

## CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE MATERIALES ACTIVOS NANOESTRUCTURADOS Y NANOADICIONADOS PARA UNA BATERÍA PLOMO- ÁCIDO

*NE-011-P*

Marcelo Videá<sup>1,2\*</sup>, L.M. Martínez<sup>1,2</sup>, S. Castro<sup>2</sup>, S.A. Pérez-García<sup>3</sup>, L. Licea-Jiménez<sup>3</sup>, A. Morales-Sánchez<sup>3</sup>, M. Velasco-Soto<sup>3</sup>, S. García Esparza<sup>4</sup>, M. Treviño<sup>4</sup>, J.C. Ortiz Rodríguez<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Escuela de Ingeniería y Ciencias, Tecnológico de Monterrey, Monterrey, N.L. C.P. 64849

<sup>2</sup>Departamento de Química, Tecnológico de Monterrey, Monterrey, N.L. C.P. 64849

<sup>3</sup>Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C., Unidad Monterrey, Apodaca, N.L. C.P.66628

<sup>4</sup>Eneya, S.A. de C.V., Grupo GONHER, Santa Catarina, N.L. C.P. 66350

\*E-mail Responsable de la investigación: [mvidea@itesm.mx](mailto:mvidea@itesm.mx)

### RESUMEN

La innovación y diseño de materiales de alto desempeño para la industria de las baterías Plomo-Ácido depende de metodologías que permitan una rápida evaluación de las propiedades electroquímicas de los nuevos materiales en tiempos cortos (horas o días). Éstas deben brindar resultados que permitan correlacionar las propiedades de los materiales con el funcionamiento de una batería comercial. Con este propósito, se desarrollaron mini-electrodos, positivos y negativos, con los que se evaluaron electroquímicamente cuatro distintos materiales activos, formulados por CIMAV con base en óxido de plomo de tamaño de partícula comprendida en el rango de 600 nm a 6 µm y nanotubos de carbono como aditivo. Mediante el uso de voltamperometría cíclica y procesos de carga y descarga a corriente constante se encontró que la nanoestructuración de los materiales activos utilizados en la preparación de los electrodos y la introducción de nano-aditivos modifica el desempeño de los electrodos favorablemente. Por tanto, el diseño de una batería comercial dependerá de la selección óptima de estas modificaciones.

**Palabras Clave:** baterías plomo-ácido, voltamperometría cíclica, nanoestructuración, nanoaditivos

## 1. INTRODUCCIÓN

La innovación y diseño de materiales de alto desempeño para la industria de las baterías Plomo-Ácido se enfoca en el control de las características estructurales de los materiales activos tradicionales y la selección de aditivos que incrementen su eficiencia. En particular, el aumento del área superficial del material de electrodo activo para acumuladores de automóviles provoca un aumento considerable de la capacidad de las baterías. Un método eficaz para aumentar el área superficial del material activo es usar partículas de óxidos de plomo de tamaño inferior a  $1\ \mu\text{m}$ , así como la incorporación de aditivos nanoparticulados, por ejemplo, el uso de nanotubos de carbono [1,2]. Una alta área superficial puede mejorar la ciclabilidad de la batería, la aceptación de la carga y el rendimiento del material activo presente en los electrodos. [3]

Además, la innovación y el diseño de componentes de alto rendimiento para la industria de baterías de plomo-ácido depende de metodologías que permitan una rápida evaluación de las propiedades electroquímicas de los nuevos materiales en tiempos cortos (horas o días). [3,4]

La voltamperometría cíclica permite evaluar procesos de óxido-reducción que pueden correlacionarse con los procesos de carga y descarga que ocurren en las placas positiva y negativa de una celda y de esta manera ganar información sobre los eventos que dan lugar al desempeño de una batería. Los experimentos de voltamperometría cíclica permiten la evaluación de la actividad electroquímica de materiales activos, y si se grafica la corriente en función del tiempo de análisis, se pueden calcular las cargas catódica y anódica que el electrodo permite obtener, la eficiencia de recuperación de la carga y la vida efectiva con respecto al número de ciclos.

Por otro lado, la cronopotenciometría es una técnica electroanalítica que permite evaluar el potencial del electrodo como respuesta a un corriente constante. Esta técnica puede utilizarse para monitorear la cinética de procesos de formación de electrodos, de carga y descarga en los que se involucra la eficiencia del transporte de masa del electrolito al electrodo y al interior de los poros así como la transferencia de carga de los procesos de oxidación y reducción y con ello obtener parámetros.

En este estudio se prepararon electrodos positivos y negativos, a fin de evaluar electroquímicamente cuatro distintos materiales activos para baterías plomo ácido. Se utilizó óxido de plomo obtenido en un reactor Barton, proporcionado por Enerya, S.A. de C.V. como material

de referencia. Adicionalmente se utilizaron tres óxidos de plomo desarrollados por CIMAV: un óxido microparticulado obtenido por tratamiento en molino de bolas, un óxido nanoparticulado por un tratamiento de molido de alta energía y el óxido de plomo nanoparticulado adicionado con nanotubos de carbono (NTC).

## 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### 2.1. Construcción de los electrodos

Los electrodos fueron fabricados buscando la utilización de la menor cantidad posible de material activo a fin de reducir significativamente los tiempos de evaluación, comparado con las pruebas en baterías completas que toman meses para su evaluación. Tras la consideración de varias posibles alternativas se llegó a un diseño simple, basado en el uso una pequeña sección de las rejillas que actualmente empleadas para las placas de los acumuladores convencionales de la empresa Enerya, S.A. de C.V. Con este soporte para el empastado se construyeron electrodos con una masa de material activo de aproximadamente 200 mg. Para la elaboración de las pastas se utilizaron formulaciones proporcionadas por la compañía Enerya (óxido Barton) así como formulaciones diseñadas por CIMAV (identificadas en lo posterior como óxido tratado por molino de bolas, óxido nanoestructurado y óxido nanoestructurado adicionado con nanotubos de carbono).

El proceso de preparación de las pastas y su empastado se realizó siguiendo cercanamente el proceso que actualmente se utiliza en la línea de producción en la planta de Enerya, a fin de reproducir la composición y las propiedades fisicoquímicas de las placas positivas y negativas. Se colocó una pequeña porción de pasta del material activo en el hueco de la rejilla y se compactó utilizando un rodillo de madera, de tal forma que el material ocupara todo el orificio, que tuviera un contacto óptimo con la rejilla y estabilidad mecánica. Cada electrodo fue pesado antes y después del proceso de empastado para registrar la cantidad efectiva de material activo utilizado.

Una vez elaborados los electrodos con las pastas de los materiales activos positivos y negativos, éstos se llevaron a un proceso de curado, que consiste en un tratamiento térmico para promover la transformación del óxido en la pasta en las fases precursoras necesarias para la formación electroquímica de dióxido de plomo y plomo en los electrodos positivo y negativo,

respectivamente. El proceso de curado se realizó dentro de una de las mismas cámaras industriales de curado donde se da tratamiento a las placas comerciales, a fin de contar con las mismas condiciones de humedad y programa de temperatura que las placas comerciales.

## 2.2. Celda electroquímica

Para las pruebas electroquímicas se utilizó una celda de vidrio provista con una tapa de Teflón en una configuración de tres electrodos. Los electrodos preparados como se describe en la sección 2.1 se utilizaron como electrodos de trabajo; como electrodo de referencia se utilizó  $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{SO}_4$  (0.68 V vs. NHE) y como electrodo auxiliar, una porción sólida de rejilla con dimensiones 2cm x 2cm, como se muestra en la Figura 1a. Se utilizó ácido sulfúrico (densidad 1.21 g/mL) como electrolito en la evaluación electroquímica. Antes de iniciar cada análisis se permitió la impregnación del electrodo en el electrolito por un lapso de 30 minutos. Todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente.

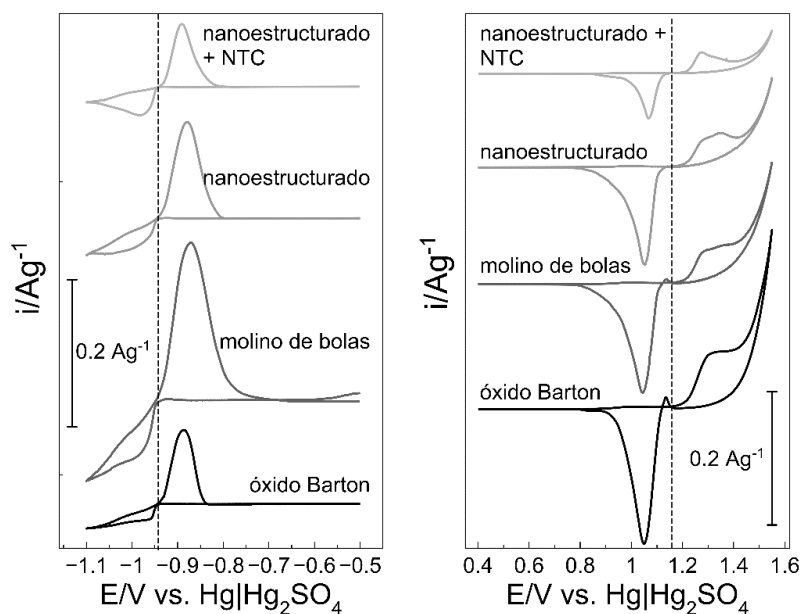
## 2.3. Técnicas electroquímicas utilizadas

La evaluación electroquímica de los electrodos curados se realizó mediante voltamperometría cíclica para observar los procesos de reducción y oxidación correspondientes a los materiales activos positivos y negativos. Para los primeros, el barrido de potencial se llevó a cabo en un rango de 0.4 V a 1.5 V con respecto al electrodo de referencia mientras que los materiales negativos se caracterizaron en un rango de -0.5 V a -1.1 V. El barrido se realizó a una velocidad de barrido de  $0.1 \text{ mVs}^{-1}$ .

El proceso inicial de formado de los electrodos y los experimentos de carga y descarga fueron realizados galvanostáticamente. En estos experimentos se registró el potencial del electrodo como respuesta a la corriente. El tiempo de aplicación de la corriente de formado se calculó a partir del valor teórico de la carga necesaria para la transformación equivalente al 50% del material activo a una corriente 0.1C. La descarga se llevó a cabo diferentes corrientes en un rango de 0.2C a 2C. La carga se llevó a cabo a una corriente de 1C tras un tiempo de reposo de cinco minutos.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se muestran los resultados de voltamperometría cíclica para los electrodos positivos y negativos preparados con óxido Barton, óxido tratado en molino de bolas, óxido nanoestructurado y óxido nanoestructurado adicionado con nanotubos de carbono. Las líneas punteadas indican los potenciales de equilibrio de 1.15 V para los electrodos positivos y  $-0.95$  V para los negativos, lo que coincide con el valor esperado de potencial de celda de 2.10 V.



**Figura 1.** Voltamperogramas para electrodos positivos (derecha) y negativos (izquierda) obtenidos a una velocidad de barrido de  $0.1 \text{ mVs}^{-1}$ . La corriente específica ( $\text{Ag}^{-1}$ ) se calculó normalizando el valor de la corriente con respecto a la masa del electrodo. Las líneas discontinuas marcan el potencial de equilibrio para electrodos positivos y negativos para facilitar la comparación entre los distintos materiales.

En la comparación de los voltamperogramas de los diferentes materiales activos positivos y negativos, puede apreciarse la diferencia en los valores de corriente específica de los picos catódicos y anódicos, respectivamente. El proceso catódico en los electrodos positivos es equivalente al proceso de descarga en la batería, mientras que para los electrodos negativos es el

proceso anódico. En la Tabla I se presentan los valores de la carga catódica,  $Q_c$ , y carga anódica,  $Q_a$ , y el porcentaje de eficiencia, calculado como el porcentaje de la carga recuperado durante el proceso de descarga. En el caso de los electrodos positivos es necesario hacer una corrección pues una fracción de la carga anódica se consume en la reacción de oxidación del agua.

**Tabla I.** Carga específica (expresada en unidades de  $Cg^{-1}$ ) observada en los procesos de descarga de los materiales activos positivos y negativos. El porcentaje de eficiencia corresponde a la relación entre las cargas calculadas para los procesos de carga y descarga de cada uno de los electrodos.

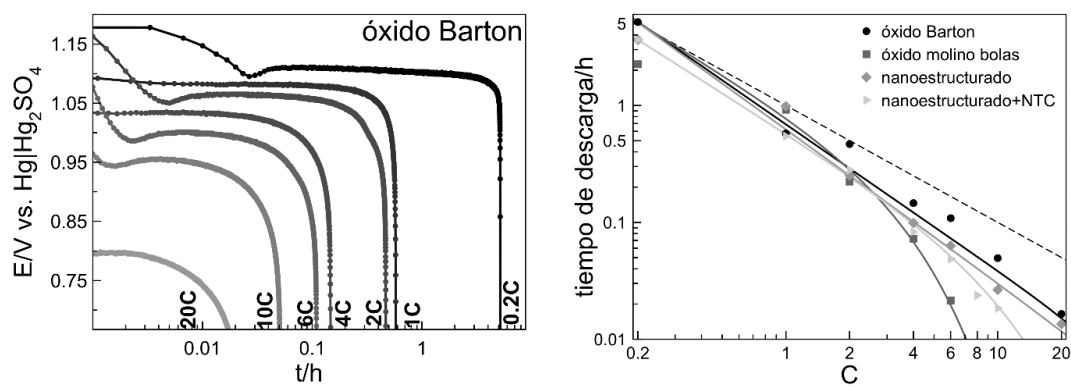
tipo de óxido	material positivo		material negativo	
	$Q_c/Cg^{-1}$	% eficiencia	$Q_a/Cg^{-1}$	% eficiencia
Barton	194	97	55	80
molino de bolas	184	45	198	94
nanoestructurado	151	41	87	86
nanoestructurado+NTC	52	83	46	75

La utilización del material positivo en el óxido nanoestructurado adicionado con NTC presenta el menor valor en comparación con los otros óxidos, aunque su porcentaje de eficiencia es el doble que para el óxido nanoestructurado. Esto puede deberse a la baja porosidad de estos materiales, mientras que para los óxidos Barton y el de molino de bolas los tamaños de partícula son micrométricos lo que conduce a una mayor porosidad. En el caso de los electrodos negativos, el proceso de evolución de hidrógeno no es tan significativo y las eficiencias obtenidas están por encima del 70%.

Los electrodos positivos fueron descargados a diferentes valores de corriente específica que se expresan en función de la capacidad teórica del material evaluada a una corriente de  $0.2C$ , a la que se espera que el electrodo se descargue en un tiempo total de 5 horas. En la Figura 2a se muestran los resultados para los experimentos de descarga para el óxido Barton. A partir de los tiempos de descarga a cada corriente se construyeron las curvas Peukert, que describen el tiempo de descarga,  $t_d$ , versus la corriente de descarga,  $i_d$ . Para una carga constante se espera que se cumpla la relación

$$t_d = k \times i_d^{-n} \quad (1)$$

valores teóricos para  $k$  y  $n$  iguales a 1.

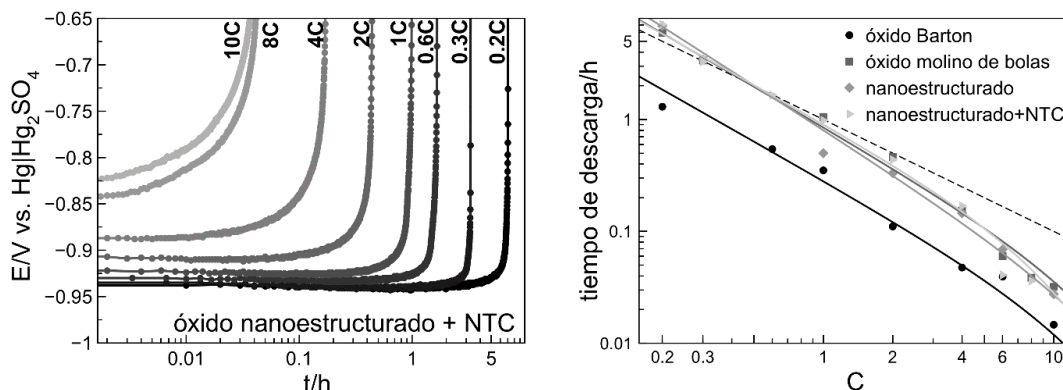


**Figura 2.** a) Curvas de descarga para electrodos del material positivo preparado con óxido Barton en un rango de corrientes 0.2C a 20C. b) Curvas de Peukert construidas a partir del tiempo de descarga obtenido para cada uno de los materiales positivos estudiados. La línea discontinua representa el comportamiento teórico y las líneas continuas describen el comportamiento experimental observado.

La desviación del comportamiento experimental con respecto al teórico, tanto en la pendiente inicial como en los valores de tiempo de descarga a corrientes mayores a 2C, es una medida del desempeño electroquímico del material y se relaciona con los procesos de transporte de masa y transferencia electrónica. Cuando la corriente de descarga se incrementa también se incrementa el sobrepotencial de descarga, lo que hace que el potencial del electrodo disminuya sin que el material activo sea consumido completamente. En la Figura 2a se puede observar que los electrodos preparados con óxido Barton y óxido nanoestructurado presentan el mejor desempeño durante la descarga. El óxido preparado en el molino de bolas presenta una desviación significativa a partir de una corriente de descarga 2C y el tiempo de descarga se acorta casi un orden de magnitud a una corriente 6C.

Los resultados de descarga para los electrodos negativos se presentan en la Figura 3. Como ejemplo se presentan las curvas de descarga para el óxido nanoestructurado en un rango de corriente de 0.2C a 10C (Figura 3a). En estos experimentos el comportamiento de los materiales negativos son muy similares, como puede observarse en la Figura 3b, con excepción de los resultados para

el electrodo preparado con óxido Barton. Este desplazamiento sistemático de los tiempos de descarga puede deberse a que sólo una tercera parte del total pasta en el electrodo era accesible durante los experimentos.



**Figura 3.** a) Curvas de descarga para electrodos del material negativo preparado con óxido nanoestructurado en un rango de corrientes 0.2C a 10C. b) Curvas de Peukert construidas para cada uno de los materiales negativos estudiados. La línea discontinua representa el comportamiento teórico y las líneas continuas describen el comportamiento experimental observado. Los tiempos de descarga a 0.2C son ligeramente mayores al valor teórico de 5 horas, excepto para los electrodos preparados con óxido Barton.

La Tabla II resume los valores de  $n$  para los materiales positivos y negativos. Estos valores se obtuvieron haciendo una regresión lineal tomando las corrientes mayores a 1C a fin de describir el grado de desviación de los tiempos de descarga con respecto a los valores teóricos.

**Tabla II.** Valores de la pendientes de las gráficas  $\log t_d$  vs.  $\log i_d$  obtenidos de las Figuras 2 y 3 mediante una regresión lineal a las corrientes mayores o iguales a 1C.

tipo de óxido	material positivo	material negativo
	$n$	$n$
Barton	1.26	1.51
molino de bolas	1.99	1.35
nanoestructurado	1.32	1.34
nanoestructurado+NTC	1.70	1.35



#### 4. CONCLUSIONES

A partir de las mediciones de voltamperometría cíclica y de cronopotenciometría para los electrodos positivos y negativos de cada uno de los materiales estudiados se puede concluir que los materiales modificados cumplen con las expectativas de desempeño para la fabricación de baterías plomo-ácido y que la nanoestructuración de los materiales activos utilizados en la preparación de los electrodos y la introducción de nano-aditivos modifica el desempeño de los electrodos favorablemente. El diseño de una batería comercial dependerá de la selección óptima de estas modificaciones.

#### 5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud al CONACYT por el apoyo financiero otorgado a través de la Convocatoria del Programa de Estímulos a la Investigación, Desarrollo Tecnológico e Innovación 2016, Proyecto N° 230891.

#### 6. REFERENCIAS

- [1] S.W. Swogger, P. Everill, D.P. Dubey, N. Sugumaran, *J. Power Sources*, **261**, 55 (2014)
- [2] N. Sugumaran, P. Everill, S.W. Swogger, D.P. Dubey, *J. Power Sources*, **279** 281 (2015)
- [3] Bose C.S.C, Laman F.C. Laman, *Telecomm. Energy Conf. INTELEC.*, 597-601 (2000)
- [4] L. Flores, G. López de Lara, S. García-Esparza, R. Flores Lira, M.Videa *ECS. Trans.*, **36**, 29 (2011).}