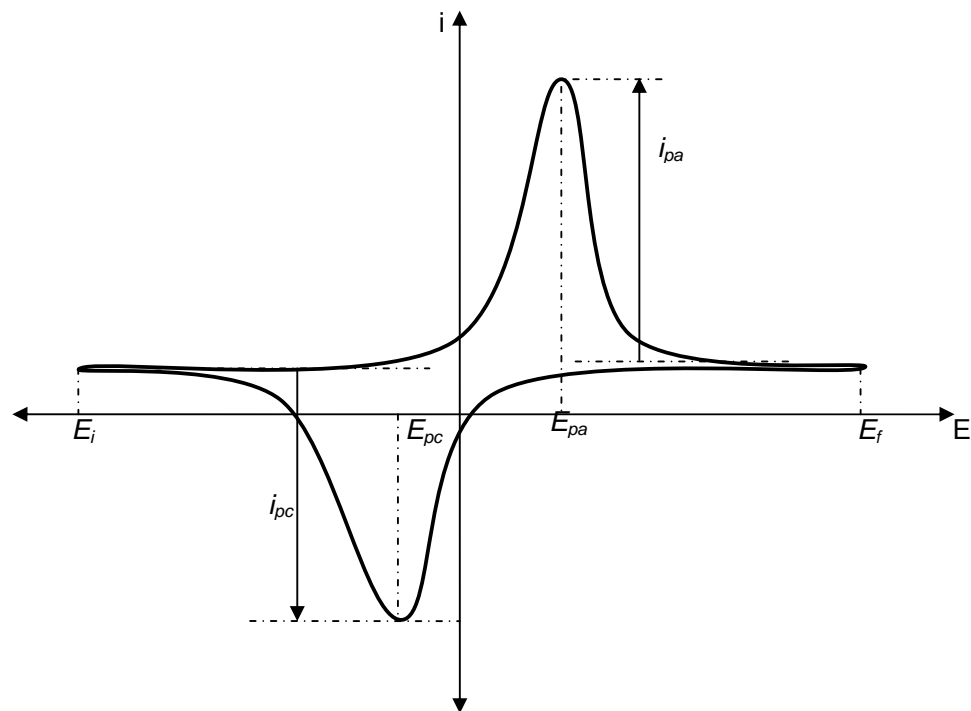


Figura 2.8. Esquema general de un voltamperograma cíclico.

La ventana de potencial ($E_f - E_i$), dentro de la que se estudia el comportamiento del material, se encuentra para el caso del electrodo de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ alrededor de: 0 - 0,55 V vs. Hg/HgO ss. En esta ventana de potencial se producen las reacciones de oxidación-reducción del material activo y además se inicia la reacción de evolución de oxígeno debido al medio fuertemente alcalino.

2.4.3. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE) [3-4]

La impedancia se define como la relación entre:

$$Z = \frac{\partial E}{\partial I} \quad (2.4)$$

donde E es una señal de potencial e I la señal intensidad de corriente, ambas variantes en el tiempo.

La técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE) consiste en aplicar, por ejemplo, una señal sinusoidal de tensión a un electrodo y estudiar su respuesta en corriente a diferentes valores de frecuencia.

Como se describe en el Anexo A, se puede expresar la impedancia como:

$$Z = \frac{E}{I} = \frac{E_o \text{ sen}(\omega t)}{I_o \text{ sen}(\omega t - \phi)} \quad (2.5)$$

Con los valores de impedancia y de frecuencia registrados se pueden obtener los diagramas de *Nyquist* y *Bode*.

Más detalles sobre esta técnica se describen en el *Anexo A*.

Luego de registrados los espectros de impedancia, la interpretación de los mismos se realiza mediante el ajuste de un modelo a los resultados experimentales. En electroquímica los modelos más usados son de 2 clases:

- Modelos basados en principios de la fisicoquímica (ecuaciones cinéticas, de transporte de carga y materia, etc.)
- Modelos basados en circuitos equivalentes buscando una semejanza del sistema en estudio con un circuito eléctrico (resistencias, capacitores, inductancias).

Trabajando por ambos caminos es posible determinar los parámetros característicos del sistema en estudio, *Fig. 2.9*.

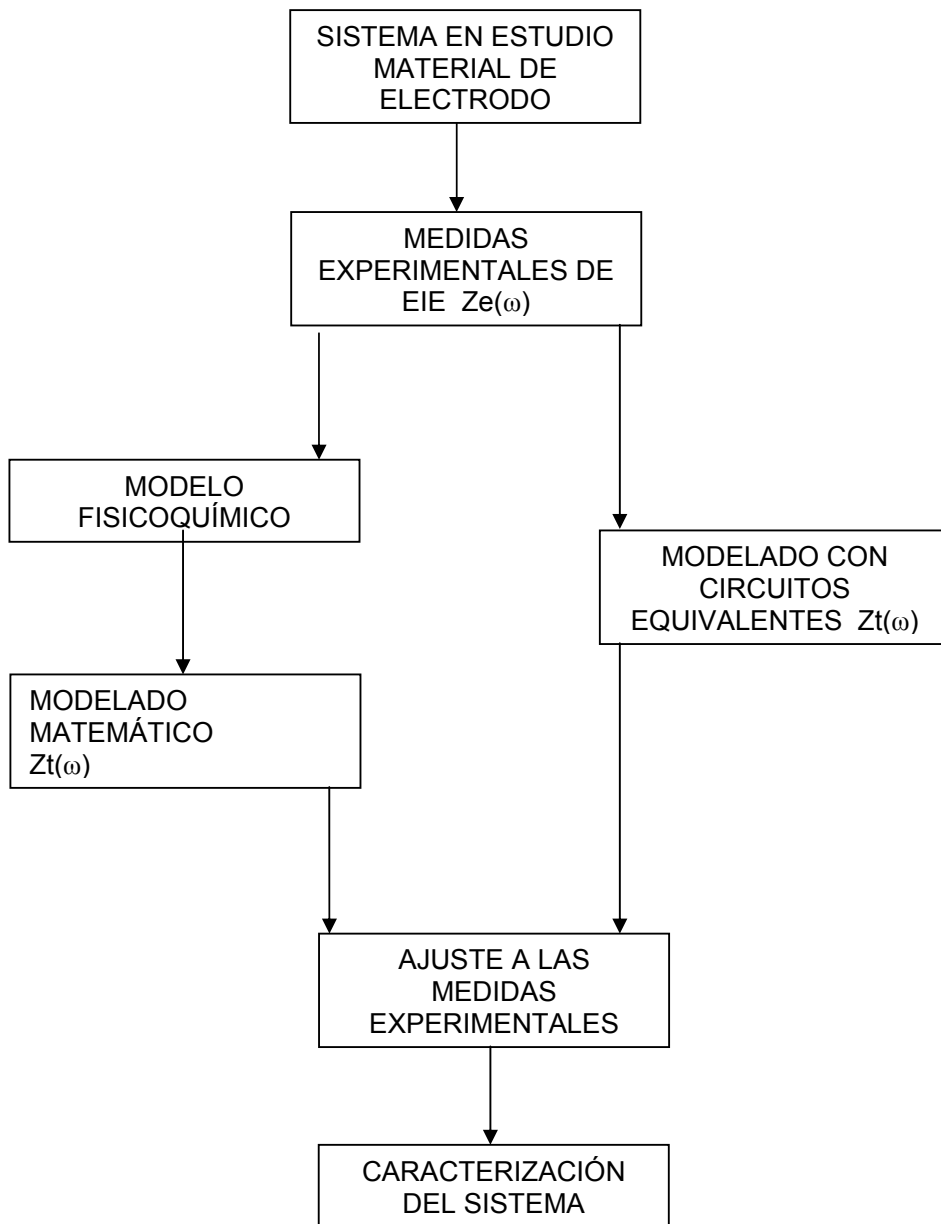


Figura 2.9. Diagrama de flujo para la medición y caracterización por EIE de materiales de electrodos.

Modelo teórico

En este trabajo, se desarrolló un modelo fisicoquímico teniendo en cuenta la cinética de los procesos de carga y descarga, el proceso de difusión del protón en el sólido, así como también la porosidad del material del electrodo [5-9].

El modelo se puede describir mediante un conjunto de ecuaciones diferenciales empleando balances de materia y de cargas. El desarrollo y análisis matemático de

las ecuaciones fundamentales, así como algunos otros detalles utilizados para ajustar los valores experimentales de EIE se presentan en el *Anexo B*.

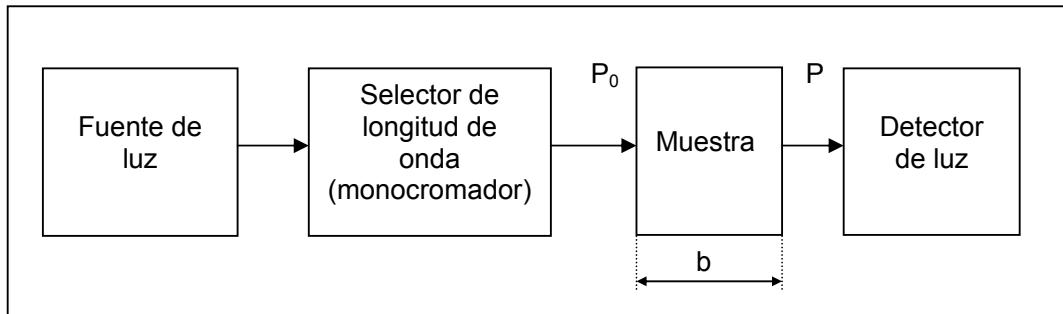
Las mediciones de EIE que se presentan en este trabajo se realizaron a potencial de circuito abierto correspondiente a diferentes estados de descarga, en el alcance de frecuencias de $1 \text{ MHz} \leq f \leq 65 \text{ kHz}$, empleando una señal de perturbación sinusoidal de pequeña amplitud (5 mV) a fin de asegurar un estado de descarga constante.

2.5 Técnicas de caracterización de composición y estructural

2.5.1. Espectrofotometría UV-Visible [10]

Si se considera que se dispone de una fuente de radiación que hace llegar a la muestra un haz de radiación previamente seleccionada cuya potencia es P_0 , la muestra de espesor b absorbe una parte de esa radiación incidente, de forma que la potencia del haz disminuye después de atravesar la muestra siendo su nueva potencia P , *Fig. 2.10*. El cociente entre la potencia de la radiación que sale de la muestra y la de la que incidió sobre ella, se define como transmitancia:

$$T = \frac{P}{P_0}$$



Es más frecuente utilizar el concepto de absorbancia, o densidad óptica, que se define como el logaritmo de la transmitancia cambiado de signo:

$$A = \log\left(\frac{P_0}{P}\right) = -\log T$$

De acuerdo con estas expresiones, si la muestra no absorbe radiación, P y P_0 coinciden, por lo tanto $A = 0$, y se transmite toda la radiación $T = 1$ (100% de transmitancia). Si, en otro caso, se transmite solo un 1% de radiación ($T = 0,01$), $P = P_0/100$, la absorción de radiación que ha tenido lugar corresponde a $A = 2$. La absorbancia (cantidad adimensional) está relacionada con la concentración de la sustancia, c , por la ley de Lambert- Beer, que se resume con la ecuación:

$$A = \varepsilon \times b \times c$$

donde c se expresa en mol/l, b es la longitud del camino óptico (ancho de la celda que contiene la disolución de la sustancia) y se expresa en cm, y ε es la absorptividad molar, propiedad característica de cada sustancia correspondiente a la cantidad de radiación que absorbe a una longitud de onda determinada, siendo sus unidades $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$.

Debido a que A y ε varían con la longitud de onda es importante conocer para qué longitudes de onda tienen su máximo valor. Para ello es necesario obtener previamente el espectro de absorción de la sustancia, lo que se consigue representando gráficamente los valores de absorbancia frente a la longitud de onda expresada en nanómetros (nm). La Fig. 2.11 muestra un ejemplo del espectro de absorción para una muestra de Ni^{+2} en una concentración de 10 ppm.

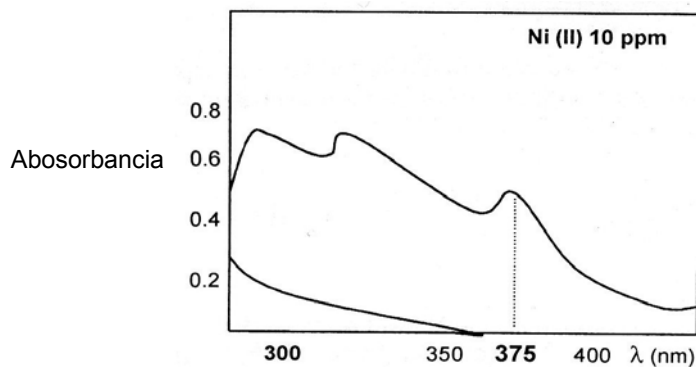


Figura 2.11. Ejemplo de un espectro de absorción para Ni^{+2} .

Dado que en la parte experimental las medidas se realizan con espectrofotometría visible, es conveniente conocer para qué longitud de onda tiene cada color su máxima absorción.

Si bien la ley de Lambert-Beer indica que a una representación gráfica de la absorbancia frente a la concentración le correspondería una línea recta, esto solo tiene lugar para disoluciones diluidas. En consecuencia no es conveniente utilizar la expresión matemática directamente, sino construir en cada caso la recta de calibración que confirme que la ecuación de Lambert-Beer se cumple en el intervalo de concentraciones en el que se trabaja.

En este trabajo de tesis se utilizó esta técnica en el *Capítulo V* para cuantificar el níquel presente en los materiales sintetizados. Para ello, inicialmente se debió formar el complejo de níquel con dimetilglioxima [11] y su posterior extracción con diclorometano para, finalmente, determinar la cantidad de níquel en la muestra midiendo su absorbancia a la longitud de onda de máxima absorción. Más detalles se indicarán en el *Capítulo V*.

El equipo utilizado experimentalmente para cuantificar el níquel presente en los materiales sintetizados fue un espectrofotómetro, UV-visible, Hewlett Packard HP-8453E.

2.5.2. Difracción de Rayos X (DRX) [12]

Esta técnica es no destructiva, permite realizar el análisis cualitativo de la composición de las muestras y determinar el tamaño de cristal. Asimismo permite la caracterización del cristal, proporcionando información sobre la simetría y los parámetros de la red.

La difracción de rayos X tiene lugar cuando al hacer incidir un haz de rayos X monocromático sobre un material cristalino, se produce la dispersión coherente de dicho haz, con una interferencia constructiva entre los planos paralelos que constituyen el material, de forma que la diferencia de caminos recorridos por dos rayos es n veces la longitud de onda del haz. Así, para una dada longitud de onda y una dirección incidente del haz, se observan intensos picos de radiación dispersada [13].

En 1912, Bragg demostró que para que una interacción sea constructiva se ha de cumplir la ecuación [14]:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad (2.6)$$

siempre que el espacio entre capas de átomos (d) sea aproximadamente el mismo, que la longitud de onda de la radiación (λ) y que los centros de dispersión (átomos

o iones) estén distribuidos en el espacio de forma muy regular. En esta ecuación “ n ” es un número entero.

La interferencia observada en los patrones de difracción de rayos X para un sólido ocurre debido a la reflexión de la radiación incidente en una familia de planos de la red cristalina, como se muestra en *Fig. 2.12*. Si el ángulo de difracción 2θ es el ángulo entre los haces de rayos X incidente y difractado, en un experimento típico, la intensidad difractada por cada conjunto de planos idénticos es medida como una función de 2θ y la orientación de la muestra, lo cual proporciona el patrón de difracción correspondiente.

La representación de la intensidad de la radiación tras interactuar con la muestra en función del ángulo de incidencia (habitualmente 2θ), se denomina difractograma y es característico de cada cristal.

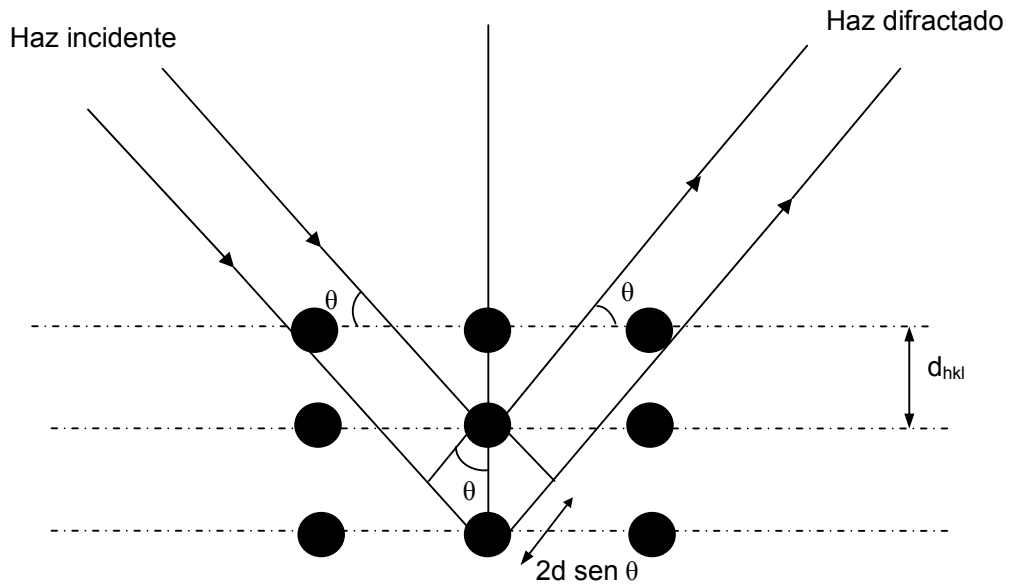


Figura 2.12. Esquema representativo del fenómeno de difracción de rayos X.

Los máximos de intensidad de estos diagramas nos permiten identificar la composición de la muestra en estudio y su estructura cristalina, puesto que un máximo de intensidad a un ángulo dado corresponde a una distancia característica entre los átomos del material. Los espectros de difracción de un material cristalino también nos permiten determinar el tamaño de grano del material (d) a partir de la fórmula de Scherrer [15], dada por:

$$d(hkl) = k \lambda / \beta \cos \theta \quad (2.7)$$

En la ecuación anterior, d es el tamaño de grano y/o cristal en Å, k es una constante ($k = 0.94$, relativa a la forma de los cristales), λ es la longitud de onda de la radiación incidente, β es el ancho de la semialtura de cada pico de difracción medida en radianes y θ es el ángulo de Bragg de cada pico de difracción.

Para el empleo de la ecuación de Scherrer se ha de sustraer el factor de corrección instrumental, es decir, el ancho provocado por el equipo en cada pico de difracción, donde β será entonces:

$$\beta = [(\beta_{\text{exp}})^2 - (\beta_{\text{ref}})^2]^{1/2} \quad (2.8)$$

β_{exp} : ancho experimental,

β_{ref} : ancho de referencia.

En este trabajo se utilizó difracción de rayos X de polvos para determinar la composición de elementos cristalinos en una muestra. Para la obtención de los difractogramas se utilizó un difractómetro marca Philips PW-1730, la longitud de onda empleada fue radiación monocromática Cu K α ($\lambda = 1,54178$ Å). Todas las muestras fueron preparadas de forma tal que en el portamuestra las partículas de polvo estuvieran orientadas al azar y tuvieran tamaños muy pequeños. El rango del ángulo de difracción usado fue $5^\circ < 2\theta_0 < 50^\circ$.

2.5.3. *Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)* [16-17]

La microscopía electrónica de barrido es una técnica que permite obtener imágenes tanto de materiales estructurales metálicos y no metálicos, como por ejemplo: material biológico, con un mínimo de preparación previa. Solamente es necesario asegurar que las muestras estén limpias, secas, sean conductoras eléctricas, y sean compatibles con el alto vacío del instrumento.

Para observar un material no conductor, normalmente se obtiene una buena conductividad eléctrica recubriendo las muestras con una delgada película metálica, por ejemplo oro. Estas son las condiciones que limitan de alguna manera tanto la calidad de las imágenes obtenidas como las posibilidades de uso de las técnicas de análisis complementarias.

La versatilidad de los microscopios electrónicos y de los sistemas de microanálisis modernos proviene de la detección, procesamiento y visualización de las señales

resultantes de las interacciones entre la incidencia del haz de electrones de alta energía con la materia. Estas interacciones pueden proporcionar información sobre topografía, composición, y estructura cristalográfica.

Los microscopios electrónicos de barrido constan de una columna de alto vacío, del orden de 10^{-5} Torr, en la cual se genera un haz de electrones de alta energía (1-40 keV). Este haz es colimado por una serie de lentes electrónicas y focalizado sobre la muestra analizada. Los detectores registran las señales originadas por la interacción entre el haz de electrones incidente y la muestra, que son procesadas y visualizadas en el sistema final de observación (monitor o pantalla de computadora).

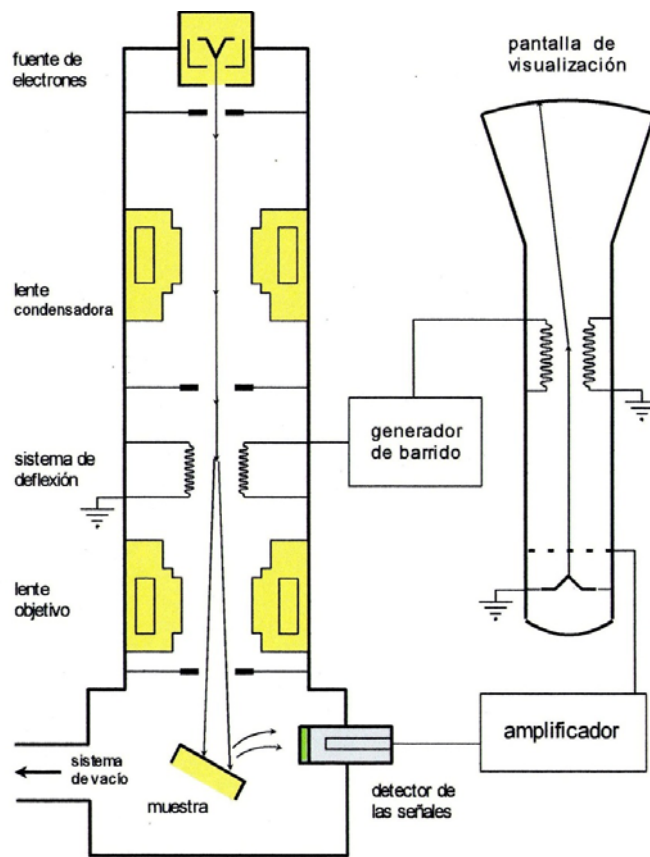


Figura 2.13. Esquema de un microscopio electrónico de barrido.

La imagen se construye a partir de las señales emitidas por la muestra y se va formando a medida que el haz de electrones incidente se desplaza sobre una porción de su superficie. Este barrido (“scanning”) se realiza línea por línea sobre

una pequeña zona en forma rectangular siendo dicha zona la que se visualiza amplificada en la imagen final. De esta manera, a medida que el haz explora la muestra, la intensidad de la señal generada varía según el punto particular analizado en cada instante. La señal detectada puede ser entonces analizada y amplificada, tanto en su forma analógica como digital, y finalmente procesada convenientemente.

En un MEB se obtienen distintas imágenes electrónicas registrando las distintas señales emitidas que se originan en una muestra al incidir un haz de electrones de alta energía. Esta señal emitida puede ser de:

- Electrones secundarios (son electrones de la muestra que han sido dispersados por la interacción con los electrones del haz incidente; están caracterizados por una baja energía – del orden de los 20-50 eV- dada esta baja energía solo pueden llegar a la superficie los originados en una pequeña zona contigua a la superficie de la muestra). Esta señal es la que posibilita la mejor resolución, y es la utilizada para la observación de la topografía,
- electrones retrodifundidos (son electrones del haz incidente que han sido dispersados en forma elástica por los átomos de la muestra; su energía es próxima a la del haz incidente, se originan en zonas más profundas del volumen de interacción). Esta señal también proporciona información sobre la topografía, y además detecta variaciones en la composición y densidad de la muestra.

En este trabajo, las imágenes de MEB fueron obtenidas utilizando un microscopio electrónico de barrido marca Philips modelo SEM 505 con un digitalizador de imagen Soft Imaging System ADDA II y un microscopio marca FEI modelo Quanta 200 ESEM.

2.5.4. Espectroscopía Dispersiva en Energía (EDE) [18]

En esta técnica no destructiva, se realiza el análisis de los rayos X característicos emitidos por una muestra alcanzada por el haz de electrones de alta energía de un microscopio de barrido y se identifican los elementos que componen dicha muestra. La identificación de los elementos presentes en una muestra se basa en la determinación de las energías (E) de los fotones X característicos emitidos. Ambas magnitudes caracterizan unívocamente la radiación emitida por los elementos

presentes en el material analizado. Los rayos X característicos emitidos en cada estudio son detectados por un sistema que produce pulsos de altura proporcional a la energía de cada fotón incidente. Estos pulsos electrónicos son luego procesados por un analizador multicanal y finalmente visualizados en un espectro que grafica la cantidad de pulsos en función de la energía característica de cada pulso. De esta manera, con el espectro dispersivo en energía, se pueden identificar rápidamente los elementos presentes en una muestra si su concentración es superior a ~1%.

Con la medición de la intensidad de los rayos X característicos y procesos de cálculo adecuados, también es posible analizar en forma semicuantitativa la composición de la zona analizada.

El espectro es visualizado en un monitor como un histograma donde se representa en el eje y el número de cuentas correspondientes a cada canal en función de la energía E representada en el eje x.

Mediante la aplicación conjunta de técnicas como: MEB y EDE es posible obtener la distribución de los elementos químicos seleccionados en áreas definidas de interés (“*mapa*”).

Los ensayos de EDE fueron realizados utilizando un microscopio electrónico de barrido marca FEI modelo Quanta 200 ESEM, este instrumento cuenta con un sistema de análisis de rayos X marca EDAX modelo Apollo 40.

2.5.5. Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) [19]

Un microscopio electrónico de transmisión es un dispositivo que utiliza un haz de electrones como señal de incidencia de mayor energía que el que se utiliza en MEB, alcanza valores entre 20 y 200 keV, y cuya señal repuesta (electrones que atraviesan la muestra que se encuentran dentro del rango de valores del 50% y 90% de los electrones que inciden en ella) permite caracterizar un material. Este microscopio se caracteriza por el uso de una muestra ultrafina, de aproximadamente 0,1 μm de espesor aunque los avances tecnológicos permitieron el desarrollo de microscopios electrónicos de alto voltaje de 200 keV hasta 3 MeV donde es posible observar preparados de hasta 5 μm .

Debido a que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz visible, pueden mostrar estructuras mucho más pequeñas.

El microscopio electrónico de transmisión consiste en una fuente de emisión, que puede ser un filamento de tungsteno o bien una fuente de hexaboruro de lantano (LaB_6). Conectando dicho cañón a una fuente de alto voltaje comenzará a emitir

electrones hacia el vacío. El haz de electrones emitidos es focalizado sobre la muestra por un sistema de lentes. Las lentes de la parte superior del microscopio manipulan el haz de electrones permitiendo su focalización al tamaño deseado y su localización sobre la muestra. La lente objetivo da una primera imagen de la muestra analizada aumentada en un factor ~ 100 , que luego es magnificada por dos lentes intermedias. Finalmente la lente proyectora hace visible la imagen sobre la pantalla de observación.

Para conseguir el flujo ininterrumpido de electrones, el MET debe operar a bajas presiones, típicamente en el orden de 10^{-4} a 10^{-8} kPa.

La apertura de objetivo se introduce para eliminar los haces difractados y dejar pasar solamente el haz transmitido a través de la muestra (campo claro), o por el contrario seleccionar uno de los haces difractados para obtener una imagen de campo oscuro. Así, por MET se obtienen diagramas de difracción e imágenes directas de la estructura, permitiendo estudiar las redes cristalinas, defectos en los cristales, interfases en compuestos semiconductores, estudios de ataque químico, morfología y tamaño de partículas.

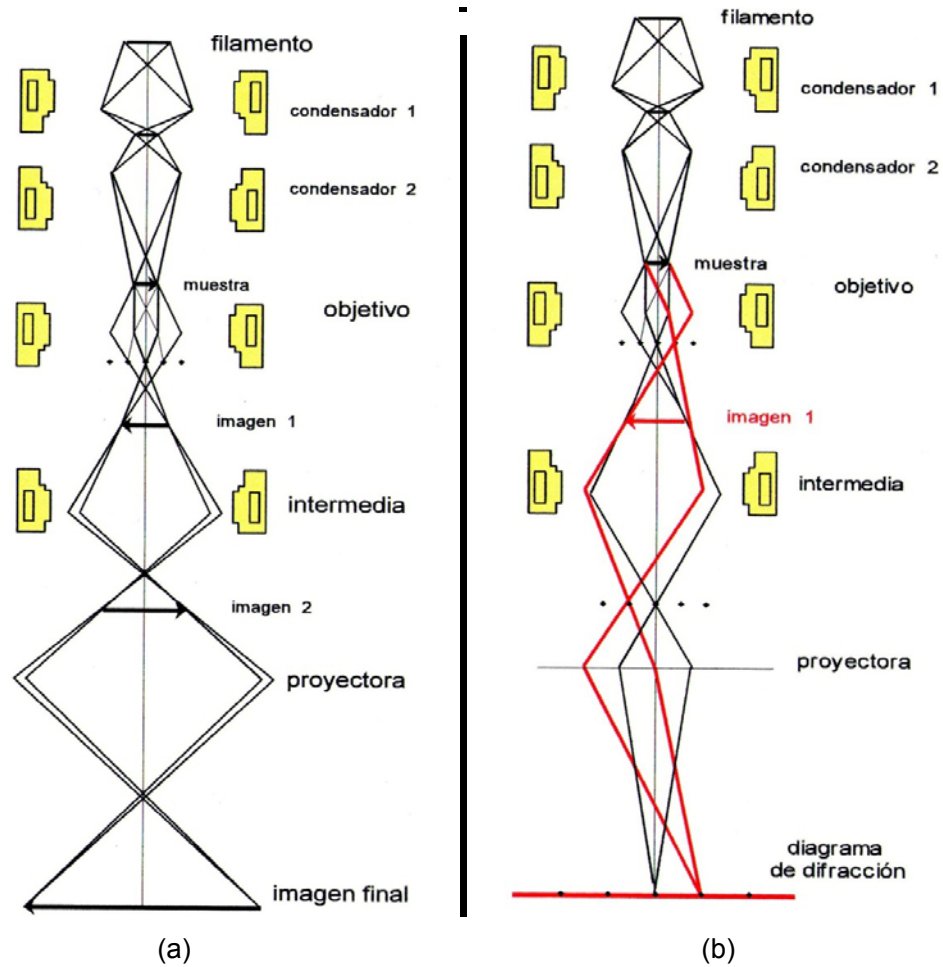


Figura 2.14. Microscopio electrónico de transmisión (a) Esquema de formación de la imagen. (b) Esquema de formación del diagrama de difracción.

El microscopio electrónico de transmisión utilizado en este trabajo es marca Jeol, modelo JEM 1200EX II.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Allen J. Bard, Larry R. Faulkner; “Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications”; John Wiley & Sons; (1980).
- [2] “Electroquímica y electrocatalisis volumen 1^a, Materiales: aspectos fundamentales y aplicaciones”; Ed. Nicolas Alonso Vante; (2002).
- [3] Claude Gabrielli; “Use and Applications of Electrochemical Impedance Techniques”; Technical Report; Farnborough, Hampshire, England : Schlumberger Technologies, Instruments Division, (1990).
- [4] “Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications”; Second Edition; Ed. Evgenij Barsoukov, J. Ross Macdonald, Wiley- Interscience; (2005).
- [5] De Levie R. In: Delahay P, editor. “Advances in electrochemistry and electrochemistry engineering”. NY: Interscience; 6, 329-361; (1967).
- [6] Meyers JP, Doyle M, Darling RM, Newman J. J Electrochem Soc; 147; 2930-2940; (2000).
- [7] Novak I, Ortiz M, Castro B, Real S. SIBAE; 1:398; (2006).
- [8] S.G. Real, M.G. Ortiz, E.B. Castro, A. Visintin. International Journal of Hydrogen Energy; 33; 3493 – 3495; (2008).
- [9] R H. Milocco, E B. Castro, S G. Real; Electrochimica Acta, 47; 2035-2041; (2002).
- [10] Robert L. Pecsok y L. Donal Shields: “Métodos modernos de análisis químicos”; Editorial Limusa; (1983).
- [11] F. Burriel, F. Lucena, S. Arribas: “Química Analítica cualitativa”; Séptima edición Ed. Paraninfo; (1970).
- [12] Christopher Hammond: “The Basics of Crystallography and Diffraction”; Third Edition; Institute for Materials Research University of Leeds; (2009).
- [13] Klug H. P. and L. E. E. Alexander Klug H. P. kyLE Alexander, “X-ray Diffraction Procedures”; Ed. Willey & Sons; (1974).
- [14] Bragg W.H. “X-rays and Crystal Structure”, Ed. Bragg W.H., y Bragg W.L., Bell & Song, Londres; (1918).
- [15] P. Scherrer, Gottinger Nachrichten, 2; 98; (1918).
- [16] J.E. Jhonson, E. M. Griffith, G.D. Danilatos, eds. “Microscopy Research and Technique”; (1993).

- [17] G.D Danilatos, “Foundations of Environmental Scanning Electron Physics” 71, 109-250; (1988).
- [18] “Energy Dispersive X-Ray Microanalysis- An Introduction”; Kevex Instruments Inc., D. Vaughan, Editor, San Carlos, California; (1989).
- [19] R.D. Heidenreich, “Fundamentals of Transmission Electron Microscopy”, Interscience, John Wiley; (1964).

CAPÍTULO III

SÍNTESIS DE Ni(OH)₂ NANOESTRUCTURADO Y SU EMPLEO EN CONSTRUCCIÓN DE CÁTODOS

Prólogo

Los materiales nanoestructurados juegan un papel importante en la búsqueda de mejoras en las tecnologías de almacenamiento y conversión de energía electroquímica debido a que se conoce que la reducción del tamaño de los materiales conduce al desarrollo de morfologías diferentes, las cuales inducen cambios en las propiedades fisicoquímicas.

En este capítulo se presenta la síntesis y caracterización de materiales nanoestructurados de hidróxido de níquel y se estudia su empleo en la construcción de electrodos para cátodos de baterías alcalinas secundarias.

3.1 Introducción

Por los años 60 el Dr. Richard P. Feynman iniciaba los primeros desarrollos en nanotecnología. A partir de entonces, pero con mayor auge en la última década, ha comenzado una revolución científica y tecnológica basada en la posibilidad de manipular y organizar sistemáticamente la materia en la nanoescala.

En el campo de la nanotecnología es posible trabajar en la creación de materiales, dispositivos y sistemas funcionales mediante el control de la materia en la escala de longitud del nanómetro (1-100 nanómetros). Esta ciencia aprovecha diferentes fenómenos y propiedades (físicas, químicas, mecánicas, eléctricas, biológicas, etc.) y promete crear nuevos productos en un amplio espectro de categorías: electrónica, computación, medicina, sensores, materiales estructurales, etc.

Por otra parte, las áreas de gran interés de investigación en la tecnología del siglo XXI proponen estudiar y resolver los problemas de energía. Esto ha dado lugar al desarrollo de nuevos conceptos relacionados con la síntesis, caracterización y uso de materiales de escala nanométrica [1].

Particularmente la nanotecnología puede realizar importantes contribuciones para atender los desafíos propuestos en el uso de tecnologías de energía limpia. En la *Tabla 3.1* se muestran los principales objetivos de la investigación en nanotecnología para afrontar el desafío energético según un informe de la National Nanotechnology Initiative (NNI) [2].

Tabla 3.I. La nanotecnología en el campo de la energía [2].

OBJETIVOS
1 Métodos de gran escala para disociar el agua directamente con la luz del sol para producir hidrógeno.
2 Transformación fotovoltaica de la luz solar con eficiencia del 20 % y costo 100 veces menor.
3 Materiales de almacenamiento reversible de hidrógeno, que operen a temperatura ambiente.
4 Pilas de combustible, baterías, supercapacitores, de bajo costo, construidos con materiales nanoestructurados.
5 Líneas de transmisión de potencia capaces de transmitir un gigavatio.
6 Materiales resistentes y ultralivianos para mejorar la eficiencia de automóviles, aviones, etc.
7 Catalizadores altamente selectivos para síntesis limpias y energéticamente eficientes.
8 Síntesis de materiales y obtención de energía basados en mecanismos eficientes y selectivos en el área biológica.

Ahora bien, considerando nuestro material en estudio, el hidróxido de níquel, se conoce que para obtener un mejor desempeño cuando se lo utiliza como material activo en electrodos positivos de baterías alcalinas secundarias, es importante que presente características tales como: buena homogeneidad, morfología uniforme con distribución de tamaño de partícula submicrométrico, alta superficie específica, bajo orden de cristalinidad [3]. En estudios previos [3-9], por ejemplo, se encontró que el agregado de $Ni(OH)_2$ nanométrico aumenta en un 10-14% la capacidad específica de descarga, mejora la reversibilidad del proceso y además se obtuvieron valores asociados al coeficiente de difusión de hidrógeno dentro del material activo hasta dos órdenes superior respecto del mismo material en otras escalas de tamaño. Consecuentemente, la utilización de este tipo de materiales permitiría obtener mejoras significativas en el desempeño electroquímico de dichos electrodos.

Las importantes aplicaciones tecnológicas e industriales y la posibilidad de mejoras en las características del material motivaron el desarrollo de métodos de

“Síntesis de Ni(OH)₂ nanoestructurado y su empleo en construcción de cátodos”

preparación de compuestos nanoestructurados de Ni(OH)₂ focalizados en el control del tamaño y la morfología del producto que se quiere obtener.

Muchas técnicas han sido desarrolladas para la síntesis y formación de nanoestructuras; estas técnicas pueden agruparse en cuatro categorías:

1) Crecimiento espontáneo:

- a. Evaporación (o disolución) – condensación,
- b. Crecimiento vapor (o solución) - líquido – sólido,
- c. Recristalización,
- e. Precipitación por vía hidrotermal,
- d. Co-precipitación.

2) Síntesis basadas en el uso de moldes

- a. Electrodeposición,
- b. Deposición electroforética.

3) “*Electrospinning*”.

4) Litografía.

Tanto la síntesis por crecimiento espontáneo, la basada en moldes, como “*electrospinning*” son consideradas técnicas con aproximación desde lo pequeño (“*bottom-up*”) mientras que la litografía es considerada desde lo macroscópico (“*top-down*”). El crecimiento espontáneo da por resultado, generalmente, materiales monocristalinos a lo largo de una dirección cristalográfica preferencial, dependiendo de la estructura cristalina y las propiedades superficiales del material. Los sistemas basados en moldes producen mayoritariamente productos policristalinos o amorfos. Para la obtención de Ni(OH)₂ nanoestructurado en la bibliografía existe un amplio número de trabajos que describen los diferentes métodos; sin embargo, algunos tienen ciertas complejidades tales como requisitos de instrumentos sofisticados, elevado costo de equipamiento y de operación de los sistemas, condiciones de altas temperaturas, productos de síntesis con impurezas, necesidad de limpiezas rigurosas, etc. En este sentido, al comparar con otros métodos, el método de síntesis hidrotermal permite obtener a través de un proceso sencillo, de bajo costo y

con bajas temperaturas, nanopartículas altamente homogéneas, por lo que en este trabajo se eligió utilizar esta técnica para la preparación de Ni(OH)₂ nanoestructurado [5,8,10-14].

El término hidrotermal es de origen puramente geológico; fue usado por primera vez en Inglaterra por Roderick Murchison (1792-1871) para describir la acción del agua a elevada temperatura y presión en las reacciones que ocurren en la corteza de la Tierra, que son las responsables de la formación de numerosos tipos de rocas y minerales [15-16].

El proceso hidrotermal se define como: reacciones homogéneas y heterogéneas en presencia de solventes acuosos bajo alta presión y temperatura para disolver o cristalizar materiales; si se utiliza otro solvente que no sea agua el proceso se denomina solvotermal. La *Tabla 3.11* muestra brevemente las diferentes aplicaciones de los procesos hidrotermales. En la actualidad este método es comúnmente usado en la producción de una amplia variedad de materiales [15-16].

Tabla 3.II. Aplicaciones de síntesis hidrotermal.

ÁREA	Período	Ejemplos
Hidrometalurgia	1900	Sulfato de oro, óxido de oro
Síntesis de cristales, crecimiento de cristales	1940	Cuarzos, óxidos, sulfuros, fluoruros
Formación de cristales de composición, forma y tamaño controlados con temperatura	1970	Óxidos de Zirconio, hidroxiapatita
Síntesis de materiales	1980	Hidroxiapatita, sulfato de magnesio, titanato de potasio, fosfato de hierro y litio
Películas cristalinas delgadas	1980	Titanato de bario, ferrita, carbón, óxidos de litio y níquel
Materiales orgánicos y biomateriales	1980	Hidrólisis, combustión húmeda, extracción, polimerización descomposición
Procesos solvotérmicos	1980	Síntesis, extracción y reacción
Sólidos inorgánicos cristalinos	1988	Zeolitas: tamices moleculares basados en silicatos de aluminio y otros metales como sodio, potasio, calcio.
Procesos continuos	1990	Síntesis, extracción y descomposición
Nanopartículas	1995-2010	Existen una gran variedad de materiales sintetizados en esta escala por esta vía, entre ellos podemos mencionar: - nanotubos de nitruro puro de boro - fotocatalizadores: nanotubos de óxidos de titanio - catalizadores: nanopartículas de hidroxisilicatos de cobalto, MCM-41 - nanotubos de carbono - microesferas de carbono decoradas con nanoagregados heteropolimolibdatos. - polvos nanométricos de zirconia

Existe una amplia variedad de dispositivos que permiten generar presiones superiores a la atmosférica, el autoclave es uno de los más utilizados en sistemas donde se requiere gran capacidad de disolución de líquidos por encima de la temperatura de ebullición. En este caso la presión del sistema se genera calentando hasta una temperatura prefijada (dependiendo del sistema en el que se trabaje) un determinado líquido, esta presión es moderada y se conoce como presión autógena. Según las condiciones de trabajo, los autoclaves pueden ser distintos en diseño (tipo de aleación, espesor de pared, con o sin encamisado interno) y pueden, a su vez, ser introducidos total o parcialmente en un horno, conectados a un sistema externo de control de presión, agitación, entre otros [17].

La presión autógena en los sistemas hidrotermales está determinada por la naturaleza de las especies volátiles introducidas o producidas durante el proceso y por el grado de llenado del recipiente de reacción [17-18].

En los sistemas hidrotermales se debe tener en cuenta que al aumentar considerablemente la presión y temperatura del agua se alcanza el punto crítico. En este punto la presión es incapaz de impedir la ebullición. Si la temperatura es superior a 374 °C el agua hierve y en este punto la presión es 221 veces superior a la presión atmosférica normal. Estos valores son la presión crítica y temperatura crítica del agua, por encima de éstos tenemos agua supercrítica. Sobre los 374 °C (221 atm) el agua no se comporta ni como un gas ni como un líquido, comparte propiedades de ambos: como el vapor, el agua supercrítica ocupa todo el volumen del recipiente que la contenga y disolverá sustancias, al igual que lo hace el agua líquida. Bajo estas condiciones, la solubilidad de los reactivos se incrementa significativamente, permitiendo que la reacción transcurra a temperatura más baja. En estos sistemas las condiciones de temperatura y presión son las que orientan la forma, el tamaño y la estructura del producto final.

Por lo tanto podemos concluir que en la síntesis hidrotermal los mecanismos de reacción convencionales se modifican debido a que las reacciones se producen en presencia de agua y condiciones de presión y temperatura cercanas al punto crítico. Llevar a cabo este método de síntesis es de bajo costo y requiere de un consumo de energía también de bajo costo, pudiendo ser escalable para la producción industrial.

3.2 Preparación y caracterización de Ni(OH)₂ nanocrystalino

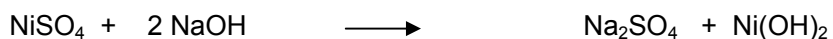
Las muestras de Ni(OH)₂ nanocrystalino se obtuvieron por síntesis hidrotermal mezclando, a temperatura ambiente y con agitación continua, 20 ml de una solución 0,8 M de NiSO₄.6H₂O y 20 ml de una solución 1,6 M de NaOH. La mezcla obtenida se colocó en un autoclave de acero inoxidable de 50ml de capacidad el cual se introdujo en un horno a 180 °C con agitación continua durante diferentes períodos de tiempo. En la *Tabla 3.III* se indica el tiempo de síntesis de las muestras y sus rótulos, los que serán utilizados de aquí en adelante para referirnos a ellas.

Se utilizaron diferentes tiempos de síntesis hidrotermal para estudiar la influencia del tiempo de reacción sobre la morfología y la estructura de los productos.

Tabla 3.III. Rótulo y tiempo de síntesis de las muestras.

Rótulo	Tiempo de síntesis (h)
Hni4	4
Hni12	12
Hni24	24

La reacción química que responde a la formación de Ni(OH)₂ es la siguiente:



Como producto de la rápida reacción entre la solución de níquel y el agua en un estado cercano a las condiciones supercríticas, en el interior del reactor se genera el hidróxido del metal. Durante el período de calentamiento, desde la temperatura ambiente hasta alcanzar los 180 °C, ocurren inicialmente los procesos de nucleación homogénea (núcleos de nanopartículas) para luego dar paso al crecimiento de grano, que dependerá del tiempo que se deje envejecer el precipitado formado. Así, el producto de síntesis comienza a crecer y coalescer para formar partículas finas y agregados. En la *Fig. 3.1* se muestra una representación esquemática de la formación del producto de síntesis.

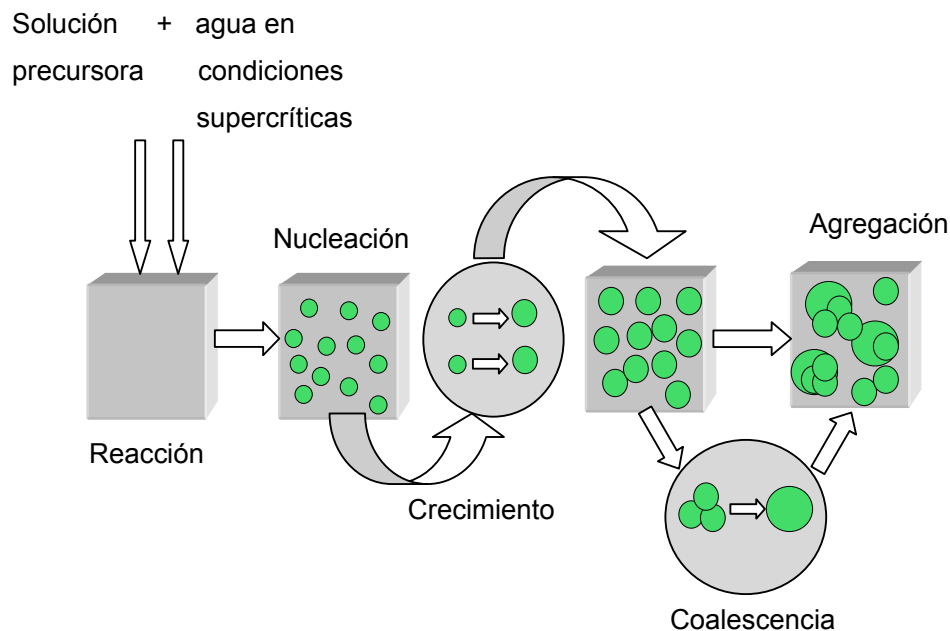


Figura 3.1. Representación de los procesos que ocurren en la síntesis del $Ni(OH)_2$ [18-19].

Una vez retirado del horno, se abrió el autoclave y los productos precipitados, de color verde, obtenidos dentro de este recipiente, se filtraron, lavaron con agua destilada y luego se secaron en estufa a 70 °C durante 24 h.

Para evaluar la estructura, morfología y composición de las fases presentes en las distintas muestras sintetizadas se recurrió al uso de técnicas como DRX y MET.

3.3 Caracterización del producto de síntesis empleando técnicas ópticas

3.3.1 Difracción de Rayos X (DRX)

En la Fig. 3.2 se muestran los difractogramas obtenidos por DRX para las tres muestras sintetizadas; se observa que si bien todos los espectros tienen una apariencia similar entre sí, la muestra Hni4 presenta picos característicos de menor intensidad relativa y más anchos.

Al analizar los espectros de los tres materiales (Figs. 3.2 y 3.3) se observa la aparición de los picos característicos a valores iguales de 2θ ($2\theta = 19,3; 33,1; 38,5$), cada uno de ellos asociados a los índices de Miller (hkl) según se indica en la misma figura. Todas las reflexiones pueden ser indexadas como las correspondientes a la fase $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ (JCPDS N°014-0117), y además no se detectan picos asociados a cualquier otra fase o impurezas [4,5,12].

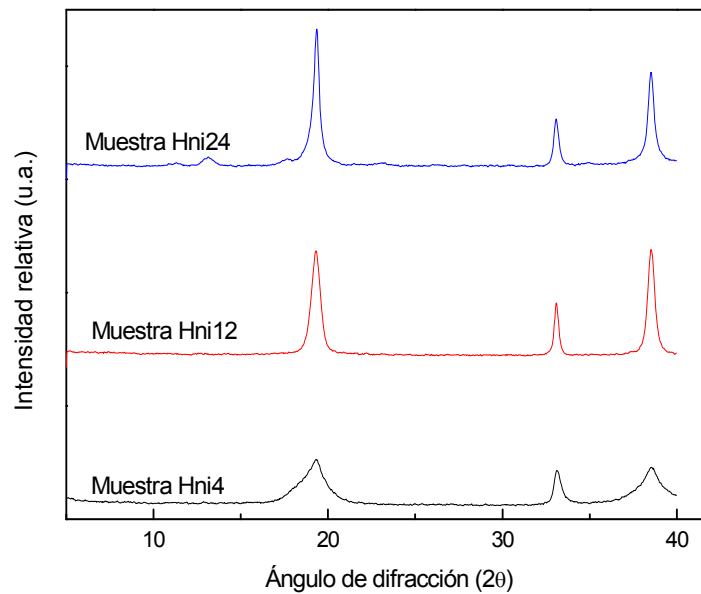


Figura 3.2. Comparación de los difractogramas de los materiales sintetizados.

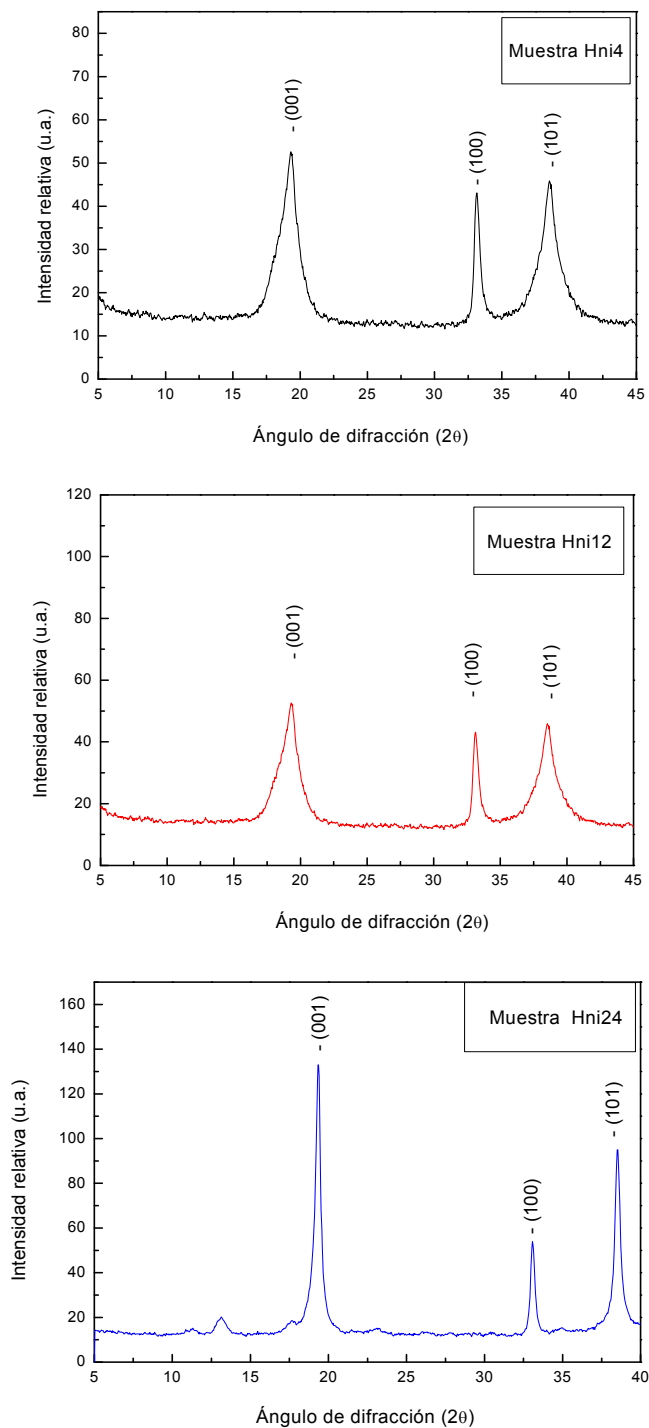


Figura 3.3. Difractogramas de las muestras Hni4, Hni12 y Hni24, con los picos indexados.

El ensanchamiento de los picos observado para la muestra Hni4 es una característica típica de la presencia de desórdenes estructurales (tal como se describió en el *Capítulo I- Sección 1.5*) producidos durante el proceso de cristalización (o síntesis) del material. En la bibliografía se demostró que el ensanchamiento de las líneas de difracción que corresponden a (20ℓ) y (10ℓ) con $\ell \neq 0$ están relacionadas con la presencia de deformaciones en el empaquetamiento (“*stacking fault*”) [20-21]; por ejemplo una ampliación anormal de las líneas de (101) y (102) es característica de la presencia de defectos de apilamiento en la estructura de hidróxido de níquel [22]. Cuanto mayor es el ancho de los picos, más pequeño resulta el tamaño de los cristales; picos de difracción estrechos evidencian el crecimiento de los cristales [22-23].

La amplitud de los picos en los difractogramas de las muestras Hni12 y Hni24 son similares, lo que deriva en una estructura y tamaño cristalino análogos en ambos casos; en cambio, para la muestra Hni4 los valores asignados a los mismos difieren. Se puede observar que se mejora la cristalinidad de los materiales a mayores tiempos de síntesis hidrotérmica (muestras Hni12 y Hni24).

Un análisis más detallado de los difractogramas permitió determinar los tamaños de los cristales. Se conoce [24-25] que el ensanchamiento del pico correspondiente al plano (001) se correlaciona con el tamaño de las partículas submicrométricas; así, el tamaño del cristal (d) en dirección perpendicular a los planos de difracción puede ser estimado por DRX utilizando la fórmula de Scherrer descrita en el *Capítulo II- Sección 2.5.2*.

Para el cálculo de la distancia se trabajó con el plano basal (001) y el plano perpendicular (100) . Los resultados se muestran en la *Tabla 3.IV*. Se pueden observar valores de tamaño de cristales más pequeños a tiempos cortos de síntesis hidrotérmica que para tiempos largos. Además se observa que pasadas las 12 h, dichos tamaños no sufren modificaciones; al comparar con la muestra Hni24 que requiere 24 h de síntesis no se observan cambios de tamaño.

Es necesario aclarar que los tamaños que se informan en la *Tabla 3.IV* son los característicos de un cristal individual, lo que no significa que el tamaño promedio de las partículas se corresponda con esos valores. Por esto último resulta necesario analizar los tamaños de partículas por MET para confirmar si los tamaños de partículas informados en la *Tabla 3.IV* son consistentes.

Tabla 3.IV. Tamaño de los cristales de las muestras.

Muestra	Planos	Posición/grados	d /nm
Hni4	001	19,302	14
	100	38,535	48
Hni12	001	19,302	58
	100	38,502	103
Hni24	001	19,335	52
	100	38,502	110

3.3.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

Las Figs. 3.4 y 3.5 muestran las micrografías MET correspondientes a las muestras Hni4, Hni12 y Hni24. En ellas, es posible distinguir, dependiendo del tiempo de síntesis, productos de tamaño nanométrico y de formas diferentes.

Para la muestra Hni4 se observan aglomeraciones de forma granular; con tamaños de partículas nanométricos, pero las mismas se encuentran aglomeradas formando “ramilletes” (Fig.3.4) cuyo tamaño conjunto excede las dimensiones nanométricas. A medida que se aumentó el tiempo de reacción, como se hizo para las muestras Hni12 y Hni24, las partículas granulares se extienden, crecen longitudinalmente formando nanohilos (Fig. 3.5), que alcanzan tamaños micrométricos en esa dimensión pero conservando un diámetro de escala nanométrica.

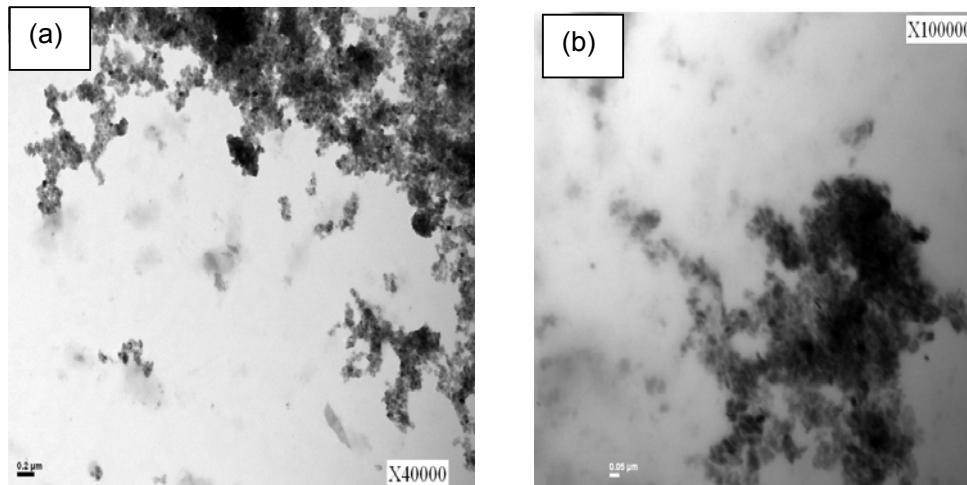


Figura 3.4. Imágenes MET de la muestra Hni4. (a)- 40000X. (b)- 100000X.

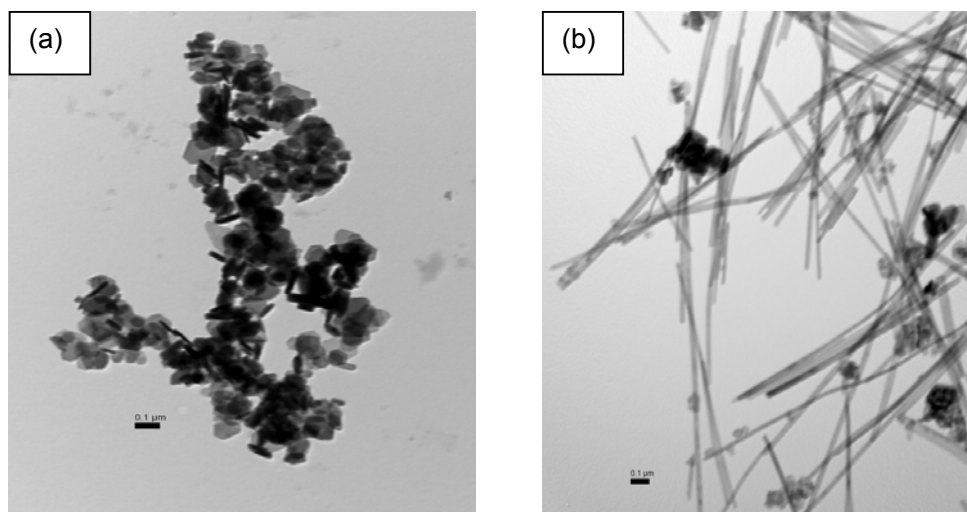


Figura 3.5. Imágenes MET a 60000X. (a)- Muestra Hni12. (b)- Muestra Hni24.

3.4 β - $Ni(OH)_2$ nanocrystalino, material activo en cátodos

Trabajos previos de otros autores [3-9] sugieren que el uso de hidróxido de níquel con tamaño nanométrico y menor cristalinidad otorga un mejor desempeño del material activo, así por ejemplo aumenta los valores de capacidad de descarga. Por lo que en este trabajo, inicialmente, se propuso utilizar el material sintetizado rotulado, en secciones anteriores, Hni4 como material activo para electrodos positivos y comparar su desempeño con un electrodo preparado a partir de $Ni(OH)_2$ comercial. Esta propuesta se fundamenta en el hecho de haber observado que la

muestra Hni4, obtenida para 4 h de síntesis hidrotermal, presenta menor cristalinidad y tamaño de partícula.

3.4.1 Preparación de los electrodos

Los electrodos de trabajo utilizados para los experimentos se prepararon siguiendo la metodología descrita en *Capítulo 2- Sección 2.3.1*. El material activo consistió en un preparado de 20 mg de masa de composición:

35% carbón- politetrafluoretileno (PTFE) (Vulcan XC-72 + 30% PTFE),

y : - Electrodo Nioh2-com: 65% Ni(OH)₂ Aldrich

- Electrodo Nioh2-lab: 65% Ni(OH)₂ muestra Hni4

Estos materiales se mezclaron manualmente con el propósito de obtener una buena distribución de cada uno de los componentes y finalmente, en cada electrodo se aplicó una presión de 300 kg/cm². De esta forma se obtuvieron electrodos de trabajo de 0,4 cm² de área y 0,08 cm de espesor.

3.4.1.2 Caracterización electroquímica

Curvas de descarga

La *Fig. 3.7* muestra la evolución de la capacidad de descarga de cada electrodo realizadas a 1mA, los que previamente fueron cargados hasta su capacidad máxima. Cada electrodo entregó valores de capacidad de descarga según lo que se detalla en la *Tabla 3.V*, donde se observa que el electrodo Nioh2-com presenta valores que duplican la capacidad de descarga del electrodo Nioh2-lab.

Tabla 3.V. Valores de capacidad de descarga de los electrodos Nioh2-com y Nioh2-lab.

Electrodo	Capacidad / mAh/g
Nioh2-com	66
Nioh2-lab	30

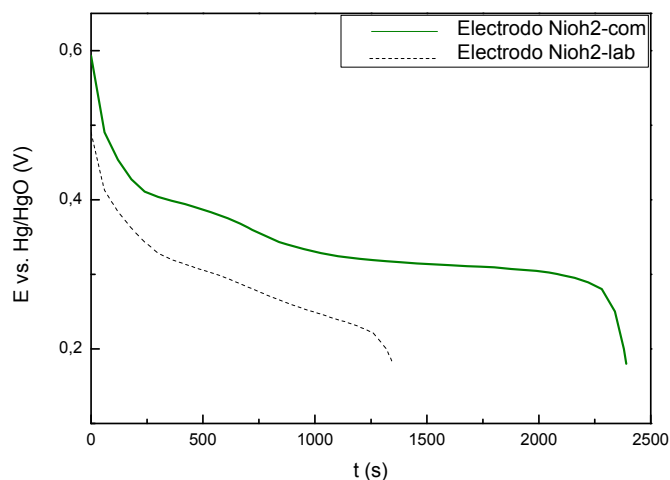


Figura 3.7. Curvas de descarga de electrodo Nioh2-com y Nioh2-lab.

Voltamperometría cíclica

La Fig. 3.8 muestra los voltamperogramas estabilizados para cada uno de los electrodos, obtenidos luego de 20 ciclos a una velocidad de barrido de 10 mV/s. Para ambos electrodos se observa: un pico anódico (p_a , oxidación de $Ni(OH)_2$) y otro catódico (p_c , reducción de $NiOOH$). La diferencia en potencial entre los picos anódico y catódico está relacionada con la reversibilidad de la reacción de oxidoreducción $Ni(OH)_2 / NiOOH$ y por tanto de la reacción de inserción y extracción de protones dentro de la estructura del hidróxido de níquel. En la *Tabla 3.VI* se presentan los parámetros asociados a cada voltamperograma.

Tabla 3.VI. Parámetros característicos de los electrodos.

Electrodo	$E_{p_a}(V)$	$E_{p_c}(V)$	$\Delta E_{p_a, p_c}$
Nioh2-com	0,500	0,270	0,230
Nioh2-lab	0,485	0,145	0,340

Como se dijo, la diferencia entre los potenciales de pico correspondientes a los picos anódico y catódico ($\Delta E_{p_a, p_c}$) permite estimar la reversibilidad de la reacción de oxidación-reducción. La reversibilidad de este proceso está relacionada a la minimización de todos los sobrepotenciales que tienen lugar en el sistema, ya sea óhmicos, cinéticos o de transporte de materia; por lo tanto cuanto menor sea el valor de $\Delta E_{p_a, p_c}$ menor es la dificultad para que ocurra el proceso de intercalación de H^+ . A través de los valores presentados en la *Tabla 3.VI* se concluye que en el electrodo Nioh2-com los procesos de carga-descarga ocurren más reversiblemente ($\Delta E_{p_a, p_c} = 0,230V$).

De acuerdo a la descripción realizada en el *Capítulo I- Sección 1.6* se enfatiza la importancia de separar la reacción de carga de $Ni(OH)_2$ de la de desprendimiento de oxígeno. Sin embargo, en estos experimentos se observa que tanto para el electrodo Nioh2-com como para el electrodo Nioh2-lab la reacción de evolución de oxígeno se encuentra solapada con la reacción de oxidación de $Ni(OH)_2$.

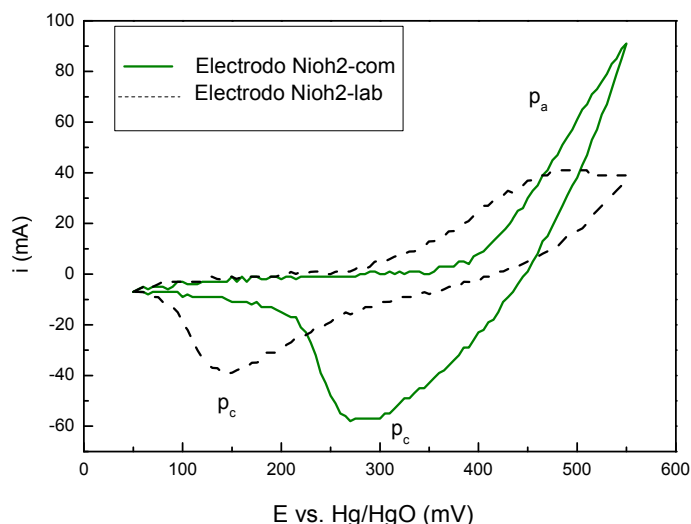


Figura 3.8. Voltamperograma cíclico de electrodo Nioh2-com y Nioh2-lab.

3.5 Empleo de β -Ni(OH)₂ nanoestructurado como aditivo en la construcción de cátodos

En los resultados anteriores que emplearon técnicas electroquímicas de carga-descarga galvanostática y voltamperometría cíclica, se observa que no se obtiene una mejora con la sustitución total del material activo comercial por su equivalente de tamaño nanométrico. Consecuentemente, se propuso estudiar el efecto de la incorporación de este material sintetizado (muestra Hni4), en forma de aditivo a electrodos conteniendo Ni(OH)₂ comercial.

3.5.1 Preparación del electrodo

Para la preparación de estos electrodos se procedió de la misma forma que se describió en el *Capítulo 2- Sección 2.3.1*. Se obtuvieron electrodos de trabajo de 0,38 cm² de área y 0,1cm de espesor; de 20 mg de material, cuya composición fue:

35% carbón- politetrafluoretileno (PTFE) (Vulcan XC-72 + 30% PTFE),

Ni(OH)₂ Aldrich y diferentes concentraciones de Ni(OH)₂ nanoestructurado (muestra Hni4):

-electrodo Nioh-com0lab (0% de Hni4)

-electrodo Nioh-com5lab (5% de Hni4)

-electrodo Nioh-com10lab (10% de Hni4).

3.5.2 Caracterización electroquímica

Curvas de descarga galvanostática

Para evaluar la capacidad de descarga que presenta cada electrodo se realizó la carga a corriente constante; para cada uno de los electrodos se llegó hasta su valor máximo indicado por el aumento de potencial debido a la presencia de la reacción de evolución de oxígeno. Posteriormente fueron descargados a 300 μ A (*Fig. 3.9*); los valores obtenidos de capacidad de descarga se detallan en la *Tabla 3.VII*.

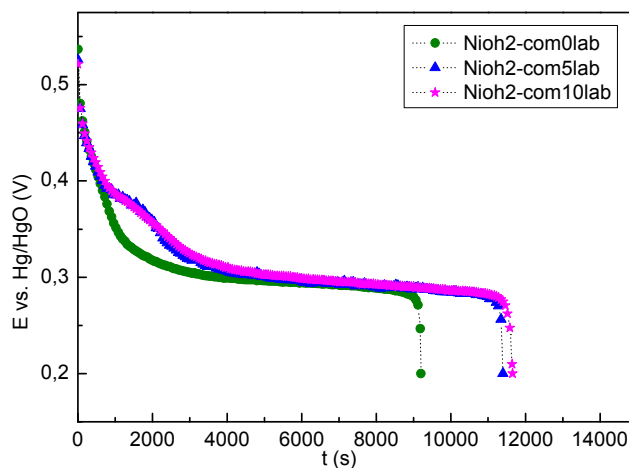


Figura 3.9. Curvas de descarga a 300 µA de los electrodos de trabajo.

Tabla 3.VII. Valores de capacidad de descarga de los electrodos de trabajo.

Electrodo	Capacidad / mAh/g
Nioh-com0lab	63
Nioh-com5lab	79
Nioh-com10lab	80

En las curvas de descarga (*Fig. 3.9*), todos los electrodos presentan una meseta en el intervalo de potenciales 0,25-0,30 V. Al comparar los valores de capacidad de descarga se observa que los electrodos Nioh-com5lab y Nioh-com10lab presentan valores mayores que el restante electrodo. En particular se observa que la capacidad obtenida con estos electrodos resulta un 25% superior a la capacidad de descarga del electrodo Nioh-com0lab, que corresponde al que no tiene incorporado como aditivo material nanoestructurado.

En la *Fig. 3.10* se muestran los valores de la capacidad de descarga de cada electrodo a diferentes corrientes de descarga (300 µA- 1 mA). Por extrapolación a corriente nula en dicha gráfica se pueden obtener los correspondientes valores máximos de capacidad de descarga (C_{max}), encontrándose el mayor valor asociado a esta propiedad para el electrodo Nioh-com10lab (83 mAh/g). Para valores de corriente de descarga grandes se observan menores capacidades, resultado

esperable porque al aumentar la corriente también se incrementan los distintos sobrepotenciales que existen en el sistema.

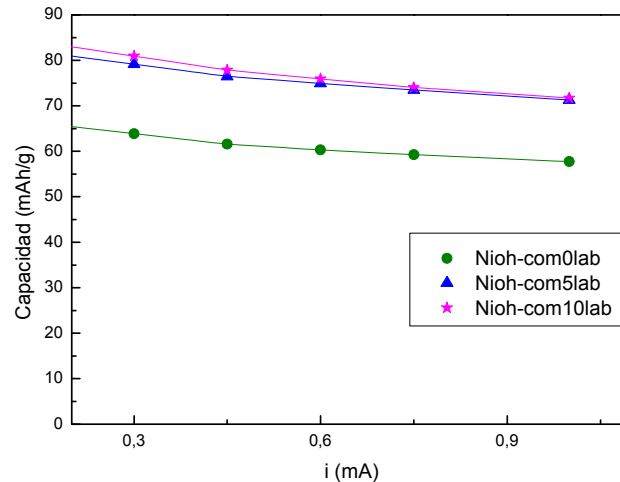


Figura 3.10. Capacidad (mAh/g) a diferentes velocidades de descarga de los electrodos de trabajo.

Voltamperometría cíclica

En la Fig. 3.11 se presentan los perfiles de voltamperometría cíclica, estabilizados a 5 mV/s, luego de 15 ciclos. En todos los experimentos se observa tanto la presencia de los picos anódico y catódico correspondientes a la reacción de oxidación-reducción del material activo como asimismo que la reacción de oxidación se encuentra solapada con la reacción de evolución de oxígeno.

En tanto, para los electrodos Nioh-com5lab y Nioh-com10lab, la figura exhibe que la cupla redox muestra mayor reversibilidad y que el pico catódico se encuentra desplazado hacia valores más positivos.

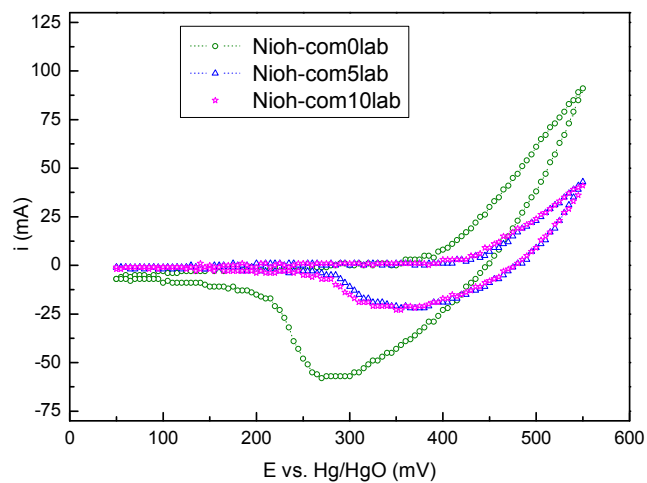


Figura 3.11. Voltamperogramas cíclicos a 5 mV/s de los electrodos de trabajo.

Espectroscopía de impedancia electroquímica

Para el estudio por EIE se utilizaron los tres electrodos; las medidas fueron realizadas a 60% del SOD en forma galvanostática a C/2. Los resultados se presentan en los diagramas de Nyquist de la Fig. 3.12.

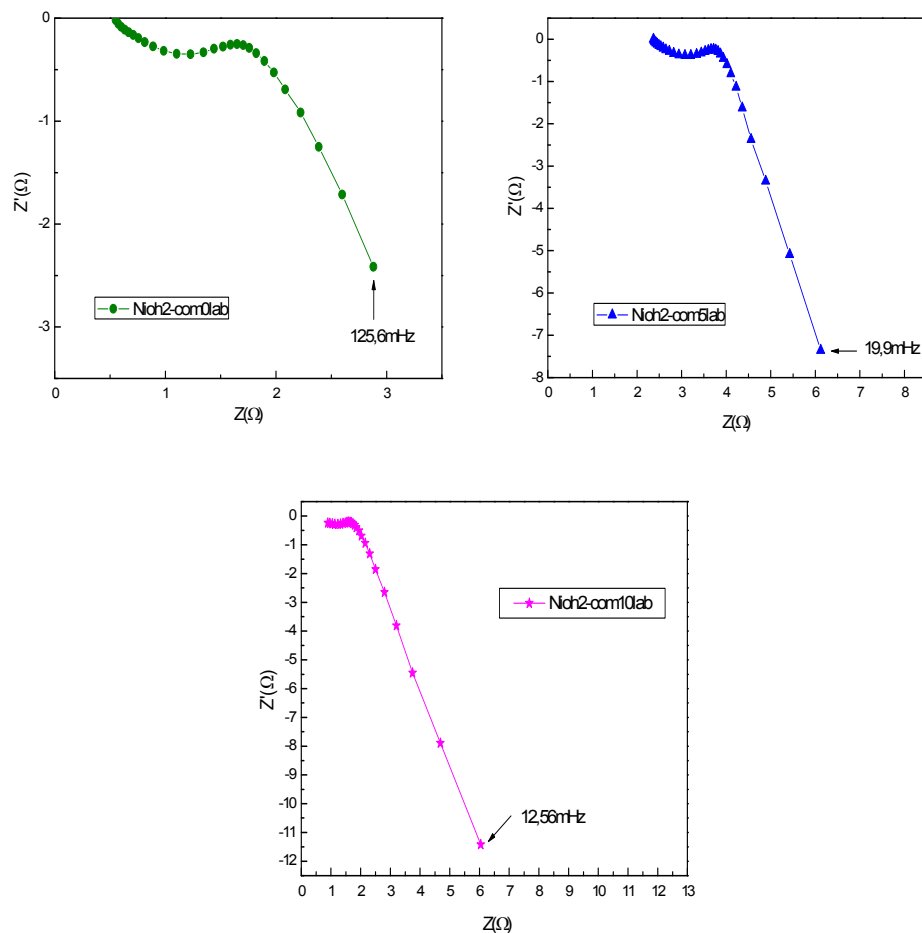


Figura 3.12. Diagramas de Nyquist de los electrodos de trabajo.

Los diagramas de impedancia de los tres electrodos muestran a altas frecuencias una dependencia lineal con una pendiente de 45° , que corresponde a la respuesta típica asociada a estructuras porosas.

A frecuencias intermedias se puede observar un semicírculo capacitivo cuya parte real de la impedancia está asociada a la resistencia a la transferencia de carga y a bajas frecuencias se define la impedancia relacionada a los procesos difusionales.

Se realizó el ajuste de los datos experimentales según el modelo fisicoquímico, descrito en el *Anexo B*, en función del estado de descarga, el cual considera para los electrodos Nioh-com5lab y Nioh-com10lab la presencia de dos tamaños distintos de partículas y diferentes coeficientes de difusión asociados a cada uno de

“Síntesis de $Ni(OH)_2$ nanoestructurado y su empleo en construcción de cátodos”

estos materiales. Esto permitió obtener valores de importantes parámetros del sistema, tales como i_0 , D_H , etc.

En las Figs. 3.13, 3.14 y 3.15 se presentan los ajustes realizados de los diagramas de impedancia y muestran un buen grado de ajuste obtenido entre los resultados experimentales y teóricos, para los electrodos Nioh-com0lab, Nioh-com5lab y Nioh-com10lab a 60% SOD.

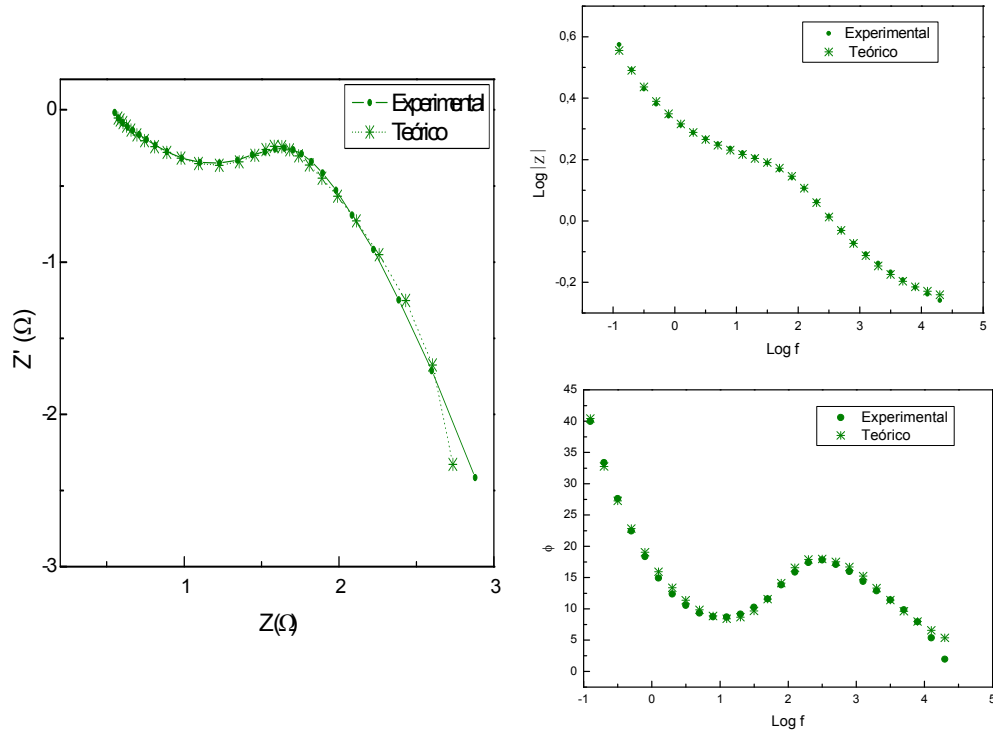


Figura 3.13. Diagramas de EIE del electrodo Nioh-com0lab a 60%SOD.

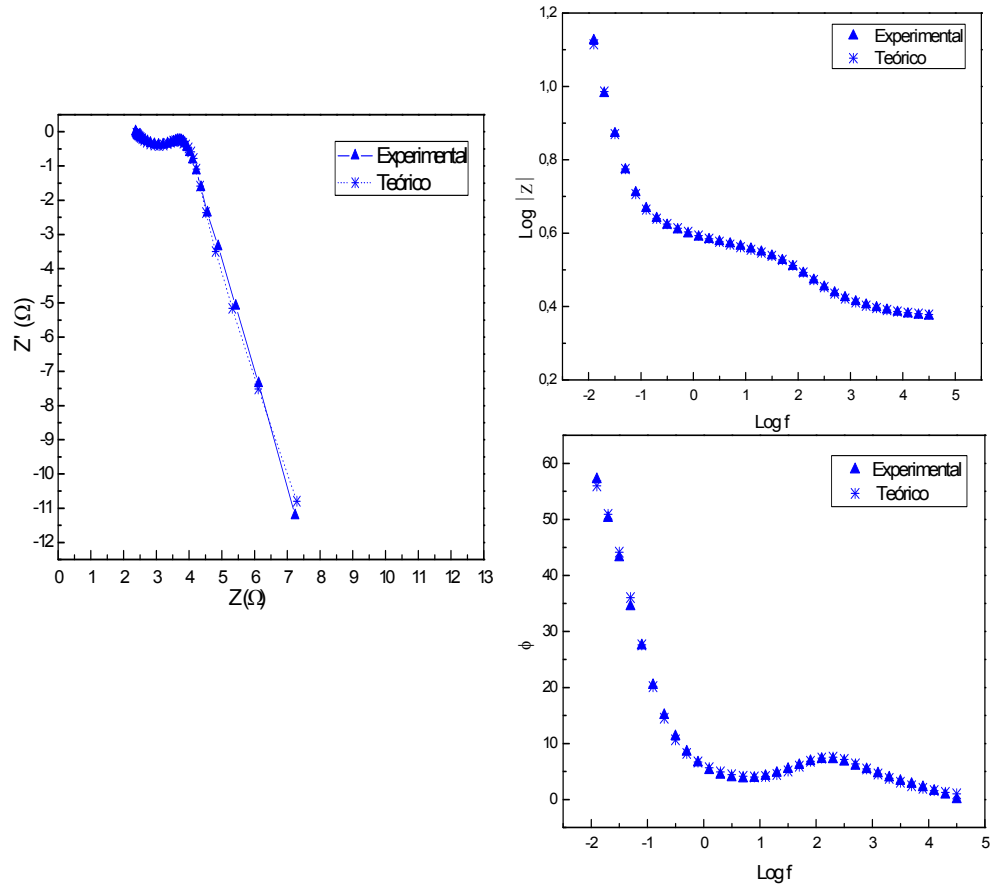


Figura 3.14. Diagramas de EIE del electrodo Ni(OH)₂-com5lab a 60%SOD.

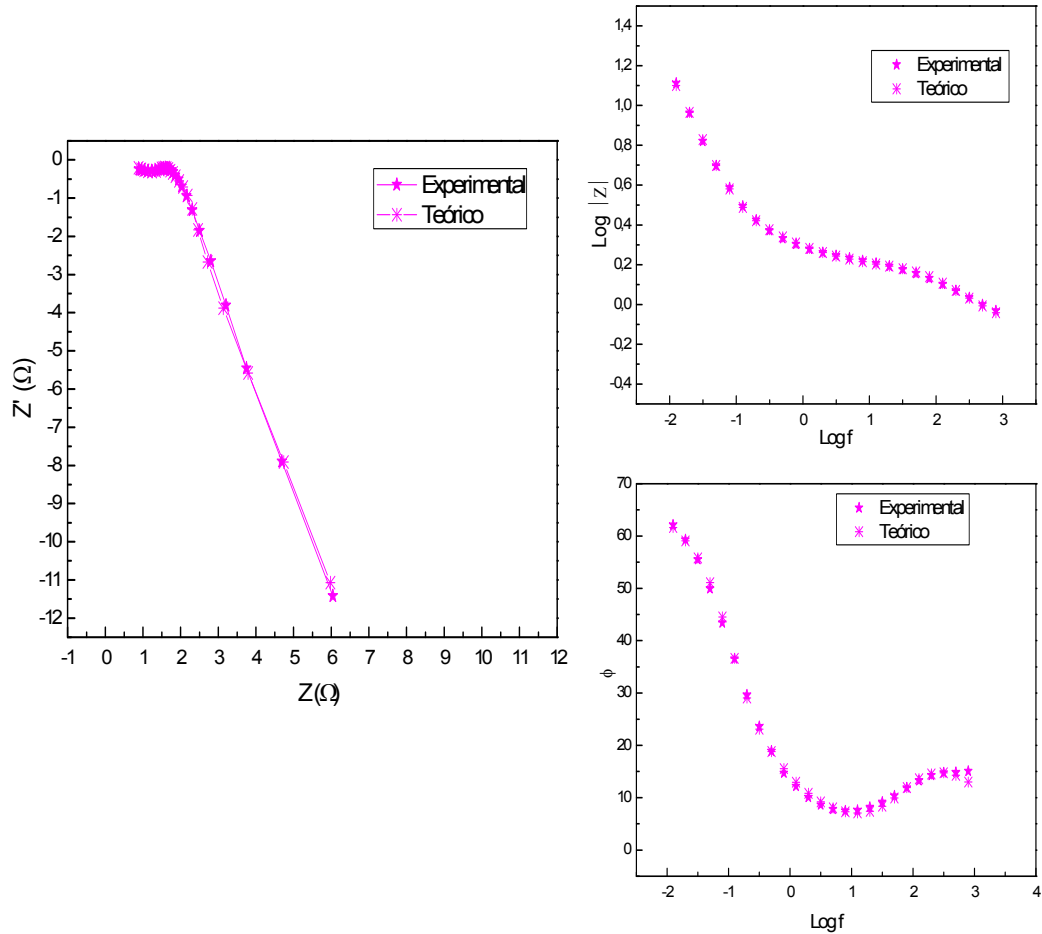


Figura 3.15. Diagramas de EIE del electrodo Nioh-com10lab a 60%SOD.

En la *Tabla 3.VIII* se presentan los valores de los parámetros obtenidos por el ajuste de los resultados experimentales. El valor de k (conductividad efectiva del electrolito en la estructura porosa), factor proporcional a la porosidad del electrodo, es inferior en el electrodo Nioh-com10lab, lo que indica una mayor porosidad para el electrodo Nioh-com0lab. Probablemente los materiales nanoestructurados ocupen los espacios libres generados en la distribución de materiales de mayor escala de tamaño.

Los tres electrodos presentan valores constantes de densidad de corriente de intercambio (i_0). Además, se puede observar la distinción entre dos valores de

“Síntesis de Ni(OH)₂ nanoestructurado y su empleo en construcción de cátodos”

coeficiente de difusión: D_1 (asociado al Ni(OH)₂ comercial) y D_2 (correspondiente al Ni(OH)₂ nanoestructurado, muestra Hni4); al comparar dichos parámetros se evidencia que D_2 presenta valores un orden superior a D_1 , debido a la presencia de material activo nanoestructurado [5]. El análisis del conjunto de estos resultados permite concluir que el aumento de D_2 se ve también reflejado en mejorar el desempeño electroquímico de los electrodos con material nanoestructurado, que presentan mayores valores de capacidad de descarga.

Tabla 3.VIII. Parámetros de los electrodos de trabajo.

Electrodo	SOD	C_i [F]	$k[\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}]$	$D_1[\text{cm}^2/\text{s}]$	$D_2[\text{cm}^2/\text{s}]$	$i_{\text{ONi}} [\text{Acm}^{-2}]$
Nioh-com0lab		0,05	0,180	2×10^{-12}	-	0,002
Nioh-com5lab	60	0,05	0,092	1×10^{-12}	$2,8 \times 10^{-11}$	0,005
Nioh-com10lab		0,08	0,081	1×10^{-12}	$3,2 \times 10^{-11}$	0,001

Caracterización por MEB

Para evaluar la morfología superficial del material en los electrodos de trabajo se utilizó la técnica MEB; observándose con una magnificación de 400X la morfología del electrodo Nioh-com0lab, Fig. 3.16(a) y del electrodo Nioh-com5lab, Fig. 3.16(b). En las micrografías se observa que el electrodo Nioh-com5lab presenta una morfología superficial compacta, a diferencia del electrodo Nioh-com0lab, cuya morfología superficial se puede visualizar como una estructura de mayor porosidad, de aspecto esponjoso, en la que quedan mejor definidos los huecos o poros presentes. Estos resultados están en buen acuerdo con los obtenidos mediante EIE y confirman la idea de incorporación de material nanoestructurado a los espacios libres entre partículas de tamaño mayor.

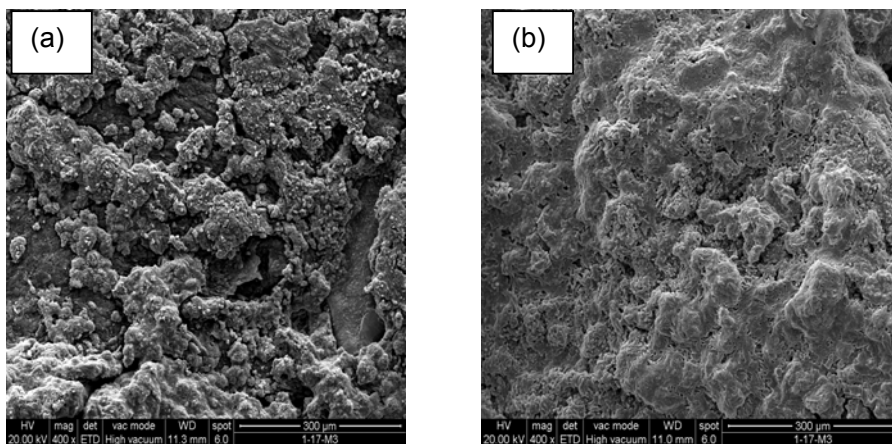


Figura 3.16. (a) Imagen MEB Nioh-com0lab. (b) Imagen MEB Nioh-com5lab.

CONCLUSIONES

- Se obtuvo Ni(OH)₂ nanoestructurado por síntesis hidrotermal siendo éste un método de síntesis sencillo, fácil de controlar y ampliamente utilizado para la preparación de materiales nanocristalinos (nanopartículas).
- Teniendo en cuenta lo importante que es poder controlar el tamaño y la morfología de los productos, el estudio de la modificación del tiempo de síntesis permitió obtener diferentes tamaños y formas de cristales; a tiempos cortos: estructuras granulares y a tiempos largos: estructuras alargadas.
- En consecuencia, se puede concluir que el tiempo de reacción sería una variable que afecta tanto el tamaño del cristal como la forma del material.
- El Ni(OH)₂ nanoestructurado como componente base del material activo de los cátodos no evidenció mejoras en su desempeño comparado con el comportamiento de los electrodos construidos empleando como base Ni(OH)₂ comercial.
- Al combinar hidróxido de níquel comercial con materiales nanoestructurados se observó que estos últimos materiales pueden ocupar los espacios libres entre partículas de mayor tamaño generados dentro del material activo.
- El agregado de Ni(OH)₂ nanocristalino aporta mejoras en el desempeño electroquímico de los electrodos, probablemente debido al incremento en el valor asociado al coeficiente de difusión de H⁺ en el material activo.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Jelinski, L. W., Graedal, T. E., Laudise, R. A., Mc Call, D. W., and Patel, C. K. N. Industrial Ecology: Concepts and Approaches, in: Proc. Natl Acad. Sci., 89; 793-797; (1992).
- [2] Nanoscience Research for Energy Needs, National Nanotechnology Initiative; (2004).
- [3] Xiao Hong Liu, Lan Yu. Materials Letters, 58; 1327– 1330; (2004).
- [4] Xiaohong Liu, Lan Yu. Journal of Power Sources, 128; 326- 330; (2004).
- [5] X.J. Han, P. Xu, C. Q. Xu, L. Zhao, Z. B. Mo, T. Liu. Electrochimica Acta, 50; 2763-2769; (2005).
- [6] X. Han, X. Xie, C. Xu, D. Zhou, Y. Ma. Optical Materials, 23; 465-470; (2003).
- [7] M.A. Kiani, M.F. Mousavi, S. Ghasemi. Journal of Power Sources, 195; 5794– 5800; (2010).
- [8] Guan Xiao- yan, Deng Jian-cheng. Materials Letters, 61; 621– 625; (2007).
- [9] Quansheng Song, C.H. Chiu, and S.L.I. Chan. Proceedings of the International Conference on Nanoscience and Nanotechnology, 2006. ICONN '06.
- [10] M. Vidotti, M.R. Silva, R.P. Salvador, S.I. Córdoba de Torresi, L.H. Dall’Antonia. Electrochimica Acta, 53; 4030–4034; (2008).
- [11] Enlei Zhang, Yuanhong Tang, Yong Zhang, Chi Guo, Lei Yang. Materials Research Bulletin, 44; 1765–1770; (2009).
- [12] Qing-Ze Jiao, Zhou-Ling Tian and Yun Zhao. Journal of Nanoparticle Research, 9; 519–522; (2007).
- [13] Latha Kumari, W.Z. Li. Physica E, 41; 1289–1292; (2009).
- [14] Sa Lv, Hui Suo, Jinming Wang, Yan Wang, Chun Zhao, Shuangxi Xing. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 396; 292–298; (2012).
- [15] Handbook of Hydrothermal Technology. By K. Byrappa, Masahiro Yoshimura; (2001).
- [16] M. Yoshimura, K. Byrappa. Journal of Materials Science, 43:7; 2085-2103; (2008).
- [17] Miguélez, E.M. and M.A. Alario y Franco, Materiales inorgánicos bajo presión. Anales de la Real Sociedad Española de Química, 98(2); 5-15; (2002).

- [18] Man Chen, Cai Y. Ma, Tariq Mahmud, Jawwad A. Darr, Xue Z. Wang. *The Journal of Supercritical Fluids*, 59; 131– 139; (2011).
- [19] Li-Xia Yang, Ying-Jie Zhu, Hua Tong, Zhen-Hua Liang, Liang Li, Ling Zhang. *Journal of Solid State Chemistry*, 180; 2095–2101; (2007).
- [20] T.N. Ramesh, P. Vishnu Kamath, *Materials Research Bulletin*, 43; 2827-2832; (2008).
- [21] C. Delmas, C. Tessier. *Journal of Materials Chemistry*, 7; 1439-1443; (1997).
- [22] Cecile Tessier, Liliane Guerlou-Demourgues, Christiane Faure, Maite Basterreix, Georges Nabias, Claude Delmas. *Solid State Ionics*, 133; 11 –23; (2000).
- [23] T.N. Ramesh. *Materials Chemistry and Physics*, 114; 618–623; (2009).
- [24] L. Guerlou-Demourgues, C. Tessier, P. Bernard and C. Delmas. *Journal of Materials Chemistry*, 14; 2649-2654; (2004).
- [25] M.C. Bernard, R. Cortes, M. Keddou, H. Takenouti, P. Bernard, S. Senyari. *Journal of Power Sources* 63, 247; (1991).

CAPÍTULO IV

ESTUDIO DEL AGREGADO DE COBALTO A ELECTRODOS DE HIDRÓXIDO DE NÍQUEL

Prólogo

Estudios previos propusieron la incorporación de diferentes aditivos que permiten mejorar el desempeño en el funcionamiento de estos materiales al optimizar las propiedades fisicoquímicas que presentan los materiales en su estado puro. Por lo que en este capítulo se presenta el estudio de electrodos cuyo material activo es hidróxido de níquel al que se le agregó cobalto como aditivo, empleando dos procedimientos:

- a- mezcla directa con el material activo,*
- b- deposición superficial por "electroless".*

4.1 Introducción

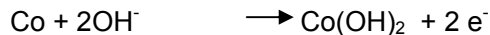
En el *Capítulo 1- Sección 1.7* de este trabajo de tesis se describió la necesidad que presenta el hidróxido de níquel de incorporar aditivos que mejoren sus propiedades y así su desempeño como cátodos en baterías alcalinas secundarias.

Dentro de los numerosos compuestos químicos que se estudiaron a lo largo de los años como aditivos en estos sistemas, los que contienen cobalto resultaron ser los más exitosos y son los que, en general, se han usado desde la época de Edison debido a numerosos efectos favorables sobre el rendimiento del electrodo [1].

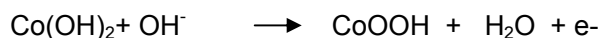
El agregado de compuestos de cobalto proporciona numerosas mejoras; entre las más importantes se pueden mencionar:

- ✓ reduce los potenciales de oxidación y reducción del hidróxido de níquel [2];
- ✓ aumenta el sobrepotencial de evolución de oxígeno, por lo tanto mejora la utilización del material [1,3];
- ✓ mejora de la conductividad de los electrodos [4,5];
- ✓ reduce al mínimo el crecimiento de γ -NiOOH en el electrodo durante el proceso de carga [6,7];
- ✓ aumenta la resistencia mecánica del electrodo [8,9].

Así, cuando se agrega un compuesto que contiene cobalto como aditivo por ejemplo en forma de hidróxido de cobalto u óxido de cobalto se obtienen mejores desempeños electroquímicos de los materiales. Se cree que esto es debido a la presencia de una fase altamente conductora que se forma durante la primera carga del material por la oxidación del precursor a base de cobalto; la reacción puede escribirse como:



Al mismo tiempo que esta reacción ocurre, el Co(OH)_2 formado evoluciona a CoOOH según la reacción:



Así, el cobalto se oxida transformándose en un material altamente conductor (CoOOH); posteriormente este material se mantiene estable debido a la irreversibilidad de la cupla $\text{Co (III) / Co (II)}$ [10]; la formación de este compuesto mejora la conductividad del sistema [4,11-12].

La incorporación de cobalto dentro del material activo generalmente se realiza, ya sea por sustitución de productos químicos durante la síntesis del Ni(OH)_2 , (por ejemplo, la co-precipitación [13-15] o la electrodeposición [1]) o por adición directa de un compuesto de cobalto en la mezcla del material activo (post-síntesis) [5,16-18]. En este sentido una característica relevante a tener en cuenta está dada por cómo es la distribución del compuesto de cobalto dentro del material activo, la cual debe ser lo más uniforme posible [19].

Hasta la fecha se realizaron numerosas investigaciones en esta área, sin embargo, la contribución exacta en el rendimiento del electrodo con incorporación de cobalto durante o post-síntesis sigue siendo incierta.

4.2 Estudio del agregado post-síntesis de aditivo: Co metálico a electrodos formados por hidróxido de níquel como material activo

Estudios previos adicionan Co utilizando diferentes compuestos como fuente de este elemento metálico, tales como: cobalto metálico [12,17], óxidos de cobalto [12,20], hidróxidos de cobalto [21-22], oxihidróxidos de cobalto [20-23]; para iniciar nuestros estudios en el área se propuso incorporar a los electrodos cobalto metálico comercial (Aldrich).

El agregado del metal se lleva a cabo por incorporación directa al material activo-material aglomerante, mezclando manualmente todos los componentes que son utilizados para formar la pasta de material activo. Así, con este preparado se arman

tres electrodos con diferente concentración % p/p de Co metálico y se estudia su comportamiento electroquímico.

Se planteó estudiar en qué cantidad se optimiza su desempeño.

4.2.1 Preparación de los electrodos

Los electrodos de trabajo utilizados para los experimentos se prepararon utilizando 20 mg totales de masa, siendo el material activo de composición: Ni(OH)₂ Aldrich conteniendo 23% de PTFE y diferentes concentraciones de Co metálico:

-NiCoD2: 2% Co,

-NiCoD5: 5% Co,

-NiCoD10: 10% Co.

Siguiendo los procedimientos descritos en el *Capítulo 2- Sección 2.3.1*, los materiales se mezclaron manualmente hasta lograr una pasta lo más homogénea posible, que luego se colocó con una espátula sobre el sustrato de esponja de níquel. Todos los electrodos se prepararon aplicando una presión de 200 kg/cm² durante 60 segundos, permitiendo de esta forma obtener electrodos de trabajo cuyos valores de área y espesor se indican en la *Tabla 4.I*.

Tabla 4.I. Características geométricas de los electrodos de trabajo.

Electrodo	Área / cm ²	Espesor/ cm
NiCoD2	0,60	0,15
NiCoD5	0,72	0,12
NiCoD10	0,88	0,10

4.2.3 Caracterización electroquímica

Curvas de descarga galvanostática

Cada electrodo inicialmente fue cargado hasta su capacidad máxima para luego descargarlos galvanostáticamente a 1 mA. En la *Fig. 4.1* se observan dichas curvas de descarga. Estos resultados muestran que los electrodos tienen asociados un valor de capacidad de descarga según se detalla en la *Tabla 4.II*. El electrodo NiCoD5 muestra un incremento en su capacidad de descarga frente a los valores que presentan los restantes electrodos (NiCoD2 y NiCoD10).

Tabla 4.II. Valores de capacidad de descarga de los electrodos de trabajo.

Electrodo	Capacidad / mAh/g
NiCoD2	6,24
NiCoD5	25,02
NiCoD10	19,22

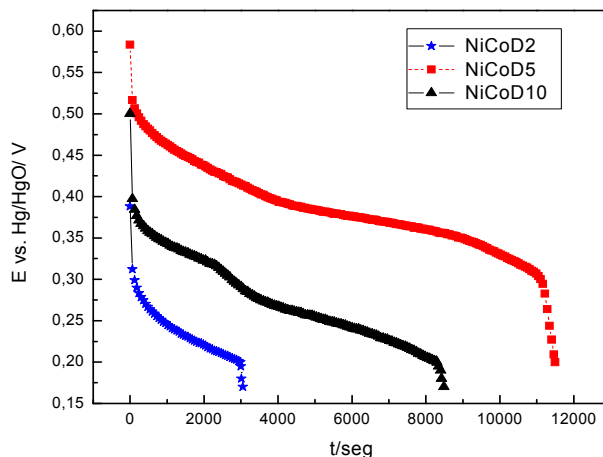


Figura 4.1. Curvas de descarga de los electrodos de trabajo.

Al evaluar la variación de la capacidad de descarga (C) de los electrodos a diferentes corrientes (I), Fig. 4.2, se observa que para los tres electrodos cuando aumenta la corriente se produce una disminución en los valores de capacidad de descarga debido a que aumentan los sobrepotenciales que existen en el sistema. De esta misma figura se pueden obtener los valores máximos de capacidad de descarga (C_{max}), por extrapolación a corriente nula, siendo el mayor valor el que se corresponde con el electrodo NiCoD5 (aproximadamente: 26mAh/g).

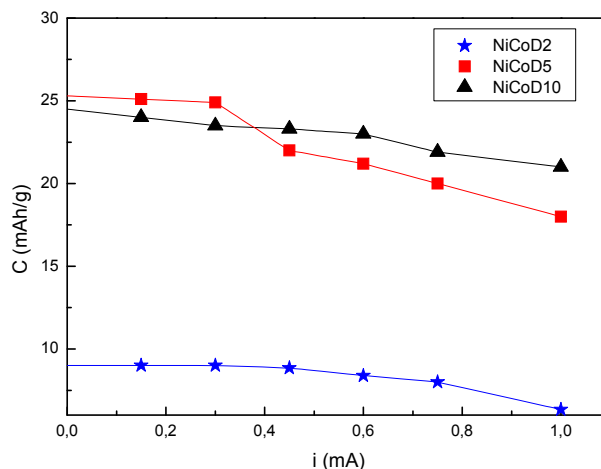


Figura 4.2. Comportamiento a diferentes velocidades de descarga de los electrodos de trabajo.

Voltamperometría cíclica

Los voltamperogramas estabilizados para cada uno de los electrodos, obtenidos luego de 20 ciclos a una velocidad de barrido de 50 mV/s, se pueden ver en la Fig. 4.3. En ellos se observan los picos asociados a los procesos de oxidación-reducción del par $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ cuando se produce la carga-descarga del material activo.

Los valores de los resultados voltamperométricos presentados en la *Tabla 4.III* evidencian que el electrodo NiCoD5 muestra mejor reversibilidad ($<\Delta E_{p,a,p,c}$) de la reacción redox y una marcada disminución de los sobrepotenciales asociados tanto al proceso de oxidación-reducción como al de evolución de oxígeno. El voltamperograma exhibe además que estos dos procesos se encuentran marcadamente diferenciados.

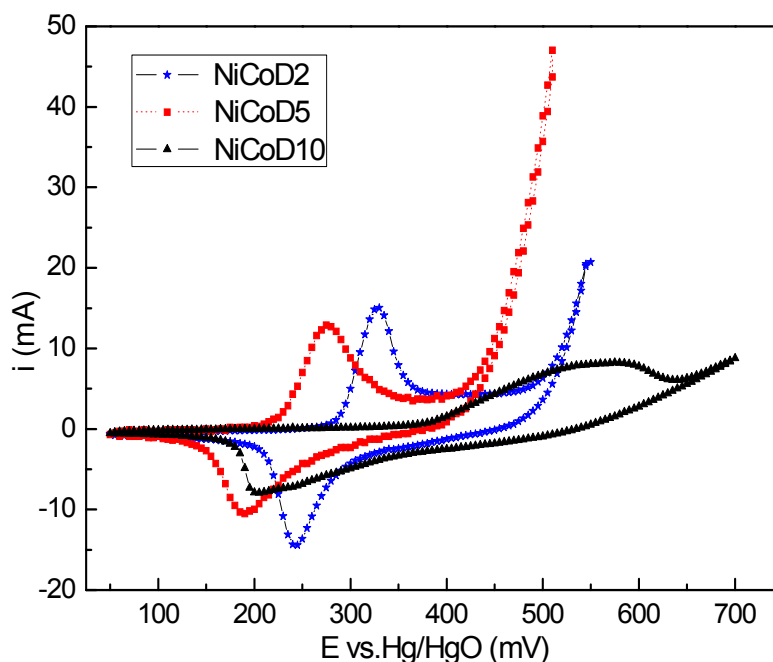


Figura 4.3. Voltamperograma cíclico de los electrodos de trabajo.

Tabla 4.III. Parámetros característicos de los electrodos según los voltamperogramas.

Electrodo	$E_{p_a}(V)$	$E_{p_c}(V)$	$E_{Oxígeno}(V)$	$\Delta E_{p_a, p_c}(V)$
NiCoD2	0,345	0,240	0,520	0,105
NiCoD5	0,280	0,190	0,450	0,090
NiCoD10	0,530	0,205	>0,700	0,325

Espectroscopía de impedancia electroquímica

Los resultados obtenidos por la técnica EIE para cada electrodo se muestran en los diagramas de Nyquist de la Fig.4.4 para un estado de descarga correspondiente al 20%.

Inicialmente se descargó el electrodo hasta el valor requerido a una velocidad de $C/2$, para luego realizar las medidas de EIE.

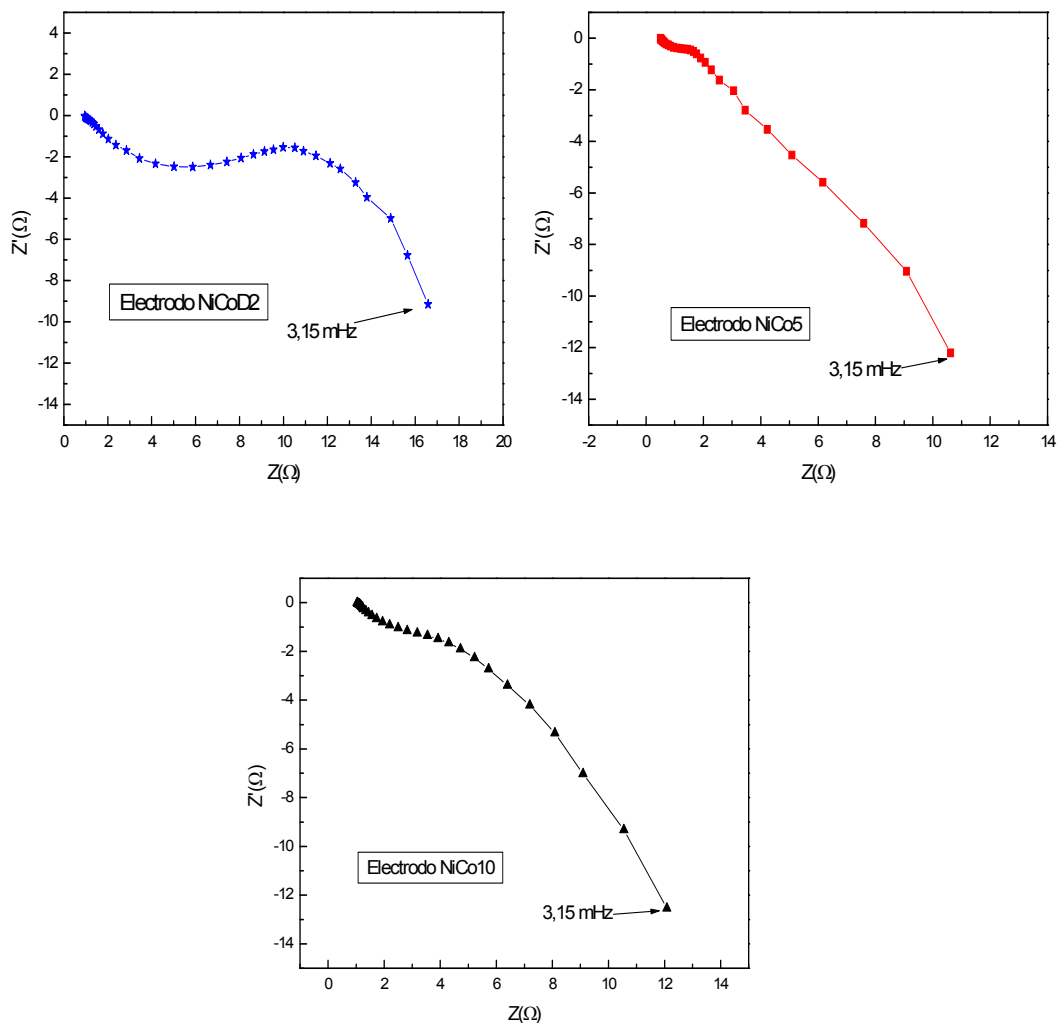


Figura 4.4. Diagramas de Nyquist de los electrodos de trabajo a 20% SOD.

Mediante el ajuste de los datos experimentales de EIE en términos del modelo desarrollado en el *Anexo B* pueden identificarse parámetros cinéticos y estructurales (*Tabla 4.IV*) en función del estado de descarga (SOD) del electrodo, los cuales permiten identificar el electrodo de mejor comportamiento electroquímico. Para mostrar el buen grado de ajuste que se logró con los datos experimentales se presentan en las *Figs. 4.5, 4.6 y 4.7* los diagramas de los ajustes realizados para cada electrodo a 20% SOD.

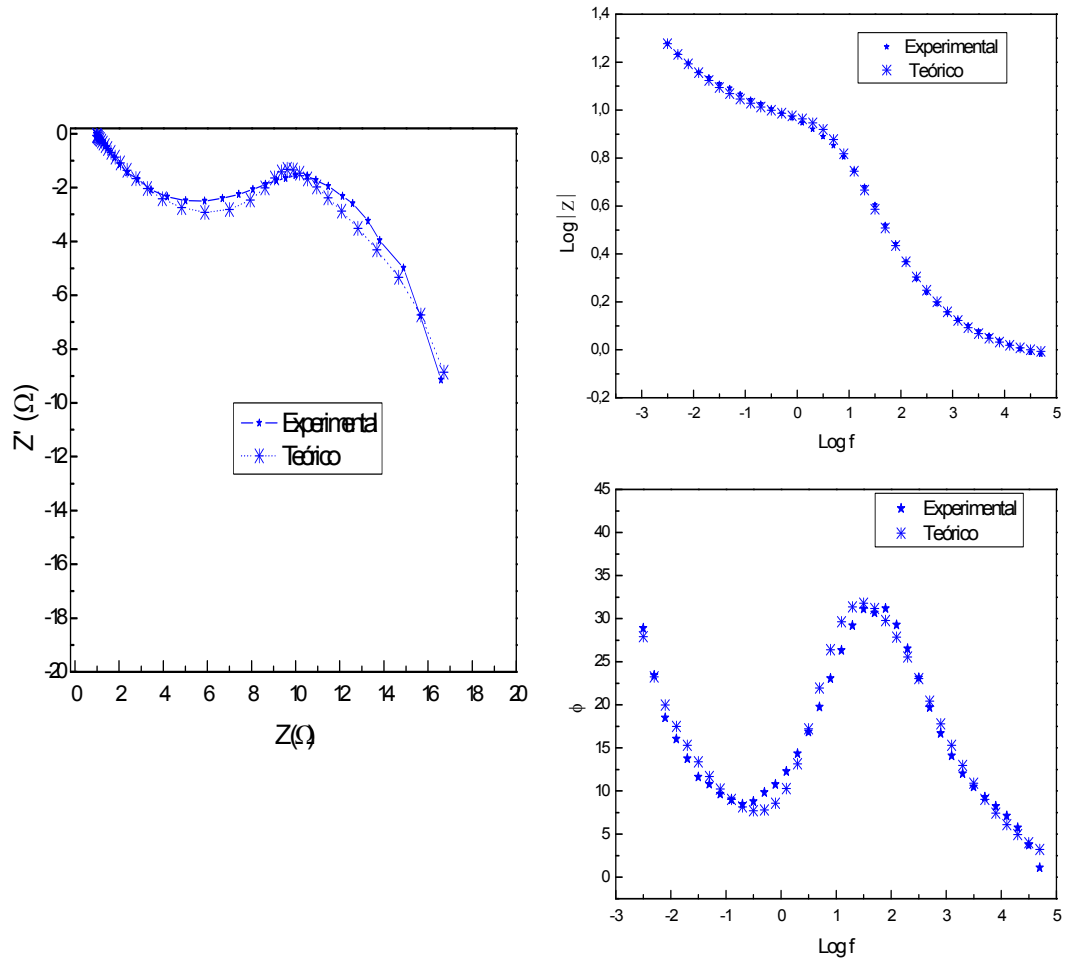


Figura 4.5. Diagramas de EIE a 20% SOD electrodo NiCoD2.

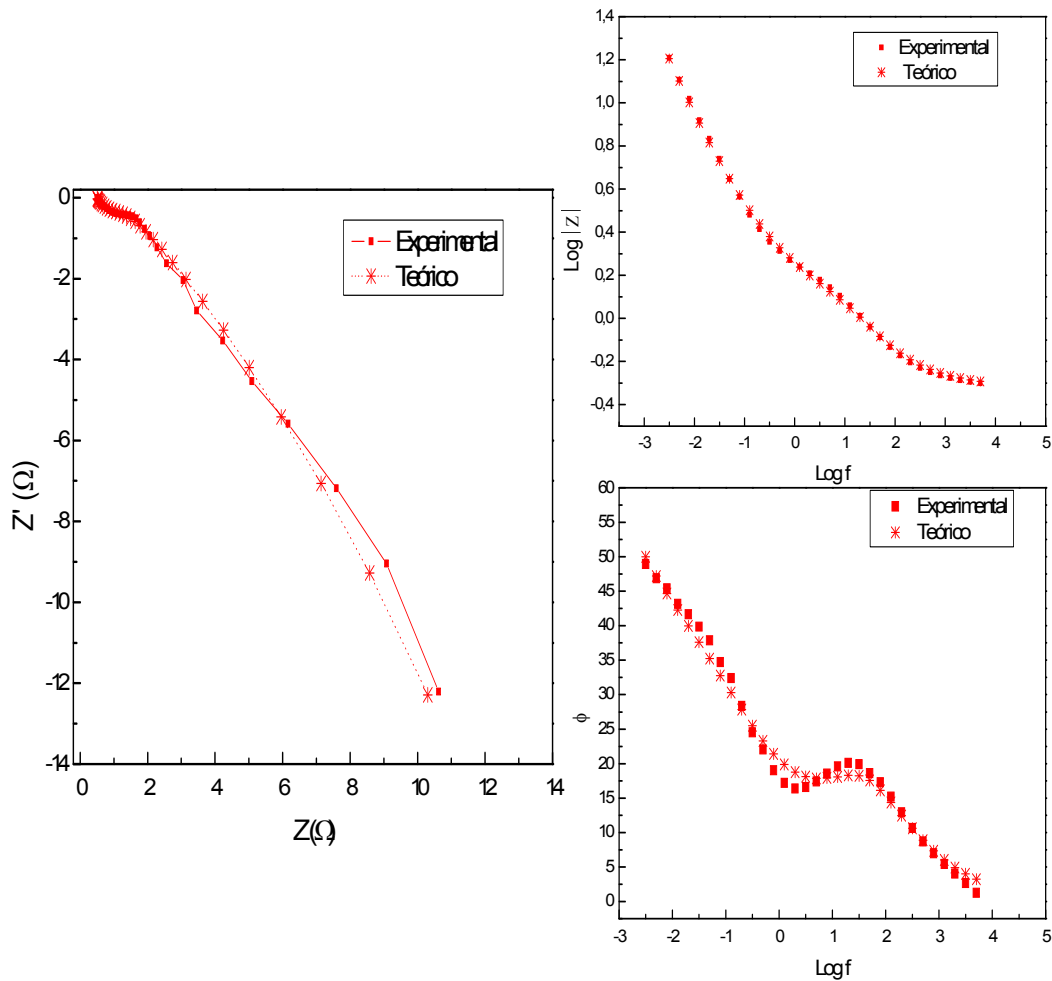


Figura 4.6. Diagramas de EIE a 20% SOD electrodo NiCoD5.

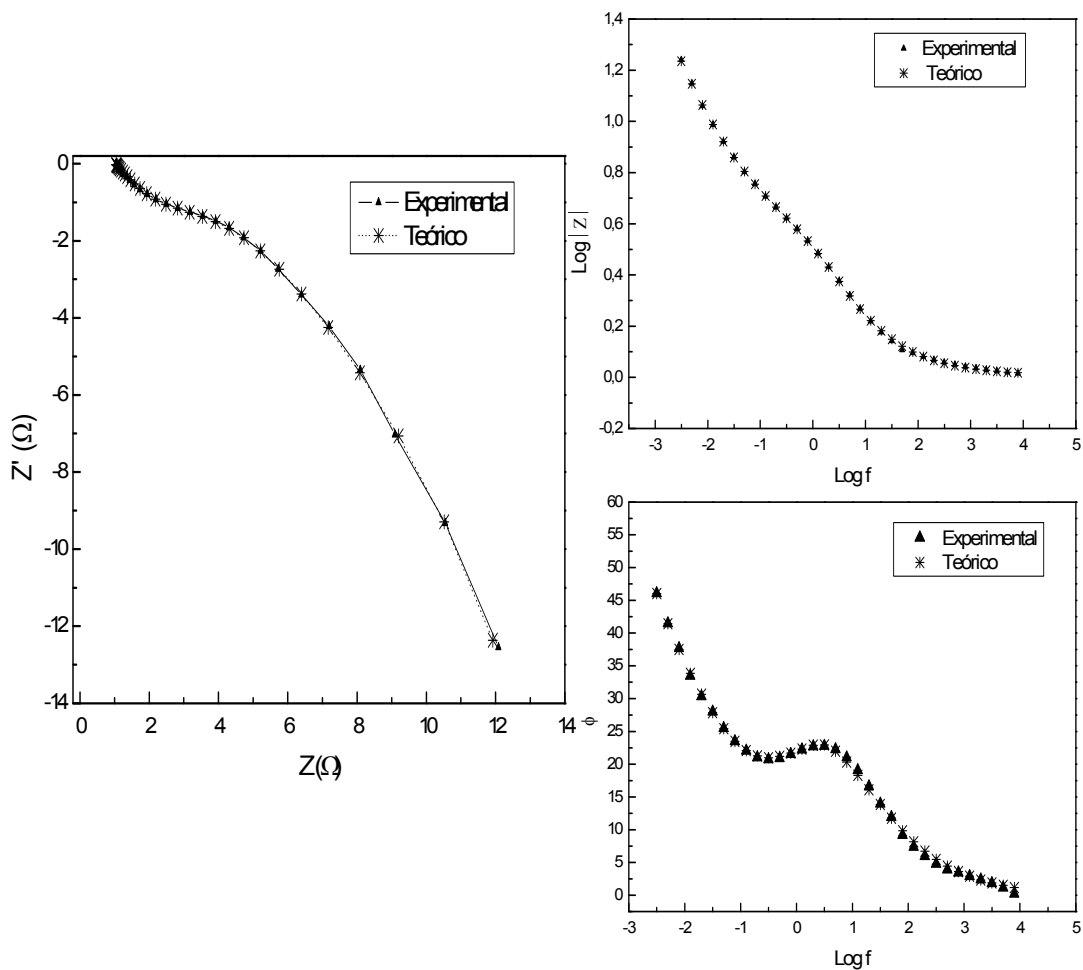


Figura 4.7. Diagramas de EIE a 20% SOD electrodo NiCoD10.

Tabla 4.IV. Parámetros de los electrodos de trabajo.

Electrodo	SOD	C_i [Fcm ⁻³]	κ [Ω ⁻¹ cm ⁻¹]	a_e (cm ⁻¹)	D [cm ² /s]	i_o [Acm ⁻²]
NiCoD2		0,5	0,003	10 x10 ³	1,5 x10 ⁻¹³	4,0 x10 ⁻⁵
NiCoD5	20	0,8	0,045	16 x10 ³	1,3 x10 ⁻¹³	1,0 x10 ⁻⁴
NiCoD10		3,1	0,009	62 x10 ³	6,2 x10 ⁻¹³	8,0 x10 ⁻⁶

De esta forma, es posible identificar la capacidad eléctrica de interfase por unidad de volumen, C_i (Fcm^{-3}). Este parámetro permite el cálculo de a_e , área de interfase por unidad de volumen (cm^{-1}), de acuerdo a:

$$C_i = C_{dc} \times a_e$$

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

La importancia de poder estimar valores asociados a a_e radica en que éste es justamente el parámetro que da información de la fracción del material que realmente participa en el proceso que tiene lugar en la interfase electrodo-solución electrolítica.

Se observa que C_i presenta valores superiores para el electrodo NiCoD10; consecuentemente mayor a_e .

Los valores obtenidos de densidad de corriente de intercambio (i_o) evidencian que para un mismo estado de descarga (SOD), frente a la opción de diferentes concentraciones de Co metálico, el electrodo NiCoD5 es el que presenta valores un orden superior frente al electrodo NiCoD2 y dos órdenes superior frente al NiCoD10.

Al evaluar la conductividad efectiva del electrolito κ , factor en el que influye la porosidad del electrodo, se identificaron valores inferiores asociados a κ para el electrodo NiCoD2 y NiCoD10, por lo tanto se puede decir que en el electrodo NiCoD5 la porosidad es mayor.

Para todos los electrodos se observan valores constantes de coeficiente de difusión de H^+ (D), que están en el orden de los informados en la literatura [24-25].

El mejor desempeño del electrodo NiCoD5 en comparación con los dos restantes puede estar relacionado al incremento de la porosidad y al aumento de la densidad de corriente de intercambio (i_o), posiblemente debido a una mejor distribución del aditivo cobalto en el material activo [19].

Caracterización por MEB y EDE

Se utilizó la técnica MEB, observándose con una magnificación de 5000X la morfología del electrodo NiCoD2 (*Fig. 4.8(a)*), del electrodo NiCoD5 (*Fig. 4.8(b)*) y del electrodo NiCoD10 (*Fig. 4.8(c)*).

En las micrografías se observa que el electrodo NiCoD5 presenta una morfología superficial más porosa que la que se observa para los electrodos NiCoD2 y NiCoD10, los cuales presentan una morfología superficial compacta.

Estos resultados evidenciados por MEB concuerdan con lo obtenido por EIE.

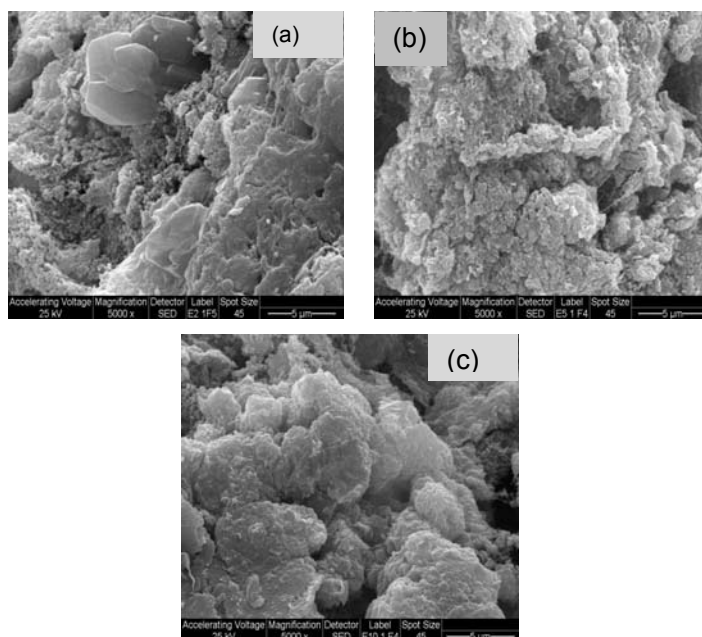


Figura 4.8. Imágenes MEB a 5000X de: (a) Electrodo NiCoD2- (b) Electrodo NiCoD5- (c) Electrodo NiCoD10.

El análisis por mapeo de rayos X, realizado por la técnica EDE, es una herramienta que se utilizó para identificar la distribución de cobalto en el material activo. Las *Figs. 4.9(b)-4.11(b)* muestran los resultados obtenidos al utilizar la técnica para los electrodos NiCoD2, NiCoD5 y NiCoD10 respectivamente. Las *Figs. 4.9(a)- 4.11(a)* corresponden a las imágenes de las regiones analizadas por EDE para cada electrodo con magnificación de 500X.

Dependiendo de la concentración de Co se observaron diferencias en la distribución del mismo. Los resultados correspondientes a los electrodos NiCoD2 y NiCoD5 exhiben que el cobalto se presenta más uniformemente distribuido cuando se lo compara con el electrodo NiCoD10. Para dicho electrodo se distinguen zonas de mayor concentración de cobalto.

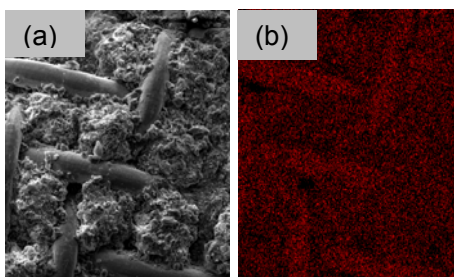


Figura 4.9. Distribución de Co a 500X electrodo NiCoD2.

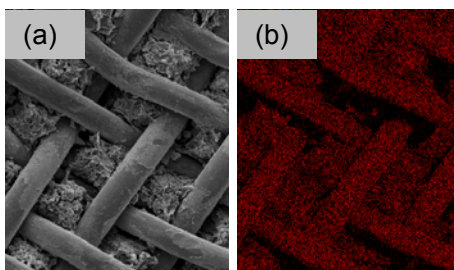


Figura 4.10. Distribución de Co a 500X electrodo NiCoD5.

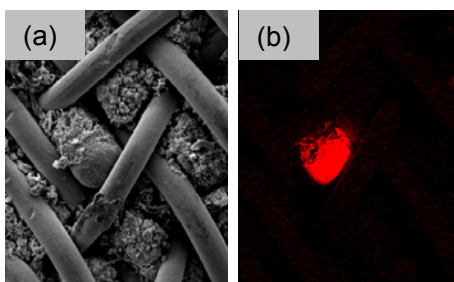


Figura 4.11. Distribución de Co a 500X electrodo NiCoD10.

4.3 Estudio del agregado de Co vía “*electroless*” a electrodos formados por hidróxido de níquel como material activo

Hasta aquí, en este capítulo se analizó el agregado de cobalto en forma directa al material activo, teniendo inconvenientes prácticos para obtener una distribución homogénea de Co en dicho material activo. Con el propósito de mejorar el funcionamiento electroquímico de la interfase material activo/electrolito mediante el agregado de la especie Co en la superficie del material activo hidróxido de níquel, recurrimos al uso de la técnica de “*electroless*”. Dicho método resulta eficaz para mejorar las propiedades electroquímicas de los materiales, ya que esta técnica

permite obtener un depósito metálico uniforme sobre la superficie del material activo [26].

La reducción autocatalítica o “*electroless*” es una técnica a través de la cual se obtienen depósitos metálicos mediante una reacción de óxido-reducción que tiene lugar en el seno de la disolución y ocurre entre los iones del metal a depositar y el agente reductor, sin el aporte de corriente externa.

El recubrimiento sólo se forma sobre la superficie del sustrato a recubrir y no en toda la extensión que está en contacto con la solución (ej: las paredes del recipiente donde se produce la reacción).

El proceso de metalización es autocatalítico, ya que una vez que el metal empieza a depositarse, éste será el encargado de catalizar la reacción de reducción.

El término “*electroless*” fue utilizado por primera vez en los comienzos del siglo XX; en 1916 Roux realizó la primera patente del baño de metalización; no obstante, dicho baño no era estable y formaba depósitos sobre cualquier superficie en contacto con la solución. A principios de la segunda mitad del siglo XX aparecen las primeras aplicaciones comerciales para recubrimientos de cobre obtenidos por esta técnica. Brenner y Riddell, en 1946, optimizaron las condiciones para obtener recubrimientos de aleaciones de níquel y cobalto sin utilizar una fuente externa de corriente eléctrica [27-29].

Los baños utilizados en la reducción autocatalítica son bastante complejos, ya que en su composición, además de los correspondientes iones del metal a depositar y el agente reductor, intervienen diferentes aditivos que contribuyen al aporte de características tales como: duración, permanencia y estabilidad de la composición del depósito metálico a obtener.

Para formular un baño adecuado, con el fin de conseguir la correcta deposición de los metales, es preciso tener en cuenta todos los factores que afectan tanto la deposición como la morfología del depósito, siendo los más influyentes los siguientes [28-29]:

- los iones metálicos son introducidos en el baño en forma de sales metálicas, proporcionando el metal a depositar sobre la superficie del sustrato. Una alta concentración de iones metálicos favorece la velocidad de deposición, pero en contraposición, puede verse comprometida la estabilidad del baño;
- el agente reductor reduce los iones metálicos de la disolución a su estado atómico. La característica primordial que debe cumplir un agente

reductor, utilizado en un baño de “*electroless*”, es la de ser capaz de reducir el ión metálico a su estado atómico y no reducirlo a un compuesto intermedio, y al mismo tiempo, debe dejar actuar al metal como autocatalizador, permitiendo que la reacción se produzca autocatalíticamente;

- el agente o los agentes complejantes deben evitar la formación de hidróxidos metálicos y su posterior precipitación, ya que se trabaja en un medio fuertemente alcalino. En el caso de trabajar en medios ácidos, con un agente reductor estable en ese medio, los agentes complejantes evitarán la formación de lodos procedentes de las sales de metal insolubles, actuando como un regulador de pH o tampón. Los agentes complejantes que podrían ser utilizados en este tipo de baños son: cianuros, amoníaco y aminas, tartratos alcalinos, ácido etilendiamintetra-acético (EDTA) y otros semejantes;

- los agentes estabilizantes prolongan la vida industrial del baño de metalización haciéndolo más estable, ya que disminuye el potencial de descomposición del mismo. Entre estos compuestos se pueden citar los siguientes: tiourea, cianuros, sulfuros, dextrina, compuestos de mercurio y de plomo y compuestos orgánicos heterocíclicos. La concentración del agente estabilizante puede influir en la velocidad de deposición del metal, de tal manera que una concentración elevada de éste, suficiente como para estabilizar la disolución, puede disminuir la velocidad de deposición del metal. Para controlar la velocidad de deposición es conveniente añadir el agente estabilizante en función de las variaciones de los otros parámetros que pueden afectar a esa velocidad, tales como pH o la temperatura.

En el presente sistema en estudio, como el hidróxido de níquel no tiene poder autocatalítico, para que sobre él se deposite Co necesita de la presencia de nanopartículas de metales nobles para estimular la deposición. Por lo tanto, es necesario el pretratamiento de sensibilización y de activación; en caso contrario, la deposición no ocurre.

Durante el proceso de sensibilización-activación, nanopartículas de Pd metálico son ancladas en la superficie de las partículas de hidróxido y actúan como centros de nucleación de cobalto en el proceso posterior de la quimioplastia.

4.3.1 Preparación de los electrodos

La preparación de los electrodos utilizados en los experimentos se describe a continuación: inicialmente se armaron los electrodos colocando manualmente el material activo sobre el sustrato de esponja de níquel siguiendo lo detallado en el *Capítulo 2- Sección 2.3.1*. El material activo consiste en una mezcla homogénea de: 35% p/p carbón- politetrafluoretileno (PTFE) (Vulcan XC-72 + 30% PTFE) y 65% p/p de Ni(OH)₂ Aldrich. A cada electrodo se le aplicó una presión de 300 kg/cm² durante 60 segundos.

Por otro lado se preparó la solución que se utilizará para:

1. el sensibilizado-activación de la superficie del electrodo con los siguientes compuestos, en la concentración que se indica:

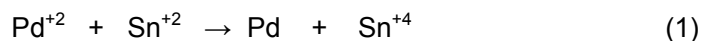
-SnCl₂.2H₂O (30g/l),
-PdCl₂ (0,5g/l),
-NaCl (160g/l),
-HCl(60 ml/l).

2. el baño para la electroless de cobalto, formado por:

-CoSO₄.7H₂O (25g/l),
-NaH₂PO₂.2H₂O (25g/l),
-Na₃C₆H₅O₇.2H₂O (52,3 g/l),
-H₃BO₃ (25g/l).

Con las dos soluciones preparadas con sus respectivas concentraciones, se procedió a activar la superficie sobre la que se pretendió depositar el cobalto (electrodo: base sustrato de níquel + material activo); para tal fin se sumergió en la solución de sensibilizado-activación el electrodo durante 15 minutos a temperatura ambiente.

La reacción que ocurre en este proceso se inicia como se describe en la ecuación (1).



Se forman simultáneamente núcleos catalíticos de estaño y paladio, las partículas de Sn⁺² provocan la reducción de los iones Pd⁺² a Pd⁰. Los iones Sn⁺⁴ obtenidos del

producto de la oxidación del Sn^{+2} actúan como agentes tensioactivos, facilitando la adsorción de los iones Pd^0 sobre la superficie del sustrato.

Posteriormente, se transfiere el electrodo a la solución denominada baño para la “*electroless*”, el baño se agita vigorosamente a 55 °C y el valor del pH se ajustó a 10 mediante la adición de solución de NaOH. Se realizaron electrodos a diferentes tiempos de inmersión en el baño, a los que rotulamos como:

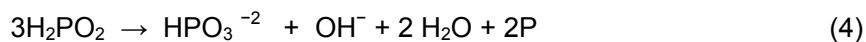
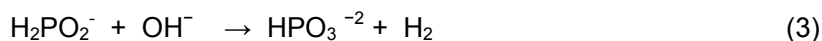
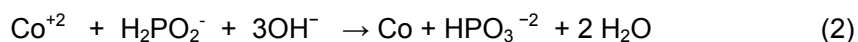
-NiCoEL5: 5 minutos,

-NiCoEL15: 15 minutos,

-NiCoEL30: 30 minutos.

Se utiliza como agente reductor hipofosfito de sodio debido a que su condición de reacción es más suave que las de otros agentes reductores, tales como hidrato de hidrazina y borohidruro de sodio.

La reacción electrolítica de recubrimiento de cobalto procede de acuerdo a la ecuación (2). Además hay algunas reacciones secundarias, que dan lugar a la evolución de hidrógeno (Ec. (3)) y a la formación de fósforo (Ec. (4)) [30].



Por lo tanto, el uso de hipofosfito de sodio introduce una pequeña cantidad de P a la deposición, que conduce a la formación de Co-P aleación.

Finalizado el tiempo de inmersión, cada electrodo se lavó repetidamente con agua destilada y se secó a 70 °C en estufa durante 24 h.

De esta forma se obtuvieron electrodos de trabajo cuyos valores de área y espesor se indican en la *Tabla 4.V*.

Tabla 4.V. Características geométricas de los electrodos de trabajo.

Electrodo	Área / cm ²	Espesor/ cm
NiCoEL5	0,38	0,12
NiCoEL15	0,40	0,11
NiCoEL30	0,40	0,11

4.3.2 Caracterización electroquímica

Curvas de descarga galvanostática

En la *Fig. 4.12* se puede observar la respuesta de los electrodos a diferentes corrientes de descarga; antes de cada curva de descarga los electrodos fueron sometidos a una carga completa hasta su capacidad máxima. Como se mencionó en párrafos anteriores en este trabajo de tesis, cada electrodo tiene asociado un valor de capacidad de descarga máxima, cuyos valores se obtienen de la *Fig.4.12*, los mismos se presentan en la *Tabla 4.VI*. Se observa para el electrodo NiCoEL5 un incremento en su capacidad de descarga máxima frente a los valores que presentan los restantes electrodos (NiCoEL15 y NiCoEL30), además se puede ver que las gráficas presentan pendientes similares pero distintas ordenadas al origen.

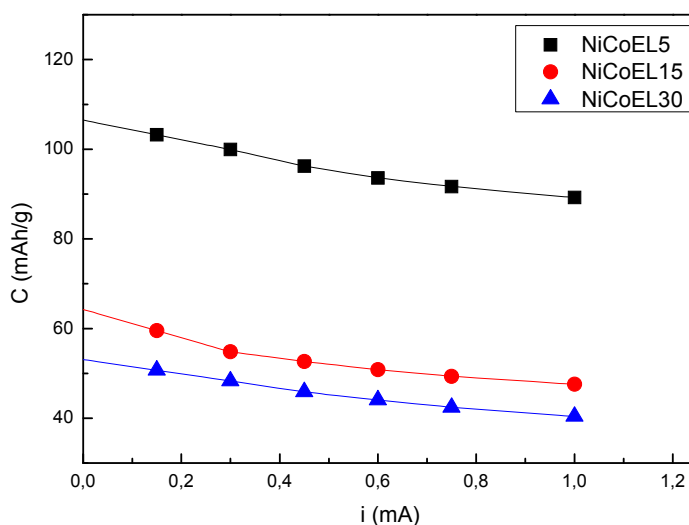


Figura 4.12. Comportamiento a diferentes velocidades de descarga de los electrodos de trabajo.

Tabla 4.VI. Valores de capacidad máxima de descarga de los electrodos de trabajo.

Electrodo	Capacidad / mAh/g
NiCoEL5	108
NiCoEL15	64
NiCoEL30	52

Voltamperometría cíclica

En la Fig. 4.13 se presentan los resultados de voltamperometría cíclica para cada uno de los electrodos, estabilizados luego de 20 ciclos a una velocidad de barrido de 5 mV/s. En ellos se observa que cuando se produce la carga-descarga del material activo se producen los picos asociados a los procesos de oxidación-reducción del par $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$.

Los resultados voltamperométricos evidencian que el electrodo NiCoEL5 muestra mejor reversibilidad de los picos ($<\Delta E_{p_a,p_c}$).

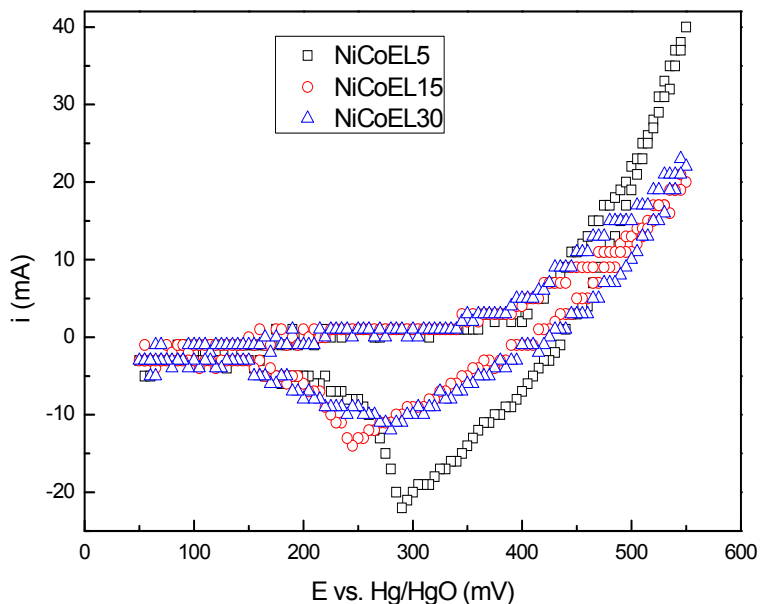


Figura 4.13. Voltamperograma cíclico de electrodo de los electrodos de trabajo.

Ciclos de carga-descarga

Para evaluar el tiempo de vida útil del material se realizaron ciclos de carga-descarga consecutivos en los electrodos; la Fig. 4.14 muestra la evolución de la capacidad de descarga de cada electrodo durante los ciclos de descarga a 0.75C,

siendo C la capacidad máxima. Se observa que los electrodos no requieren una activación previa; además el gráfico permite visualizar los valores constantes de capacidad de descarga durante el ciclado, siendo el electrodo NiCoEL30 el que presenta menor rango de variación. Al comparar los electrodos se observa que el electrodo NiCoEL5 aporta un valor mayor en capacidad de descarga (valor promedio 92 mAh/g) frente al que aporta el electrodo NiCoEL15 (valor promedio 49 mAh/g) y NiCoEL30 (valor promedio 40 mAh/g).

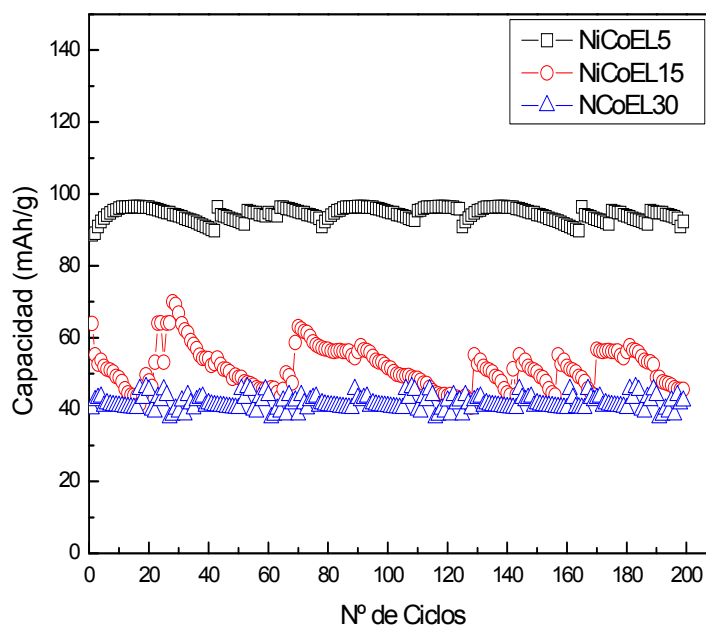


Figura 4.14. Curvas de capacidad de descarga durante los ciclos de carga-descarga.

Espectroscopía de impedancia electroquímica

Al utilizar la técnica de EIE para caracterizar los electrodos se obtienen los diagramas de Nyquist que se muestran en la *Fig. 4.15* para 20% SOD. Las medidas se realizaron luego de hacer la descarga galvanostática, a una velocidad de $C/2$, hasta el valor de SOD requerido.

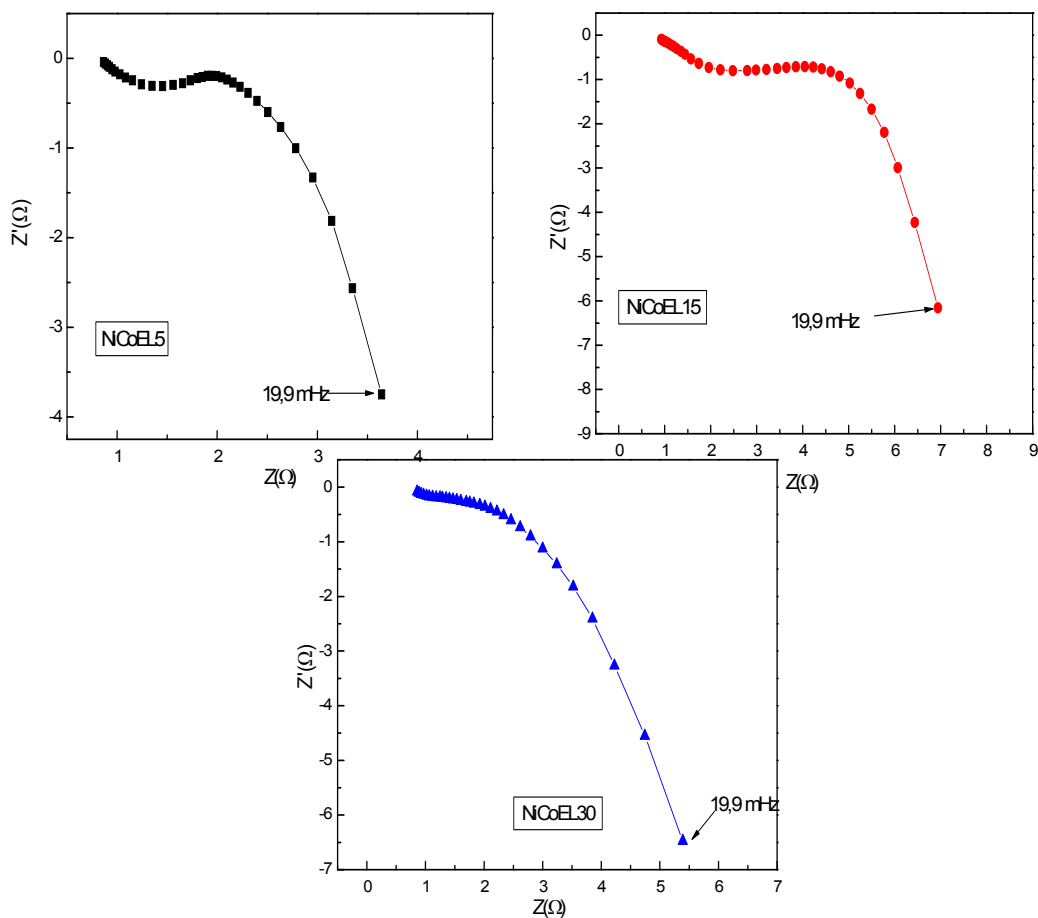


Figura 4.15. Diagramas de Nyquist de electrodos de trabajo a 20% SOD.

Del ajuste de los resultados de acuerdo al modelo discutido en el Anexo B fue posible estimar valores de parámetros cinéticos y estructurales que identifican el sistema, dichos resultados se presentan en la *Tabla 4.VII*. La calidad de los ajustes fue comprobada matemáticamente a través de los valores de J_p , se incluyen las *Figs. 4.16, 4.17 y 4.18*.

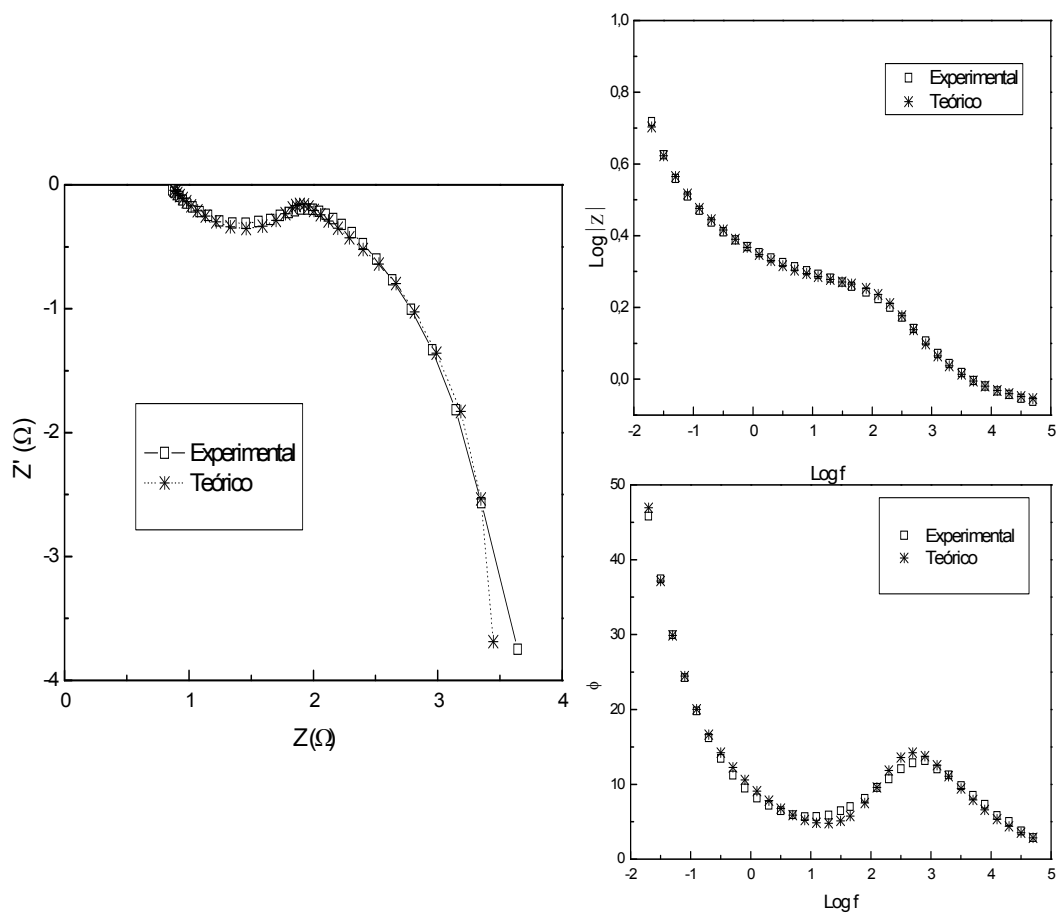


Figura 4.16. Diagramas de EIE electrodo NiCoEL5 (20% SOD).

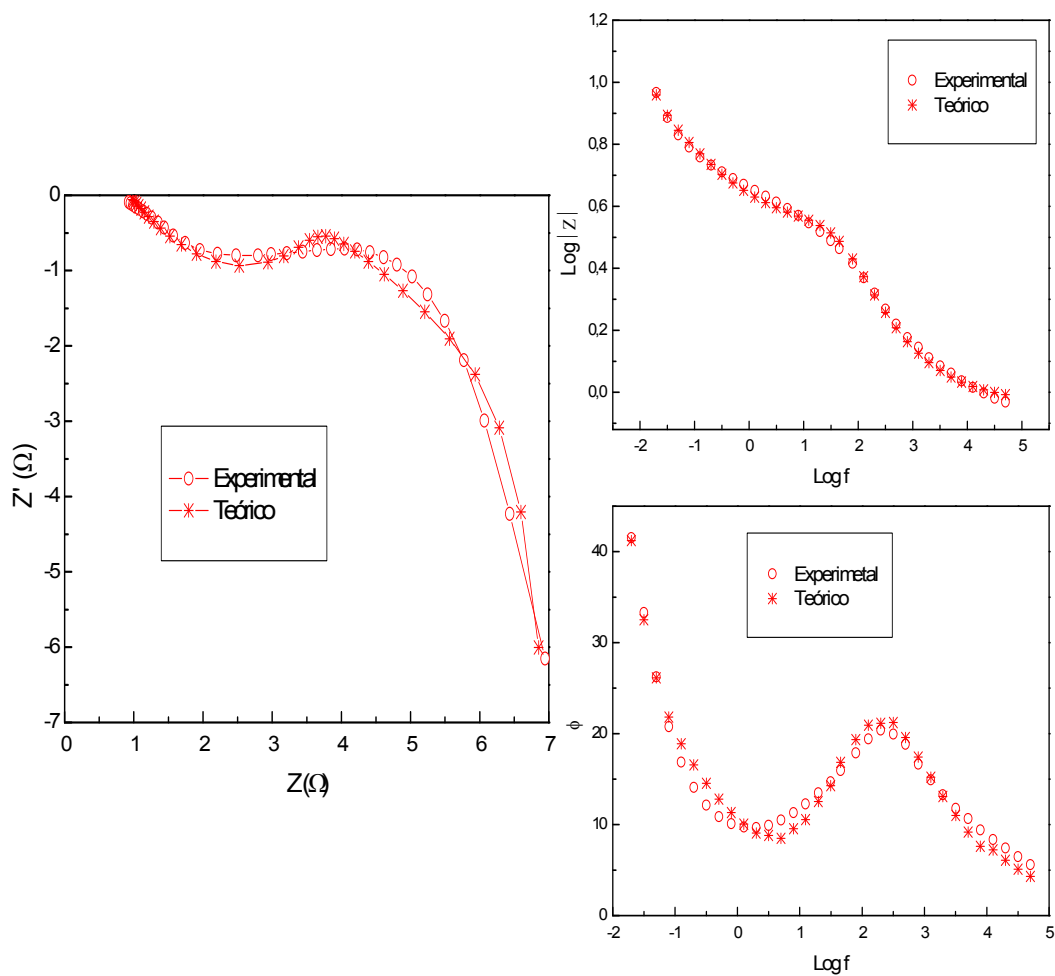


Figura 4.17. Diagramas de EIE electrodo NiCoEL15 (20% SOD).

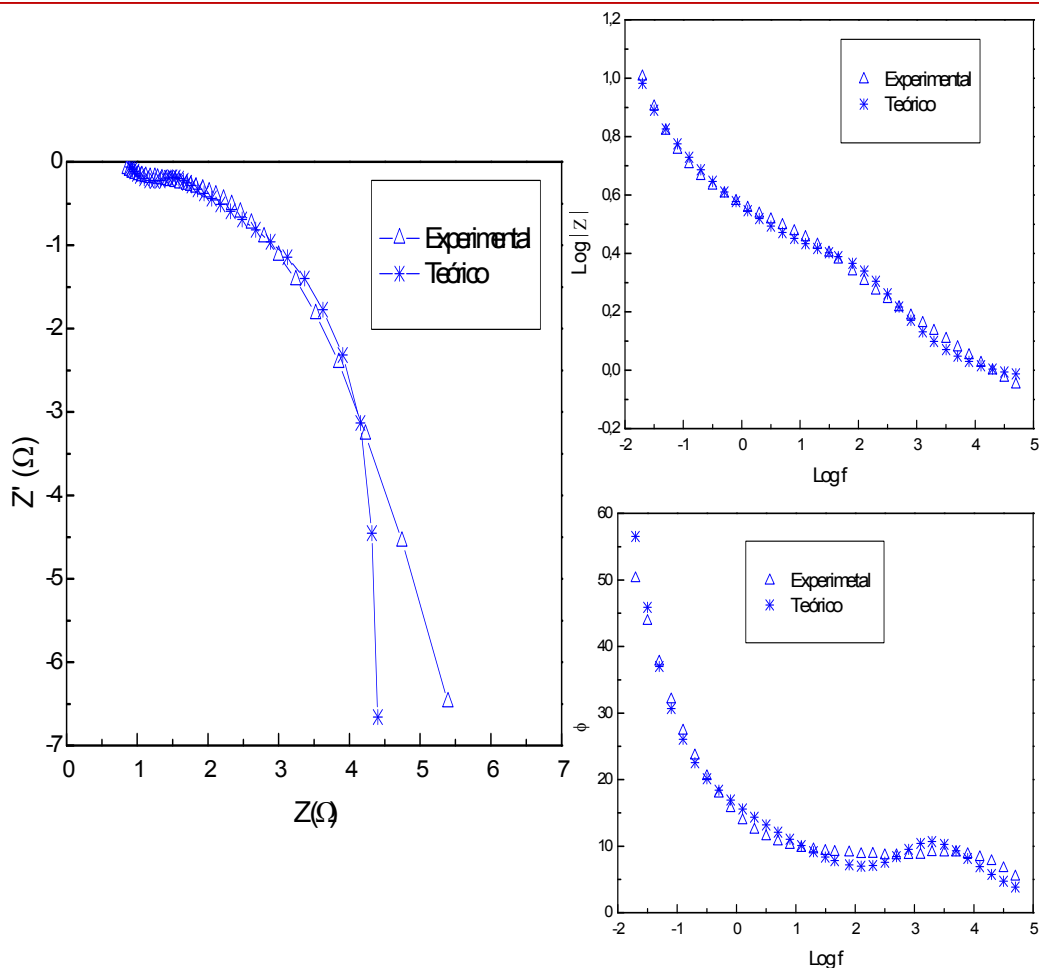


Figura 4.18. Diagramas de EIE electrodo NiCoEL30 (20% SOD).

Tabla 4.VII. Parámetros de los electrodos de trabajo.

Electrodo	SOD	C_i [Fcm ⁻³]	κ [Ω ⁻¹ cm ⁻¹]	a_e (cm ⁻¹)	D [cm ² /s]	i_o [Acm ⁻²]
NiCoEL5	20	0,135	0,047	2700	$8,3 \times 10^{-13}$	$1,5 \times 10^{-3}$
NiCoEL15		0,110	0,040	2200	$8,3 \times 10^{-13}$	$4,0 \times 10^{-4}$
NiCoEL30		0,089	0,023	1786	$1,0 \times 10^{-13}$	$8,5 \times 10^{-4}$

La identificación de parámetros característicos de los sistemas estudiados muestra que a igual SOD y a medida que aumenta el tiempo de “*electroless*” disminuye la capacidad eléctrica de interfase por unidad de volumen C_i , resultando menores valores de área de interfase por unidad de volumen a_e (cm⁻¹) y de conductividad efectiva de la fase líquida, κ , asociada a la porosidad. Esto último podría ser el resultado de que a mayores tiempos de “*electroless*” se produce un mayor depósito

de Co en la superficie porosa del material activo bloqueando zonas que quedan desconectadas de la estructura activa por lo que no participarían de los procesos electroquímicos que ocurren en el sistema.

Todos los electrodos estudiados presentan valores de coeficiente de difusión D , acordes a los que se encuentran informados en la literatura [24-25].

En los valores obtenidos de densidad de corriente de intercambio i_0 , encontramos que el electrodo NiCoEL5 pareciera tener un valor mayor al de los electrodos NiCoEL15 y NiCoEL30, siendo además superior al valor de i_0 reportado para los electrodos con agregado de Co en polvo.

Caracterización por MEB y EDE

Para estudiar la morfología de la superficie de los electrodos recurrimos a la técnica MEB. En la *Fig. 4.19* se pueden ver las micrografías a 8000X correspondientes a cada electrodo. En concordancia con los resultados de EIE, se observa que los electrodos NiCoEL5 y NiCoEL15 presentan estructuras de porosidad semejante, mayores a la que se espera que tenga el electrodo NiCoEL30. En este último se distingue una morfología más cerrada o con un mayor grado de compactación comparada con las dos anteriores.

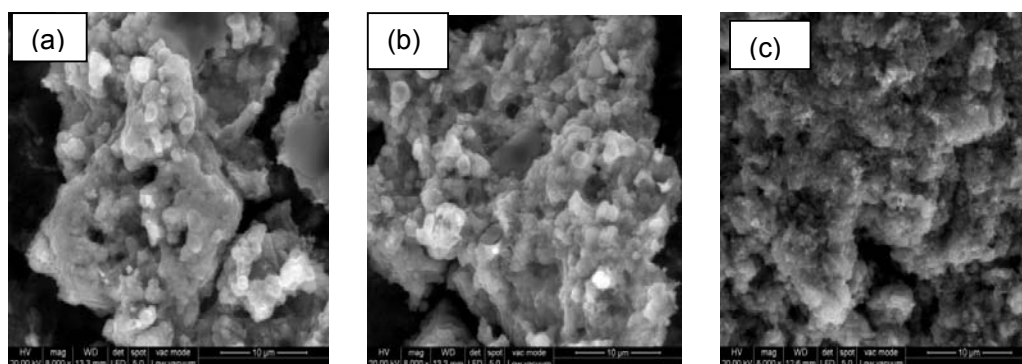


Figura 4.19. Imágenes MEB de: (a) NiCoEL5- (b) NiCoEL15- (c) NiCoEL30.

En la *Fig. 4.20* y *Tabla 4.VIII* se presentan las composiciones porcentuales correspondientes a cada uno de los electrodos estudiados. Para todos los electrodos se encuentran los elementos correspondientes según su preparación. Para el electrodo NiCoEL30 se distingue la presencia de los núcleos catalíticos de Pd producto del proceso del sensibilizado-activación. Como resultado del análisis semicuantitativo realizado para cada electrodo, se obtuvieron valores mayores de

Co (expresado en concentración % m/m) a medida que aumentó el tiempo de “electroless”.

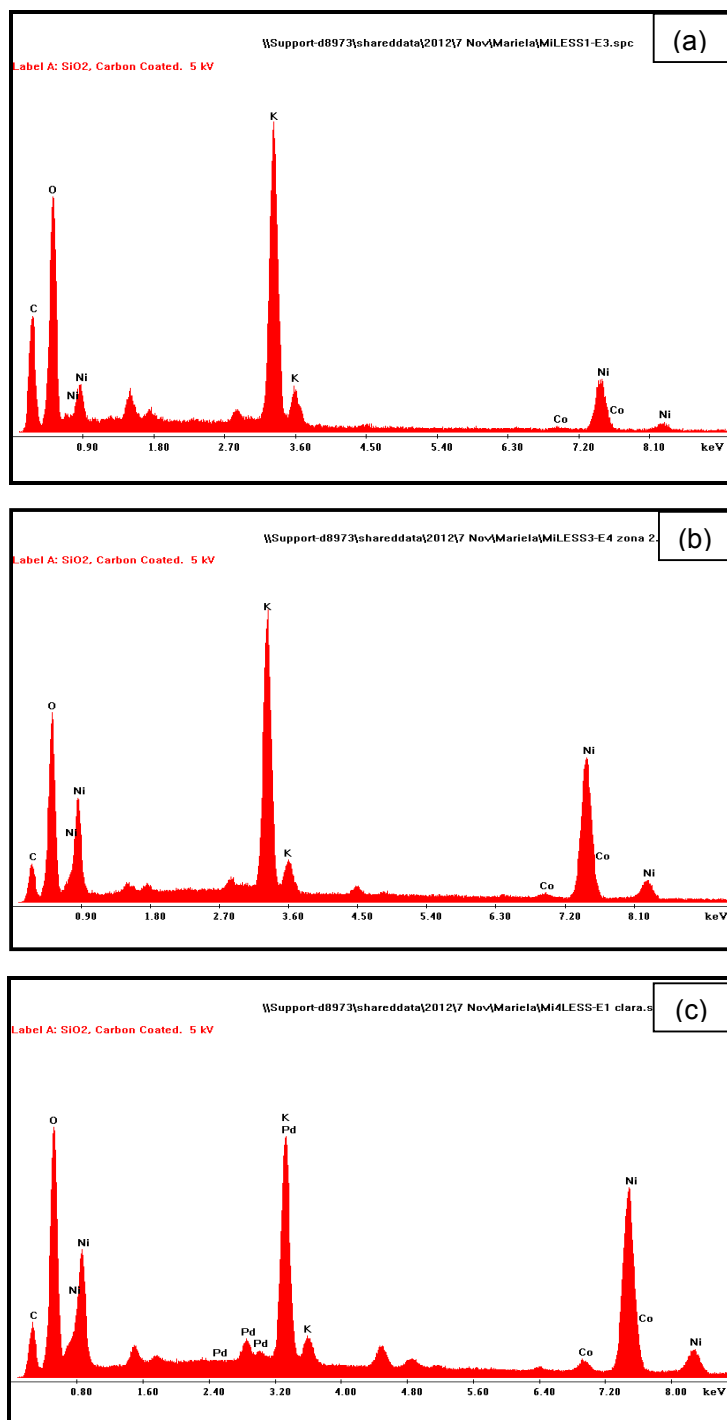


Figura 4.20. Resultados obtenidos por el análisis EDE de los tres electrodos (a) NiCoEL5, (b) NiCoEL15 y (c) NiCoEL30.

Tabla 4.VIII. Resultados obtenidos por el análisis EDE de los electrodos de trabajo.

Electrodo	% m/m	
	Ni	Co
NiCoEL5	98,43	1,57
NiCoEL15	97,22	2,78
NiCoEL30	94,95	5,05

Mediante el mapeo de Co por EDE se estudió la distribución de cobalto en el material activo. Las Figs. 4.21(b)-4.23(b) muestran los resultados obtenidos al utilizar la técnica para los electrodos NiCoEL5, NiCoEL15 y NiCoEL30 respectivamente. Las Figs. 4.21(a)-4.23(a) corresponden a las imágenes de las regiones analizadas por mapeo de Co por EDE para cada electrodo con magnificación de 5000X.

Dependiendo del tiempo de inmersión del electrodo en la solución del baño electrolítico de Co se observaron diferencias en la intensidad de la señal de cobalto. En buen acuerdo con los análisis semicuantitativos realizados, se distinguieron señales más intensas de Co a razón de aumentos en el tiempo de "electroless". Los resultados exhiben que para todos los sistemas, la distribución de cobalto se presenta de forma homogénea en toda la superficie del electrodo.

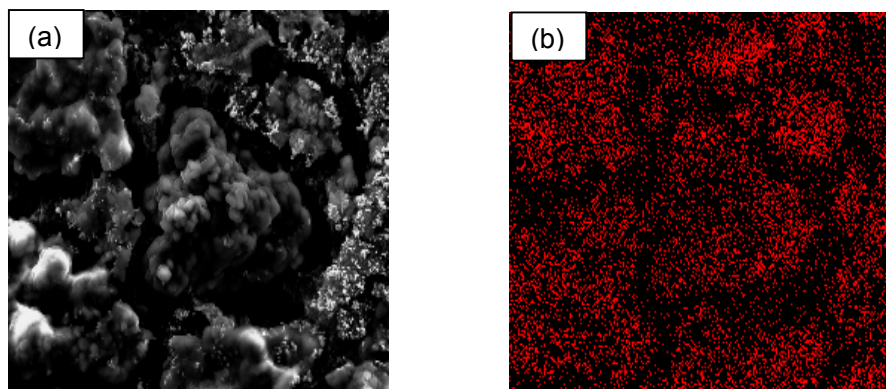


Figura 4.21. Distribución de Co a 5000X electrodo NiCoEL5.

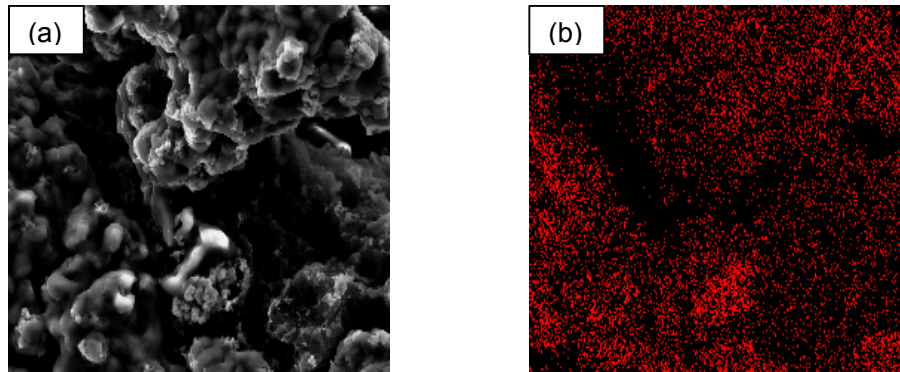


Figura 4.22. Distribución de Co a 5000X electrodo NiCoEL15.

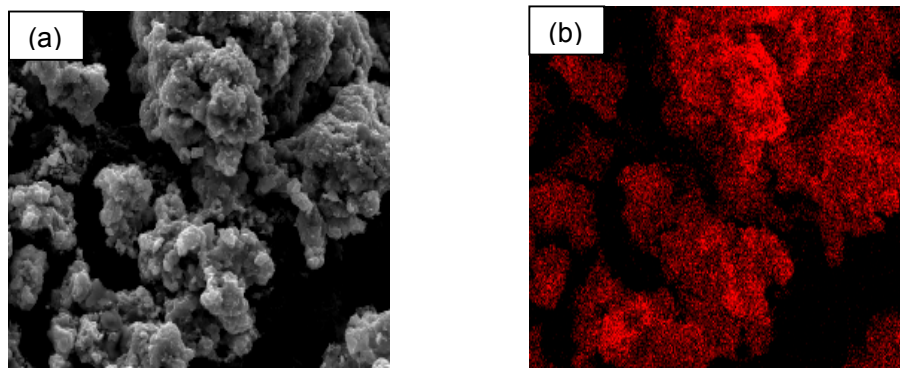


Figura 4.23. Distribución de Co a 5000X electrodo NiCoEL30.

CONCLUSIONES

- El análisis de los resultados permite concluir que agregando en forma directa 5% de Co metálico como aditivo a los electrodos de Ni(OH)₂ se obtiene una mejor distribución del mismo dentro del material activo y que la densidad de corriente de intercambio aumenta en un orden de magnitud.
- Estos hechos permiten el aumento de la capacidad de descarga, la mejora de la reversibilidad y además la separación de los procesos de oxidación-reducción y de evolución de oxígeno.
- Por tanto esta concentración (5%), incorporada directamente al material activo, permite mejorar el comportamiento electroquímico en el funcionamiento de los electrodos.
- La técnica de "electroless" permite obtener depósitos de Co distribuidos homogéneamente en toda la superficie del electrodo.
- Los resultados evidencian que con menores tiempos de electroless de Co se obtienen mejores desempeños electroquímicos. Electrodo con 5 minutos de "electroless" tienen valores mayores de área de interfase por unidad de volumen (a_e) y de conductividad efectiva de la fase líquida κ , debido a que cuando aumenta el tiempo de "electroless" se genera un mayor depósito de Co que bloquea zonas en la superficie porosa del material activo. Además el electrodo con menor tiempo de "electroless" presenta un valor asociado a la densidad de corriente de intercambio (i_o) mayor al de los electrodos con mayor tiempo de electroless.
- Comparando los dos métodos de incorporación de Co utilizados observamos que agregar aditivo en la superficie del material activo lleva a que los materiales presenten mejor desempeño electroquímico.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] R.D. Armstrong, G.W.D. Briggs, E.A. Charles. *Journal of Applied Electrochemistry*, 18; 215-219; (1988).
- [2] M. Oshitani, Y. Sasaki, K. Takashima. *Journal of Power Sources*, 12; 219; (1984).
- [3] G. Bronoel, J. Reby. *Electrochimica Acta*, 25; 973; (1980).
- [4] M. Oshitani, H. Yufu, K. Takashima, S. Tsuji, Y. Massumaru. *Journal of The Electrochemical Society*, 136; 1590; (1989).
- [5] V. Pralong, A. Delahaye-Vidal, B. Beaudoin, J.-B. Leriche, J.M. Tarascon. *Journal of The Electrochemical Society*, 147; 1306-1313; (2000).
- [6] B.E. Ezhov, O.G. Malandrin. *Journal of The Electrochemical Society*, 138; 885; (1991).
- [7] M. Oshitani, T. Takayama, K. Takashima, S. Tsuji. *Journal of Applied Electrochemistry*, 16; 403–412; (1986).
- [8] D.H. Fritts. *Journal of The Electrochemical Society*, 129; 118; (1989).
- [9] H.H. Law, J. Sapjeta. *Journal of The Electrochemical Society*, 136 (6); 1603; (1989).
- [10] P Benson, G. W.D.Briggs, and W. F. K. Wynne Jones. *Electrochimica Acta*, 9, 275; (1964).
- [11] V. Pralong, Y. Chabre, A. Delahaye-Vidal, J. M. Tarascon. *Solid State Ionics*, 147; 73–84; (2002).
- [12] Yang Xia, Yifu Yang, Huixia Shao. *Journal of Power Sources*, 196; 495–503; (2011).
- [13] V. Pralong, A. Delahaye-Vidal, B. Beaudoin, B. Gérard, J.M. Tarascon, *Journal of Materials Chemistry*, 9; 955; (1999).
- [14] T.N. Ramesha, P. Vishnu Kamath. *Electrochimica Acta* 53; 8324–8331; (2008).
- [15] Wen-Hua Zhu, Jia-Jun Ke, Hong-Mei Yu, Deng- Jun Zhang. *Journal of Power Sources*, 56; 75-79; (1995).
- [16] E.S. Nathira Begum, V.S. Muralidharan, C. Ahmed Basha. *International Journal of Hydrogen Energy* 34; 1548 – 1555; (2009).
- [17] Anbao Yuan, Shaoan Cheng, Jianqing Zhang, Chunan Cao. *Journal of Power Sources*, 77; 178–182; (1999).
- [18] Zhaorong Chang, Yujuan Zhao, Yunchang Ding. *Journal of Power Sources*, 77; 69-73; (1999).

- [19] X Y Wang, J Yan, HT Yuan, Y S Zhang, D Song. International. Journal of Hydrogen Energy, 24; 973; (1999).
- [20] Myriam Douina, Liliane Guerlou-Demourguesa, Lionel Goubault, Patrick Bernard, Claude Delmasa. Journal of Power Sources, 193; 864–870; (2009).
- [21] Angéle Cressent, Valérie Pralong, Albane Audemer, Jean-Bernard Leriche, Agnés Delahaye-Vidal, Jean-Marie Tarascon. Solid State Sciences, 3; 65–80; (2001).
- [22] P. Elumalaia, H.N. Vasana, N. Munichandraiah. Journal of Power Sources, 93; 201-208; (2001).
- [23] Xiaofeng Li, Huichao Dong, Hualin Zhang. Materials Chemistry and Physics, 111; 331–334; (2008).
- [24] C. Zhang and S. Park. Journal of The Electrochemical Society, 134; 2966; (1987).
- [25] Z. Mao, R De Vidts, R.E. White, and J. Newman. Journal of The Electrochemical Society, 141; 54; (1994).
- [26] Taokai Ying. Surface & Coatings Technology, 200; 2376– 2379; (2005).
- [27] G.O. Mallory and J.B. Hajdu. “Electroless Plating: Fundamentals and Applications”. Cap: “The Fundamental Aspects of Electroless Nickel Plating”. Ed. AESF (American Electroplaters and Surface Finishers Society INC), New York, USA; (1990).
- [28] E. Julve. “Función de los Constituyentes de la Disolución-Baño”. Ed. por Pinturas y Acabados Industriales. 244; (1990).
- [29] M.J. Aleksinas. “Electroless Plating: Fundamentals and Applications”. Cap: “Troubleshooting electroless Nickel Plating Solutions”. Ed. AESF New York, USA; (1990).
- [30] H. Huang, Y.F. Yuan, Z. Wanga, S.Y. Zhang, F. Zhou, Journal of Alloys and Compounds, 509; 3425–3429; (2011).

CAPÍTULO V

*ESTUDIO DE CÁTODOS A BASE
DE HIDRÓXIDO DE NÍQUEL CON
NANOTUBOS DE CARBÓN
COMO ADITIVO*

Prólogo

Precedentemente en este trabajo de Tesis se mencionó la necesidad de incorporar aditivos con el propósito de optimizar los materiales activos a base de hidróxido de níquel que se utilizan en la construcción de cátodos para baterías. Así, en este capítulo se presenta el estudio de electrodos cuyo material activo es hidróxido de níquel al que se le agrega carbón a través de la incorporación de nanotubos de carbón de pared múltiple por dos procedimientos:

- a- mezcla directa con el material activo (post-síntesis),*
- b- agregado a las soluciones precursoras del hidróxido del metal (pre-síntesis del hidróxido).*

5.1 Introducción

Como se describió en los capítulos anteriores, los numerosos intentos dentro del campo científico y tecnológico para mejorar el comportamiento de los materiales de cátodos en baterías alcalinas secundarias a base de Ni(OH)_2 se llevaron a cabo incorporando aditivos a dicho material activo. En este sentido, en el capítulo anterior se estudió el uso de compuestos de Co y en esta parte del trabajo se propone estudiar el agregado de compuestos de carbón.

Materiales tales como negro de grafito y acetileno son empleados para mejorar la conductividad electrónica y la utilización del material activo del electrodo de hidróxido de níquel [1-3]. Entre los compuestos de carbono, los nanotubos de carbono (NTC) se usaron como aditivos para mejorar el rendimiento electroquímico de los materiales de electrodos que se estudian en este trabajo de tesis [4-6].

Estos materiales de carbono tienen excelentes propiedades mecánicas: alto módulo de elasticidad (1,8 TPa) [7] y resistencia a la flexión (14,2 GPa) [8], buena tenacidad [9], y alta conductividad eléctrica [10-12].

Estudios previos muestran que cuando ocurren los procesos de carga y descarga en los electrodos que se estudian en este trabajo de Tesis, existe una continua expansión y contracción y como el hidróxido de níquel posee baja resistencia mecánica, el material activo se desprende del sustrato, ocasionando mayor resistencia interna, y con ello una disminución de la capacidad. En este aspecto, a diferencia de otros materiales carbonosos, tales como grafito, el volumen del monómero de los NTC es mucho más pequeño y su superficie específica es mucho

mayor. Esto sugiere que la dispersión de los NTC en los electrodos positivos será más homogénea y efectiva. En consecuencia, la malla conductora continua generada por NTC en el interior de estos electrodos aportaría la ventaja de aumentar la estabilidad de la fase β -Ni(OH)₂ del electrodo durante los procesos de carga y descarga, como consecuencia del aumento en la resistencia mecánica del sistema. El alto valor de coeficiente de expansión a lo largo de la dirección axial de los NTC podría aumentar la elasticidad de los electrodos positivos y evitar el desprendimiento del material. [4]

Además de estas propiedades, estos materiales tienen buena estabilidad química y debido a su tamaño nanométrico presentan alta área superficial.

Así, los NTC son materiales prometedores para su empleo en diferentes sistemas de almacenamiento y conversión de energía, tales como materiales para supercapacitores [13-16], materiales de almacenamiento de hidrógeno para baterías del tipo Ni/MH y celdas de combustible [17-18] e incluso como materiales para ánodos en baterías de litio [19-20].

La aplicación de NTC como aditivo en electrodos de hidróxido de níquel, fue estudiada por primera vez por Lv *et al.* [21] quienes investigaron la influencia de los NTC en las propiedades de electrodos de baterías del tipo: AA Ni/MH y encontraron que la adición de NTC puede mejorar el rendimiento de las pilas a altas velocidades de descarga. Otros investigadores como Song *et al.* [4] estudiaron el agregado de NTC a polvos de hidróxido de níquel y concluyeron que puede aumentar la utilización del material activo como también su capacidad de descarga específica.

A pesar de los muchos estudios previos, aún queda pendiente mejorar el contacto eléctrico entre el material activo y el material conductor; el contacto eléctrico deficiente genera una disminución en la conductividad del material produciendo sobrepotenciales óhmicos y mal desempeño a altas corrientes.

5.2 Estudio del agregado de nanotubos de carbón de pared múltiple como aditivo en el electrodo positivo de baterías alcalinas a base de hidróxido de níquel

Entre los materiales carbonosos que se conocen, se propone agregar al material activo nanotubos de carbón de pared múltiple (NTCPM) como aditivo y estudiar, a través de técnicas electroquímicas y ópticas, su desempeño y posibles ventajas y desventajas.

Se comenzó con la incorporación de este aditivo en forma directa, mezclándolo en diferentes concentraciones % p/p con el material activo (post-síntesis). Luego se continuó incorporándolo en la etapa de síntesis y preparación del material activo. Estos estudios se realizaron con el objetivo de encontrar la concentración y la forma de incorporación que permita una máxima eficiencia del material en su uso como material de electrodo positivo en baterías alcalinas secundarias.

5.2.1 Agregado post-síntesis en diferentes concentraciones de NTCPM

5.2.1.1 Preparación de los electrodos

La preparación de los electrodos de trabajo consistió en mezclar manualmente el material activo y sus aditivos hasta obtener una pasta de composición homogénea con una buena distribución de los materiales que la integran, siguiendo la metodología descrita en el *Capítulo 2- Sección 2.3.1*.

La composición del material activo fue: Ni(OH)₂ Aldrich conteniendo 35% p/p carbón-politetrafluoretileno (PTFE) (Vulcan XC-72 + 30% PTFE) y diferentes concentraciones de NTCPM. Se prepararon los siguientes electrodos:

- Elec-Ni-NTCPM -D2: 2% NTCPM
- Elec-Ni-NTCPM -D5: 5% NTCPM
- Elec-Ni-NTCPM -D10: 10% NTCPM

Los NTCPM utilizados en este trabajo de tesis son comerciales marca Aldrich y fueron caracterizados y purificados por los Doctores Jorge Thomas y Pablo Fernández.

A cada electrodo se le aplicó una presión de 300 kg/cm² durante 60 segundos; los electrodos de trabajo tienen valores de área y espesor que se indican en la *Tabla 5.1*.

Tabla 5.1. Características geométricas de los electrodos de trabajo.

Electrodo	Área / cm ²	Espesor/ cm
Elec-Ni-NTCPM-D2	0,39	0,075
Elec-Ni-NTCPM-D5	0,49	0,080
Elec-Ni-NTCPM-D10	0,40	0,068

5.2.1.2 Caracterización electroquímica

Curvas de descarga galvanostática

Para evaluar la capacidad de descarga que presenta cada electrodo se realizó la carga a corriente constante (1 mA) hasta su valor máximo y posteriormente la descarga galvanostática. En cada electrodo se realizaron sucesivos ciclos de carga a corriente constante y descargas a diferentes corrientes (450 μ A- 1 mA). En la Fig. 5.1 se muestran graficados los valores de la capacidad de descarga de cada electrodo a dichas corrientes de descarga y los valores obtenidos de capacidad de descarga máxima (C_{max}), obtenidos por extrapolación a corriente nula; éstos se detallan en la Tabla 5.II.

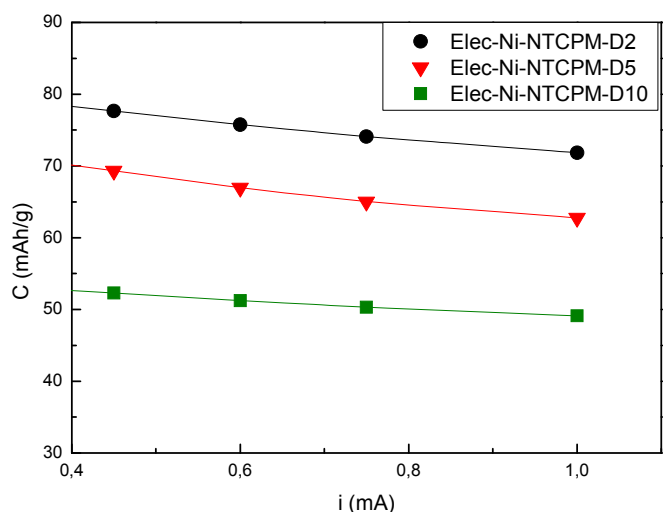


Figura 5.1. Capacidad a diferentes velocidades de descarga de los electrodos de trabajo.

Tabla 5.II.Valores de capacidad de descarga máxima de los electrodos de trabajo.

Electrodo	C_{max} / mAh/g
Elec-Ni-NTCPM-D2	78
Elec-Ni-NTCPM-D5	70
Elec-Ni-NTCPM-D10	53

En particular, se observa que el valor superior de capacidad máxima se obtiene con el menor agregado de NTCPM (2%) y que a mayor agregado de material carbonoso disminuye la capacidad de los mismos. Esta disminución en la capacidad del electrodo puede deberse a que hay mayor proporción de material inactivo.

Operando matemáticamente, los valores obtenidos de capacidad de descarga se pueden expresar como valores relativos porcentuales, capacidad de descarga %, (C %) mediante la siguiente fórmula:

$$C (\%) = (C_d / C_{450\mu A}) \times 100$$

donde C_d es la capacidad de descarga a una corriente i_d dada y $C_{450\mu A}$ es la capacidad de descarga a una corriente de 450 μA , siendo dicha corriente de descarga la más baja utilizada en este trabajo (*Fig. 5.2*).

Se puede observar en dicha figura que todas las muestras presentan una leve disminución en la capacidad a medida que aumenta la corriente de descarga, dado que al aumentar la corriente también se incrementan los distintos sobrepotenciales que existen en el sistema.

Todas las muestras presentan un comportamiento muy similar en cada descarga galvanostática, siendo el electrodo Elec-Ni-NTCPM-D10 el que presenta el mayor deterioro en los valores de C (%) a mayores corrientes de descarga respecto a los electrodos con menor contenido de NTCPM.

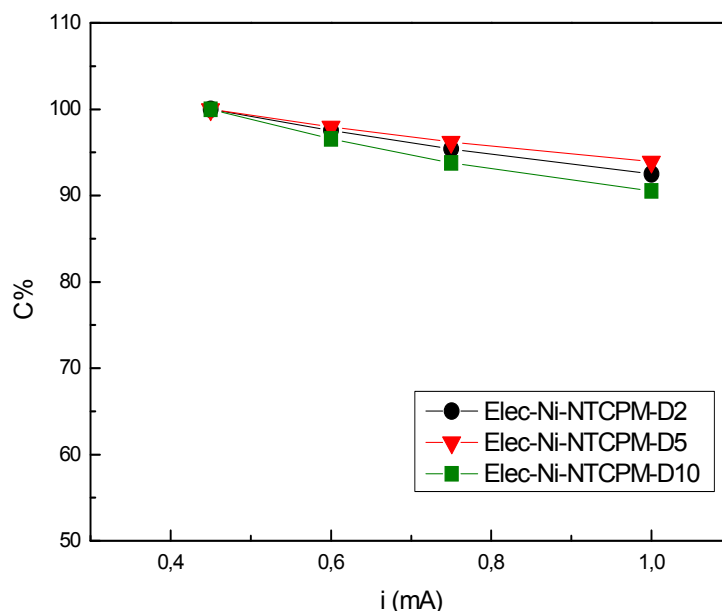


Figura 5.2. Capacidad de descarga relativa porcentual a diferentes velocidades de descarga de los electrodos de trabajo.

Voltamperometría cíclica

La Fig. 5.3 presenta los espectros de voltamperometría cíclica a 1 mV/s, estabilizados luego de 10 ciclos. En los tres voltamperogramas se observa tanto la presencia de los picos anódico y catódico correspondientes a la reacción de oxidación-reducción del material activo como asimismo que la reacción de oxidación se encuentra solapada con la reacción de evolución de oxígeno.

Además, a medida que aumenta el contenido de material carbonoso dentro del material activo en los electrodos comienza a evidenciarse la presencia de otra reacción de oxidación-reducción (picos de oxidación y reducción a potenciales cercanos a 0,36 y 0,30 V respectivamente). Según estudios previos [22], dicho pico anódico corresponde a la primera oxidación de los NTCPM que origina, en la superficie de los mismos, grupos hidroxilo mayoritariamente (por ejemplo, fenólicos) y en menor cantidad grupos carbonilo (por ejemplo, quinona) y carboxilo.

Los perfiles de los electrodos Elec-Ni-NTCPM-D5 y Elec-Ni-NTCPM-D10 presentan valores similares de corriente asociada a los procesos de carga-descarga, en cambio se observa un leve descenso del mismo para el electrodo Elec-Ni-NTCPM-D2. Además, el electrodo que contiene menor cantidad de NTCPM (Elec-Ni-

NTCPM–D2) es el que muestra mejor reversibilidad y no incluye en sus procesos reacciones que involucran a NTCPM.

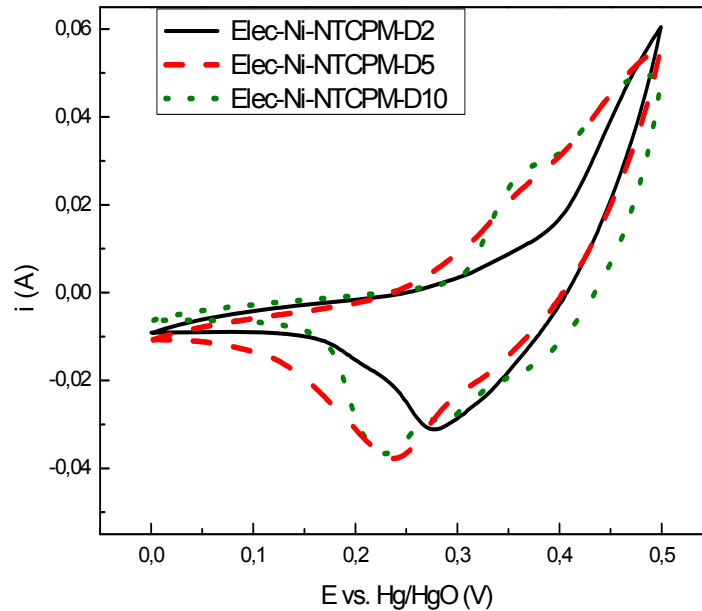


Figura 5.3. Voltamperogramas cíclicos a 1 mV/s de los electodos de trabajo.

Espectroscopía de impedancia electroquímica

Se realizaron medidas de EIE en cada electodo de trabajo a 75% del SOD y los resultados se presentan en los diagramas de Nyquist de la Fig. 5.4.

Para alcanzar dicho estado de descarga, previo a la medida de EIE, el electodo fue sometido a una descarga galvanostática (a C/2).

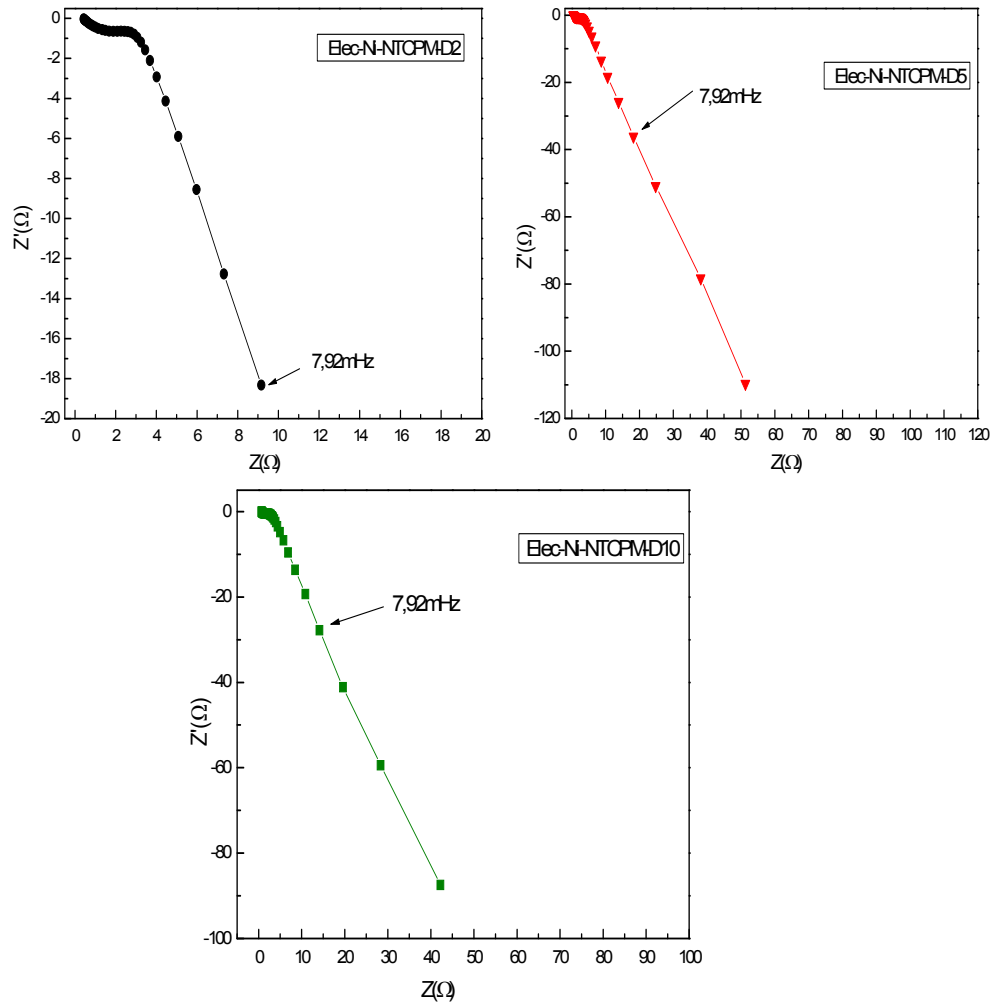


Figura 5.4. Diagramas de Nyquist de los electrodos de trabajo.

Los resultados del ajuste de los datos experimentales en términos del modelo mencionado en el Anexo B se presentan en las Figs. 5.5, 5.6 y 5.7. Dichos resultados indican un buen acuerdo entre los datos experimentales y teóricos; además, permiten la caracterización del sistema a través de parámetros, tales como i_0 , k , σ , etc. El ajuste se realizó suponiendo constante el valor de k (conductividad efectiva del electrolito en la estructura porosa) y consecuentemente una porosidad constante para los tres electrodos a 75 % SOD.

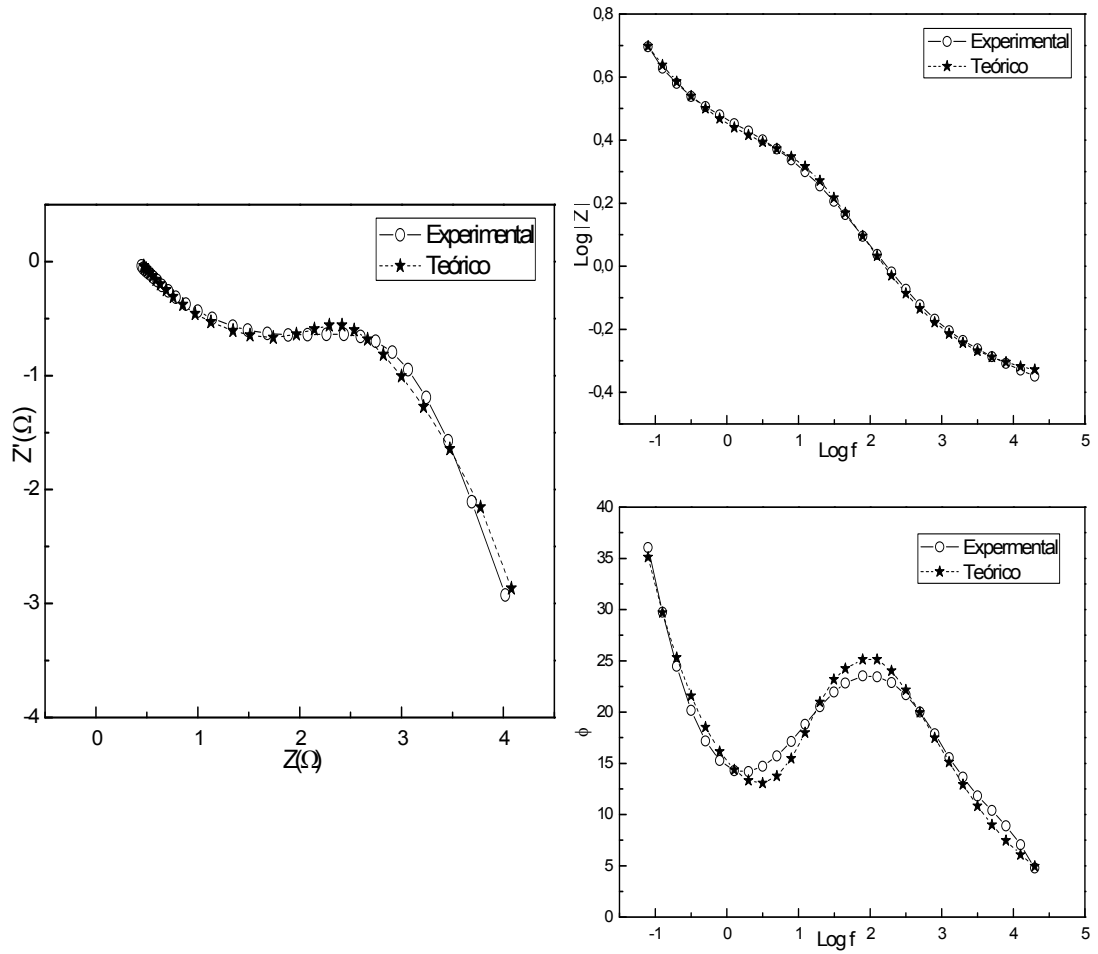


Figura 5.5. Diagramas de EIE del electrodo Elec-Ni-NTCPM-D2 a 75% SOD.

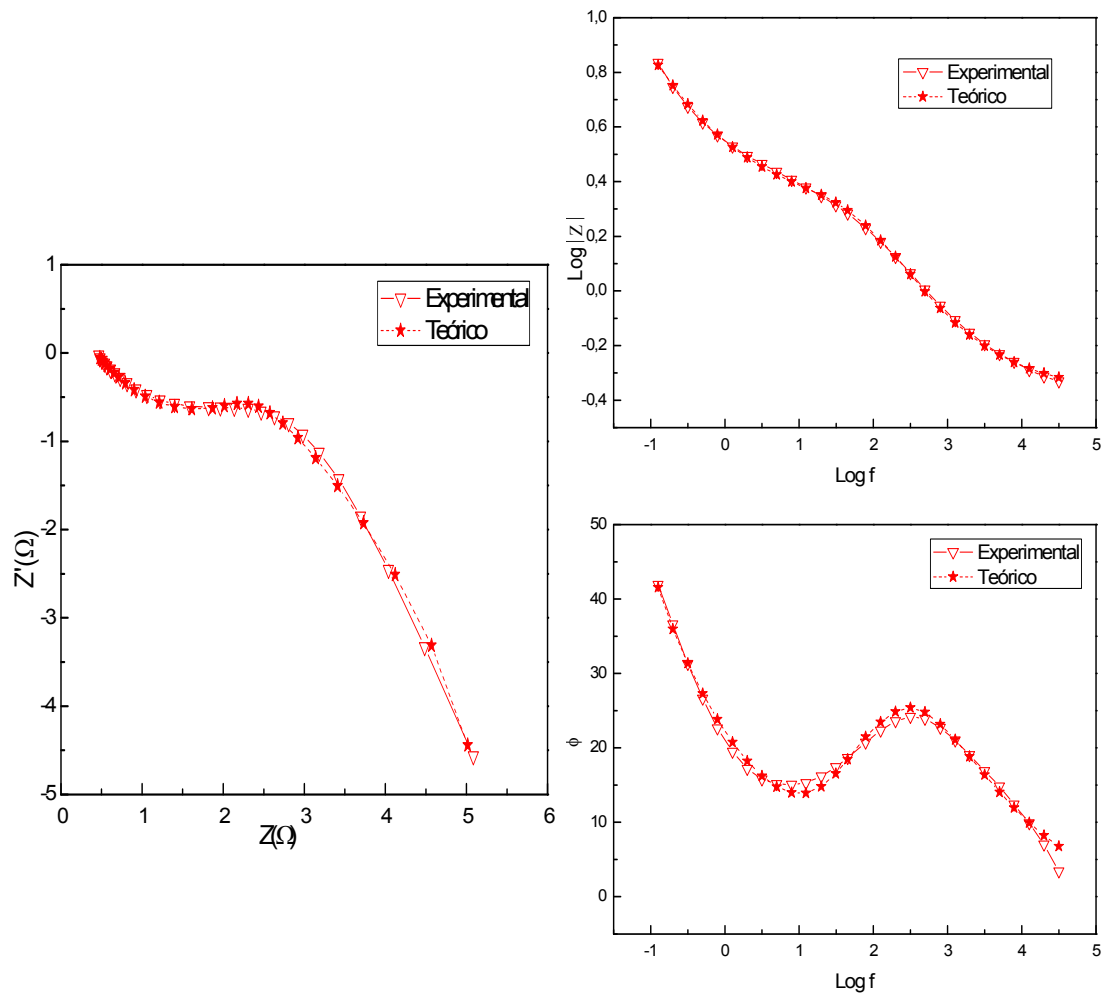


Figura 5.6. Diagramas de EIE del electrodo Elec-Ni-NTCPM-D5 a 75% SOD.

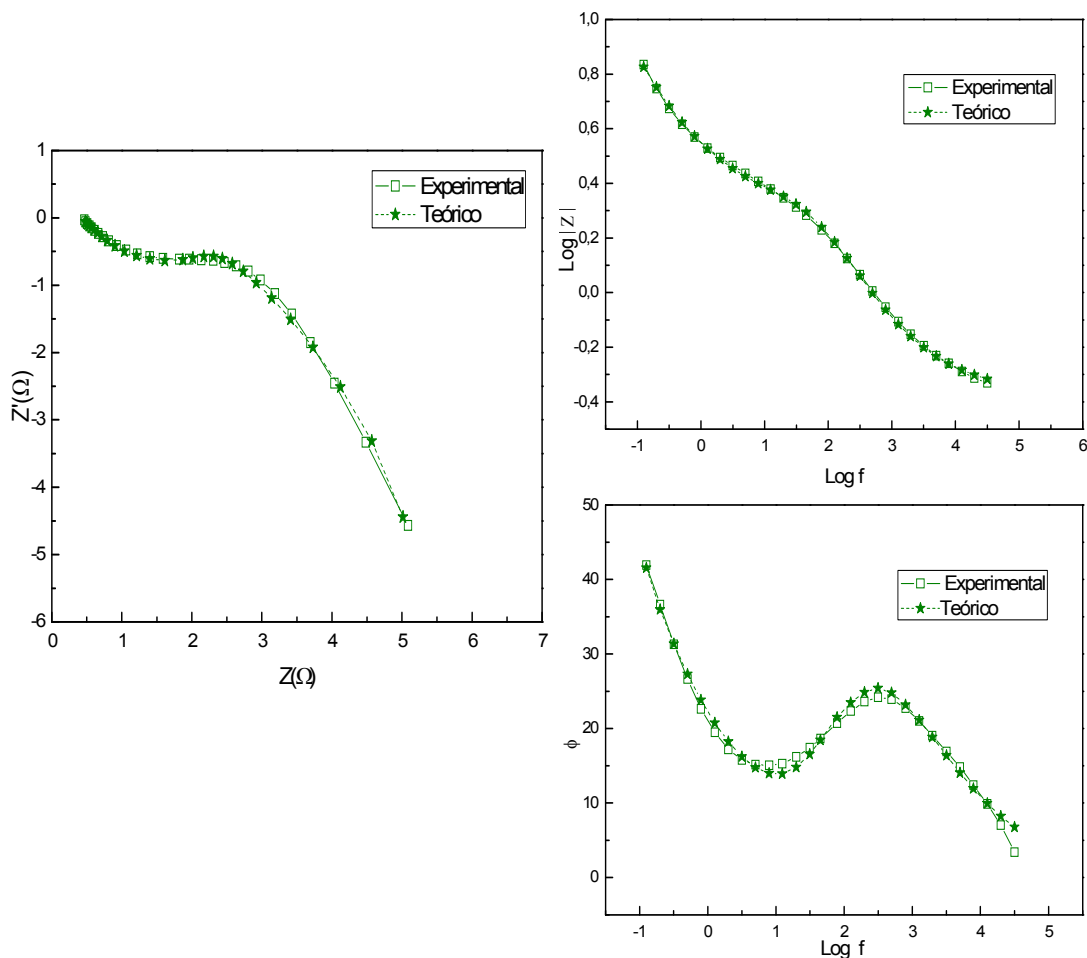


Figura 5.7. Diagramas de EIE del electrodo Elec-Ni-NTCPM-D10 a 75% SOD.

En la *Tabla 5.III* se presentan los valores de los parámetros obtenidos por el ajuste de los resultados experimentales. Los tres electrodos presentan valores similares de densidad de corriente de intercambio (i_0). Además, se obtuvieron valores mayores de capacidad eléctrica de interfase por unidad de volumen C_i (Fcm^{-3}) para electrodos con menor contenido de NTCPM.

Se puede observar que el agregado de NTCPM aumenta la conductividad de los electrodos (mayores valores de σ cuando aumenta el contenido de material carbonoso dentro de la matriz de material activo).

Tabla 5.III. Parámetros de los electrodos de trabajo.

Electrodo	SOD	C_i [Fcm ⁻³]	κ [Ω^{-1} cm ⁻¹]	σ [Ω^{-1} cm ⁻¹]	i_o [Acm ⁻²]
Elec-Ni-NTCPM-D2		0,23		5,72	$1,0 \times 10^{-3}$
Elec-Ni-NTCPM-D5	75	0,14	0,06	7,59	$2,2 \times 10^{-3}$
Elec-Ni-NTCPM-D10		0,11		12,42	$1,1 \times 10^{-3}$

Caracterización por MEB

Las micrografías (Figs. 5.8, 5.9 y 5.10) revelan la presencia de estructuras porosas similares para los tres electrodos de trabajo estudiados a diferentes magnificaciones: las Figs. 5.8- 5.10(a) corresponden a 1000X y las Figs. 5.8- 5.10 (b) corresponden a 10000X. En dichas figuras se distingue, en todos los electrodos investigados la existencia de huecos o poros bien definidos.

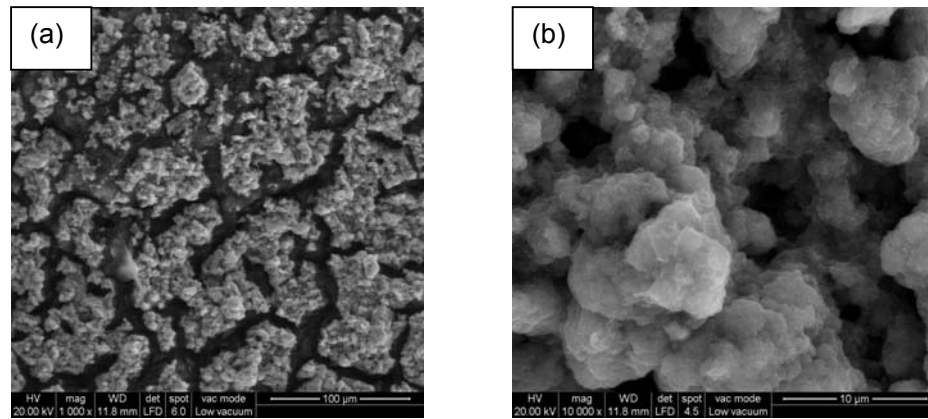


Figura 5.8. Imagen MEB de electrodo Elec-Ni-NTCPM-D2 (a) 1000X- (b) 10000X.

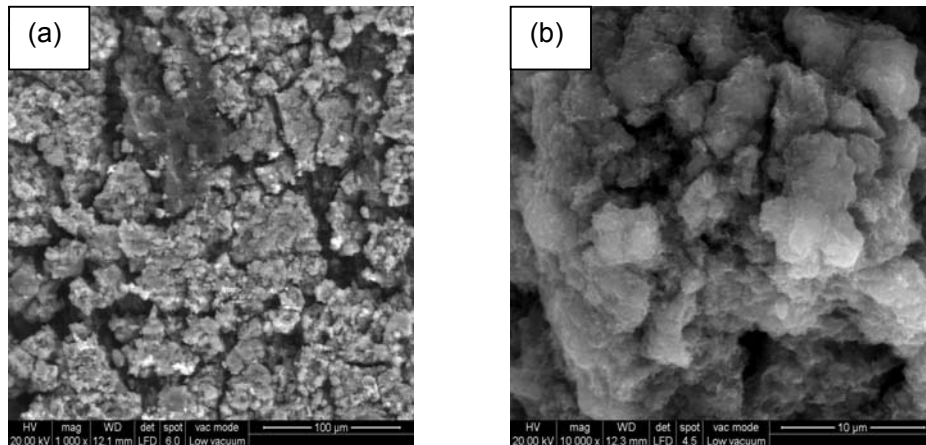


Figura 5.9. Imagen MEB de electrodo Elec-Ni-NTCPM-D5 (a) 1000X- (b) 10000X.

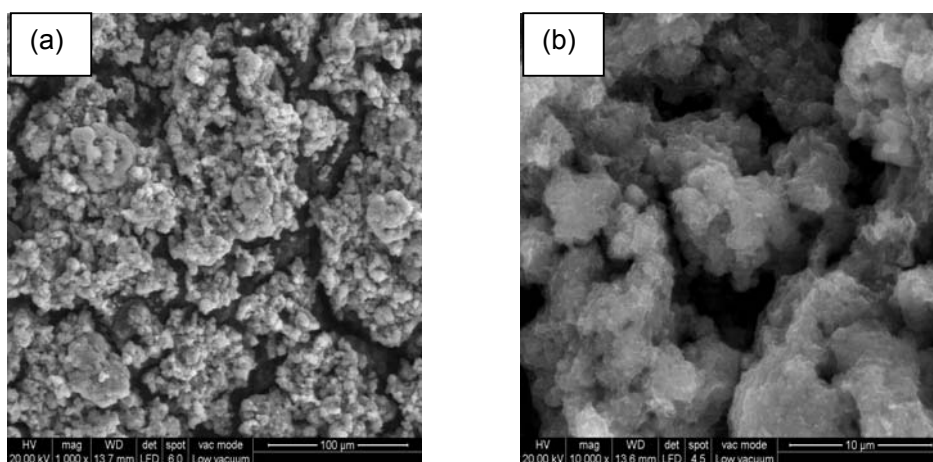


Figura 5.10. Imagen MEB de electrodo Elec-Ni-NTCPM-D10 (a) 1000X- (b) 10000X.

5.2.2 Agregado pre- síntesis de NTCPM

5.2.2.1 Síntesis y caracterización de Ni(OH)₂ con NTCPM como aditivo

Las muestras de Ni(OH)₂ con NTCPM se obtuvieron, al igual que en el *Capítulo 3- Sección 3.2*, por síntesis hidrotérmica. Inicialmente se mezcló durante 20 minutos, a temperatura ambiente y con agitación continua, 20 ml de una solución 0,8 M de NiSO₄·6H₂O con 0,098 g de NTCPM (valor que según la estequiometría de la reacción de formación del Ni(OH)₂ con un 100% de eficiencia se obtendría un material compuesto por 2% p/p en NTCPM). Los NTCPM utilizados en esta síntesis

son obtenidos de la misma forma que los utilizados en la *Sección 5.2.1.1* cuando los incorporamos post-síntesis.

Luego, a dicha solución se le agregó 20 ml de una solución 1,6 M de NaOH. La solución resultante se colocó en un autoclave de acero inoxidable y se introdujo en un horno a 180 °C con agitación continua durante diferentes períodos de tiempo.

Se utilizaron diferentes tiempos de síntesis hidrotermal para estudiar la influencia del tiempo de reacción sobre la morfología, las estructuras y la distribución de los NTCPM en los productos de síntesis. La reacción química que responde a la formación de Ni(OH)₂ se describió en el *Capítulo 3-Sección 3.2*.

Luego del tiempo de reacción, los materiales precipitados dentro del autoclave fueron filtrados, lavados con agua destilada y posteriormente secados en estufa a 70 °C durante 24 h.

Con el propósito de determinar la estructura y composición de las fases presentes en las distintas muestras sintetizadas se recurrió al uso de técnicas como DRX y MET.

La *Tabla 5.IV* muestra los rótulos de los materiales sintetizados según el tiempo de síntesis.

Tabla 5.IV. Rótulo y tiempo de síntesis de las muestras.

Rótulo	Tiempo de síntesis (h)
Ni-NTCPM-4	4
Ni-NTCPM-24	24

5.2.2.2 Caracterización de los materiales sintetizados

Difracción de Rayos X (DRX)

En la *Fig. 5.11* se presentan los espectros obtenidos por DRX para las muestras sintetizadas. Se observan picos más anchos para la muestra Ni-NTCPM-4, siendo los mismos más definidos para la muestra Ni-NTCPM-24. De acuerdo a estos resultados, se puede decir que la muestra de 4 h presenta mayor grado de desorden estructural y consecuentemente menor grado de cristalinidad en comparación con la muestra de 24 h. [23-24].

Si analizamos los difractogramas de ambos materiales (*Fig. 5.11*) las reflexiones pueden ser indexadas como las correspondientes a la fase β-Ni(OH)₂ (JCPDS

N°014-0117) [2]. Además, en la Fig. 5.12 aparecen mejor definidos los picos correspondientes a los NTCPM para la muestra de 24 hs, asociados a los índices de Miller (002) y (101) [26].

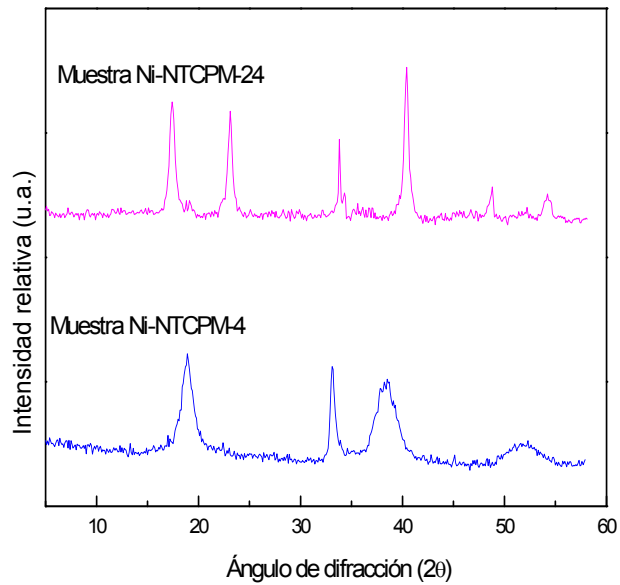


Figura 5.11. Comparación de los difractogramas de los materiales sintetizados.

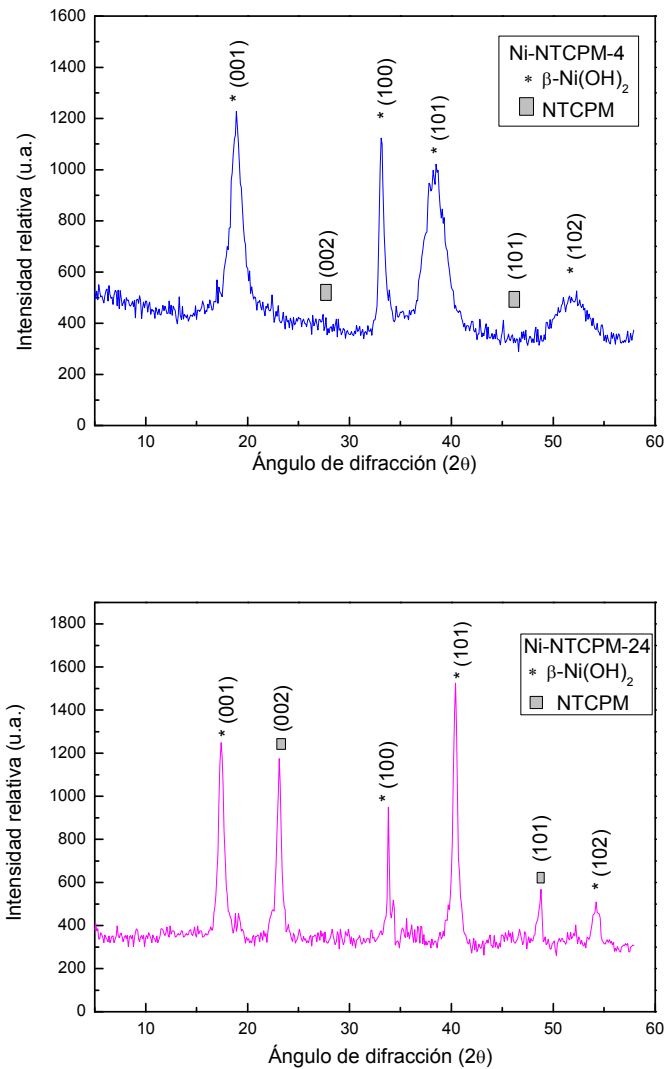


Figura 5.12. Difractogramas de las muestras Ni-NTCPM-4 y Ni-NTCPM-24.

Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

En las Figs. 5.13 y 5.14 se muestran las micrografías MET correspondientes a las muestras Ni-NTCPM-4 y Ni-NTCPM-24. En ellas, es posible distinguir, dependiendo del tiempo de síntesis, productos de formas diferentes, en los que se encuentran igualmente distribuidos los NTCPM en el Ni(OH)₂ formado.

Para la muestra NTCPM-4 se observan aglomeraciones de forma granular (Fig. 5.13.a-b). Para mayores tiempos de síntesis, muestra NTCPM-24, las partículas granulares se extienden, crecen, longitudinalmente formando aglomerados de varillas (Fig. 5.14 a-b).

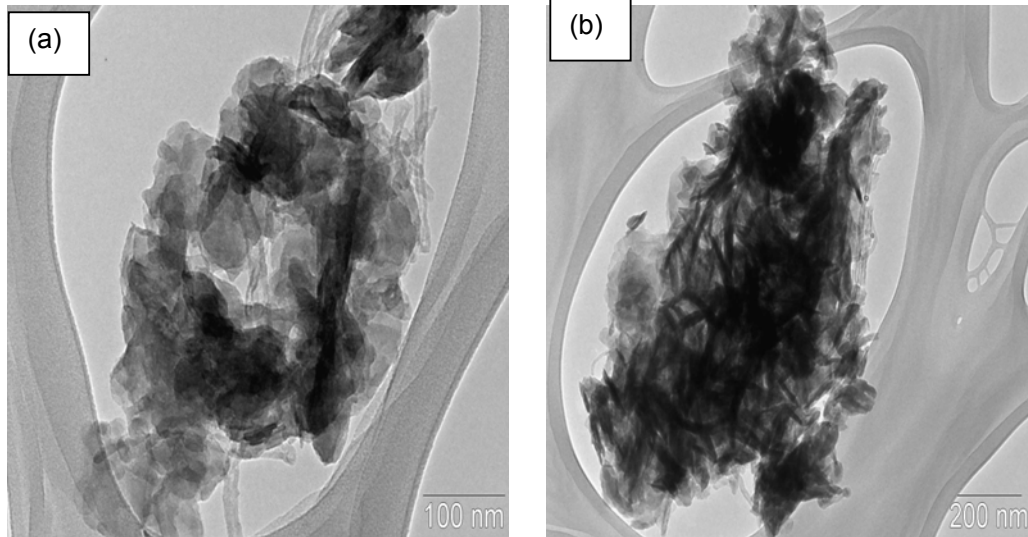


Figura 5.13. Imágenes MET de la muestra Ni-NTCPM-4.

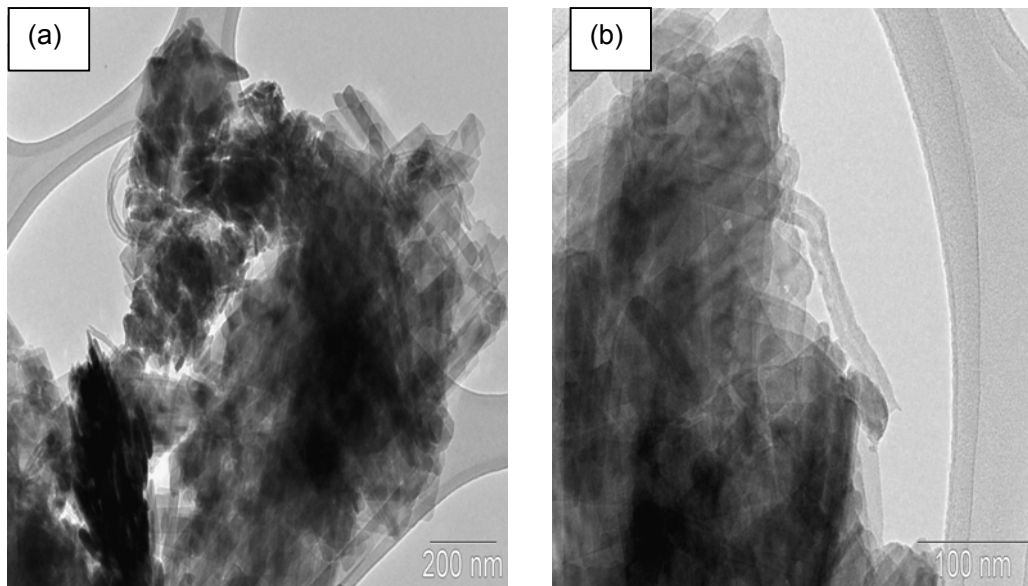


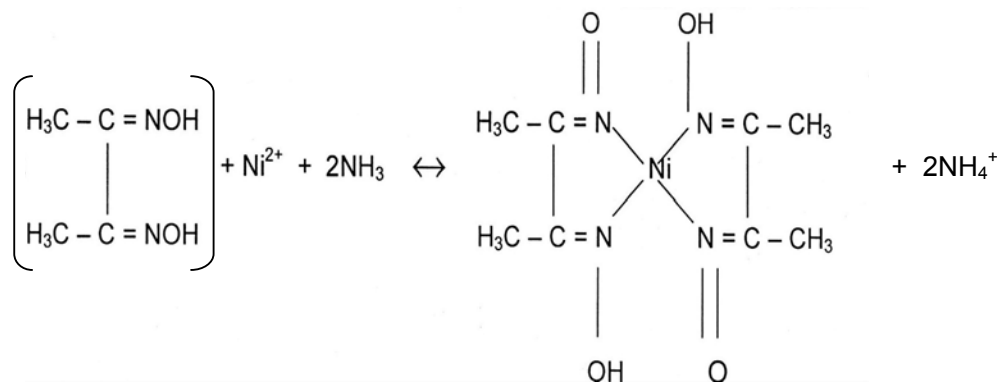
Figura 5.14. Imágenes MET la muestra Ni-NTCPM-24.

Espectrofotometría UV- Visible

Para determinar la proporción en la que el Ni(OH)₂ y NTCPM se encuentran presentes en los productos de la síntesis hidrotermal utilizamos la técnica de Espectrofotometría UV- Visible, mediante la determinación de la cantidad de Ni⁺² que contienen las muestras.

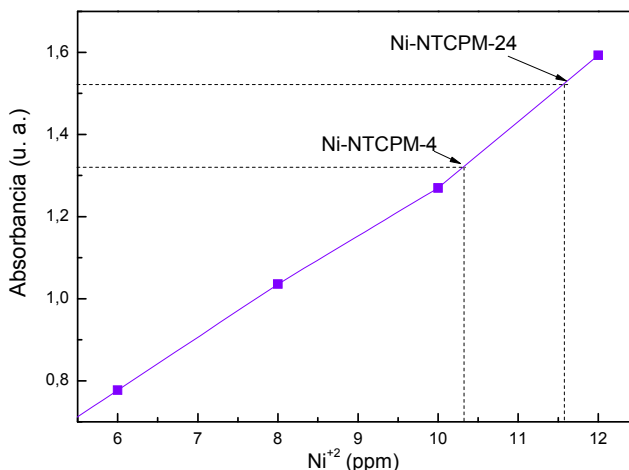
Para llevar a cabo estas determinaciones, resulta necesario inicialmente realizar la curva de calibrado; para ello preparamos 4 soluciones con diferente concentración de Ni⁺² (utilizamos como reactivo de Ni⁺² el Ni(SO₄)). Para determinar el contenido de níquel es necesario formar su complejo con dimetilglioxima (DMG) y extraerlo con diclorometano utilizando un medio neutro o ligeramente ácido (disolución tampón de pH 6 de ácido acético/acetato sódico).

La DMG forma con el níquel (II) un complejo de color rojo-rosado insoluble en agua, por lo que se utiliza en determinaciones gravimétricas, y soluble en disolventes orgánicos, como diclorometano. Dicho complejo presenta, en este disolvente, un color amarillo lo cual permite determinar el contenido de níquel por espectrofotometría.



En la reacción el catión Ni⁺² se coordina con los nitrógenos de los grupos oxima de la DMG, así los -OH libres dan lugar a la formación de puentes de hidrógeno intermoleculares, que confieren a la molécula una estructura plana [27].

Para cada solución se procede a formar el complejo de níquel con DMG y su extracción con diclorometano para, finalmente, medir la absorbancia de cada solución a 375 nm de longitud de onda. Con estos valores, se construyó la recta de calibrado, Fig. 5.15.

Figura 5.15. Recta de Calibrado para la cuantificación de Ni²⁺.

Una vez terminada la recta de calibrado, se solubilizaron las muestras sintetizadas en el laboratorio (3,15 mg) en H₂SO₄ 1 M; luego se procedió a formar el complejo con DMG, y se realizó la extracción con diclorometano. Se midieron los espectros de absorción para las muestras Ni-NTCPM-4 y Ni-NTCPM-24 (Fig. 5.16) y la absorbancia a 375 nm de longitud de onda, siendo dichos valores: 1,3245 y 1,5215, respectivamente. Se compararon esos valores con la recta de calibrado obtenida y así se determinó la cantidad de níquel presente en la muestra problema (Tabla 5.V). Considerando los volúmenes utilizados para la extracción (10 ml) y dilución (50 ml) de las muestras problemas, podemos estimar el contenido de Ni(OH)₂ presente en cada una, resultando: 95% para la muestra Ni-NTCPM-4 y 97% para la muestra Ni-NTCPM-24. De acuerdo a estos resultados, el contenido porcentual de NTCPM en las muestras disminuye con el aumento de tiempo de síntesis hidrotermal.

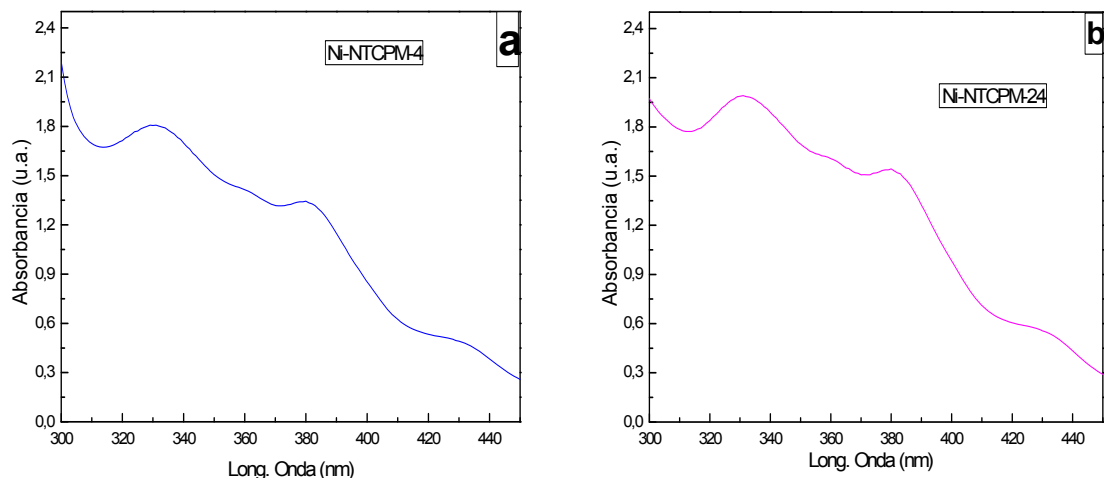


Figura 5.16. Espectros de absorción para las muestras: (a) Ni-NTCPM-4. (b) Ni-NTCPM-24.

Tabla 5.V. Resultados de espectrofotometría UV- Visible.

Muestra	Absorbancia a 375 nm	Concentración (ppm)
Ni-NTCPM-4	1,3245	10,30
Ni-NTCPM-24	1,5215	11,51

5.2.2.3 Preparación de los electrodos

Se construyeron dos electrodos utilizando como material activo los dos productos de la síntesis hidrotérmica. La composición del material activo fue Ni-NTCPM-4 y Ni-NTCPM-24, para cada electrodo y conteniendo 35% p/p carbón-politetrafluoretileno (PTFE) (Vulcan XC-72 + 30% PTFE).

A cada electrodo se le aplicó una presión de 300 kg/cm² durante 60 segundos; así los electrodos de trabajo alcanzaron valores de área y espesor semejantes. Los mismos se indican en la *Tabla 5.VI*.

Tabla 5.VI. Características geométricas de los electrodos de trabajo.

Electrodo	Área /cm ²	Espesor/ cm
Elec-Ni-NTCPM-4	0,40	0,075
Elec-Ni-NTCPM-24		

5.2.2.4 Caracterización electroquímica

Curvas de descarga galvanostática

La Fig. 5.17 muestra los valores de capacidad de descarga realizadas a diferentes corrientes (150 μ A- 1 mA), antes de cada descarga los electrodos fueron sometidos a una carga galvanostática (1 mA) hasta obtener la carga máxima de los mismos. Los valores obtenidos de capacidad de descarga máxima (C_{max}) se detallan en la Tabla 5.VII.

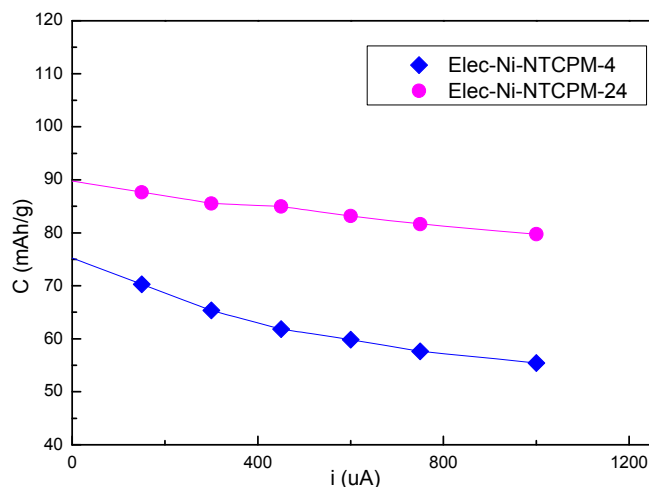


Figura 5.17. Capacidad a diferentes velocidades de descarga de los electrodos de trabajo.

Tabla 5.VII. Valores de capacidad de descarga máxima de los electrodos de trabajo.

Electrodo	C_{max} / mAh/g
Elec-Ni-NTCPM-4	75
Elec-Ni-NTCPM-24	90

Se observa que el electrodo con mayor tiempo de síntesis (Elec-Ni-NTCPM-24) es el que presenta un valor superior de capacidad máxima, que a su vez es el que cuenta con menor % p/p de agregado de material carbonoso.

Ahora bien, si consideramos la capacidad de descarga obtenida en valores relativos porcentuales (C %) (Fig. 5.18), se observa que las dos muestras presentan una disminución en la capacidad de descarga a medida que aumenta la corriente de descarga. Este hecho se debe al aumento de los distintos sobrepotenciales que

existen en el sistema, siendo el electrodo Elec-Ni-NTCPM-4 el que muestra un mayor descenso en dichos valores.

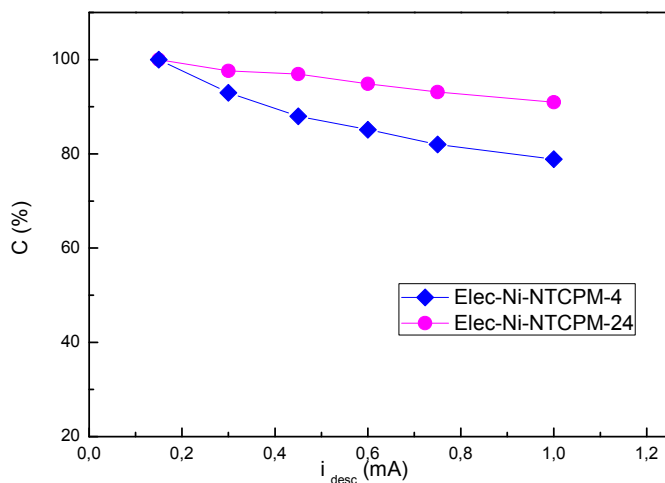


Figura 5.18. Capacidad de descarga relativa porcentual a diferentes velocidades de descarga de los electrodos de trabajo.

Voltamperometría cíclica

En la Fig. 5.19 se presentan los resultados de voltamperometría cíclica a 1 mV/s, estabilizados luego de 12 ciclos.

Para ambos electrodos se observa la presencia de los picos anódico y catódico correspondientes a la reacción de oxidación-reducción del material activo. Asimismo, la reacción de oxidación en ambos electrodos está claramente separada de la reacción de evolución de oxígeno.

Particularmente, los registros voltamperométricos muestran que el electrodo Elec-Ni-NTCPM-24 presenta mayor reversibilidad en la reacción de óxido-reducción y, los picos correspondientes a dicha reacción se encuentran desplazados a potenciales más positivos.

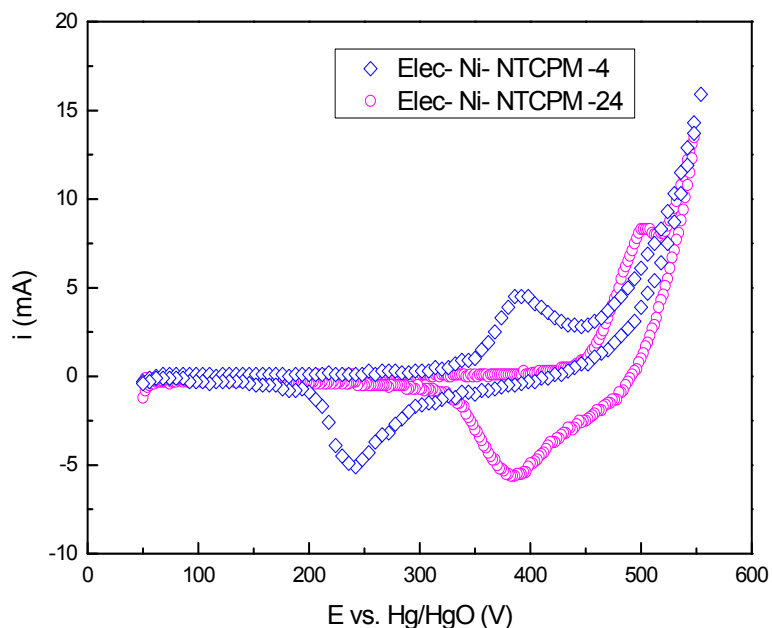


Figura 5.19. Voltamperogramas cíclicos a 1 mV/s de los electrodos de trabajo.

Espectroscopía de impedancia electroquímica

Para los electrodos en estudio en esta sección, al igual que en la sección de EIE anterior, las medidas de espectroscopía de impedancia se realizaron a 75% del SOD y los resultados se presentan en los diagramas de Nyquist de la Fig. 5.20.

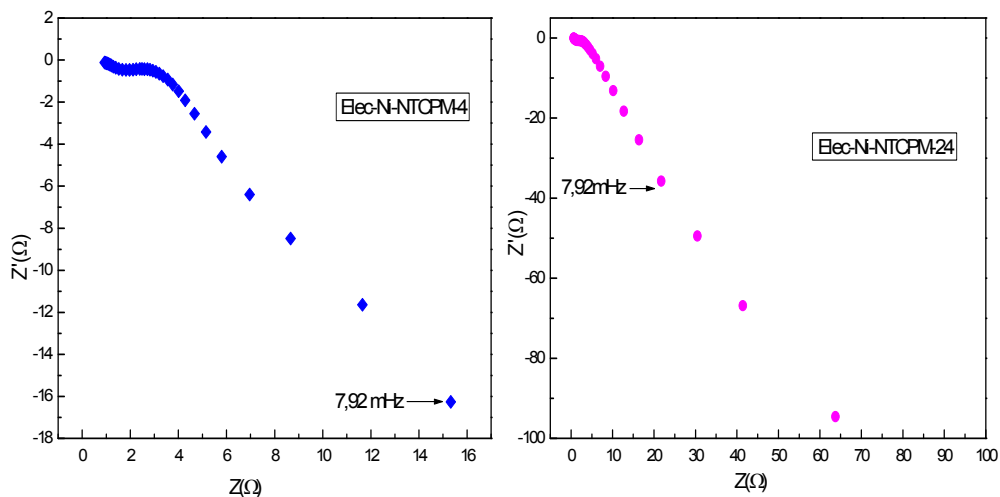


Figura 5.20. Diagramas de Nyquist de los electrodos de trabajo.

Considerando el modelo descrito en el Anexo B y a su vez suponiendo constante el valor de la conductividad efectiva del electrolito en la estructura porosa (κ), se realizó el ajuste de los datos experimentales. Los resultados indican un buen grado del mismo y se presentan en las Figs. 5.21 y 5.22. Los mismos permiten estimar parámetros tales como: i_0 , κ , σ , etc., y aportan información para caracterizar el comportamiento electroquímico del sistema.

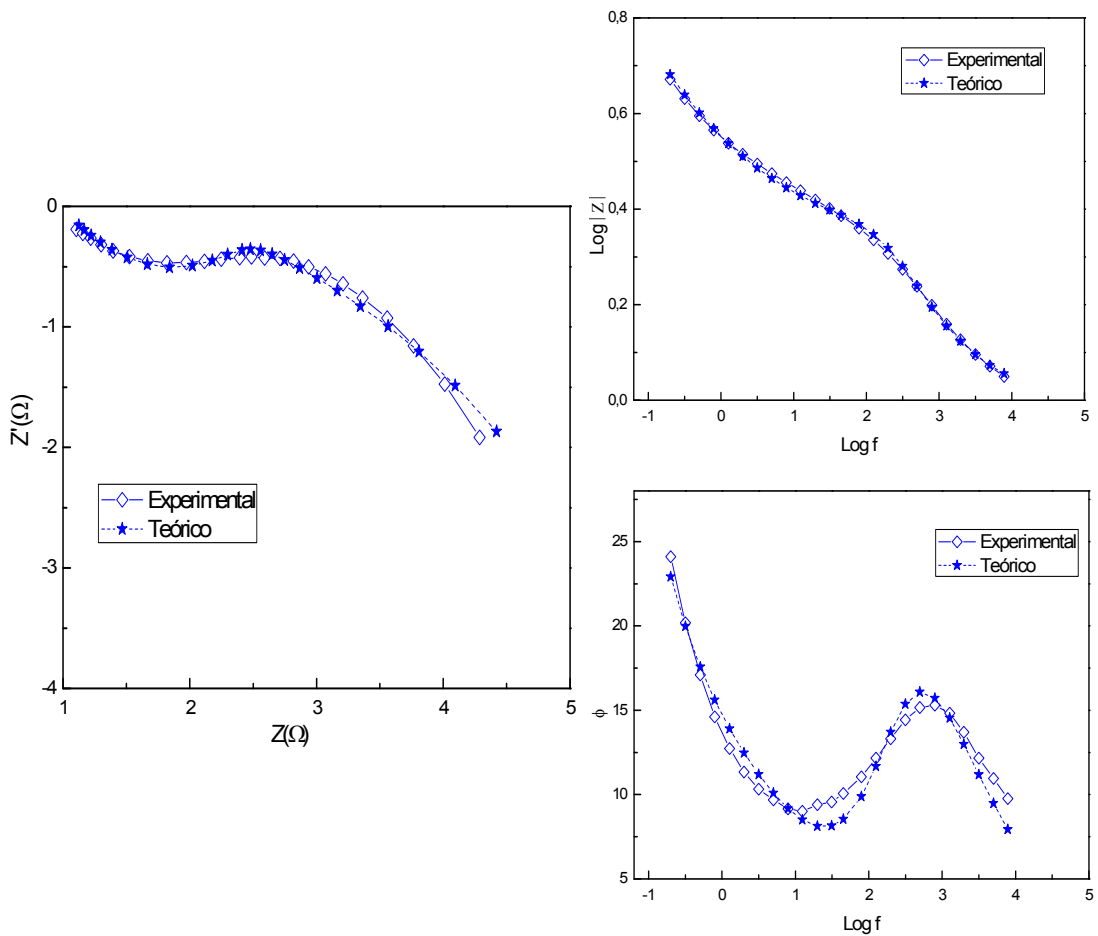


Figura 5.21. Diagramas de EIE del electrodo Elec-Ni-NTCPM-4 a 75% SOD.

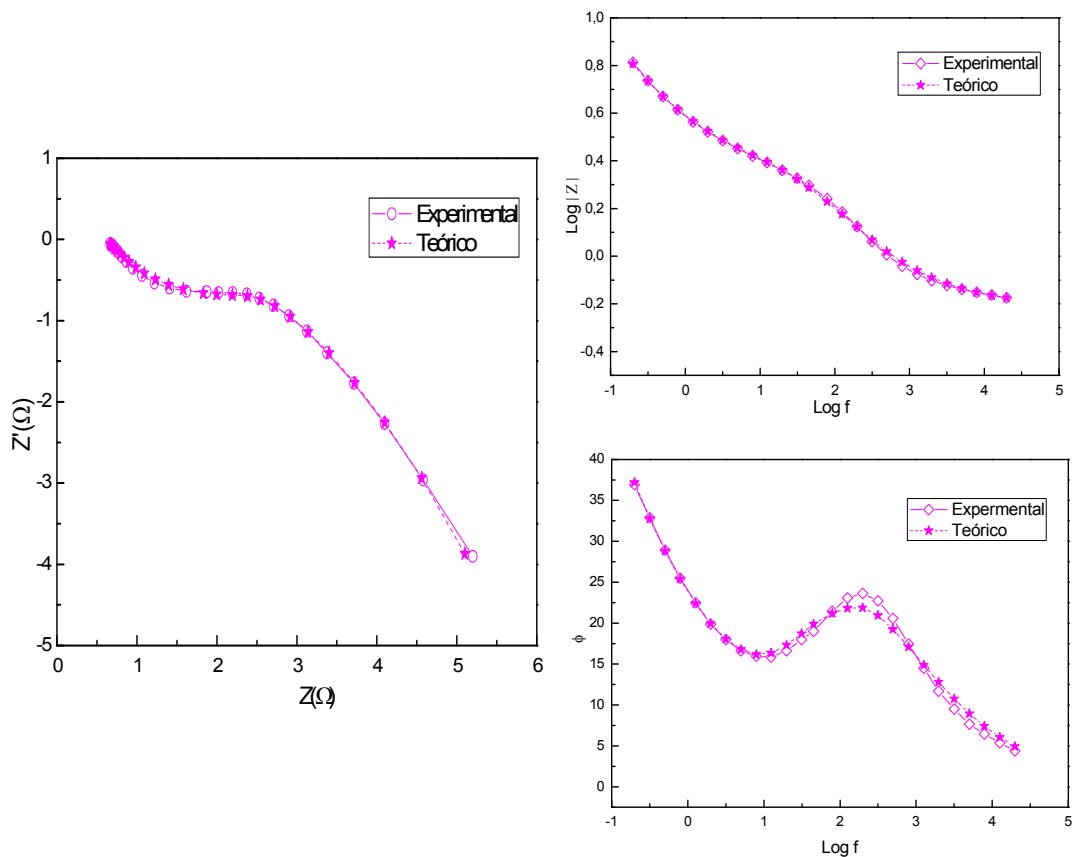


Figura 5.22. Diagramas de EIE del electrodo Elec-Ni-NTCPM-24 a 75% SOD.

La *Tabla 5.VIII* presenta los valores asociados a cada parámetro obtenidos por el ajuste de los resultados experimentales. En dicha tabla se observa que suponiendo κ constante e igual a 0,6 (correspondiente a un valor de porosidad del orden del 20%), el electrodo con mayor tiempo de síntesis presenta mayor valor de C_i (capacidad eléctrica de interfase por unidad de volumen, Fcm^{-3}). Ambos electrodos presentan valores similares de densidad de corriente de intercambio (i_o). Además, se obtuvieron valores mayores de σ (conductividad del material activo) para electrodos con mayor contenido de NTCPM (Elec-Ni-NTCPM-4).

Tabla 5.VIII. Parámetros de los electrodos de trabajo.

Electrodo	SOD	C_i [Fcm ⁻³]	κ [Ω^{-1} cm ⁻¹]	σ [Ω^{-1} cm ⁻¹]	i_o [Acm ⁻²]
Elec- Ni-NTCPM-4	75	0,09	0,06	29	1,5 x10 ⁻³
Elec- Ni-NTCPM-24		0,12		18	2,0 x10 ⁻³

Caracterización por MEB

Las Figs. 5.23 y 5.24 muestran la morfología superficial de los dos electrodos de trabajo a diferentes aumentos: las Figs. 5.23 y 5.24 (a) corresponden a 1000X y las Figs. 5.23 y 5.24 (b) corresponden a 8000X. Para ambas muestras se observan estructuras superficiales semejantes que corresponden a superficies porosas.

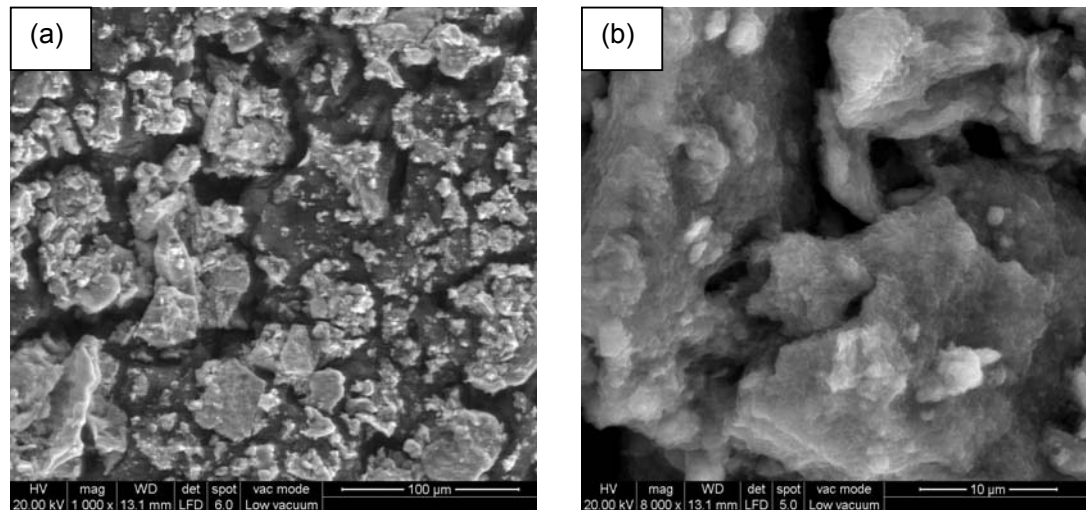


Figura 5.23. Imagen MEB de electrodo Elec-Ni-NTCPM-4: (a) 1000X- (b) 8000X.

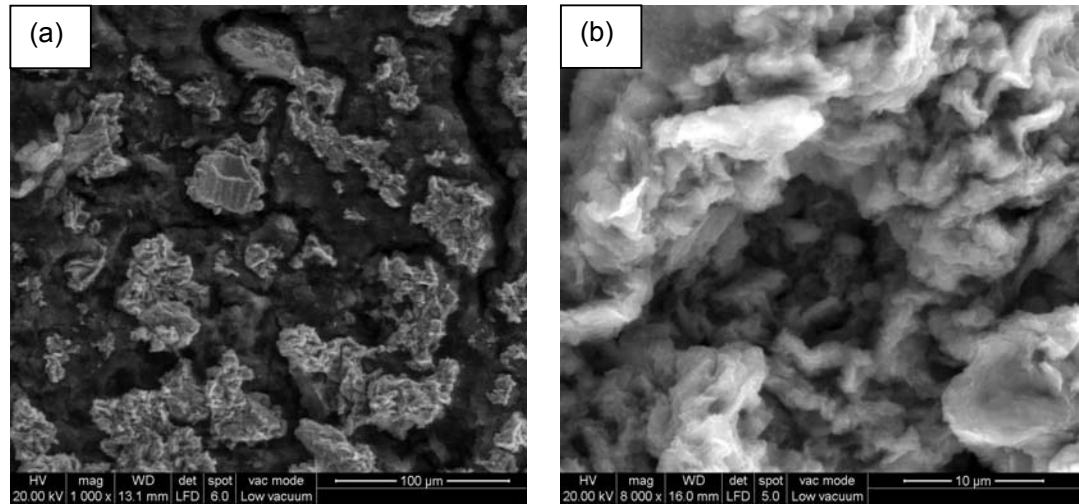


Figura 5.24. Imagen MEB de electrodo Elec-Ni-NTCPM-24: (a) 1000X- (b) 8000X.

CONCLUSIONES

- El estudio del agregado post-síntesis de NTCPM indica que al aumentar el contenido de material carbonoso dentro del material activo aumenta la conductividad del electrodo.
- Electrodo con menor contenido de NTCPM poseen mayor capacidad de descarga.
- Por voltamperometría cíclica se observó que cuando aumenta el contenido de material carbonoso dentro del material activo aparecen reacciones de óxido-reducción en las que participan los NTCPM y los procesos en los que interviene el Ni(OH)_2 se vuelven más irreversibles y menos eficientes.
- Si consideramos el agregado de NTCPM pre-síntesis, los estudios realizados indican que por vía hidrotermal es posible obtener materiales formados por $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ con agregados de NTCPM como aditivo. Mayores tiempos de síntesis hidrotermal mejoran la eficiencia en la obtención de Ni(OH)_2 , obteniéndose materiales compuestos con menor contenido de NTCPM.
- Para el material preparado en el laboratorio con 24 h de síntesis se evidenció, a través de voltamperometría cíclica, la separación de la reacción de oxidación de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ a NiOOH de la reacción que corresponde con la evolución de oxígeno en el sistema, y mayor reversibilidad en los procesos de óxido-reducción.
- En los estudios de agregado de NTCPM pre-síntesis también se evidenció aumentos en la conductividad de los electrodos con mayor contenido de NTCPM y mayores valores de capacidad de descarga para electrodos con menor contenido de NTCPM.
- Los resultados obtenidos permiten concluir que el agregado de NTCPM, por los dos métodos estudiados en este capítulo (tanto post como pre-síntesis) al material activo de electrodos de cátodos para baterías alcalinas produce un aumento en la conductividad del material de electrodo. A mayor contenido de NTCPM, mayor conductividad.
- Los electrodos que contienen menor proporción (% p/p) de NTCPM son los que presentan mejor desempeño electroquímico, mayores valores de capacidad y mejor reversibilidad en los procesos de carga - descarga.

- Si comparamos los dos procedimientos de agregado, post- y pre-síntesis, podemos decir que el agregado pre-síntesis es el que genera un material con mejor desempeño. El uso de NTCPM como aditivo pre-síntesis, además de aportar conductividad, tiene la ventaja que debido a su morfología genera una red sobre la que precipita el $\beta\text{-Ni(OH)}_2$, que está igualmente interconectado por dicho material carbonoso.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] D. Yunchang, Y. Jiongliang, L. Hui, Ch. Zhaorong, W. Zeyun. *Journal of Power Sources*, 56; 201–204; (1995).
- [2] M. Casas-Cabanas, J.C. Hernandez, V. Gil, M.L. Soria, M.R. Palacin. *Journal of Power Sources*, 134; 298–307; (2004).
- [3] X. Liu, L. Yu, J. *Journal of Power Sources*, 128; 326–330; (2004)..
- [4] Q.S. Song, G.K. Aravindaraj, H. Sultana, S.L.I. Chan. *Electrochimica Acta*, 53; 1890–1896; (2007).
- [5] J.B. Wu, J.P. Tu, T.A. Han, Z. Yu, W.K. Zhang, H. Huang. *Journal of Alloys and Compounds*, 449; 349–352; (2008).
- [6] J. Lv, J.P. Tu, W.K. Zhang, J.B. Wu, H.M.Wu, B. Zhang. *Journal of Power Sources*, 132; 282–287; (2004).
- [7] M.M.J. Treacy, T.W. Obbesen, J.M. Gibson. *Nature*, 381; 678; (1996).
- [8] B.M. Nardelli, B.I. Yakobson, J. Bernhotc. *Physical Review B*, 57 (8); R4277; (1998).
- [9] E.W. Wong, P.E. Sheehan, C.M. Lieber. *Science*, 277; 1971; (1997).
- [10] J.H. Chen, W.Z. Li, D.Z. Wang, S.X. Yang, J.G. Wen, Z.F. Ren. *Carbon*, 40; 1193; (2002).
- [11] H. Dai, E.W. Wong, C.M. Lieber. *Science*, 272; 523; (1996).
- [12] T.W. Ebbesen, H.J. Lezec, H. Hinra, J.W. Bennett, H.F. Ghaemi, T. Thio. *Nature*, 382; 54; (1996).
- [13] E. Frackowiak, F. Béguin. *Carbon*, 40; 1775–1787; (2002).
- [14] Chunming Niu, Enid K. Sichel, Robert Hoch, David Moy, and Howard Tennent. *Applied Physics Letters*, 70; 1480; (1997).
- [15] Wang X F, Ruan D B, You Z. *The Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 16; 1129-1134; (2006).
- [16] Chen-Guang Liu, Yong-Sung Lee, Young-Ja Kim, In-Chul Song, Jong-Huy Kim. *Synthetic Metals*, 159; 2009–2012; (2009).
- [17] Schlapbach L, Zuttel A. *Nature*, 414; 353-358; (2001).
- [18] Pier Paolo Prosini, Alfonso Pozio, Sabina Botti, Roberto Ciardi. *Journal of Power Sources*, 118; 265–269; (2003).
- [19] Scott Morris R., Dixon B. G., Gennett T., Raffaele R., Heben M. J. *Journal of Power Sources*, 138; 277-280; (2004).

- [20] E. Frackowiak, S. Gautier, H. Gaucher, S. Bonnamy, F. Beguin. *Carbon*, 37; 61–69; (1999).
- [21] Lv J, Tu J P, Zhang W K, Wu J B, Wu H M, Zhang B. *Journal of Power Sources*, 132; 282-287; (2004).
- [22] Marcelo Zuleta, Pehr Bjoörnbohm, and Anders Lundblad. *Journal of The Electrochemical Society*, 152; 270-276; (2005).
- [23] M. C. Bernard, R. Cortes, M. Keddah, H. Takenouti, P. Bernard, S. Senyari. *Journal of Power Sources*, 63; 247-254; (1996).
- [24] C. Delmas, C. Tessier. *Journal of Materials Chemistry*, 7; 1439-1443; (1997).
- [25] Deliang Chen, Lian Gao. *Chemical Physics Letters*, 405; 159–164; (2005).
- [26] Chen-Guang Liu, Yong-Sung Lee, Young-Ja Kim, In-Chul Song, Jong-Huy Kim. *Synthetic Metals*, 159; 2009–2012; (2009).
- [27] F. Burriel, F. Lucena, S. Arribas: *“Química Analítica cualitativa”*; Séptima edición. Ed. Paraninfo; (1970).

CAPÍTULO VI

*APLICACIONES DE MATERIALES
DE CÁTODOS A BASE DE
 $Ni(OH)_2$ EN PROTOTIPOS
DE BATERÍAS*

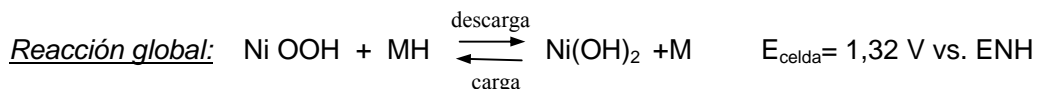
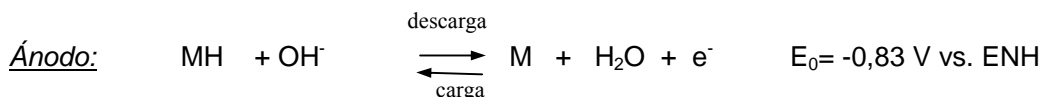
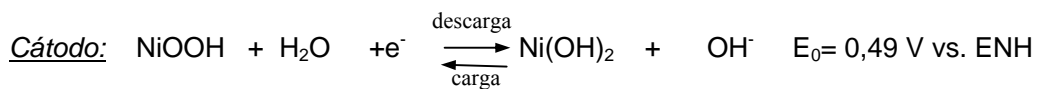
Prólogo

En este capítulo se estudió el comportamiento de materiales de $Ni(OH)_2$ sintetizados y caracterizados en el laboratorio para su utilización como material activo de cátodo en un prototipo de batería de Ni-HM diseñado previamente en el laboratorio. Dicho estudio permitió determinar y optimizar los parámetros de este dispositivo para obtener su mejor desempeño.

6.1 Introducción

En el *Capítulo V* se presentó la síntesis hidrotérmal de materiales de $Ni(OH)_2$ con NTCPM como aditivo y su caracterización, como también el estudio de los electrodos constituidos por este material utilizando una celda electroquímica de laboratorio. Las celdas electroquímicas utilizadas resultan adecuadas para aislar el material a estudiar de otras variables propias del sistema completo como es el de una batería. En este trabajo de Tesis, consideramos necesario emplear un dispositivo que sea capaz de reproducir los procesos que ocurren en una celda comercial bajo similares condiciones de operación.

El prototipo de batería elegido para realizar este estudio está formado por un electrodo positivo de $Ni(OH)_2$ que durante la carga se oxida a $NiOOH$ y lo contrario ocurre durante la descarga. El otro electrodo que conforma el prototipo es de un material denominado hidruro metálico; en este estudio se utilizó una aleación conocida como AB_5 . Durante la carga se reduce el agua a hidrógeno, que por difusión ingresa dentro del material metálico formando el hidruro metálico. Las reacciones que ocurren en la celda de Ni-HM se describen en el siguiente esquema [1]:



En la bibliografía existen numerosos estudios de prototipos diseñados con diferentes propósitos. Se emplean prototipos de alta potencia [2-3], para medir “*in-situ*” la absorción de rayos X durante el ciclado de los electrodos [4], para verificar modelos matemáticos [5-7], para el estudio de nuevos materiales [8], o para el estudio del comportamiento de las baterías según el envejecimiento o efecto memoria [9-10].

Comercialmente el diseño de estos dispositivos depende fuertemente de los costos que involucra llevarlo a cabo (materiales, producción, mano de obra, etc.) y de los valores comerciales establecidos por el mercado.

En este capítulo se muestran los primeros resultados obtenidos con el prototipo desarrollado en los laboratorios del INIFTA, los cuales surgieron de la necesidad de probar nuevos materiales sintetizados en el laboratorio para utilizarlos como cátodo. Se presentan algunos resultados del comportamiento del prototipo y, a su vez, del comportamiento del ánodo y el cátodo durante la operación de la celda completa sometida a diferentes condiciones de carga y descarga.

6.2 Celda Prototipo

En este trabajo el prototipo que se utilizó fue diseñado y construido por el Dr. Jorge Thomas en los laboratorios del INIFTA. Este dispositivo permite estudiar el comportamiento de la celda y a través de la incorporación de un electrodo de referencia, capilar de Hg/HgO, se puede registrar el comportamiento de cada electrodo individual junto con el correspondiente al funcionamiento del prototipo [11].

La celda prototipo está compuesta de dos cuerpos de material orgánico resistente al electrolito (PVC). Estas dos partes se enroscan una en la otra, como se muestra en la *Figs. 6.1 y 6.2*, con un resorte interior que asegura el contacto eléctrico y realiza una presión constante sobre el ensamble de los electrodos. En este dispositivo los electrodos trabajan completamente inundados por el electrolito. En la parte superior del prototipo hay una pequeña perforación que permite el ingreso del electrodo de referencia, exclusivamente fabricado para utilizarlo en este prototipo.

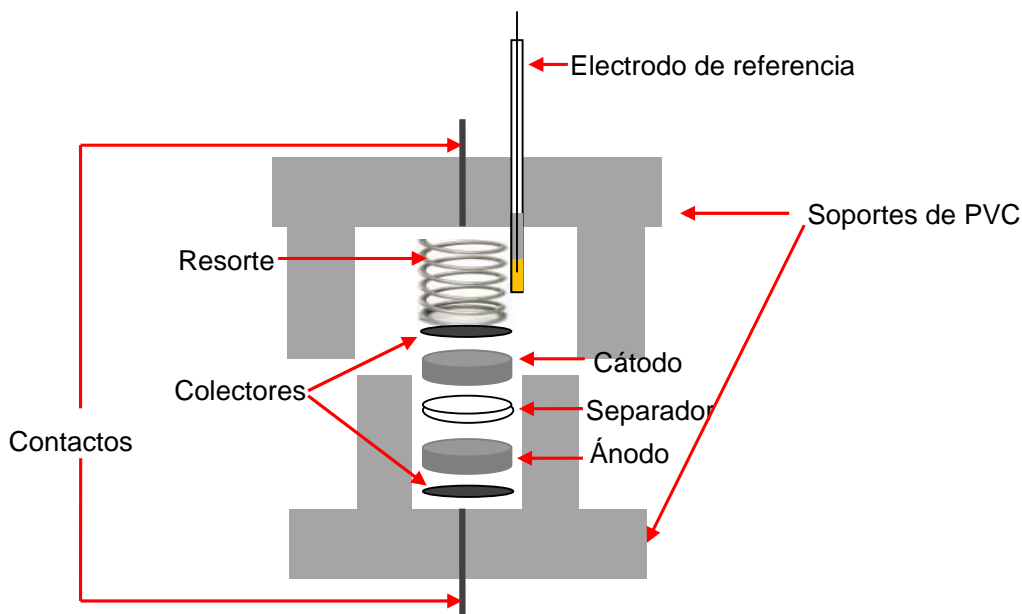


Figura 6.1. Esquema del prototipo de batería.

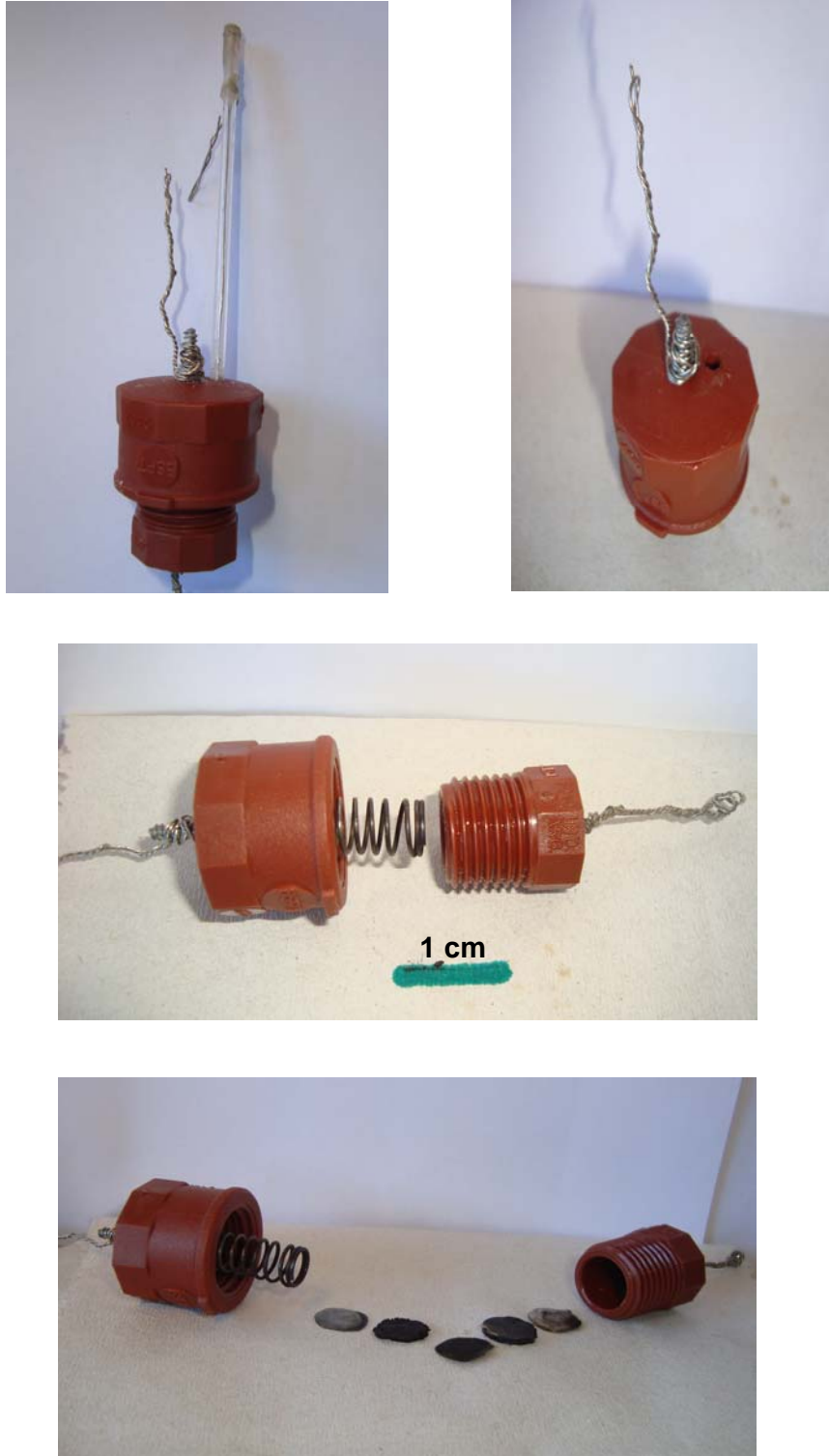


Figura 6.2. Fotografías del prototipo utilizado.

6.2.1 Cátodo

En el prototipo presentado en la sección anterior, se utilizó como material activo del electrodo positivo el compuesto sintetizado y caracterizado en el laboratorio y rotulado como Ni-NTCPM-24. Los respectivos estudios, resultados y análisis se presentaron en el *Capítulo V*.

El electrodo se preparó de la misma forma que se describió en el *Capítulo V- Sección 5.2.2.3*, formando una pastilla de 0,78 cm² de área transversal y 0,12 cm de espesor.

6.2.2 Ánodo

La preparación y construcción del ánodo fue realizada por la Lic. Humana Rita, que trabaja en los laboratorios del INIFTA siendo esta área de estudio su tema de Tesis Doctoral.

Como electrodo negativo se utilizó una aleación del tipo AB₅ de composición nominal Ce_{0.1}La_{0.9}Ni_{3.6}Co_{0.7}Mn_{0.4}Al_{0.3} [12]. El electrodo se preparó utilizando 50% p/p de la aleación previamente pulverizada y 50% p/p del soporte de carbón teflonado hasta obtener una pasta homogénea. Luego, haciendo uso de un pastillero, esta mezcla se compactó en una prensa (2000 kg/cm²) sobre una malla de níquel obteniéndose un electrodo con forma de disco de aproximadamente 1 cm² de área transversal y 1,4 mm de espesor [13-14].

6.2.3 Separador

Un componente muy importante en las baterías, además de los electrodos, es el separador. Este último es una membrana porosa, colocada entre el cátodo y el ánodo, cuya función es permitir el paso al flujo iónico evitando el contacto eléctrico entre los dos electrodos. Existe una gran variedad de separadores, dependiendo del tipo y forma de la batería: celulósicos, celofán, tejidos, espumas, membranas de intercambio iónico, membranas planas microporosas hechas de materiales poliméricos, etc.

En el ensamble del prototipo se utilizó como separador una membrana porosa de celulosa de alta pureza de 0,042 cm de espesor de un área transversal circular de 1,23 cm², la cual asegura que los electrodos ánodo y cátodo, no permanezcan en

contacto directo. Si bien se conoce que trabajando en este medio los materiales celulósicos no alcanzarían una vida útil muy prolongada también se sabe que aportan menor resistencia interna al sistema que otros materiales como por ejemplo separadores de Nylon[11]; como el objetivo de esta etapa fue verificar la utilidad de los materiales sintetizados en el prototipo consideramos que este tipo de separador elegido puede ser utilizado a modo de ejemplo.

6.2.4 Electrolito

El electrolito utilizado fue una solución acuosa de KOH de concentración 7 M.

6.3 Caracterización electroquímica

Curvas de carga- descarga galvanostática

Inicialmente se procedió a la activación del sistema a través de sucesivos ciclos de carga y descarga a corrientes de 1 mA y -1 mA, respectivamente. La *Fig. 6.3* muestra los resultados del prototipo y también los correspondientes a cada uno de los electrodos a través de la conexión con el electrodo de referencia. Para este estudio se requirió disponer simultáneamente de tres canales del potenciostato, uno para aplicar corriente y registrar la respuesta del prototipo y los otros dos el registro de los potenciales en el cátodo y ánodo respecto al electrodo de referencia.

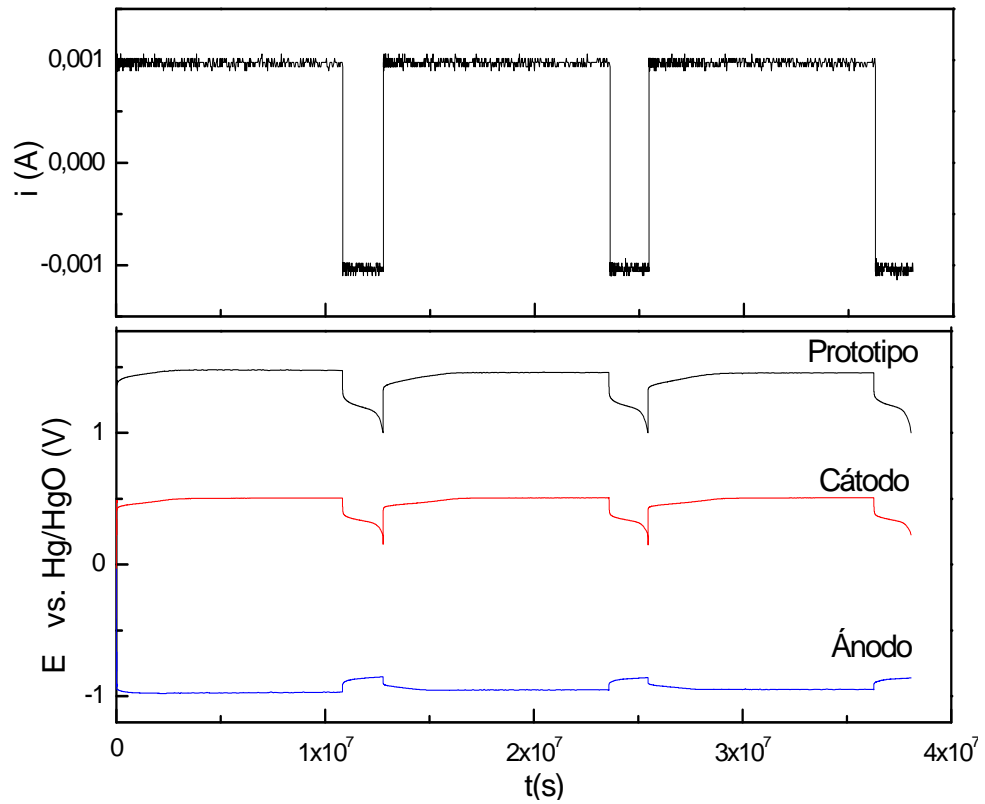


Figura 6.3. Respuesta de potencial en el sistema durante sucesivos ciclos de carga-descarga galvanostáticos.

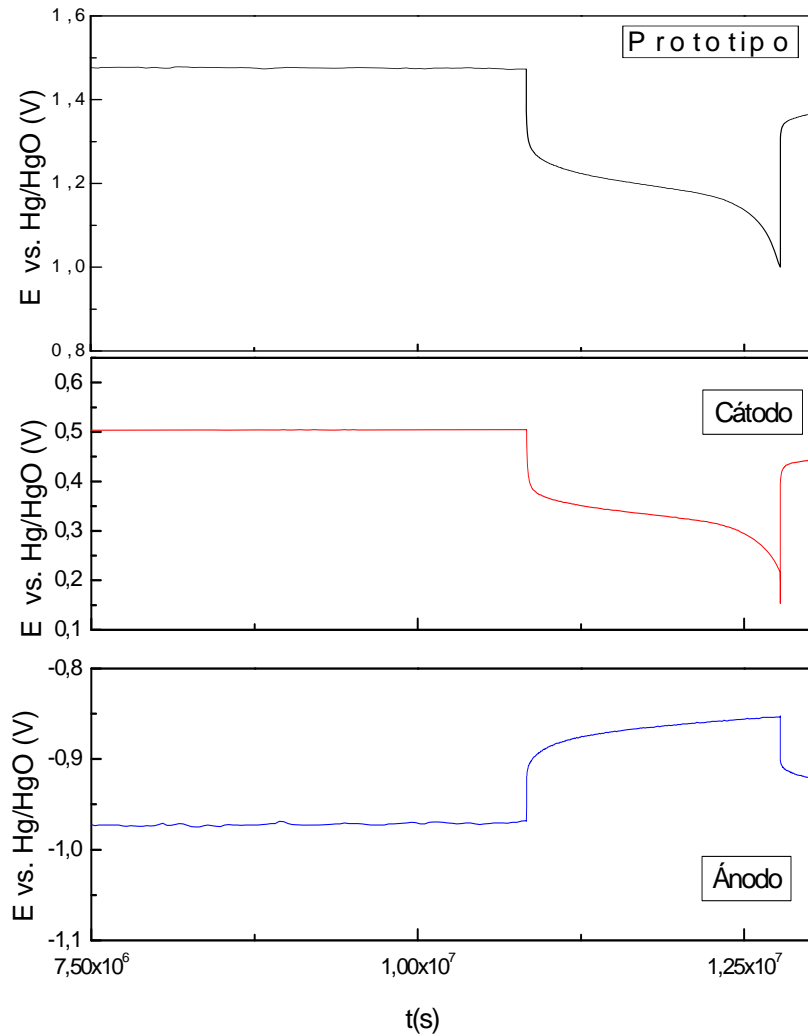


Figura 6.4. Respuesta de potencial el sistema durante el primer ciclo de carga (1mA)- descarga (-1mA).

En la Fig. 6.3 se muestran los 3 primeros ciclos de carga-descarga del prototipo. Se observa que no requiere activación previa. La Fig. 6.4 muestra que el electrodo que controla el potencial del prototipo durante la descarga es el cátodo ya que éste se descarga por completo ($E < 0.2V$) haciendo disminuir el potencial de la batería; el ánodo sufre una descarga incompleta, debido a que no llega al potencial de descarga total ($E > -0,6V$).

Si evaluamos la capacidad de descarga del sistema en función del número de ciclos (Fig. 6.5) encontramos que con tres ciclos se alcanza la capacidad máxima, siendo su valor cercano a 4,2 mAh. En la misma gráfica podemos distinguir que después del ciclo 10 la capacidad disminuye, debido a que en ese instante se suspendió el ciclado para hacer uso del sistema sometándolo a sucesivas cargas a corriente constante (1 mA) y descargas a diferentes corrientes, como también a EIE para luego continuar con el ciclado.

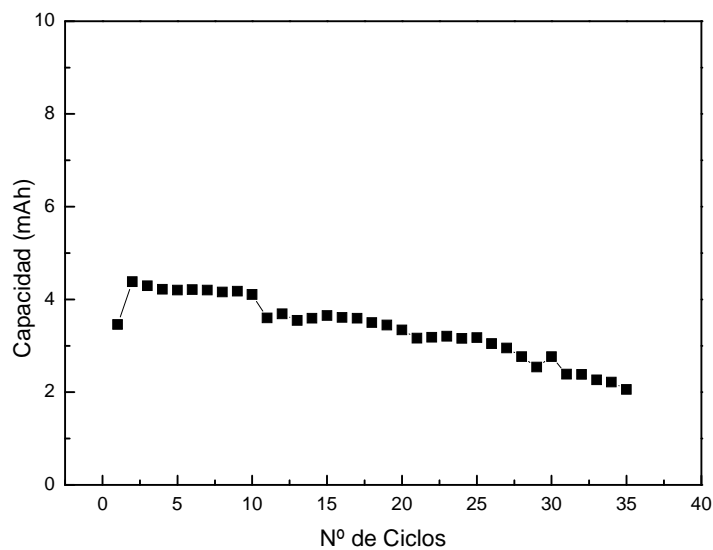


Figura 6.5. Capacidad en función del número de ciclos.

En la Fig. 6.6 se muestran graficados los valores de la capacidad de descarga de cada electrodo a diferentes corrientes de descarga (0,5 mA- 25 mA). Por extrapolación se pudo obtener el valor correspondiente a la máxima capacidad de descarga del prototipo (C_{max}), siendo su valor cercano a 140 mAh/g.

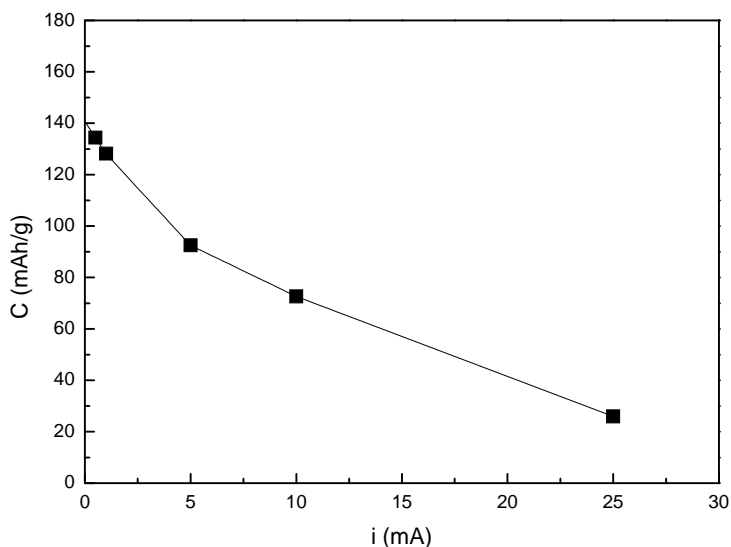


Figura 6.6. Capacidad en función de la corriente de descarga.

En los resultados que se presentan en la Fig. 6.7, donde se grafica % de capacidad máxima de descarga en función de la corriente de descarga, se observa claramente cómo para valores de corriente de descarga grandes el sistema tiene menores capacidades. Estos resultados están de acuerdo con los esperables porque al aumentar la corriente también se incrementan los distintos sobrepotenciales que existen en el sistema.

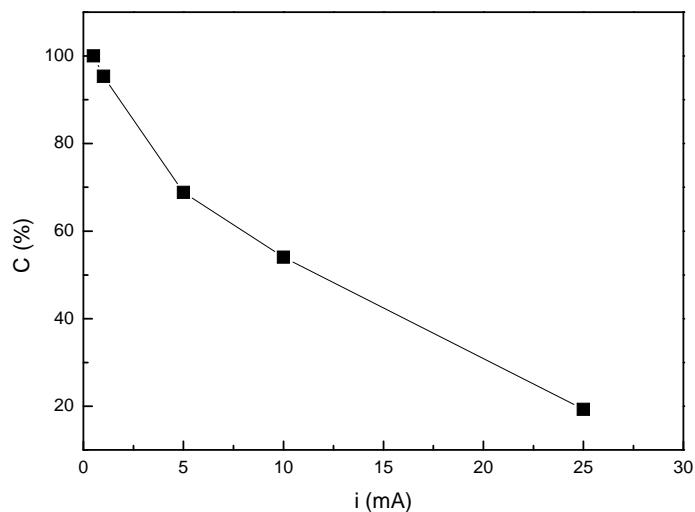


Figura 6.7. % de Capacidad máxima de descarga en función de la corriente de descarga.

Voltamperometría cíclica

La Fig. 6.8 muestra los perfiles de voltamperometría cíclica realizados a 1 mV/s para el cátodo (Fig. 6.8-a) y para el ánodo (Fig. 6.8-b), observándose la respuesta típica de los materiales utilizados en cada electrodo. La Fig. 6.8-a exhibe la presencia de los picos anódico y catódico correspondientes a la reacción de oxidación-reducción del material activo [15-16]. En la Fig. 6.8-b se distingue la corriente de desprendimiento de hidrógeno, no observándose los picos asociados a la formación de hidruro [17-18].

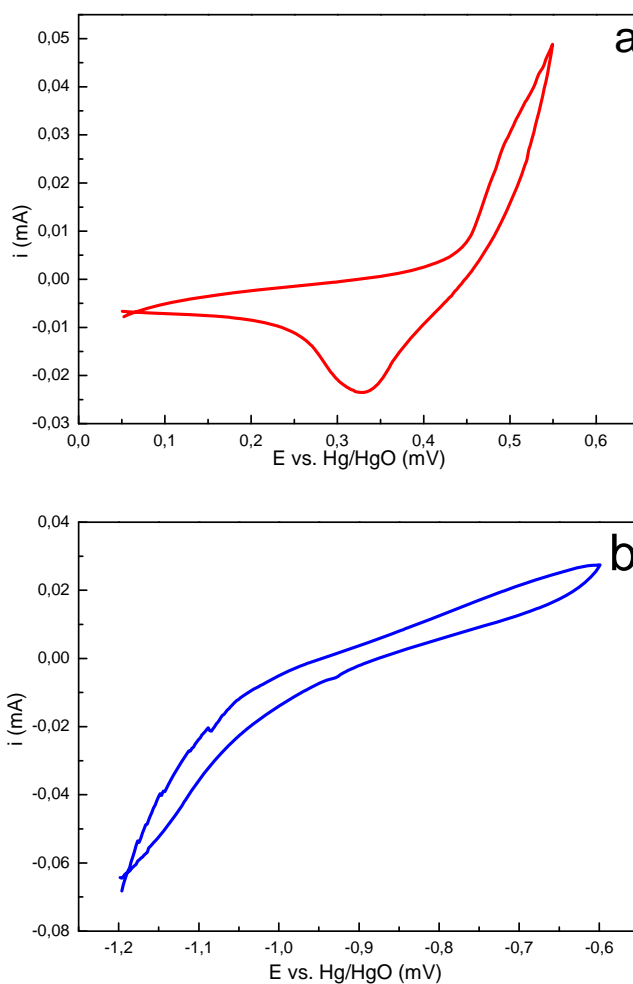


Figura 6.8. Voltamperogramas cíclicos a 1mV/s de a) cátodo y b) ánodo.

Espectroscopía de impedancia electroquímica

El estudio del sistema por EIE resulta de gran interés dado que el empleo de esta técnica electroquímica permite caracterizar el sistema (completo o cada electrodo por separado) al estado (en el estado de descarga o de carga) según se requiera la información del mismo. En este trabajo de Tesis se estudió por EIE, tanto el prototipo como el cátodo y ánodo por separado a diferentes estados de descarga.

Según se mencionó en párrafos anteriores, el prototipo fue sometido previamente a 10 ciclos de carga-descarga para luego realizar las medidas de EIE a 25 y 50% SOD. Los resultados obtenidos se muestran en los diagramas de Nyquist (*Figs. 6.9 y 6.10*), donde se observan las respuestas de los electrodos por separado (cátodo *Figs. 6.9- a y 6.10- a*, y ánodo *Figs. 6.9-b y 6.10-b*). En las *Figs. 6.9-c y 6.10-c* se presentan los resultados del prototipo comparadas con la suma de las contribuciones registradas para cada electrodo.

Se puede ver que para ambos SOD la respuesta de impedancia asociada al prototipo está en buen acuerdo con la suma de las impedancias individuales. Este hecho indicaría que el separador utilizado está aportando una resistencia despreciable al proceso global [7].

Los diagramas de impedancia del prototipo (*Fig. 6.9- c y 6.10-c*) exhiben el desempeño de los dos electrodos. A altas frecuencias se distingue la respuesta típica del cátodo y a bajas frecuencias la correspondiente al ánodo.

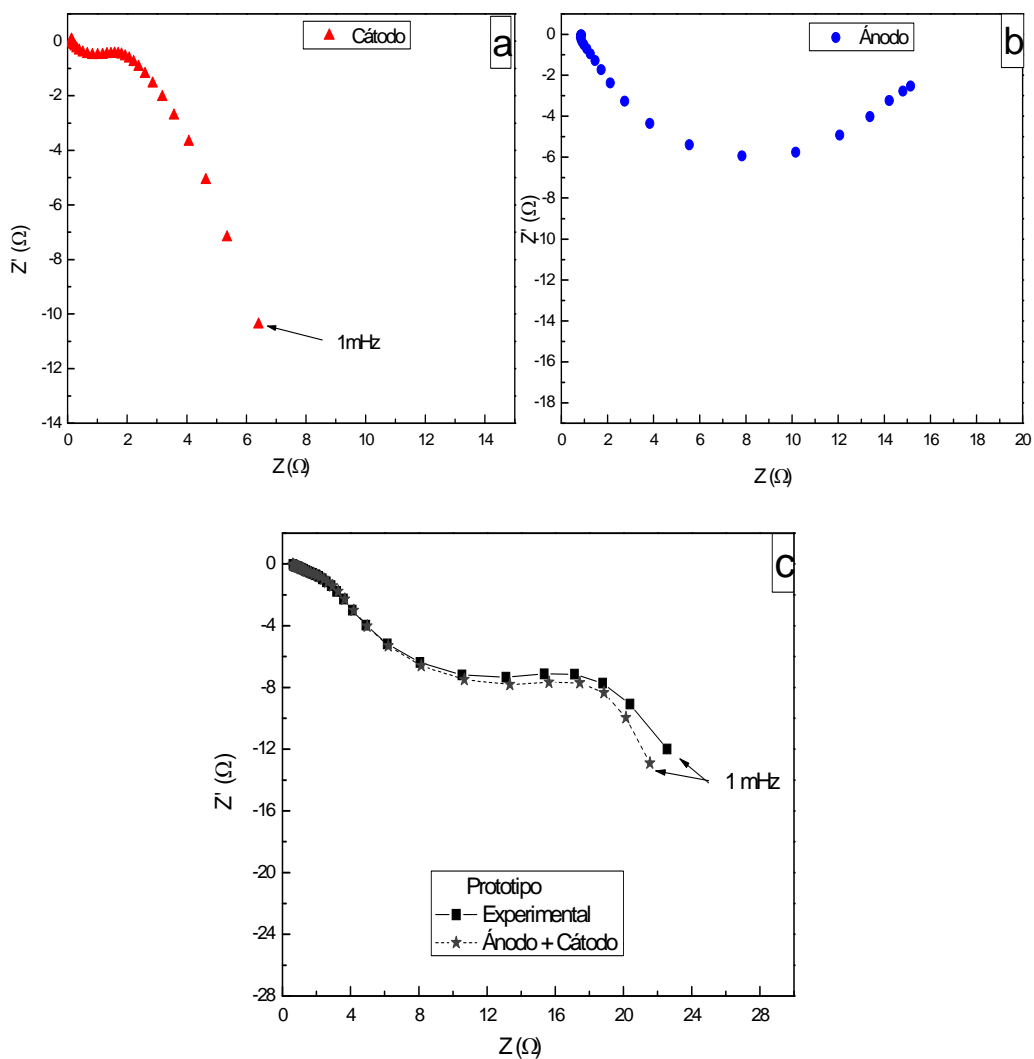


Figura 6.9. Diagramas de Nyquist a 25%SOD. (a) Cátodo, (b) Ánodo y (c) Prototipo.

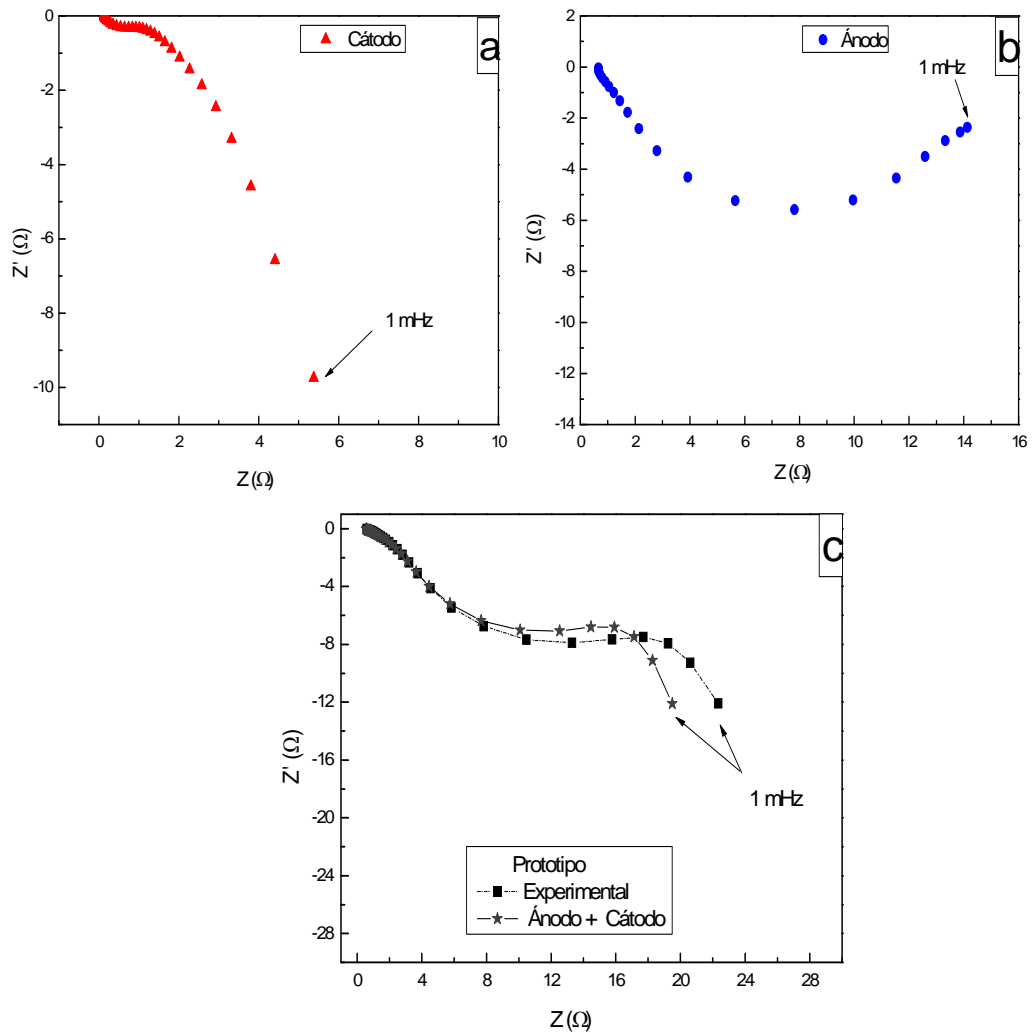


Figura 6.10. Diagramas de Nyquist a 50%SOD. (a) Cátodo, (b) Ánodo y (c) Prototipo.

CONCLUSIONES

- En este capítulo se probó un material sintetizado en el laboratorio como material de cátodo en un prototipo de batería del tipo Ni-HM.
- El uso del prototipo permitió estudiar el sistema conjunto a través de técnicas electroquímicas. Además, la incorporación del electrodo de referencia permitió registrar los cambios en potencial de cada electrodo por separado (cátodo y ánodo). Mediante el análisis del conjunto de resultados resultó posible verificar cuál es el proceso y/o electrodo que gobierna la respuesta de la batería.
- En todos los casos los comportamientos observados con el prototipo utilizado concuerdan con los publicados [7,11] y los obtenidos experimentalmente en las celdas electroquímicas individuales (*Capítulo V*) [13-14].
- Este estudio permitió el trabajo en conjunto con otros profesionales del mismo laboratorio, quienes trabajan en áreas que están estrechamente vinculadas con el tema del presente trabajo de Tesis.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A. K. Shukla, S. Venugopalan, B. Hariprakash. *Journal of Power Sources*, 100; 125-148, (2001).
- [2] D. Ohms, M. Kohlhasse, G. Benczur, Urmosy, G. Schaedlich, K. Wiesener, J.Harmel. *Journal of Power Sources*, 96; 76, (2001).
- [3] R. Markolf, D. Ohms, G. Muller, C. Schulz, J. Harmel, K. Wiesener. *Journal of Power Sources*, 154; 539; (2006).
- [4] D.A. Tryk, I.T. Bae, D. Scherson, M.R. Antonio, G.W. Jordan, E.L. Huston. *Journal of The Electrochemical Society*, 14; 76; (1995).
- [5] A. Salkind, T. Atwater, P. Singh, S. Nelatury, S. Damodar, C. Fennie Jr., D. Reisner. *Journal of Power Sources*, 96, 1, 1; 151; (2001).
- [6] W. Gu, C. Wang, S. Li, M. Geng, B. Liaw, *Electrochimica Acta*, 44; 4525; (1999).
- [7] Castro E.B., D.J. Cuscueta, R.H. Milocco, A.A. Ghilarducci, H.R. Salva. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35; 5991-5998; (2010).
- [8] S. Licht, X. Yu, Y. Wang, H. Wu. *Journal of The Electrochemical Society*, 155; A297; (2008).
- [9] S. Cheng, J. Zhang, H. Liu, Y. Leng, A. Yuan, C. Cao. *Journal of Power Sources*, 74; 155; (1998).
- [10] Y. Sato, S. Takeuchi, K. Kobayakawa. *Journal of Power Sources*, 93; 20; (2001).
- [11] Tesis Doctoral “Almacenamiento electroquímico de energía en base a hidrógeno en aleaciones del tipo AB₅”, Jorge Thomas, Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de La Plata (2011).
- [12] K. Petrov, A. Rostami, A. Visintin, y S. Srinivasan. *Journal of The Electrochemical Society*, 141; 1747-1750; (1994).
- [13] J.E. Thomas, E.B. Castro, A. Visintin. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35; 5981-5984; (2010).
- [14] J.E. Thomas, B.E. Castro, S. Real, A. Visintin. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 13; 3493-3495; (2008).
- [15] J. Chen, D. H. Bradhurst, S. X. Dou, and H. K. Li. *Journal of The Electrochemical Society*, 146 (10); 3606- 3612; (1999).
- [16] Graeme A. Snook, Noel W. Duffy, Anthony G. Pandolfo. *Journal of Power Sources*, 168; 513–521; (2007).

- [17] Pawel Slepski, Kazimierz Darowicki, Maciej Kopczyk, Angieszka Siercznska, Karolina Andrearczyk. *Journal of Power Sources*, 195; 2457-2462; (2010).
- [18] Castro, E. B, Thomas J.E, Humana R. M, Real S. G., Milocco R. H y Visintin A. *Tecnología y Ciencia, Revista de la UTN*, 20; 13-18; (2012).

CAPÍTULO VII

CONCLUSIONES

GENERALES

Como se describió en el *Capítulo I* el objetivo de este trabajo de Tesis Doctoral fue estudiar el comportamiento de materiales compuestos como materiales activos de electrodos para su uso en dispositivos de acumulación electroquímica de energía. Específicamente se estudió hidróxido de níquel, con diferentes aditivos y procedimientos de agregado de los mismos, como material activo del electrodo positivo de baterías recargables alcalinas. Para ello se analizaron tres aditivos: hidróxido de níquel nanoestructurado (diferentes concentraciones %p/p), Co metálico (diferentes concentraciones %p/p, directo y electroless) y NTCPM (diferentes concentraciones %p/p, post y pre-síntesis).

Para poder realizar dichos estudios, se sintetizaron y caracterizaron en el laboratorio materiales nanoestructurados de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, como también materiales compuestos de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ y NTCPM. La caracterización de los materiales se realizó a través de técnicas ópticas y electroquímicas. Dentro de estas últimas, se destaca la importancia de la técnica de EIE, que junto con el modelo fisicoquímico desarrollado en el laboratorio permiten estimar valores de parámetros importantes en el diseño de los materiales estudiados.

Se considera que el presente trabajo de Tesis contribuye al estudio de la preparación y caracterización de materiales y su aplicación en sistemas de almacenamiento de energía. Además, este estudio permite evidenciar la importancia de parámetros fisicoquímicos y estructurales (conductividad, coeficiente de difusión, densidad de corriente de intercambio, área de interfase por unidad de volumen, etc.) y cómo es posible relacionarlos con el desempeño electroquímico.

El área de materiales presenta un gran abanico de posibilidades de mejoras, a través de múltiples combinaciones de factores, lo cual incentiva a continuar trabajando en el área.

Los resultados alcanzados permiten específicamente concluir que:

- El agregado de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nanocristalino aporta mejoras en el desempeño electroquímico de los electrodos, probablemente debido al incremento del coeficiente de difusión de H^+ en el material activo.

-
- La combinación de hidróxido de níquel comercial con materiales nanoestructurados permitió determinar que estos últimos materiales pueden ocupar los espacios libres entre partículas de mayor tamaño generados dentro del material activo.
 - El agregado en forma directa de Co metálico como aditivo a los electrodos de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ permitió observar que con 5% se alcanza una mejor distribución del mismo dentro del material activo y que la densidad de corriente de intercambio aumenta. Se considera que estos factores son los que permiten el aumento de la capacidad de descarga, la mejora de la reversibilidad del par $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ y la separación de los procesos de oxidación-reducción del correspondiente a la evolución de oxígeno.
 - La incorporación de Co mediante la técnica de "electroless" permitió obtener depósitos uniformemente distribuidos sobre toda la superficie del electrodo. Con menores tiempos de "electroless" de Co se obtienen mejores desempeños electroquímicos. Del análisis de los resultados surge que esto puede ser debido a los valores mayores de área de interfase por unidad de volumen (a_e) y de conductividad efectiva de la fase líquida (κ). Además, el electrodo con menor tiempo de electroless presenta un valor asociado a la densidad de corriente de intercambio (i_o) mayor al de los electrodos con mayor tiempo de "electroless".
 - La comparación de los dos métodos de incorporación de Co permitió observar que con el empleo de la técnica de "electroless" se obtienen materiales que presentan mejor desempeño electroquímico.
 - Los resultados obtenidos permitieron concluir que el agregado de NTCPM al material activo de electrodos de cátodos para baterías alcalinas, por los dos métodos estudiados (tanto post- como pre-síntesis) produce un aumento en la conductividad del material de electrodo. A mayor contenido de NTCPM mayor conductividad.
 - Los electrodos que contienen menor proporción (% p/p) de NTCPM son los que presentaron mejor desempeño electroquímico, mayores valores de

capacidad de descarga, mejor reversibilidad y mayor eficiencia en los procesos de carga descarga.

- La comparación de los dos procedimientos de agregado, post- y pre-síntesis, permite expresar que el agregado pre-síntesis es el que genera un material con mejor desempeño. En estas condiciones el uso de NTCPM como aditivo pre- síntesis, además de aportar conductividad, su morfología genera una red sobre la que precipita el β -Ni(OH)₂ y que está homogéneamente interconectado por dicho material carbonoso.
- El empleo del prototipo de batería de Ni-HM, utilizando un dispositivo diseñado previamente en los laboratorios del INIFTA permitió verificar que su desempeño está en buen acuerdo con aquellos correspondientes a cada electrodo individual. Los comportamientos observados con este prototipo concuerdan con los publicados y los observados experimentalmente en las celdas individuales.
- Los estudios realizados, tanto en el sistema conjunto como también por medio de la incorporación del electrodo de referencia, hizo posible registrar los cambios de potencial de cada electrodo por separado (cátodo y ánodo). Esto último, a su vez, permitió verificar qué proceso y/o electrodo es el que gobierna la respuesta de la batería.

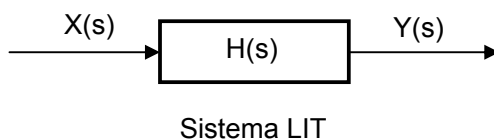
ANEXO A

CONSIDERACIONES GENERALES DE LA TÉCNICA
DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA
ELECTROQUÍMICA [1-4]

La impedancia es una función particular de una clase más general denominada funciones de transferencia. Este tipo de funciones tienen aplicación en la caracterización de las relaciones de perturbación y respuesta (entrada/salida) de sistemas que cumplan las propiedades de linealidad e invariancia en el tiempo (sistemas LIT). Para estos sistemas, las funciones de transferencia se definen matemáticamente como el cociente entre la transformada de Laplace de la salida ($Y(s)$) y la transformada de Laplace de la entrada ($X(s)$):

$$H(s) = \frac{Y(s)}{X(s)} \quad (A.1)$$

donde $H(s)$ es la función de transferencia.



Un sistema invariante en el tiempo es aquel en el que la respuesta $y(t)$ es idéntica para cualquier tiempo de aplicación de la señal de entrada $x(t)$.

El sistema es además lineal si recibiendo una perturbación del tipo:

$$x(t) = x_1(t) + x_2(t)$$

La respuesta es también una suma del tipo:

$$y(t) = y_1(t) + y_2(t)$$

Esta clase de sistemas cumple la siguiente relación entre la perturbación y la respuesta dada por el Teorema de Convolución:

$$y(t) = \int_0^t h(\tau)x(t-\tau) \quad (A.2)$$

donde $h(\tau)$ es llamada función impulso. Considerando la ecuación (A.2) surge entonces que la respuesta del sistema es simplemente la convolución de la perturbación con la función impulso $h(\tau)$.

Este análisis, desarrollado temporalmente, puede ser expresado en el dominio de las frecuencias realizando la transformada de Laplace o Fourier (TL) de la ecuación (A.2) que se define como:

$$F(s) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t)\exp(st)dt \quad (A.3)$$

Siendo en el caso de la transformada de Fourier, $s=j\omega$, donde $j = \sqrt{-1}$, ω es la frecuencia radial (rad/seg), $\omega=2\pi f$ y f es frecuencia (Hz/ ciclos seg^{-1}).

Aplicando el concepto de la ecuación (A.2) a la ecuación (A.1), quedará definida entonces $Y(j\omega)$ como:

$$Y(j\omega) = H(j\omega)X(j\omega)$$

donde $H(j\omega)$ es la función de transferencia del sistema.

O sea que la convolución en el dominio del tiempo es equivalente al producto en el dominio de las frecuencias.

Este tratamiento realizado con las variables de entrada y salida, tanto en el campo temporal como en el de las frecuencias y su relación, se puede ver esquematizado en la Fig A.1

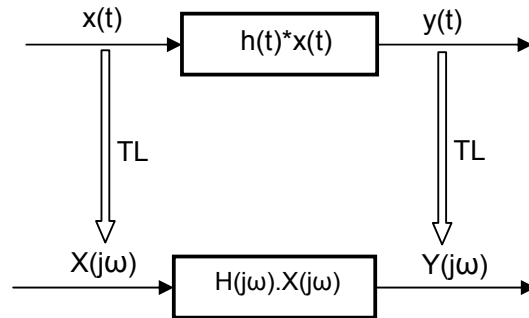


Figura A.1. Esquema del tratamiento de las señales de entrada y salida del sistema.

Si ahora consideramos que el sistema lineal es perturbado con una señal periódica del tipo sinusoidal de amplitud $|X|$ de frecuencia ω , dada por:

$$x(t) = |X| \exp(j\omega t)$$

Como es un sistema lineal invariante en el tiempo su respuesta corresponde a una señal de la misma frecuencia pero con una amplitud y un ángulo de fase diferente, expresada como:

$$y(t) = |Y| \exp(j(\omega t + \phi))$$

Entonces se puede calcular la función de transferencia como:

$$H(j\omega) = \frac{|Y|}{|X|} \exp(j\phi) = |H(\omega)| \exp(j\phi) \quad (A.4)$$

De este análisis surge que la función de transferencia es en general una función compleja que a su vez puede escribirse como:

$$H(j\omega) = |H(\omega)| (\cos(\phi) + j \text{sen}(\phi)) \quad (A.5)$$

Cuando la perturbación es una señal de potencial y la respuesta es una señal de corriente, la inversa de la función de transferencia corresponde a la impedancia del sistema $Z(j\omega)$.

Así, la impedancia de un sistema a una dada frecuencia queda caracterizada por la razón entre las amplitudes de las señales de corriente y potencial, y por el ángulo de fase entre ambas señales. Un registro de los valores de impedancia a diferentes frecuencias constituye el “espectro de impedancia”.

Experimentalmente, la respuesta de impedancia de un sistema puede obtenerse a partir de la aplicación de una señal de perturbación sinusoidal de pequeña amplitud (en un alcance dado de frecuencias) y registrando la correspondiente respuesta a cada frecuencia estudiada.

Generalmente en los sistemas electroquímicos la relación entre la corriente medida (I) y el potencial aplicado (E) no es lineal. No obstante, experimentalmente el sistema puede comportarse linealmente si se trabaja en un entorno pequeño de potencial o corriente, siendo entonces válida la linealidad entre la corriente y el potencial. Para lograr esto perturbamos el sistema con una señal sinusoidal de muy pequeña amplitud. La *Fig. A.2* muestra la dependencia de I vs. E , donde puede observarse la no linealidad, como también un entorno pequeño de corrientes y potenciales, dentro del que se cumple la relación lineal de estas variables.

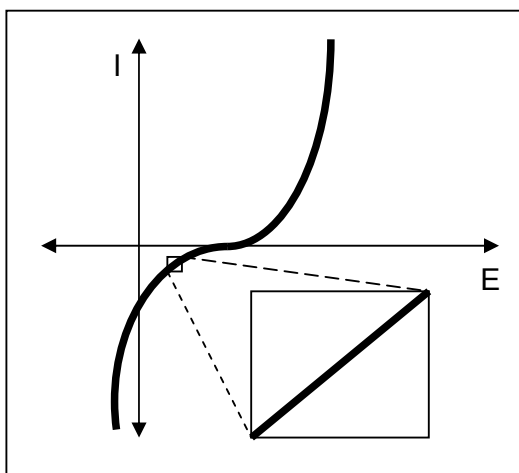


Figura A.2. Curva I vs. E , región lineal.

Entonces, si para un dado sistema electroquímico aplicamos una señal periódica de potencial, de pequeña amplitud y de frecuencia f , la respuesta en corriente del

sistema será también una señal periódica de frecuencia f , desfasada de la señal de potencial en un dado ángulo de fase (ϕ). En la *Fig. A.3* pueden observarse las gráficas y los parámetros de las funciones asociadas a estas variables mencionadas.

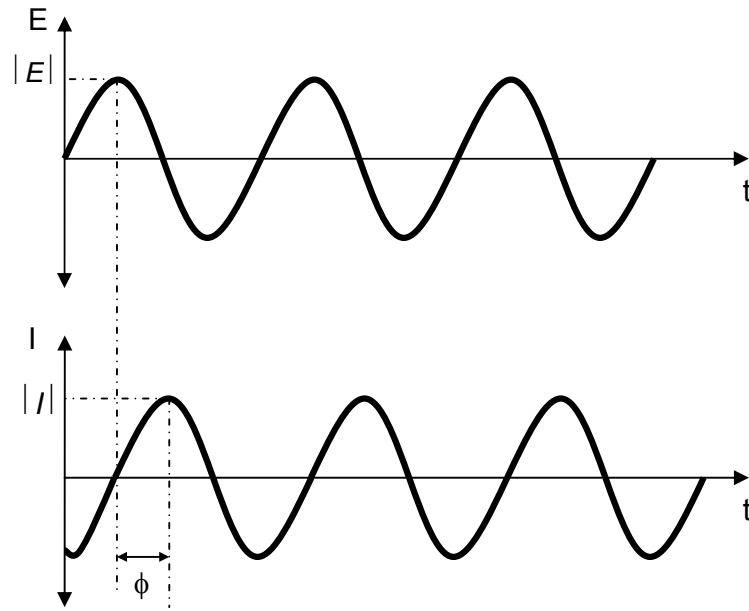


Figura A.3. Gráficas de: E vs. T y de I vs. T.

Dado que las señales periódicas suelen describirse como una combinación de funciones seno y coseno, matemáticamente es conveniente expresarlas de manera exponencial utilizando la fórmula de Euler:

$$E(t) = |E| \exp(j\omega t)$$

$$I(t) = |I| \exp(j(\omega t - \phi))$$

De manera que fácilmente puede calcularse impedancia como:

$$Z(j\omega) = \frac{|E|}{|I|} \exp(j\phi) = |Z(\omega)| \exp(j\phi) \quad (\text{A.6})$$

Surge de este análisis que la impedancia, es, en general, una función compleja que también puede escribirse como:

$$Z(j\omega) = |Z(\omega)|(\cos(\phi) + j \sin(\phi)) \quad (\text{A.7})$$

Se puede definir entonces la parte real (Z') y la parte imaginaria (Z'') de la expresión compleja de la impedancia. Con lo que:

$$Z' = |Z| \cos \phi$$

$$Z'' = |Z| \sin \phi$$

En la Fig. A.4 se muestra una gráfica donde se indican las componentes de Z .

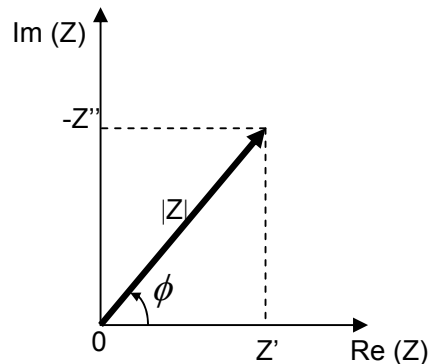


Figura A.4. Representación gráfica de Z en coordenadas rectangulares y polares.

La representación de los datos de impedancia se puede realizar mediante dos tipos de diagramas:

- 1- *Nyquist*: se grafica la componente imaginaria vs. la componente real de la impedancia para cada valor de frecuencia, esta representación se muestra en la Fig. A.5. Presentan la ventaja de que en ellos es más fácil visualizar el número de elementos eléctricos que pueden representar al sistema. Tiene como desventaja que la frecuencia no aparece explícitamente.

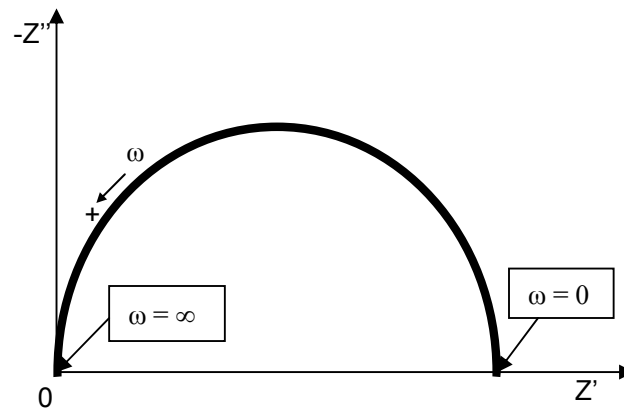


Figura A.5. Esquema general de un diagrama de Nyquist.

- 2- *Bode*: se representa el log del valor absoluto de la impedancia $|Z|$ y el cambio de fase ϕ vs. el log de la frecuencia, como se puede observar en la *Fig. A.6*.

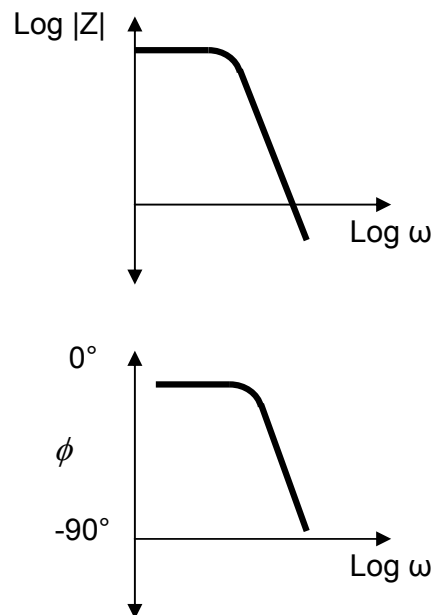


Figura A.6. Esquema general de un diagrama de Nyquist.

A modo de ejemplo la *Fig. A.7* muestra diferentes circuitos eléctricos simples con su expresión equivalente en impedancia y sus diagramas de Nyquist.

Elemento	Circuito equivalente	Expresión de la impedancia	Diagrama de Nyquist
Resistencia (R)		$\frac{V}{I} = R$ $Z_R(i\omega) = R$ <p><i>R</i> no depende de la frecuencia, solo tiene componente real.</p>	
Capacitor (C)		$\frac{\partial q}{\partial V} = C = I \frac{\partial t}{\partial V}$ $I = C \frac{\partial V}{\partial t} \xrightarrow{\text{TF}} I(i\omega) = C(i\omega)V(i\omega)$ $\frac{I(i\omega)}{V(i\omega)} = Z_C(i\omega) = \frac{1}{i\omega C}$	
R + C en serie		$Z_{RC} = Z_R + Z_C$ $Z_{RC}(i\omega) = R + \frac{1}{i\omega C}$	
R + C en paralelo		$\frac{1}{Z_{R C}} = \frac{1}{Z_R} + \frac{1}{Z_C}$ $Z_{R C}(i\omega) = \frac{R}{1 + i\omega C R}$	
R en serie con R + C en paralelo		$Z(i\omega) = R + \frac{R}{1 + i\omega C R}$	
Circuito de Randles		$Z(i\omega) = R + \frac{R+W}{1 + i\omega C (R+W)}$	

Figura A.7 Ejemplos de Z de circuitos eléctricos y sus diagramas de Nyquist.

Los datos de EIE deben cumplir cuatro condiciones:

1- *Linealidad*: si consideramos procesos electroquímicos, estos son sistemas no lineales, por lo que 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- *Rango de frecuencia*: es recomendable que el rango de frecuencia utilizado sea lo más amplio posible. Idealmente esto implica un rango de 6 a 7 décadas (por ejemplo 10^{-2} a 10^5 Hz). En algunos casos se trabaja inicialmente con un rango amplio de frecuencia que permite determinar el tiempo en el cual puede obtenerse un espectro representativo y definir si es posible prescindir de datos a bajas frecuencias en experimentos posteriores.

3- *Causalidad*: la respuesta del sistema debe ser consecuencia exclusivamente de la señal de perturbación aplicada y no tener componentes provenientes de otras fuentes. Para minimizar estas señales se trabaja con un diseño óptimo de celda, que incluye tres compartimentos dentro de los que se encuentra el contra-electrodo y un capilar de Luggin-Haber posicionado estratégicamente para el electrodo de referencia.

4- *Número de datos*: si se utiliza un número de frecuencias elevado en un espectro de impedancia, mayor será la exactitud de cualquier análisis de datos, pero se debe tener en cuenta que a su vez se incrementará el tiempo de medición. Por lo que, en general es recomendable obtener entre 7 y 10 puntos por década de frecuencia, ya que representa una relación adecuada entre exactitud y tiempo para la mayoría de los casos.

Las herramientas para generación de señales, registro y análisis de los datos deben ser las adecuadas para cubrir estos requerimientos.

Los experimentos EIE pueden realizarse de dos maneras:

- 1- galvanostática (a corriente constante)
- 2- potencioestática (a potencial constante)

La utilización de un modo u otro depende del tipo de sistema estudiado.

En comparación con otras técnicas electroquímicas la espectroscopía de impedancia electroquímica tiene importantes ventajas. Desde el punto de vista del análisis cinético, la ventaja primordial es la simplificación del tratamiento matemático al trabajar en el campo transformado de las frecuencias. La EIE permite obtener información del mecanismo cinético de los procesos electroquímicos, y también la evaluación de parámetros asociados a áreas de interfase, porosidad,

tamaño de partículas de materiales activos, conductividad, etc. También es de aplicación para evaluar cambios en las propiedades de las baterías en diferentes condiciones de uso o almacenamiento. Es una técnica muy sensible y ofrece una amplia información sobre los sistemas de baterías, tales como:

- ✓ análisis de carga y descarga;
- ✓ estudios de mecanismos de reacción;
- ✓ cambios de área activa durante la operación;
- ✓ investigación de la cinética de cada electrodo;
- ✓ separación y comparación de la cinética de cada electrodo;

Tal como se describió en párrafos anteriores, la señal de perturbación es muy pequeña, por lo que se minimizan los cambios potencialmente destructivos para el sistema en estudio.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Claude Gabrieli. "Use and Applications of Electrochemical Impedance Techniques, Technical Report"; (1990).
- [2] Pop, V. and Bergveld, H.J. and Danilov, D. and Regtien, P.P.L. and Notten, P.H.L., "Battery Management Systems: Accurate State-of-Charge Indication for Battery-Powered Applications", Philips Research Book, 9. Springer Verlag, London; (2008).
- [3] "Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications"; Second Edition; Ed. Evgenij Barsoukov, J. Ross Macdonald, Wiley- Interscience; (2005).
- [4] "Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy", Princeton Applied Research. Application Note AC- 1.

ANEXO B

MODELADO TEÓRICO DEL COMPORTAMIENTO DINÁMICO DE LOS ELECTRODOS

A continuación se presenta el desarrollo del modelo fisicoquímico-matemático propuesto en el laboratorio a fin de interpretar los procesos de carga y descarga para distintas composiciones del material activo del electrodo de níquel e identificar parámetros característicos de dichos procesos. Se intenta así avanzar en cuanto a la optimización de los criterios de diseño y de operación de los materiales de electrodo estudiados.

El modelo que se desarrolla tiene en cuenta variables estructurales, cinéticas y de transporte de materia que afectan la respuesta dinámica del material de electrodo.

La expresión correspondiente a la función de impedancia total del electrodo (Z_p), se deriva de acuerdo al modelo propuesto y se utiliza en los *Capítulos 3-5* para el ajuste y análisis de datos experimentales de *EIE*. Los valores de parámetros estructurales y fisicoquímicos resultan característicos y de interés para cada material de estudio.

Introducción

En particular existen muchos estudios básicos de electroquímica sobre el comportamiento del electrodo de hidróxido de níquel por ser el principal componente en baterías alcalinas de base níquel [1-2] y por sus propiedades electro-catalíticas [3-4].

Los electrodos de baterías basados en materiales de intercalación, y en particular el de hidróxido de níquel, son en general estructuras porosas donde el material activo está soportado en una matriz de un material conductor (generalmente C) y algún aglomerante para dar cohesión. Esta mezcla es colocada sobre un colector de corriente de adecuada conductividad electrónica, (Ni metálico, Ni mesh, etc.) y sumergida en un electrolito adecuado. La interfase de contacto, material activo/electrolito, constituye la interfase de reacción donde ocurren los procesos

electroquímicos. Estas estructuras porosas influyen el comportamiento electroquímico del electrodo, debido a que la conductividad limitada iónica y/o electrónica del electrolito y de la fase produce una distribución de potencial y de corriente que debe ser tomada en cuenta en los balances de carga y materia necesarios para interpretar la respuesta electroquímica del sistema.

Algunos autores han tenido en cuenta la naturaleza porosa del material y emplearon modelos para explicar las tendencias y comportamiento de estos electrodos porosos [5-10]. Otros autores consideran al electrodo como una superficie equipotencial de gran área despreciando la distribución de potencial mencionada.

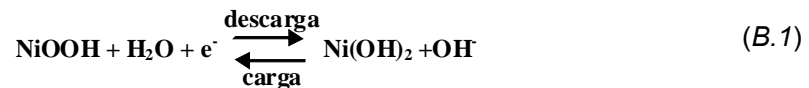
En este trabajo el modelo propuesto considera tanto la naturaleza porosa del electrodo, teniendo en cuenta las conductividades del sólido y del líquido, los procesos electroquímicos que ocurren en la interfase material activo/electrolito, el proceso de difusión del protón en las partículas de hidróxido de níquel y los procesos de transporte en la solución electrolítica.

El estudio de la cinética de reacción en el material sólido, implica utilizar conceptos básicos de cinética química. En este caso se trata de reacciones que ocurren en el límite entre dos fases (en la interfase entre el material activo del electrodo y la solución) y por lo tanto el tratamiento se fundamenta en conceptos de cinética heterogénea.

Desarrollo del modelo

Consideraciones generales

El almacenamiento electroquímico de energía en el electrodo de hidróxido de níquel se basa en las características reversibles del siguiente par redox hidróxido/oxhidróxido de níquel:



Como se indica en esta reacción química, (B.1), que se describe en la Fig. B.1; durante la descarga se produce la inserción del protón en la estructura del material activo y el proceso contrario ocurre durante la carga. Consecuentemente durante la descarga el proceso de difusión del protón tiene lugar desde la interfase material

activo/electrolito hacia el interior del material activo y a la inversa ocurre durante la carga.

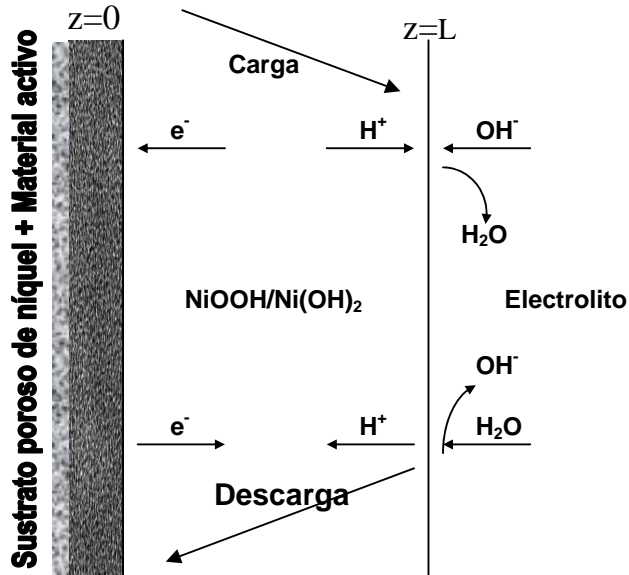


Figura B.1. Representación de los procesos que ocurren en la interfase electroquímica material activo/electrolito.

Estructura del material de electrodo

El electrodo de trabajo consiste en una malla porosa de níquel sobre la cual se compacta a presión una mezcla formada por partículas de carbón teflonadas (que actúan como material aglomerante), hidróxido de níquel como material activo (cuyas partículas se consideran de geometría esférica, con un radio de partícula promedio r_a) y aditivos, tales como Co, C, e hidróxido de níquel nanoestructurado según sea la propuesta en estudio. La malla se encuentra soldada a un alambre de níquel que actúa como colector de corriente.

Se considera un electrodo volumétrico de espesor L , en el que el electrolito llena los intersticios entre las partículas de hidróxido de níquel y las de carbón teflonado. En la Fig. B.2 se muestra un esquema de la estructura que conforma el material del electrodo.

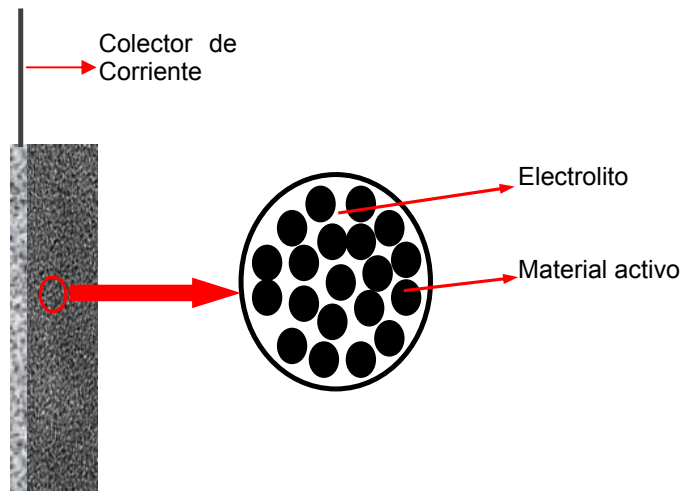


Figura B.2. Una aproximación a la estructura del material de electrodo.

Estos electrodos pueden ser descritos como estructuras porosas inundadas donde los procesos electroquímicos de carga/descarga (*Fig. B.1*) tienen lugar en la interfase de contacto entre el material activo y el electrolito [11-12].

La *Fig. B.3* muestra un esquema de la distribución de potencial y corriente en las fases sólido/líquido en un poro del electrodo poroso [9]. Allí se representa la distribución de potencial (Φ) y el sentido de la circulación de las corrientes, tanto en la solución electrolítica (subíndice *e* - *electrolito*), como en el material del electrodo (subíndice *s* - *sólido*). La distribución de potencial se debe a la conductividad finita de ambas fases, en el caso de que el sólido presentara una conductividad cercana a la metálica puede tratarse como una superficie equipotencial.

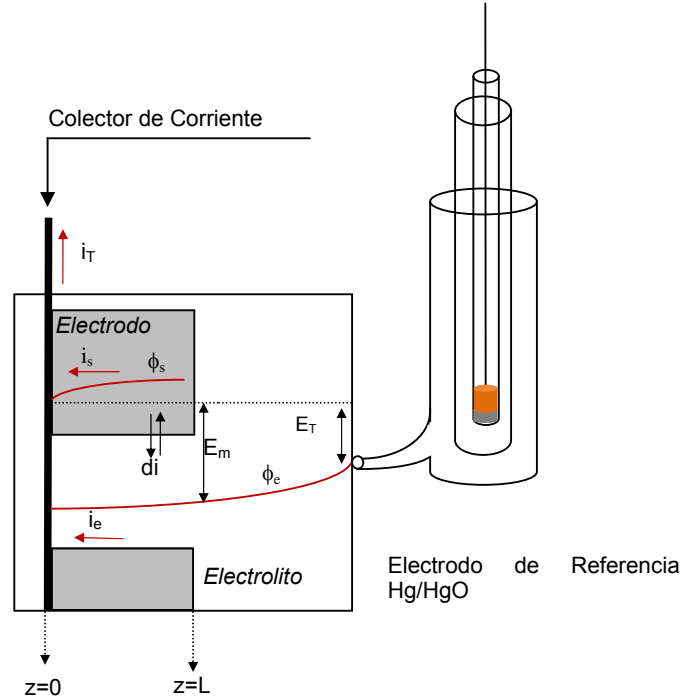


Figura B.3. Distribución de potencial en las fases sólida y líquida de un electrodo poroso.

El problema que se plantea resolver consiste en determinar cómo evoluciona el potencial medido (E_T) para una dada perturbación de corriente (i_T). Para ello se desarrolló un modelo fisicoquímico que, tal como se indicó en párrafos anteriores, considera:

- ✓ que los procesos ocurren en condiciones isotérmicas,
- ✓ la naturaleza porosa del material,
- ✓ los procesos de carga y descarga,
- ✓ conductividades finitas del sólido y del líquido,
- ✓ modelado del material activo durante la intercalación de H^+ como una solución ideal [12],
- ✓ el proceso de difusión de H^+ en el sólido,
- ✓ los procesos de transporte en soluciones electrolíticas concentradas, basándonos en la teoría de Newman para electrolitos binarios concentrados [13],
- ✓ la teoría clásica de electrodos porosos inundados [14-17].

Ecuaciones Gobernantes para el modelado de los procesos de carga/descarga

-Balance de materia en el electrolito

Debido a la geometría de sistema solo se consideran los gradientes en la dirección z, el balance de materia en el electrolito puede expresarse [13]:

$$\varepsilon \frac{\partial c}{\partial t} = D\varepsilon \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} + t_- \frac{\nabla i_e}{F} - \frac{i_f}{F} A_a \quad (B.2)$$

donde ε es la porosidad, c es la concentración de KOH, t es el tiempo, D el coeficiente de difusión de H, t_- es el número de transporte del anión (OH)⁻, F es la constante de Faraday e i_e es la densidad de corriente en el electrolito, siendo:

$$\nabla i_e = i_{Cdc} a_e + i_f A_a \quad (B.3)$$

donde i_{Cdc} corresponde a la corriente de carga de la doble capa eléctrica e i_f a la corriente faradaica, mientras que a_e es el área de interfase total por unidad de volumen y A_a el área activa por unidad de volumen del electrodo.

-Expresiones para las densidades de corriente involucradas en los procesos

Densidad de corriente total

La densidad de corriente total (i_T) está dada por las contribuciones de la densidad de corriente en el sólido (i_s) y la densidad de corriente en el electrolito (i_e), tal como se expresa en la siguiente ecuación:

$$i_T = i_s + i_e \quad (B.4)$$

donde las densidades de corriente están dadas por:

a- Ley de Ohm modificada para electrolitos muy concentrados (aproximación: $\nabla f = 0$, siendo f el coeficiente de actividad de la sal en el electrolito):

$$i_e = -\kappa \nabla \phi_e - \frac{2RT}{F} \kappa \left(\frac{t_+}{c} + \frac{1}{2c_0} \right) \nabla c \quad (B.5)$$

Donde t_+ el número de transporte de los cationes K^+ , c_0 la concentración del solvente (agua) y κ es la conductividad específica del electrolito, que presenta una relación con la porosidad (ε) dada por:

$$\kappa = \kappa_0 \varepsilon^{1.5}$$

Siendo κ_0 la conductividad del electrolito y "1,5" el factor de tortuosidad del sistema [15].

b- Ley de Ohm en el sólido

$$i_s = -\sigma \nabla \phi_s \quad (B.6)$$

donde σ es la conductividad específica del sólido.

Considerando para la ecuación (B.4), las ecuaciones (B.5) y (B.6):

$$i_e S = \nabla E - \frac{2RT}{F} \left(\frac{t_+}{c} + \frac{1}{2c_0} \right) \nabla c + \frac{i_T}{\sigma} \quad (B.7)$$

donde:

$$E = \phi_s - \phi_e$$

$$S = \frac{1}{\sigma} + \frac{1}{\kappa}$$

Densidad de corriente faradaica (if)

Considerando el proceso global indicado en la reacción (B.1) que ocurre en la superficie de las partículas de níquel, en la interfase de contacto del material activo con el electrolito, suponiendo que la transferencia de carga en la interfase obedece a una cinética de un único paso y que el material activo se comporta como una

solución ideal [12], la densidad de corriente faradaica puede expresarse en base a la ecuación de Butler – Volmer [15,18] como:

$$i_f = i_{ref}^o \left(\frac{x_s}{x_{ref}} \frac{c}{c_{ref}} e^{\left(\frac{\alpha_a F \eta}{RT}\right)} - \frac{1-x_s}{1-x_{ref}} \frac{c_0}{c_0^{ref}} e^{\left(\frac{\alpha_c F \eta}{RT}\right)} \right) \quad (B.8)$$

Donde i_{ref}^o corresponde a la densidad de corriente de intercambio en un estado arbitrario de referencia, en nuestro caso corresponde a $x=0,5$ (SOC=0,5), x_s es la concentración fraccionaria de átomos de hidrógeno, en la interfase de las partículas de hidróxido de níquel y el electrolito ($x_s = c/c_{max}$), siendo c la concentración de átomos de H en el material activo y c_{max} la concentración máxima admitida de átomos de H en el material activo, con $c_{max} = 0,032 \text{ mol/cm}^3$).

x_{ref} es la concentración fraccionaria de átomos de hidrógeno en el estado de referencia ($x_{ref} = 0,5$), c es la concentración del electrolito adyacente a la interfase de reacción, c_{ref} la concentración del electrolito en el estado de referencia (con $c_{ref} = 7 \text{ M}$), c_0 la concentración del solvente y c_0^{ref} la concentración del solvente en el estado de referencia, $c_0^{ref} = 55 \text{ M}$.

α_a y α_c son los coeficientes de transferencia de carga anódico y catódico, respectivamente,

$$\eta = E - E_{ref}^{eq}$$

Considerando que el potencial de equilibrio (E_{opc}) está definido por:

$$E_{opc} = E_{ref}^{eq} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{(1-x)c_o x_{ref} c_{ref}}{xc(1-x_{ref})c_{oref}} \right)$$

Podemos definir entonces un sobrepotencial (η) respecto al potencial de circuito abierto como:

$$\eta = E - E_{ocp}$$

Ahora si reescribimos la ecuación (B.8) queda:

$$i_f = i_{ref}^o \left(\frac{c_o}{c_{oref}} \right)^{\alpha_a} \left(\frac{1-x}{1-x_{ref}} \right)^{\alpha_a} \left(\frac{x_{ref}}{x} \right)^{\alpha_c} \left(\frac{c_{ref}}{c} \right)^{\alpha_c} \left(\exp\left(\frac{\alpha_a F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{\alpha_c F \eta}{RT}\right) \right) \quad (B.9)$$

-Transporte de hidrógeno en las partículas de material activo

El transporte de materia (átomos e iones) en el material activo y/o en el electrolito de la batería, tiene lugar por medio de tres procesos: migración, convección y difusión. En este modelo para describir el transporte de H⁺ en las partículas de material activo de oxhidróxido de níquel, se consideran despreciables los aportes por convección y migración; siendo el transporte por difusión el proceso dominante. Considerando las partículas de material activo como quasiesferas de radio promedio r_a , el transporte de hidrógeno por difusión puede describirse utilizando las ecuaciones correspondientes a las leyes de Fick en coordenadas esféricas considerando solamente la coordenada radial (coordenada y); dadas las condiciones de accesibilidad a su superficie puede suponerse que el proceso ocurre exclusivamente en esa dirección [14].

El flujo de hidrógeno por unidad de área (J_H) resulta:

$$J_H = -D_H c_{\max} \frac{\partial x}{\partial y} \quad (B.10)$$

$$\frac{\partial x}{\partial t} = D_H c_{\max} \left(\frac{\partial^2 x}{\partial y^2} + \frac{2}{y} \frac{\partial x}{\partial y} \right) = -\frac{1}{c_{\max} y^2} \left(\frac{\partial [y^2 J_H]}{\partial y} \right) \quad (B.11)$$

donde J_H es el flujo (mol/s cm²) y D_H el coeficiente de difusión de hidrógeno en el material activo.

-Potencial medido en el circuito externo

El potencial total E_T medido experimentalmente, considerando la caída de potencial debida a la resistencia del electrolito en la celda (R_i), tiene la siguiente expresión:

$$E_T = E_m + i_T R_i \quad (B.12)$$

donde E_m , el potencial en el electrodo, es:

$$E_m = E|_L - \int_L^0 \frac{i_s}{\sigma} dz \quad (B.13)$$

Ecuaciones del modelado teórico del comportamiento dinámico del electrodo.

Resumen

A continuación se reescriben a modo de sumario las ecuaciones presentadas en este anexo que permiten describir los procesos que ocurren en el sistema, con las respectivas condiciones de contorno que se detallan:

Balance de materia en el electrolito:

$$\varepsilon \frac{\partial c}{\partial t} = D\varepsilon \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} + t_- \frac{\nabla i_e}{F} - \frac{i_f}{F} A_a \quad (B.2)$$

$$\nabla i_e = i_{Cdc} a_e + i_f A_a$$

Relación entre la Corriente en el electrolito i_e y el potencial de interfase E

$$i_e S = \nabla E - \frac{2RT}{F} \left(\frac{t_+}{c} + \frac{1}{2c_0} \right) \nabla c + \frac{i_T}{\sigma} \quad (B.7)$$

Corriente faradaica

$$i_f = i_{ref}^o \left(\frac{c_o}{c_{oref}} \right)^{\alpha_a} \left(\frac{1-x}{1-x_{ref}} \right)^{\alpha_a} \left(\frac{x_{ref}}{x} \right)^{\alpha_c} \left(\frac{c_{ref}}{c} \right)^{\alpha_c} \left(\exp\left(\frac{\alpha_a F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{\alpha_c F \eta}{RT}\right) \right) \quad (B.9)$$

Transporte de H en el material activo

$$J_H = -D_H c_{max} \frac{\partial x}{\partial y} \quad (B.10)$$

$$\frac{\partial x}{\partial t} = D_H c_{max} \left(\frac{\partial^2 x}{\partial y^2} + \frac{2}{y} \frac{\partial x}{\partial y} \right) = -\frac{1}{c_{max} y^2} \left(\frac{\partial [y^2 J_H]}{\partial y} \right) \quad (B.11)$$

Potencial medido

$$E_T = E_m + i_T R_i \quad (B.12)$$

$$E_m = E|_L - \int_L^0 \frac{i_s}{\sigma} dz \quad (B.13)$$

Condiciones iniciales y de contorno:

t=0	$x_{z,y} = (1 - \text{SOC}_{\text{inicial}})$ $E_z = E_{\text{ocp, inicial}}$ $c = c_b = c_{\text{ref}} = 6M$ $c_o = 55 M$
t>0	$z=0 \rightarrow \nabla c = 0; \quad i_e = 0; \quad \nabla E_0 = -\frac{i_T}{\sigma}$ $z=L \rightarrow c_L = c_b; \quad i_e = i_T;$ $\nabla E_L = \frac{2RT}{F} \left(\frac{t_+}{c_b} + \frac{1}{2c_0} \right) \nabla c_L + \frac{i_T}{\kappa}$

y=0	$J_H = 0$
y=r_a	$J_H = i_T / F$

Función impedancia del electrodo

La función de impedancia para una estructura porosa Z_p , descrita en la ecuación (B.14), se derivó en publicaciones anteriores a partir del modelo propuesto que antecede a esta sección en este capítulo [9,14].

En la derivación de Z_p la concentración del electrolito y el agua se consideran constantes debido a la amplitud pequeña en la señal de perturbación de potencial y

de operación en condiciones de potencial de equilibrio, es decir: $\nabla c = 0$ en las ecuaciones del modelo.

$$Z_p(j\omega) = \frac{L}{A_p(k + \sigma)} \left(1 + \frac{2 + \left(\frac{\sigma}{k} + \frac{k}{\sigma} \right) \cosh v(j\omega)}{v(j\omega) \sinh v(j\omega)} \right) \quad (B.14)$$

donde: $v(j\omega) = L \left(\frac{k + \sigma}{k\sigma} \right)^{1/2} Z_i^{-1/2}(j\omega)$

siendo L el espesor del electrodo, A_p el área geométrica, k la conductividad efectiva del electrolito, σ conductividad efectiva del sólido y Z_i la impedancia de la interfase material activo/electrolito por unidad de volumen ($\Omega \text{ cm}^3$).

La ecuación (B.14) puede simplificarse si la conductividad efectiva de la fase sólida es mucho mayor que la conductividad efectiva del electrolito ($k \ll \sigma$), hipótesis que se verifica cuando se conoce que actualmente los fabricantes de baterías agregan aditivos tales como Co, Co(OH)_2 o C para mejorar la conductividad en los electrodos de Ni(OOH) [19-22]. Entonces la ecuación (B.14) se puede escribir como:

$$Z_p(j\omega) = \frac{L}{A_p k} \left(\frac{1}{v(j\omega) \tanh v(j\omega)} \right) \quad (B.15)$$

Siendo: $v(j\omega) = L \left(\frac{1}{k} \right)^{1/2} Z_i^{-1/2}(j\omega)$

La impedancia de la interfase sólido/líquido, Z_i , está asociada a la impedancia de la doble capa eléctrica Z_{dc} y a la impedancia faradaica Z_F , las cuales están conectadas en paralelo. Por lo tanto:

$$Z_i^{-1} = Z_{dc}^{-1} + Z_F^{-1} \quad (B.16)$$

Donde la impedancia de la doble capa eléctrica (Z_{dc}) es:

$$Z_{dc} = \frac{1}{j\omega C_{dc} a_e} \quad (B.17)$$

Siendo $j = \sqrt{-1}$, C_{dc} la capacitancia de la doble capa eléctrica por unidad de área de interfase (F/cm^2), a_e el área de interfase por unidad de volumen (cm^{-1}) y $\omega = 2\pi f$ (f es la frecuencia de la señal de perturbación, en Hz).

Y la expresión para la impedancia faradaica (Z_f) es:

$$Z_F = \frac{Z_f(j\omega)}{A_a} \quad (B.18)$$

Para el que Z_f es la impedancia faradaica por unidad de área interfacial (Ωcm^2) y A_a es el área activa por unidad de volumen (cm^{-1}).

La expresión de Z_f , se derivó de la ecuación (B.9), a partir de una expansión en serie de Taylor seguida de linealización y transformación en términos de la transformada de Fourier [10,12]; teniendo en cuenta que el material activo es una solución sólida de una sola fase y que la corriente es función del sobrepotencial η y de la concentración fraccionaria de hidrógeno x_s , en la interfase material activo/electrolito, las concentraciones c y c_o , se consideraron constantes, como ya se explicó más arriba. Resultando entonces que:

$$Z_f(j\omega) = R_t - \frac{R T M(j\omega)}{F^2 SOC (1 - SOC)} \quad (B.19)$$

donde la expresión de $M(j\omega)$, que corresponde a la función de transferencia de materia, se deriva a partir de la transformada de Fourier de las leyes de Fick para geometría esférica, ecuaciones (B.10) y (B.11), considerando las condiciones de contorno correspondientes [24]. Como el proceso de intercalación ocurre en la interfase electrolito-superficie de la partícula, se considera el caso de difusión radial en partículas esféricas de radio r_a . Localizando la interfase electroquímica en $r=r_a$, $J_H = i/F$ y asumiendo, por características de simetría, la condición de contorno $J_H = 0$ en $r = 0$ [24], resulta:

$$M(j\omega) = \frac{r_a}{c_{\max} D_H} \frac{1}{1 - \psi_a \coth(\psi_a)} \quad (B.20)$$

$$\text{Siendo: } \psi_a = r_a \sqrt{\frac{i\omega}{D_H}}$$

Ahora bien, cuando ψ_a adquiere valores grandes, es decir para valores pequeños de D_H (como es el caso de los materiales de intercalación, estudiados en este trabajo) o cuando el radio de las partículas es grande, la función $M(j\omega)$, ecuación (B.20), puede simplificarse y ser representada por una función del tipo Warburg dada por:

$$M(j\omega) = \left[\frac{1}{c_{\max} \sqrt{D_H} j\omega} \right] \quad (\text{B.21})$$

Si esa suposición se cumple la expresión de $Z_f(j\omega)$, ecuación (B.19), puede simplificarse a la forma:

$$Z_f(j\omega) = R_t + \frac{A}{\sqrt{j\omega}} \quad (\text{B.22})$$

Donde:

$$R_t = \frac{RT}{i^0 F}$$

$$i^0 = i_{ref}^0 \left(\frac{c_o}{c_{oref}} \right)^{\alpha a} \left(\frac{1-x}{1-x_{ref}} \right)^{\alpha a} \left(\frac{x_{ref}}{x} \right)^{\alpha c} \left(\frac{c_{ref}}{c} \right)^{\alpha c}$$

$$A = \frac{RT}{F^2 SOC (1-SOC) c_{\max} \sqrt{D_H}}$$

Por lo que finalmente $Z_f(j\omega)$ puede expresarse como:

$$Z_f(j\omega) = \frac{RT}{i^0 F} + \frac{RT}{F^2 SOC (1-SOC) c_{\max} \sqrt{D_H} j\omega} \quad (\text{B.23})$$

Ahora bien, si consideramos que el material activo presenta dos tamaños diferentes de partículas (como ocurre en el *Capítulo III*), asociados a esos dos tamaños diferentes se consideran diferentes valores en el coeficiente de difusión D_H debido a los cambios en las propiedades de los materiales nanoestructurados.

Consecuentemente, la impedancia faradaica total por unidad de volumen se calcula a partir de la suma de las inversas de las impedancias asociadas a los dos tipos de partículas:

$$\frac{1}{Z_F} = \frac{A_{a1}}{Z_{f1}} + \frac{A_{a2}}{Z_{f2}} \quad (B.24)$$

donde A_{a1} y A_{a2} son las áreas activas por unidad de volumen asociadas a las 2 clases de partículas.

Estas ecuaciones (*B.15 - B.18* o *B.24, B.23*) permiten calcular la impedancia teórica total del electrodo (Z_P) y si se la compara con los espectros de impedancia registrados experimentalmente se pueden identificar parámetros característicos del sistema en estudio. Para ello se utiliza una herramienta informática: software Matlab, por medio de la cual, a través de la realización de un algoritmo que refleja el modelo, se pueden realizar ajustes óptimos de los registros experimentales.

El programa de ajuste está basado en el algoritmo de búsqueda de Nelder-Mead, donde la función que se minimiza es la función costo J_p , y el ajuste se considerará aceptable cuando $J_p < 5 \cdot 10^{-3}$ [9].

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A.K. Sood. *Journal of Applied Electrochemistry*, 16; 274; (1986).
- [2] M.E. Unates, M.E. Folker, J.R. Vilche, A.J. Arvía. *Journal of The Electrochemical Society*, 139; 2697-2704; (1992).
- [3] P. Cox, D. Pletcher. *Journal of Applied Electrochemistry*, 20; 549; (1990).
- [4] M. Vidotti, M.R. Silva, R.P. Salvador, S.I. Córdoba de Torresi, L.H. Dall'Antonia. *Electrochimica Acta*, 53; 4030-4034; (2008).
- [5] De Levie R. In: Delahay P, editor. "Advances in electrochemistry and electrochemical engineering", vol. VI. New York: Interscience; 329–397; (1961).
- [6] Caudy, J.P.; Fouilloux, P.; Keddan, M.; Takenouti, H. *Electrochimica Acta*, 26; 1585-1593; (1982).
- [7] C. Hitz, A. Lasia. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 500; 213-222; (2001).
- [8] Elida B. Castro, Luis F. Pinheiro Dick and Silvia G. Real. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29; 255-261; (2004).
- [9] Elida B. Castro, Silvia G. Real, Alejandro Bonesi, Arnaldo Visintin and Walter E. Triaca. *Electrochimica Acta*, 49; 3879-3890; (2004).
- [10] S.G. Real, M. Ortiz, E.B. Castro and A. Visintin. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33; 3493 – 3495; (2008).
- [11] W. B.Gu, C. Y. Wang, S. M. Li, M. M. Geng, B. Y. Liaw. *Electrochimica Acta*, 44; 4525 – 4541; (1999).
- [12] S. Motupally, C. C. Streinz, J. W. Weidner. *Journal of The Electrochemical Society*, 142/5; 1401 – 1408; (1995).
- [13] J. Newman, *Electrochemical Systems*, Second Edition. Prentice Hall (1991).
- [14] J.P. Meyers, M. Doyle, R.M. Darling, J. Newman. *Journal of The Electrochemical Society*, 147; 2930-2940; (2000).
- [15] B. Paxton, J. Newman. *Journal of The Electrochemical Society*, 144; 3818-3831; (1997).
- [16] Z. Mao, P. DeVidts, R.White, J. Newman. *Journal of The Electrochemical Society*, 141; 54-64; (1994).
- [17] K. Micka, I. Roušar. *Electrochimica Acta*, 25; 1085-1090; (1980).
- [18] E. B. Castro, R. H. Milocco. *Journal of Applied Electrochemistry*, 579; 113-123; (2005).

- [19] M. Oshitani, H. Yufu, K. Takashima, S. Tsuji, Y. Matsumaru. *Journal of The Electrochemical Society*, 136; 1590-1593; (1989).
- [20] A. Audemer, A. Delahaye, R. Farhi, N. Sac.-Epée, J.M. Tarascon. *Journal of The Electrochemical Society*, 144; 2614-2620; (1997).
- [21] R.D. Armstrong, G.W.D. Briggs, E.A. Charles. *Journal of Applied Electrochemistry*, 18; 215-219; (1988).
- [22] S. Nathira Begum, V.S. Muralidharan, C. Ahmed Basha. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34; 1548-1555; (2009).
- [23] E.B. Castro, D.J. Cuscueta, R.H. Milocco, A.A. Ghilarducci, H.R. Salva. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35/11; 5991-5998; (2010).
- [24] T. Jacobsen, K. West. *Electrochimica Acta*, 40; 255-262; (1995).