

UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIA
Departamento de Física



ESTABILIDAD ESTRUCTURAL Y COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO
DE LA ESPINELA $NiFe_2O_4$.

SCARLET IOVANKA FREZ BERNIER

Profesor Guía:

Dr. Daniel Osvaldo Serafini

Tesis para optar al Título Profesional de
Ingeniero Físico.

Santiago – Chile

2014

ESTABILIDAD ESTRUCTURAL Y COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE LA ESPINELA $NiFe_2O_4$.

Este trabajo de Titulación fue elaborado bajo la supervisión del profesor guía Dr. Daniel Serafini, del Departamento de Física, y ha sido aprobado por los miembros de la Comisión Calificadora, de, candidato, Dr. Álvaro San Martín y Dra. Loreto Troncoso.

Dr. Álvaro San Martín Ulloa.

Dra. Loreto Troncoso Aguilera.

Profesor Guía: Dr. Daniel O. Serafini.

Directora de Departamento: Dra. Yolanda Vargas Hernández.

AGRADECIMIENTOS.

A todas esas personas maravillosas que
han estado en mi camino cada vez que
las he necesitado.

TABLA DE CONTENIDOS

Resumen.....	9
1 Introducción	10
1.1 Motivación Medioambiental.....	10
1.2 Celdas y Baterías	11
1.3 Baterías de Ni-MH	14
1.3.1 Potencial y Capacidad de la Celda	16
1.3.2 Tipos de aleaciones para el electrodo negativo.....	16
1.4 Motivación.....	18
1.5 Objetivos generales y específicos.....	19
2 Estructura espinela.....	21
2.1 Estudio general	21
2.2 Ferritas de níquel	24
3 Técnicas utilizadas	27
3.1 Preparación de la aleación.....	27
3.1.1 Preparación de la muestra. Método de citratos o Sol-Gel.....	27
3.1.2 Composición de la muestra	28
3.2 Técnicas de caracterización	30
3.2.1 Análisis térmico	30
3.2.1.1 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	30
3.2.1.2 Termogravimetría	32
3.2.2 Caracterización Estructural	34
3.2.2.1 Análisis por Difracción de Rayos X	35
3.2.2.2 Análisis Rietveld	38
3.2.3 Caracterización Electroquímica	40
3.3 Preparación del Electrodo de Trabajo	42
4 Resultados y Análisis.....	43
5 Conclusiones.....	61
6 Referencias	63

INDICE DE ILUSTRACIONES

Figura 1: Esquema de una celda electroquímica en proceso de carga.....	12
Figura 2: Esquema de los procesos de carga y descarga en una celda electroquímica.....	15
Figura 3: Celda unidad de la espinela, vista desde el plano (111)	21
Figura 4: Celda unidad de la espinela, vista desde el plano (001)	22
Figura 5: Celda unidad de la espinela, vista desde el plano (011)	22
Figura 6: Subunidades que componen la celda unidad de la espinela	23
Figura 7: Diagrama de síntesis de la espinela $NiFe_2O_4$	29
Figura 8: Termograma con posibles resultados para un análisis DSC.....	31
Figura 9: Diagrama de un DSC de flujo de calor	32
Figura 10: Tres modos de termogravimetría, a) Termogravimetría Isotérmica, b) termogravimetría Quasi-Isotérmica, y c) Termogravimetría Dinámica	33
Figura 11: Equipo SDT Simultaneous DSC-TGA.....	34
Figura 12: Fenómeno de difracción sobre un arreglo ordenado de planos cristalinos.....	36
Figura 13: Difractómetro Shimadzu XRD 6000.	37
Figura 14: Patrón de difracción característico para el Silicio	37
Figura 15: Comparación entre las diferentes funciones utilizadas en el modelamiento de los picos de difracción	39
Figura 16: Celda de electroquímica de laboratorio	40
Figura 17: Galvanostato/potenciostato marca Arbin Instruments.....	41
Figura 18: Diagrama de preparación del electrodo.....	42

Figura 19: Difractograma de la muestra sin tratamiento térmico y sus respectivos índices de Miller.....	43
Figura 20: Rampa de temperaturas utilizada en los análisis térmicos.	45
Figura 21: Análisis DTA de la muestra sin tratamientos térmicos previos	46
Figura 22: Análisis termogravimétrico de la muestra sin tratamientos térmicos previos.	46
Figura 23: Difractograma e índices de Miller de la muestra con tratamiento térmico de 6 horas a 600°C.	47
Figura 24: Difractograma e índices de Miller de la muestra con un primer tratamiento térmico de 6 horas a 600°C y un segundo tratamiento térmico de 2 horas a 800°C.	48
Figura 25: Difractograma e índices de Miller de la muestra después de TG hasta 1000 °C.....	49
Figura 26: Análisis Rietveld para la fase $NiFe_2O_4$	50
Figura 27: Estructura cristalina obtenida por análisis Rietveld para la fase $NiFe_2O_4$	52
Figura 28: Estructura cristalina obtenida	52
Figura 29: Estructura del ciclado electroquímico.....	53
Figura 30: Curva voltaje versus tiempo para el electrodo 1a	54
Figura 31: Curva voltaje versus tiempo para el electrodo 1b	54
Figura 32: Difractograma del electrodo después de un ciclo completo de carga y descarga.	55
Figura 33: Curva voltaje versus tiempo para el electrodo con 12 horas de carga	56

Figura 34: Plateaus obtenidos para el voltaje durante el proceso de carga en el electrodo Fe_2O_3	57
Figura 35: Plateaus obtenidos para el voltaje durante el proceso de carga en el electrodo Fe_3O_4	58
Figura 36: Plateaus obtenidos para el voltaje durante el proceso de carga en el electrodo $CoFe_2O_4$	58

INDICE DE TABLAS

Tabla 1: Cuadro resumen de los tipos de baterías existentes y sus principales características	13
Tabla 2: Familias de compuestos intermetálicos	18
Tabla 3: Reactivos utilizados en el proceso de síntesis	28
Tabla 4: Reactivos utilizados en el proceso de síntesis.....	38
Tabla 5: Posiciones de los picos de difracción y sus respectivos índices de Miller.....	44
Tabla 6: Parámetros cristalográficos de la espinela $NiFe_2O_4$	50
Tabla 7: Parámetros estructurales para la fase $NiFe_2O_4$ después del Refinamiento Rietveld para datos de DRX en el espacio cúbico F D -3 M. También se entregan los factores de confiabilidad R.	51
Tabla 8: Subredes metálicas y sus respectivas valencias	59
Tabla 9: Contabilización de electrones y enlaces disponibles para las estructuras en estudio.....	59
Tabla 10: Contabilización de electrones y enlaces disponibles para las estructuras en estudio	60

Resumen

Esta tesis tiene como objetivo general la obtención y estudio electroquímico de la espinela $NiFe_2O_4$ como parte del ánodo de una batería de Níquel Metal Hidruro (NiMH).

En primer lugar, se estudió la espinela $NiFe_2O_4$ como potencial ánodo en una batería recargable de Ni-MH desde un punto de vista cristalográfico. Se encontró que la estructura cristalina a temperatura ambiente se define en el grupo espacial cúbico Fd-3m, que posee una gran cantidad de intersticios disponibles en la estructura lo que hacen de ella un potencial almacenador de hidrógeno.

En segundo lugar, se obtuvo la espinela $NiFe_2O_4$ por el método de citratos y un posterior tratamiento térmico, en tanto que la verificación de las fases presentes en la estructura se realizó utilizando difracción de rayos X.

Finalmente, se analizó la espinela obtenida como parte del electrodo negativo de una celda electroquímica mediante ciclos de carga y descarga, obteniendo capacidades muy cercanas a 0 (mAh/g) con lo que se determina que la espinela $NiFe_2O_4$ no es un buen material activo como parte de un electrodo negativo en una batería de Ni-MH.

1. Introducción

1.1 Motivación medioambiental

La forma de enfrentar el cambio climático originado por las actividades humanas es uno de los desafíos medioambientales más importantes de los últimos tiempos, ya que de éste cambio depende el desarrollo sustentable de la humanidad. Existen diversas opiniones respecto al origen del evidente cambio climático al que nos vemos enfrentados, sin embargo, es innegable que el progresivo aumento en los gases de efecto invernadero consecuencia de la quema de combustibles fósiles, la deforestación y los cambios de uso de suelo, así como diversos procesos industriales han estado afectando el ecosistema en el último tiempo.

El cambio climático, por la importancia de las actividades que lo originan y por sus alcances y consecuencias, no sólo constituye un problema ambiental sino un problema de desarrollo, con profundos impactos potenciales en la sociedad, la economía y los ecosistemas. Mitigar el cambio climático implica limitar y reducir las emisiones de gases efecto invernadero a la atmósfera, a niveles muy inferiores a los que prevalecen en la actualidad. Esta es una tarea que reclama la participación de todos sobre una base de cooperación y entendimiento de alcance mundial.

La creciente preocupación por los temas medioambientales ha conducido el desarrollo de fuentes de energía alternativas a los combustibles fósiles¹.

Una vez expuesto el complicado escenario climático en el que estamos inmersos, es de vital importancia lograr la independencia del petróleo por medio de la producción de energías limpias. En los últimos tiempos se ha logrado grandes avances en la producción de energía por medio de la construcción de represas hidroeléctricas, y la implementación de celdas fotovoltaicas y generadores eólicos en lugares estratégicos. Sin embargo, estas

¹ Protocolo de gases efecto invernadero. Estándar corporativo de contabilidad y reporte. World Resources Institute.

plantas de energía eléctrica dependen de las condiciones climáticas para su óptimo funcionamiento, por lo que no es posible su implementación en cualquier lugar geográfico, a la vez que su producción no siempre cumple con la demanda energética del sector. Así, el poder almacenar el exceso de energía producida para utilizarla en otro momento ayudaría sustancialmente a depender menos del petróleo. Por lo tanto, los acumuladores de energía o baterías se presentan como un complemento fundamental en los procesos de producción de energía.

1.2 Celdas y baterías

La función de una batería es almacenar energía, aportándola como electricidad durante su descarga. Una batería es un sistema que convierte energía química en energía eléctrica por medio de reacciones electroquímicas de oxidación-reducción, también llamadas reacciones redox. Este tipo de reacciones involucran la transferencia de electrones desde un material a otro a través de un circuito eléctrico.

La unidad electroquímica básica es la celda electroquímica, que está formada por:

- 1) Electrodo negativo o ánodo, que es quien se oxida durante la reacción electroquímica y entrega electrones al circuito
- 2) Electrodo positivo o cátodo, que es quien se reduce durante la reacción electroquímica y acepta electrones del circuito.
- 3) Electrolito, es el medio donde ocurre la transferencia de carga dentro de la celda, entre el ánodo y el cátodo. Normalmente es un líquido con sales disueltas para generar conductividad iónica.

Una batería consiste en un arreglo de una o más celdas electroquímicas, que dependiendo de las especificaciones necesarias de corriente y voltaje se conectan en serie o en paralelo. Así, las conexiones de celdas en serie proveen mayor voltaje y las conexiones en paralelo entregan una mayor corriente.

Las operaciones fundamentales de una batería son su carga y descarga. En el proceso de carga de la celda electroquímica, los electrones fluyen por medio de una carga externa desde el ánodo hacia el cátodo. El circuito eléctrico se completa en el electrolito debido al flujo de iones negativos hacia el ánodo y de iones positivos hacia el cátodo. Como se observa en el diagrama de la figura 1

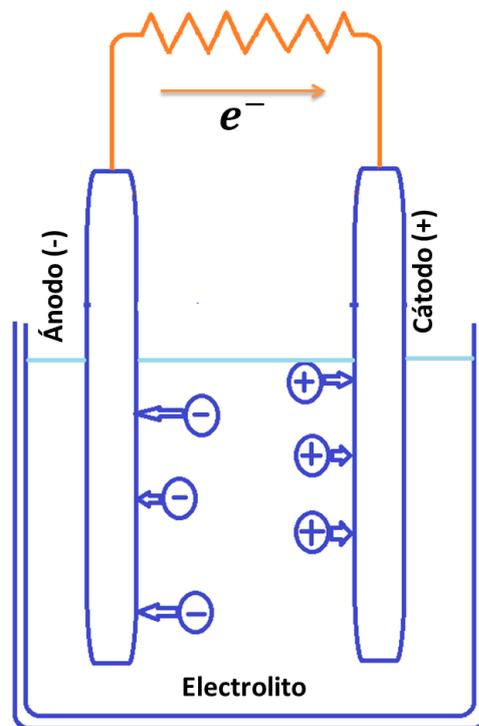


Figura 1: esquema de una celda electroquímica en proceso de carga.

Las baterías electroquímicas se clasifican como primarias o secundarias dependiendo de su capacidad de recarga eléctrica. Las baterías primarias son aquellas no recargables mientras que las secundarias son aquellas recargables.

En el mercado existen diversos tipos de baterías secundarias o recargables, los tipos de baterías y sus características principales se resumen en la tabla 1

Batería	Plomo	Níquel Cadmio (Ni-Cd)	Níquel Metal-Hidruro (Ni-MH)	Ión Litio (Li-Ión)
Voltaje por celda (V)	2.0	1.2	1.2	3.7
Electrodos	Dos de plomo	Ánodo de cadmio y cátodo de hidróxido de níquel $Ni(OH)_2$	Cátodo de $Ni(OH)_2$ y ánodo de una aleación metálica capaz de hidrurarse	Ánodo de grafito y cátodo de óxido de cobalto, óxido de manganeso o $LiFePO_4$
Electrolito	Ácido sulfúrico H_2SO_4	Hidróxido de potasio KOH	Hidróxido de potasio KOH	Sal de litio
Temperatura [°C]	-65 a 80	-20 a 65	-10 a 65	-20 a 60
Ciclo de vida (carga y descarga)	300	500	500	500
Costo	Bajo	Bajo	Medio	Alto

Tabla 1: cuadro resumen de los tipos de baterías existentes y sus principales características

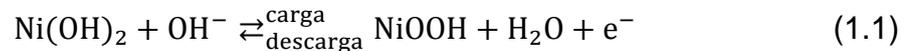
Acorde a los avances e investigaciones realizadas recientemente, el presente trabajo se centrará en las Baterías de Níquel-Metal Hidruro.

1.3 Baterías de Ni-MH

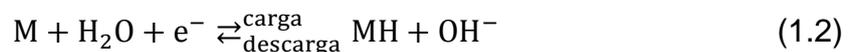
La principal característica de las baterías de Ni-MH es que son capaces de absorber, liberar y transportar hidrógeno entre los electrodos de la celda.

Durante la carga de la batería, en el electrodo positivo de la celda el material activo es Ni(OH)_2 , mientras que en el electrodo negativo el material activo es el hidrógeno en forma de hidruro metálico (MH). La importancia de la aleación metálica es que debe ser capaz de absorber y liberar hidrógeno dependiendo de si la batería se está cargando o descargando.

El electrolito está formado por una solución acuosa de KOH. Así, durante el proceso de carga de la celda, en el electrodo positivo se produce la combinación de Ni(OH)_2 con un hidroxilo $(\text{OH})^-$ del electrolito, generándose oxihidróxido de níquel, agua (H_2O) y un electrón e^- ; mientras que en la descarga el oxihidróxido de níquel reaccionará con una molécula de agua para formar Ni(OH)_2 y $(\text{OH})^-$, como indica la ecuación (1.1)



Mientras tanto, en la aleación metálica (M) del electrodo negativo, el agua (H_2O) del electrolito y un electrón e^- reaccionan para producir hidruro metálico en el electrodo negativo y un $(\text{OH})^-$ en el electrolito, en tanto que para el proceso de descarga ocurre lo contrario, se libera el hidrógeno (H^+) almacenado en la aleación metálica que se combina con los $(\text{OH})^-$ del electrolito formando agua (H_2O), como se observa en la ecuación (1.2)



Finalmente, y considerando las reacciones que ocurren tanto en el electrodo positivo como en el electrodo negativo, se tiene que la reacción global de la celda



En la figura 2 se observa en forma esquemática las reacciones que ocurren en los procesos de carga y descarga de una celda de Ni-MH ^{2 3}.

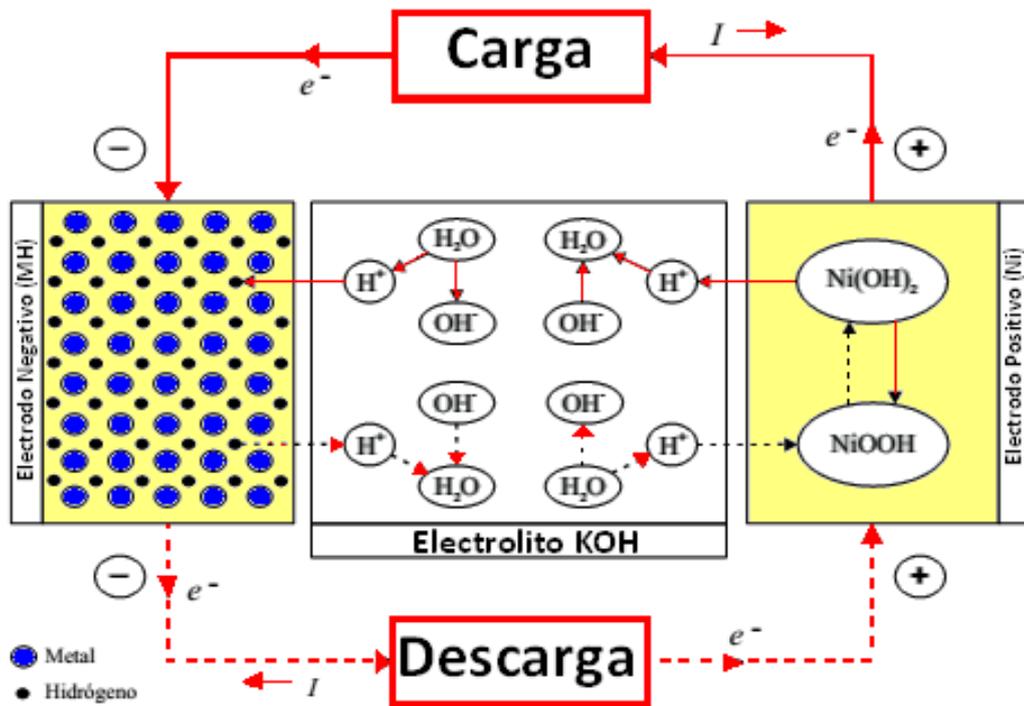


Figura 2: esquema de los procesos de carga y descarga en una celda electroquímica.

² Análisis estratégico de reciclado de baterías para vehículos eléctricos. Augusto Fuentes Majano. Universidad Carlos III de Madrid.

³ Elaboración, caracterización e hidruración de materiales para electrodos negativos de baterías. Diego J. Cuscuela. 2010

1.3.1 Potencial y capacidad de la celda

Uno de los parámetros más importantes en el análisis electroquímico es el valor de la Energía Potencial de la celda, E°

El potencial y la capacidad teórica de la celda dependen de los materiales con que están formados el cátodo y el ánodo. Cuando ocurre una reacción química, el cambio en la energía libre del sistema está expresado por

$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ} \quad (1.4)$$

Donde: F representa la constante de Faraday (96487 Coulomb o 26,8 Ah),

n representa el número de electrones involucrados en la reacción estequiométrica

E° representa el potencial estándar en voltios (V).^{4 5}

El potencial estándar de una celda está determinado por el tipo de materiales activos presentes en ella y se puede calcular sumando los potenciales estándares de cada electrodo, mediante los datos de energía libre estándar o los obtenidos experimentalmente. Para el caso de una batería de Ni-MH, los potenciales estándares de cada electrodo y el global de la celda son:

Potencial de oxidación del ánodo: 0,83 V

Potencial de reducción del cátodo: 0,52 V

Potencial global de la celda: 1,35 V

La capacidad de descarga teórica de una especie electroactiva que se descarga completamente en una pila está dada por la expresión:

$$C_t = xnF \quad (1.5)$$

⁴ Análisis estratégico de reciclado de baterías para vehículos eléctricos. Augusto Fuentes Majano. Universidad Carlos III de Madrid.

⁵ Elaboración, caracterización e hidruración de materiales para electrodos negativos de baterías. Diego J. Cuscueta. 2010

Donde: x representa la cantidad de moles del material activo

n representa el número de electrones que participan en la reacción

F representa la constante de Faraday.

Esta ecuación define la cantidad total de electricidad involucrada en la reacción química y se define en términos de Coulombs o Ampere-hora.

Reescribiendo la ecuación (5) en términos de mAh/g , se obtiene

$$C = \frac{nF}{3,6Wm} [mAh/g] \quad (1.6)$$

Donde Wm representa el peso molecular de la aleación.

Cuando se tienen aleaciones capaces de hidrurarse, cada ión que entra o sale de la estructura equivale a un electrón n .

Experimentalmente, la capacidad de descarga de la celda electroquímica se calcula multiplicando el tiempo que tarda la descarga del electrodo de trabajo, t , por la corriente de descarga utilizada, I_d , y dividiendo por la cantidad de material activado, m , como se observa en la ecuación (1.7)

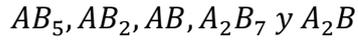
$$C = \frac{(t_2 - t_1) \cdot I_d}{m} [mAh/g] \quad (1.7)$$

Donde $(t_2 - t_1)$ representa el tiempo total de descarga.⁶

1.3.2 Tipos de aleaciones para el electrodo negativo

Se han estudiado muchos compuestos formadores de hidruros como materiales activos en electrodos negativos de baterías de Ni-MH. La gran cantidad de compuestos estudiados puede clasificarse en cinco categorías principales, llamadas

⁶ Estudio del almacenamiento de carga y mecanismo de conducción de la perovskita de $La_{0,4}Sr_{0,6}FeO_{3-\delta}$. Loreto Troncoso. Universidad de Santiago de Chile



Donde, *A* está compuesto de metales formadores de hidruros, en tanto que *B* está hecho de metales no formadores de hidruros. En la tabla 2 se resume los tipos de compuestos intermetálicos y sus principales características.

Compuesto Intermetálico	Ejemplos	<i>A</i>	<i>B</i>	Estructura
AB_5	$LaNi_5$ $YCoH_3$	Grupo III (incluyendo tierras raras)	Grupo VIII	Hexagonal Fases Haucke
AB_2	ZrV_2 $ZrMn_2$	Grupo III, tierras raras o Grupo IV	Grupo VIII (grupo II, IV, VI o VII)	Hexagonal o Cúbica Fases de Laves
AB	$TiFe$ $ZrNi$	Grupo IV o tierras raras	Grupo VIII	Cúbica,
A_2B_7	Y_2Ni_7 Th_2Fe_7	Al menos una tierra rara, también incluyen <i>Mg</i>	Incluyendo al níquel, los radios atómicos de <i>x</i> e <i>y</i> deben estar entre 1:2 y 1:5 (A_xB_y)	Hexagonal
A_2B	Mg_2Ni Ti_2Ni	Grupo IV o Grupo IIA	Grupo VIII	Cúbica

Tabla 2: familias de compuestos intermetálicos. ⁷

Cada uno de los compuestos intermetálicos mencionados en la tabla 2 poseen ventajas y desventajas, tales como diferentes capacidades de descarga, posibilidad de obtener fases puras, reversibilidad, número de ciclos de vida,

⁷ Nickel-based batteries: materials and chemistry. P-J TSAI y L. I. CHAN. University of New South Wales, Australia

entre otros. Adicionalmente, la elección del ánodo de una batería debe considerar los siguientes aspectos:

- Eficiencia como agente reductor
- Elevada capacidad coulombica (Ah/g)
- Buena conductividad
- Estabilidad térmica
- Fácil fabricación
- Bajo costo

1.4 Motivación

En trabajos previos realizados con óxido de hierro (Fe_2O_3) se encontró que durante la carga de la celda electroquímica se producían dos plateau en la curva voltaje/tiempo, uno de ellos correspondiente a un cambio de fase de estructura hematita (Fe_2O_3) a magnetita (Fe_3O_4), y el otro debido a la absorción de hidrógeno en la estructura. La transición de fase provoca ciclos de cambio de volumen que inestabilizan mecánicamente el electrodo. Por lo tanto, se ha trabajado con espinelas substituidas para impedir el cambio de fase y determinar la influencia de los substituyentes en la capacidad de hidruración del compuesto.

La mayor capacidad de carga de la celda se observaba durante la fase magnetita (que es donde ocurre la absorción de hidrógeno), por lo que el objetivo del estudio del óxido de hierro substituido con níquel es mantener la estructura de la fase estable durante el ciclado electroquímico.

1.5 Objetivos generales y específicos

Objetivo general: analizar el comportamiento de la espinela NiFe_2O_4 como electrodo negativo en baterías de NiMH.

Objetivos específicos:

- Obtener por el método de citratos la espinela NiFe_2O_4
- Determinar los parámetros óptimos para la cristalización de la espinela NiFe_2O_4 , utilizando las técnicas de Calorimetría Diferencial de Barrido y Difracción de Rayos X.
- Estudiar el comportamiento electroquímico de la espinela NiFe_2O_4 como parte del ánodo de una batería de NiMH.

2. Estructura Espinela

2.1 Estudio general

Las espinelas constituyen un amplio grupo de cristales inorgánicos de fórmula general AB_2O_4 , donde su principal representante es el Aluminato de Magnesio $MgAl_2O_4$.

La estructura cristalina de la espinela fue determinada por Bragg y Nishikawa en 1915. La mayoría de los compuestos tipo espinela pertenecen al grupo espacial $Fd\bar{3}m$. La estructura espinela se basa en un empaquetamiento cúbico fcc compacto, donde los átomos de oxígeno se ubican en los centros de las caras, y los huecos octaédricos y tetraédricos están parcialmente ocupados. Las figuras 3, 4 y 5 representan la celda unidad de la espinela vistas desde los planos (111), (001) y (011), respectivamente ⁸

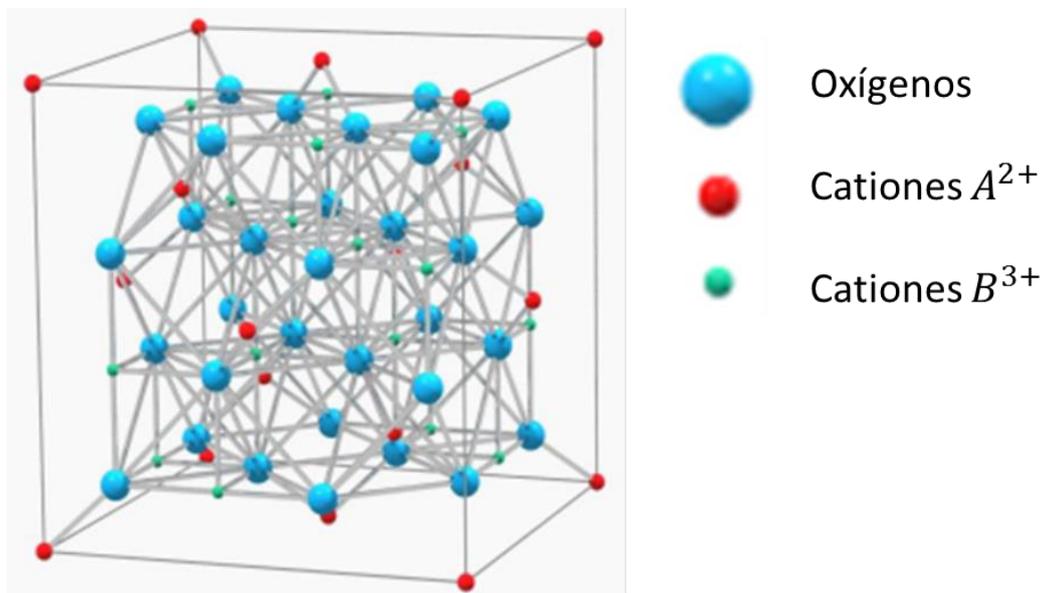


Figura 3: celda unidad de la espinela, vista desde el plano (111)

⁸ Estudio y Caracterización de Compuestos tipo Espinela $M^{II}Al_2O_4$, mediante rutas de síntesis no convencionales. Aplicación a la Industria Cerámica. Isaac Nebot Díaz. Escuela Superior de Tecnología y Ciencias Experimentales. Universitat Jaume I, Castellón

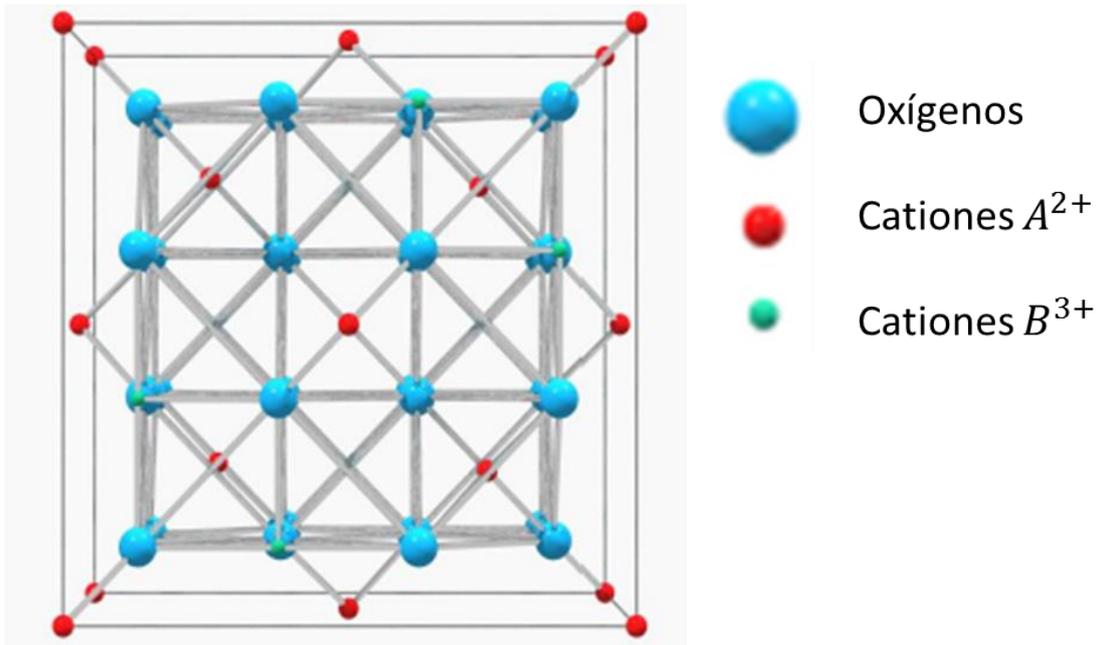


Figura 4: celda unidad de la espinela, vista desde el plano (001)

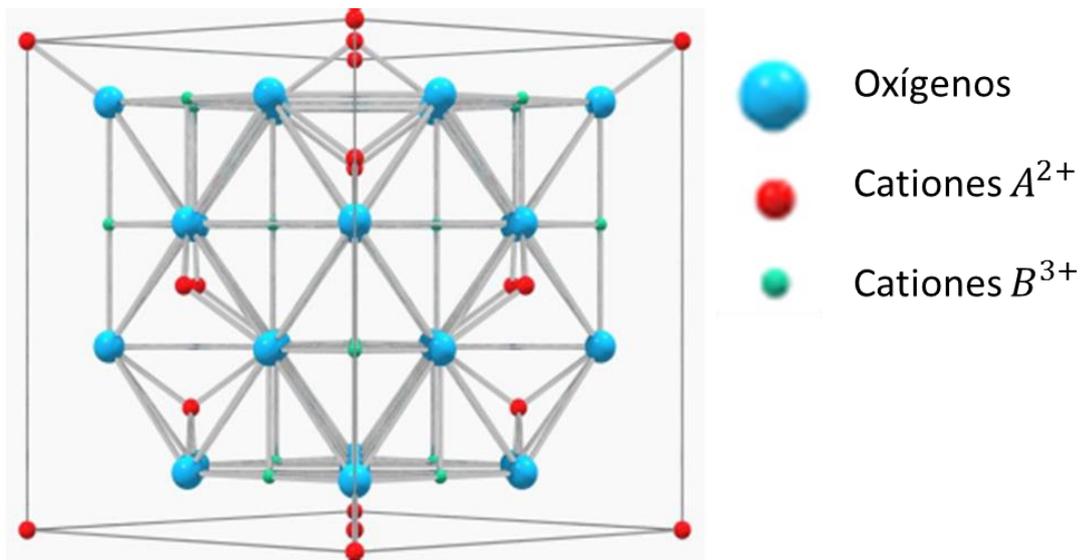


Figura 5: celda unidad de la espinela, vista desde el plano (011)

La celda unidad cúbica se constituye de ocho subceldas cúbicas más pequeñas, donde cuatro de ellas son tetraedros AO_4 , y los otro cuatro cubos tienen los iones B^{3+} y oxígenos en los vértices, formando unidades B_4O_4 . Estas

unidades AO_4 y B_4O_4 se distribuyen de forma simétrica en la celda. Como se observa en la figura 6.

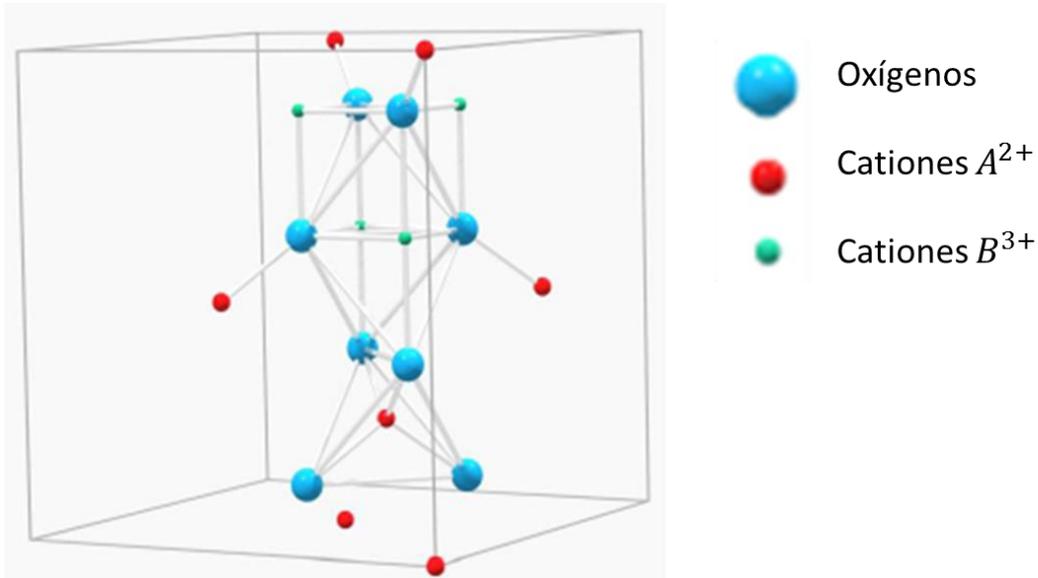


Figura 6: subunidades que componen la celda unidad de la espinela

Así, la celda unidad contiene 32 oxígenos en empaquetamiento compacto casi perfecto de fórmula $A_8B_{16}O_{32}$. Existen 96 huecos disponibles entre los oxígenos, de los cuales 64 son sitios tetraédricos y 32 son sitios octaédricos. Los cationes A^{2+} y B^{3+} se insertan en los huecos llenando la mitad de las posiciones octaédricas disponibles y un octavo de las posiciones tetraédricas.

Existen dos tipos de arreglos de espinelas dependiendo de la forma en que se posicionen los cationes A^{2+} y B^{3+} . En las “espinelas normales” los 8 cationes A^{2+} se sitúan en huecos tetraédricos de la celda unidad, mientras que los 16 cationes B^{3+} se posicionan en huecos octaédricos de la celda unidad. El otro tipo de estructura espinela se denomina “espinela inversa” y en ella los 8 cationes A^{2+} se sitúan en sitios octaédricos y los 16 cationes B^{3+} se sitúan, 8 en sitios octaédricos y la otra mitad en sitios tetraédricos.

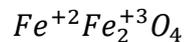
Uno de los factores que puede influenciar la distribución de los iones en los sitios octaédricos o tetraédricos es el radio iónico, ya que como el sitio tetraédrico es el más pequeño, se espera que los iones de menor tamaño

ocupen estos sitios. Los iones trivalentes son en general más pequeños que los divalentes y eso tiende a favorecer la estructura inversa.

La estructura que será estudiada en este trabajo es la Ferrita de Níquel, que corresponde a una estructura espinela inversa como la definida en este capítulo.

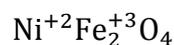
2.2 Ferritas de níquel

Estudios previos realizados en el Laboratorio de Materiales del Departamento de Física de la Universidad de Santiago de Chile, en los que se trabajó con hematita (Fe_2O_3) como material activo en el electrodo negativo de una celda para una batería de NiMH, dieron como resultado que durante el proceso de carga del electrodo la hematita (Fe_2O_3) sufría un cambio de fase transformándose en magnetita (Fe_3O_4), la que corresponde a un óxido mixto en donde los iones Fe presentan valencias +2 y +3, como se muestra a continuación



Durante el proceso de carga del electrodo, se registraron dos plateau en las curvas del voltaje como función del tiempo, uno de ellos corresponde al cambio de fase de Fe_2O_3 a Fe_3O_4 , en tanto que el segundo plateau es atribuible a una absorción de hidrógeno en el ánodo de la celda. Y es en esta segunda fase, magnetita, donde se registraron los mayores valores para la capacidad de descarga de la celda.

Uno de los objetivos de este trabajo es eliminar el plateau correspondiente al cambio de fase del material activo del electrodo negativo. Por esta razón se estudiará la ferrita de níquel ($NiFe_2O_4$), un compuesto que tiene la misma estructura cristalina de la magnetita, y en donde la distribución de los iones es análoga, con



La ferrita de níquel presenta una estructura del tipo espinela inversa, como se describió en el capítulo anterior, donde los 8 sitios octaédricos están ocupados por los 8 iones trivalentes (Fe) y los 16 sitios tetraédricos están ocupados por los 8 iones divalentes (Ni) y 8 iones trivalentes (Fe). Representada por la forma $(Fe_1^{3+})_{Oct}(Ni_1^{2+}Fe_1^{3+})_{Tetr}O_4$.

Previamente se mencionó que uno de los requerimientos para obtener un buen electrodo negativo en una celda de NiMH es que sea un buen conductor, en las

ferritas los iones son capaces de adoptar distintos estados de valencia. Así, la buena conductividad eléctrica de las ferritas está asociada a la presencia simultánea de iones con valencias +2 y +3 en sus posiciones correspondientes (generalmente en las posiciones tetraédricas). El electrón extra de la posición tetraédrica del ión +3 puede migrar fácilmente a la posición adyacente ocupado por un ión +2 (intercambiando los estados de valencia). Y bajo la presencia de un campo eléctrico, un gran número de estos intercambios son los que definen la conductividad eléctrica. ⁹

⁹ Estudio y Caracterización de compuestos tipo espinela $M^{II}Al_2O_4$, mediante rutas de síntesis no convencionales. Aplicación a la Industria Cerámica. Isaac Nebot Díaz. Universitat Jaume I, Castellón

3. Técnicas utilizadas

El trabajo realizado contempla dos áreas generales en cuanto a las técnicas utilizadas, en primer lugar se encuentra la preparación de la muestra por un método químico que será detallado a continuación; y en segundo lugar se contemplan las técnicas de caracterización de la aleación, que incluyen una caracterización térmica, cristalográfica y electroquímica.

3.1 Preparación de la aleación

3.1.1 Preparación de la muestra. Método citratos o Sol-Gel

La muestra fue preparada por el Método de Citratos o también llamado Sol-Gel, que permite la elaboración de materiales amorfos y policristalinos utilizando como reactivos polvos cristalinos que contengan los iones metálicos necesarios para la estructura final. Así los materiales pueden diseñarse desde el principio, basándose en las características deseadas como finales.

Esta técnica química consiste en la formación de un gel, por eliminación de disolvente, a partir de una dispersión de partículas suspendidas en la solución (debido al Movimiento Browniano) que contiene los reactivos, evitando así la segregación de las diferentes especies. Al gel obtenido se debe extraer el solvente aplicando calor, hasta obtener un polvo cristalino.

La utilidad del método se debe a que necesita menor temperatura en comparación con otros métodos tradicionales de preparación de materiales por fusión. ¹⁰

¹⁰ Fabricación de materiales amorfos y policristalinos con la ruta sol-gel. J. Castañeda – Contreras. Centro Universitario de Los Lagos. Universidad de Guadalajara

3.1.2 Composición de la muestra

En la elaboración de la muestra se usaron como reactivos Nitrato de Níquel y Nitrato de Hierro, ambos de pureza analítica, adicionalmente se utilizó ácido cítrico y etilenglicol para el proceso de síntesis de la espinela. Las cantidades estequiométricas para la preparación de 3gr de óxido se especifican en la tabla 3.

Compuesto	Cantidad
Nitrato de hierro $Fe(NO_3)_3 \times 9H_2O$	10,5 gr
Nitrato de níquel $Ni(NO_3)_2 \times 6H_2O$	3,7791 gr
Ácido cítrico $H_3C_6H_5O_7 \times H_2O$	3 gr
Etilenglicol $C_2H_6O_2$	9ml

Tabla 3: reactivos utilizados en el proceso de síntesis

El diagrama de la figura 7 detalla los pasos a seguir en el proceso de síntesis de la espinela.

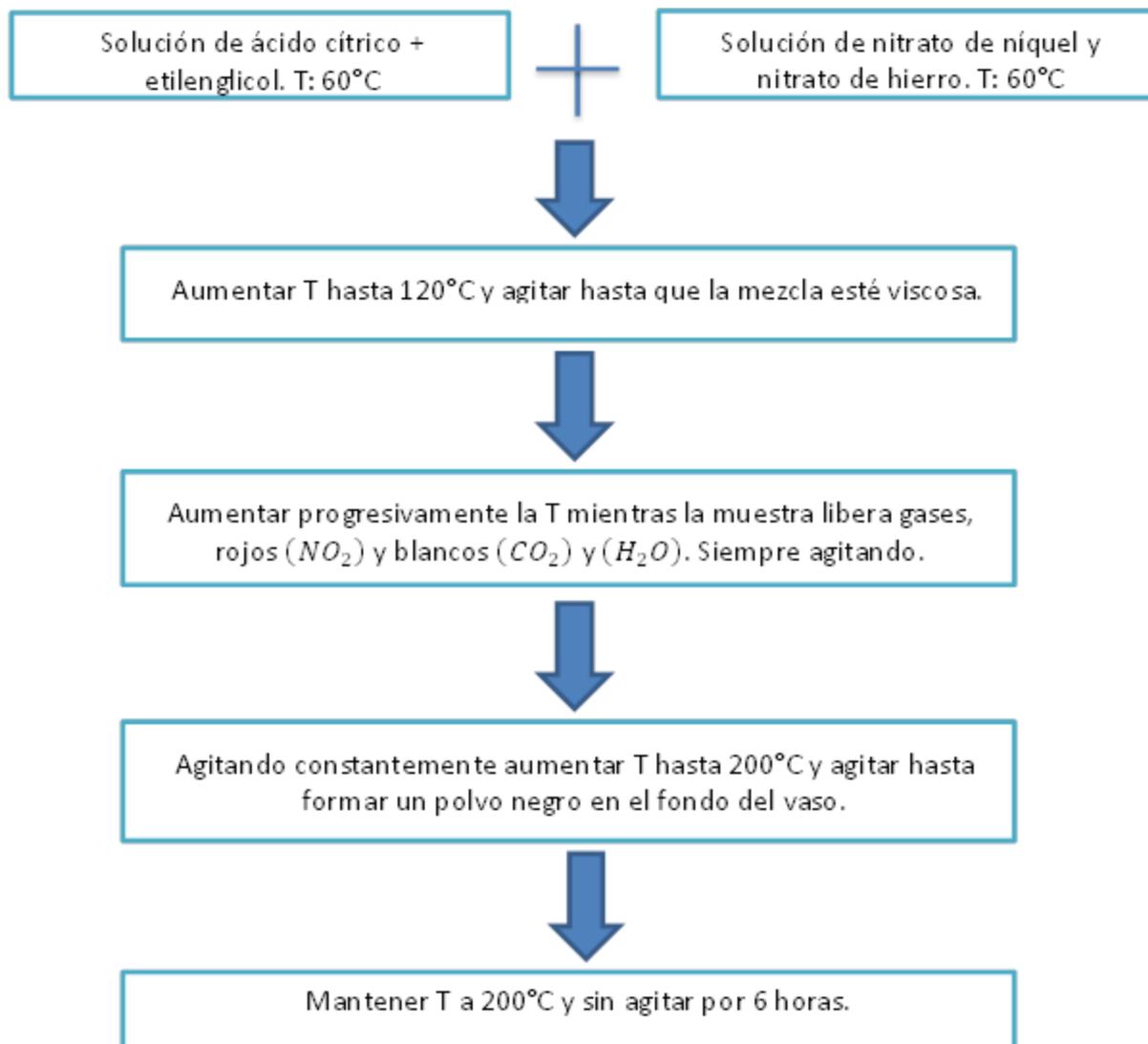


Figura 7: diagrama de síntesis de la espinela $NiFe_2O_4$.

3.2 Técnicas de caracterización

3.2.1 Análisis térmico

El análisis térmico contempla diversas técnicas en las que se mide algún parámetro físico de una sustancia como función de la temperatura mientras la sustancia es sometida a un programa controlado de temperatura.¹¹

Este tipo de análisis permite estudiar diversos fenómenos en un material, entre los que se encuentran la determinación de datos como el calor específico, conductividad térmica, puntos de fusión, cambios estructurales en las transiciones sólido-sólido, análisis cuantitativo y cualitativo, y, ensayos de pureza de materiales.¹²

En este trabajo se utilizó análisis térmico tipo DTA para poder observar los posibles puntos de cristalización de la muestra.

3.2.1.1 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Consiste en aplicar un programa de temperatura a una muestra y una referencia ambas dentro de una cámara de control, midiendo la diferencia de temperatura entre ambas; y utilizando el equivalente térmico de la Ley de Ohm, cuya ecuación es

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{\Delta T}{R_d} \quad (3.1)$$

Traducir esta diferencia en una diferencia de calor. Donde $\frac{dQ}{dt}$ es el flujo de calor, ΔT es la diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia, y R_d es la resistencia térmica del disco utilizado.¹³

¹¹ Thermal analysis. Wesley WM. Wendlandt. Department of Chemistry. University of Houston. Texas. Third Edition

¹² Obtención de Compósitos Metaestables del sistema Mg-Co-Cu para el Almacenamiento de Hidrógeno. Rubén Jerez. Tesis Ingeniería Física. 2013

¹³ Obtención de Compósitos Metaestables del sistema Mg-Co-Cu para el Almacenamiento de Hidrógeno. Rubén Jerez. Tesis Ingeniería Física. 2013

Normalmente el programa de temperatura para un análisis DSC es generado de tal forma que la temperatura de la muestra aumente linealmente en función del tiempo. Así, los resultados obtenidos son curvas denominadas termogramas, como la de la figura 8, donde los diferentes picos de la curva indican procesos tales como la oxidación, cristalización y fusión

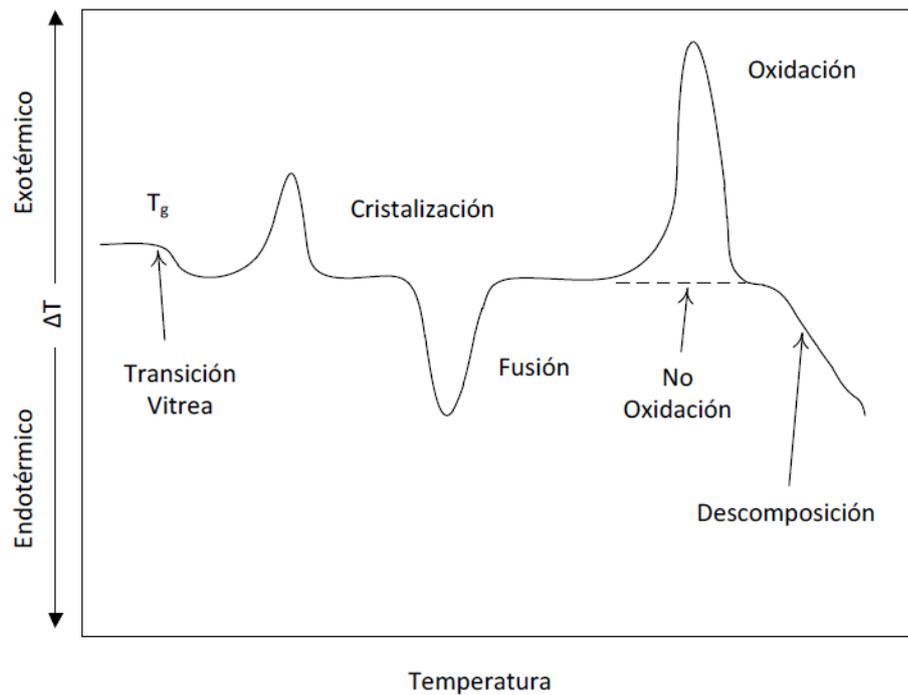


Figura 8: termograma con posibles resultados para un análisis DSC.

Las posiciones (en el eje X de la temperatura), forma y número de picos de la curva son utilizados para la identificación cualitativa de una sustancia, mientras que las áreas de los picos, relacionadas con la entalpía de la reacción, se utilizan para la estimación cuantitativa de las sustancias reactivas presentes, o para la determinación de variables termoquímicas ¹⁴

Existen dos tipos de DSC, de Potencia Compensada y de Flujo de Calor, en este trabajo se utilizará un DSC de Flujo de Calor. Aquí la muestra y una referencia se encuentran en un mismo horno por lo que son calentadas simultáneamente a través de un disco metálico de baja resistencia que es por donde fluye el calor.

¹⁴. Thermal analysis. Wesley WM. Wendlandt. Department of Chemistry. University of Houston. Texas. Third Edition

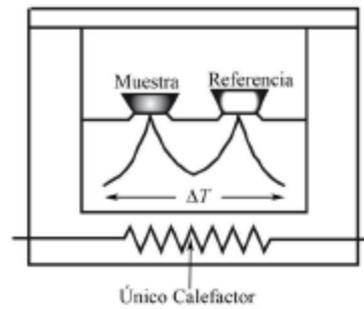


Figura 9: diagrama de un DSC de flujo de calor.

La muestra a analizar se coloca dentro de un crisol y como referencia se utiliza un crisol vacío ya que éste no sufre transformaciones durante el proceso de medición. La diferencia de temperatura entre la referencia y la muestra se registra por medio de un par de termocuplas.

En el termograma los picos exotérmicos indican un aumento de la temperatura de la muestra en relación a la referencia, como ocurre durante la cristalización de un sólido. Por el contrario, un pico endotérmico indica una disminución de la temperatura de la muestra respecto a la referencia, fenómeno que se observa por ejemplo, en la fusión de un sólido.

El equipo a utilizar es el SDT Simultaneous DSC-TGA, que posee un rango de temperatura de trabajo desde temperatura ambiente hasta los 1500°C y permite realizar en paralelo Calorimetría Diferencial de Barrido y Termogravimetría para una muestra.

3.2.1.2 Termogravimetría (TG)

El análisis termogravimétrico consiste en la medición del cambio de masa de una muestra cuando es sometida a un cambio controlado en su temperatura. Existen tres modos de termogravimetría que son comúnmente utilizados

1. Termogravimetría Isotérmica, donde se registra la masa de la muestra como función del tiempo y a temperatura constante
2. Termogravimetría Quasi-Isotérmica, donde la muestra de masa constante es calentada por una serie de incrementos de temperatura

3. Termogravimetría Dinámica, donde la muestra es calentada en un ambiente donde la temperatura cambia de manera predeterminada, usualmente utilizando una tasa lineal.

La forma de entrega de resultados para cada uno de los modos de termogravimetría se ilustra en la figura 10

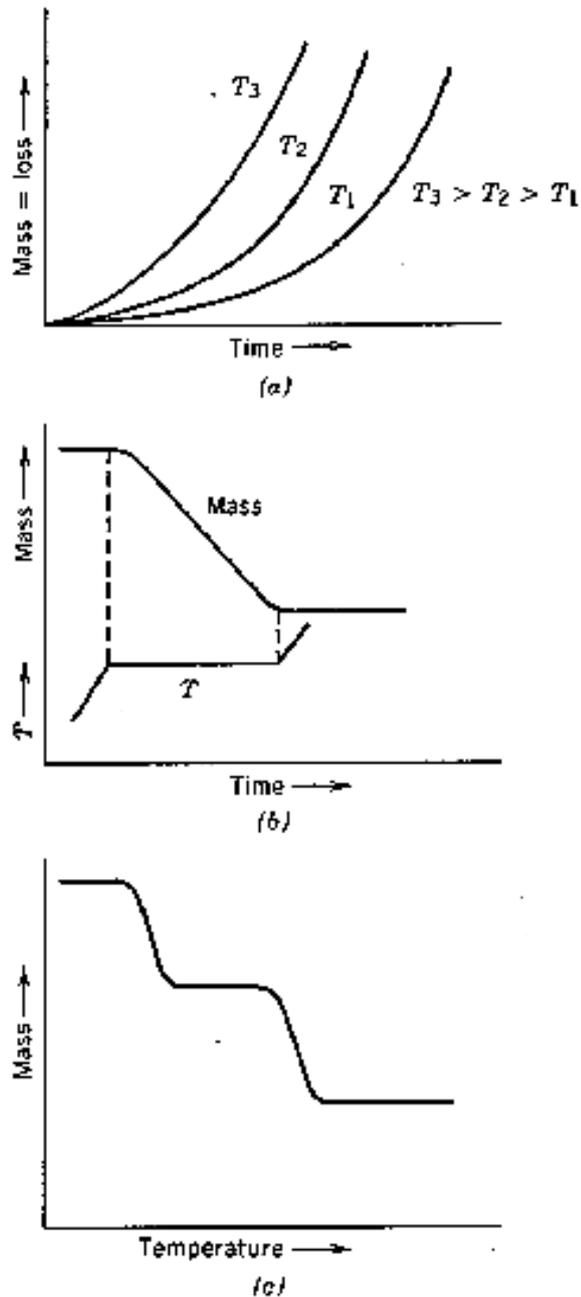


Figura 10: tres modos de termogravimetría, a) Termogravimetría Isotérmica, b) termogravimetría Quasi-Isotérmica, y c) Termogravimetría Dinámica

Los resultados de los cambios de masa en función de la temperatura entregan información relevante respecto a la estabilidad térmica y composición de la muestra inicial, la estabilidad térmica y composición de cualquier compuesto intermedio que pueda formarse, y la composición de los posibles residuos. En este trabajo se utilizará la Termogravimetría Dinámica.

Análogamente al análisis DTA se utilizan dos crisoles, uno que contiene la muestra y uno vacío que se utiliza como referencia. En este trabajo se utilizaron crisoles de alúmina (debido a su alta resistencia a la temperatura) y cantidades de muestra del orden de los 20 *mg* para cada ensayo. En tanto que las rampas de calentamiento utilizadas son de 20 °C/*min*, desde los 20°C hasta 1000°C.



Figura 11: equipo SDT Simultaneous DSC-TGA

3.2.2 Caracterización estructural

La caracterización estructural de un material responde a la necesidad de conocer la estructura cristalina de una muestra, el análisis cuantitativo y

cualitativo de las fases presentes, tamaño de cristalita, distancias interplanares, factores de ocupación, y otras propiedades del sistema cristalino.

La caracterización estructural de las muestras de este trabajo se ha realizado utilizando Difracción de Rayos X y Análisis Rietveld.

3.2.2.1 Análisis por Difracción de Rayos X

Los rayos X son un tipo de radiación electromagnética de alta energía y pequeña longitud de onda, que al interactuar con una estructura cristalina se difractan. El fenómeno de la difracción se debe a que la longitud de onda de los rayos X es comparable a la distancia interplanar de la estructura cristalina.

Los átomos situados exactamente en los planos del cristal contribuyen en forma máxima a la intensidad del haz difractado, los átomos que están a la mitad de la distancia entre planos causan interferencia destructiva máxima, y los que están en posiciones intermedias causarían interferencia constructiva o destructiva dependiendo de su posición exacta. Por lo que cada estructura cristalina poseerá un patrón de difracción característico.

La Ley de Bragg es la encargada de expresar las condiciones que deben cumplirse para que se produzca la difracción en los cristales. Así la Ley de Bragg se expresa como

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.2)$$

Donde, n representa el orden de la difracción

λ representa la longitud de onda de los rayos utilizados

d representa la distancia entre los planos cristalinos adyacentes

θ representa el ángulo de difracción

En la figura 12 se observa el diagrama del fenómeno de difracción de rayos X sobre una muestra con sus planos cristalinos ordenados.

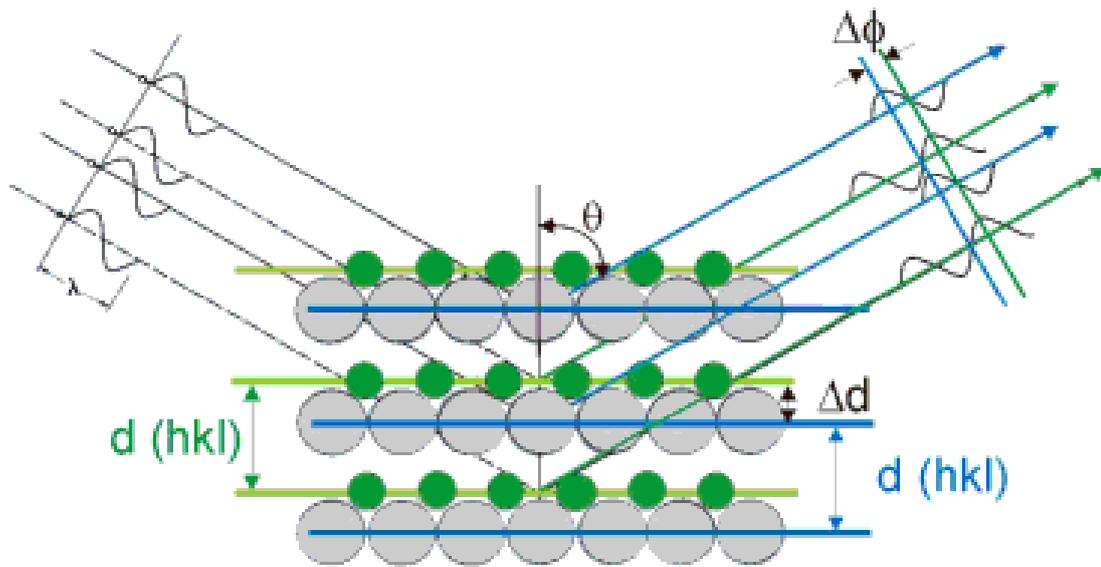


Figura 12: fenómeno de difracción sobre un arreglo ordenado de planos cristalinos.

Existen diferentes métodos de difracción de rayos X,

- Método de Von Laue, que se utiliza en monocristales y ocupa un rango continuo de radiación
- Método del cristal giratorio, utiliza radiación monocromática y varía el ángulo de incidencia del haz sobre la muestra
- Método de Debye-Scherrer o Difractómetro de Polvos, que utiliza muestras policristalinas, radiación monocromática y varía el ángulo de incidencia del haz sobre la muestra.

El difractómetro utilizado en este trabajo es el Difractómetro Shimadzu XRD 6000 con tubo de rayos x de 2KW, ánodo de cobre (Cu) y radiación CuK_{α} ($\lambda_1 = 1.5406 \text{ \AA}$ y $\lambda_2 = 1,5443 \text{ \AA}$); de potencia 40,0KV y corriente 30mA, y utiliza el Método de Debye-Scherrer sobre muestras policristalinas pulverizadas, figura 13. Para cada medición la programación del equipo es la siguiente: el rango de medición es de $10,0^{\circ}$ a $90,0^{\circ}$ y tiempo fijo de 1seg como modo de escaneo, mientras que la velocidad de escaneo es de $1,00 (^{\circ}/\text{min})$ y el intervalo de muestreo es de $0,02^{\circ}$



Figura 13: Difractómetro Shimadzu XRD 6000.

El software utilizado entrega los resultados, denominados patrones de difracción, en gráficos donde se muestra el número de cuentas registradas como función de la posición angular, como en el que se observa en la figura 14.

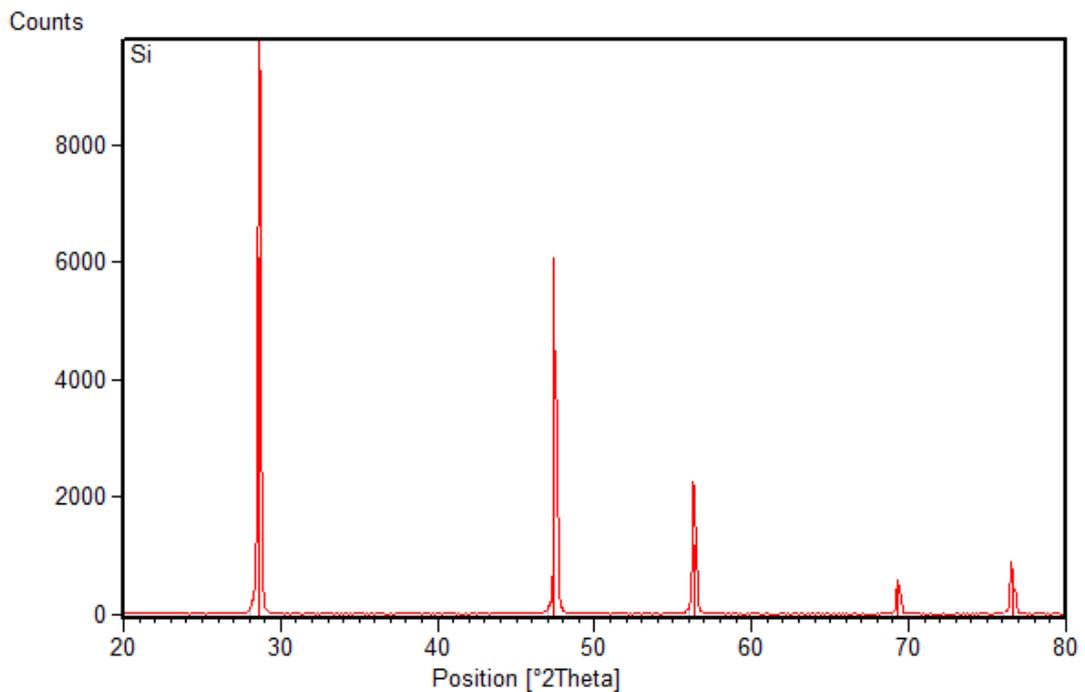


Figura 14: patrón de difracción característico para el Silicio.

3.2.2.2 Análisis Rietveld

El método Rietveld es una técnica de refinamiento capaz de determinar con mayor precisión parámetros estructurales y microestructurales de la muestra, basándose en un modelo teórico que se ajusta al patrón de difracción experimental por el método de mínimos cuadrados.

El patrón de difracción calculado utiliza un modelo que incluye aspectos como los detallados en la tabla 4

Estructurales	Microestructurales	Instrumentales
<ul style="list-style-type: none"> - Grupo espacial - Átomos en la unidad asimétrica - Factores térmicos 	<ul style="list-style-type: none"> - Concentración - Tamaño de cristal - Microdeformaciones 	<ul style="list-style-type: none"> - Anchura a la altura media del pico de difracción causada por el instrumento - Tamaño de la muestra irradiada - Penetración del haz de rayos X en la muestra

Tabla 4: reactivos utilizados en el proceso de síntesis

El objetivo es minimizar la función S_y , denominada residuo, que está dada por

$$S_y = \sum_i W_i (y_{i(obs)} - y_{i(calc)})^2 \quad (3.3)$$

Donde S_y es una función compleja que incluye todos los parámetros que generan el patrón de difracción.

$y_{i(obs)}$ y $y_{i(calc)}$ representan las intensidades experimentales y calculadas en el punto i del patrón de difracción, respectivamente.

W_i representa el peso respectivo dado a estas intensidades

Un requisito fundamental para la aplicación del Método Rietveld es tener previamente identificadas las fases cristalinas presentes en la muestra.

El cálculo de la intensidad de los picos de difracción se realiza punto a punto e incluye los siguientes parámetros: factos de escala de la fase, índices de Miller que producen la difracción, factores de Lorentz, factor de estructura, perfiles de los picos de difracción, orientación preferencial de los cristales, factor de absorción de la muestra, y la intensidad del fondo o ruido presente.

Un proceso relevante en el refinamiento Rietveld es el tipo de función con la que se modela el perfil de un pico de difracción, las principales funciones utilizadas son la Gaussiana, Lorentziana (Cauchy), y Pseudo-Voigt (que es una combinación de una Gaussiana y una Lorentziana).

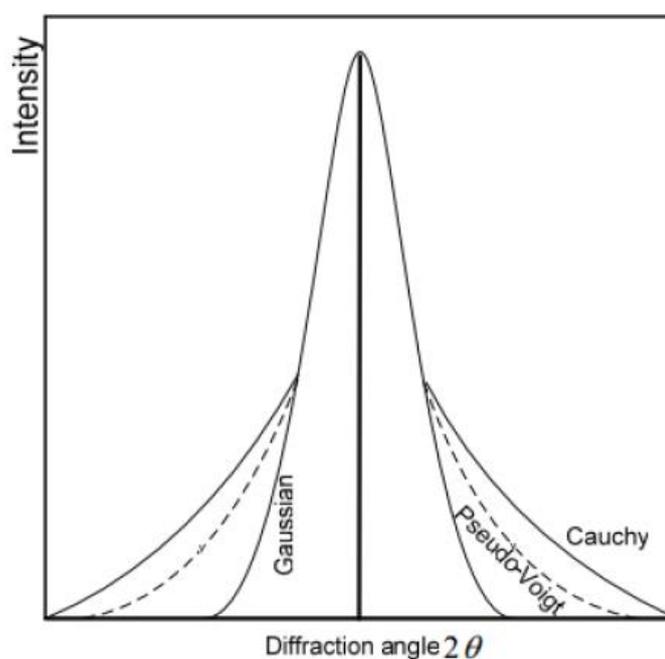


Figura 15: Comparación entre las diferentes funciones utilizadas en el modelamiento de los picos de difracción.¹⁵

Existen criterios que indican si el modelo propuesto es correcto y el grado de ajuste de un patrón calculado sobre uno observado, entre estos criterios se cuentan el Residuo del factor de Bragg (que indica la calidad cristalográfica del modelo), el Residuo del patrón ponderado (muestra el progreso del

¹⁵ Síntesis y Caracterización del nuevo Semiconductor Bi_2YNbO_7 . Bárbara Pruneda. Universidad de Chile

refinamiento), el Valor esperado (contempla criterios estadísticos), y el Ajuste de Bondad (que contempla la calidad de los datos experimentales utilizados).¹⁶

3.2.3 Caracterización electroquímica

Usualmente la caracterización electroquímica de una batería se realiza utilizando ciclos de carga y descarga completa de la celda de prueba, controlando los parámetros experimentales como la corriente, el voltaje y el tiempo.

La caracterización del compuesto como electrodo negativo se realiza utilizando celdas de laboratorio que trabajan con tres electrodos y un electrolito líquido

- Electrodo de trabajo (ET), donde ocurre la reacción de interés.
- Electrodo de referencia (ER), que tiene un potencial constante y conocido.
- Contraelectrodo, electrodo no polarizable que está acoplado al electrodo de trabajo y su función es disminuir el ruido en el sistema.
- Electrolito, disolución de KOH 5,5 M

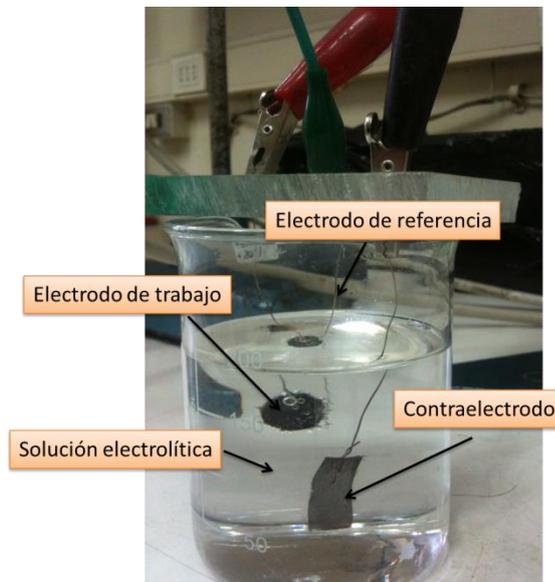


Figura 16: celda de electroquímica de laboratorio

¹⁶ Introducción al Método Rietveld. *Ma. Luisa Ramón García*. Centro de Investigación en Energía. Universidad Nacional Autónoma de México

En la caracterización de los electrodos de este trabajo se utiliza una corriente de carga fija de 15mA por un período prolongado de tiempo (4 horas), con lo que se asegura que la batería se cargue completamente. Mientras que en la descarga se utiliza una corriente de 3mA , y la batería se considera completamente descargada cuando el proceso electroquímico de deshidruración del material haya ocurrido, por lo tanto, el voltaje de corte en que termina el ciclo electroquímico se elige en base a la observación experimental.

El ciclado electroquímico de las celdas se realiza con el equipo Galvanostato/potenciostato marca Arbin Instrument, controlado por el software MITS Pro, que cuenta con 16 canales independientes, y permite trabajar con corrientes hasta 100mA y rangos de potencial entre -10 a 10V . La figura 17 muestra el equipo utilizado



Figura 17: Galvanostato/potenciostato marca Arbin Instruments

3.3 Preparación del electrodo de trabajo

La fabricación de los electrodos de trabajo se realizó utilizando 50 [mg] de $NiFe_2O_4$, como material activo, y 100[mg] de carbón teflonado (carbón Vulcan XC72 + 33wt% PTFE) como conductor eléctrico y soporte mecánico. Ambos compuestos son dispuestos en un mortero y molidos manualmente hasta formar una sola masa que alcanza una textura lisa y homogénea, a continuación se debe dividir en dos partes iguales la mezcla realizada y, en una matriz de acero, colocar un trozo circular de malla de acero con un hilo de níquel unido a ella y la muestra preparada, como se indica en la figura 18

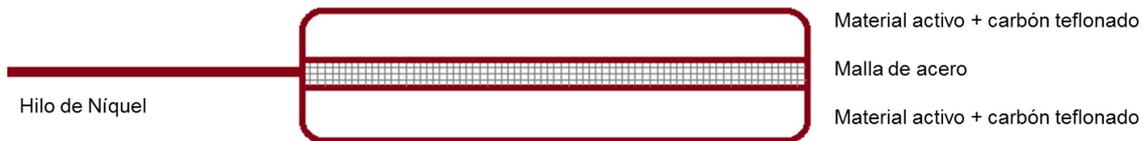


Figura 18: diagrama de preparación del electrodo.

Una vez acomodados todos los componentes en la matriz, se debe prensar con una fuerza conocida, para los electrodos de este trabajo se utilizó 20 kN de fuerza.

4 Resultados y análisis

El método de síntesis por la ruta de los citratos utilizado en este trabajo es adecuado para lograr compuestos de alta pureza química, sin embargo, la muestra puede resultar con algunos residuos orgánicos producto del proceso de combustión al que es sometida. Por ello, es conveniente calcinar las muestras a temperaturas lo suficientemente altas para eliminar los posibles residuos presentes y llevar el sistema a una estructura cristalina mejor definida.

Con el propósito de registrar si el compuesto $NiFe_2O_4$ logró formarse, se realiza un análisis de difracción de rayos X a la muestra sin tratamientos térmicos.

El difractograma correspondiente a la muestra recién preparada se muestra en la figura 19

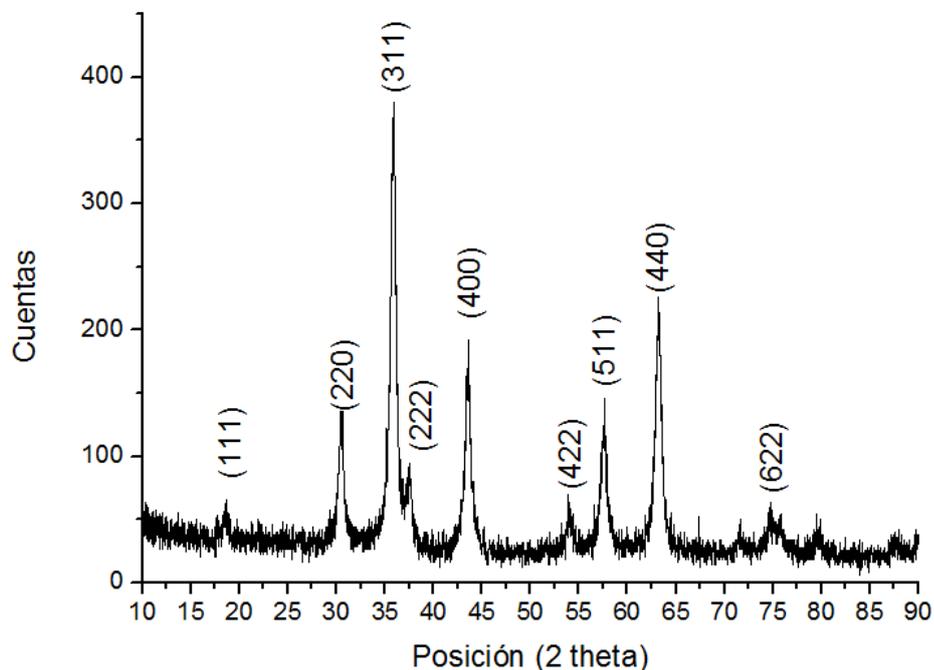


Figura 19: difractograma de la muestra sin tratamiento térmico y sus respectivos índices de Miller.

Del difractograma de la figura 19, se observa que los picos de difracción están en las posiciones esperadas. El difractograma y los índices de Miller indicados corresponden al patrón de referencia código 74-2081. Sin embargo, los picos de difracción se encuentran poco definidos por lo que la muestra se debe someter a un tratamiento térmico.

Posición angular (°)	Índices de Miller (hkl)
18,47	(111)
30,44	(220)
35,67	(311)
37,32	(222)
43,38	(400)
47,64	(331)
53,83	(422)
57,41	(511)
63,05	(440)
66,35	(531)
71,58	(624)
74,60	(533)
75,70	(622)
79,56	(444)
82,59	(711)
87,40	(624)

Tabla 5: posiciones de los picos de difracción y sus respectivos índices de Miller

Con la finalidad de determinar las condiciones a las cuales se debe realizar los tratamientos térmicos, se realiza un estudio TG-DTA para seleccionar las temperaturas de trabajo. Los estudios de las temperaturas de trabajo se realizaron utilizando una rampa de temperaturas que contempla un barrido desde los 21°C hasta los 1000°C, como se observa en la figura 20

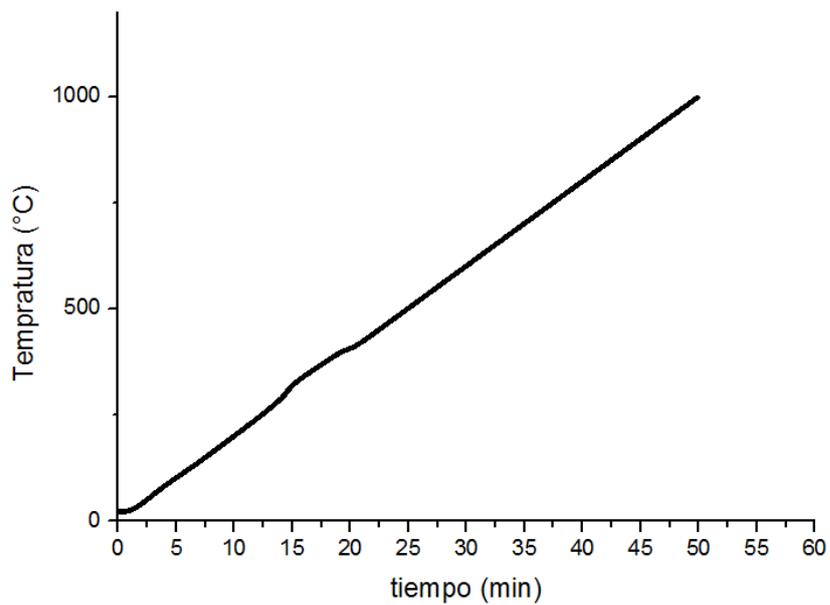


Figura 20: rampa de temperaturas utilizada en los análisis térmicos.

El termograma del análisis DTA de la muestra sin tratamientos térmicos previos muestra un pico exotérmico bien definido en torno a los 400°C, que es posible de interpretar como una cristalización de la muestra, figura 21. Para verificar este proceso se realiza un análisis de rayos X luego que la muestra alcance los 600°C que es donde la curva se vuelve estable. Mientras que el análisis termogravimétrico (TG) de la muestra sin tratamientos térmicos previos, figura 22, muestra una gran variación en la curva masa versus temperatura, donde la masa de la muestra sufre una reducción en su masa del orden de 3 mg, esta variación en la masa de la muestra se debe a la eliminación de los gases nitrosos ocluidos en la estructura cristalina producto del proceso de síntesis.

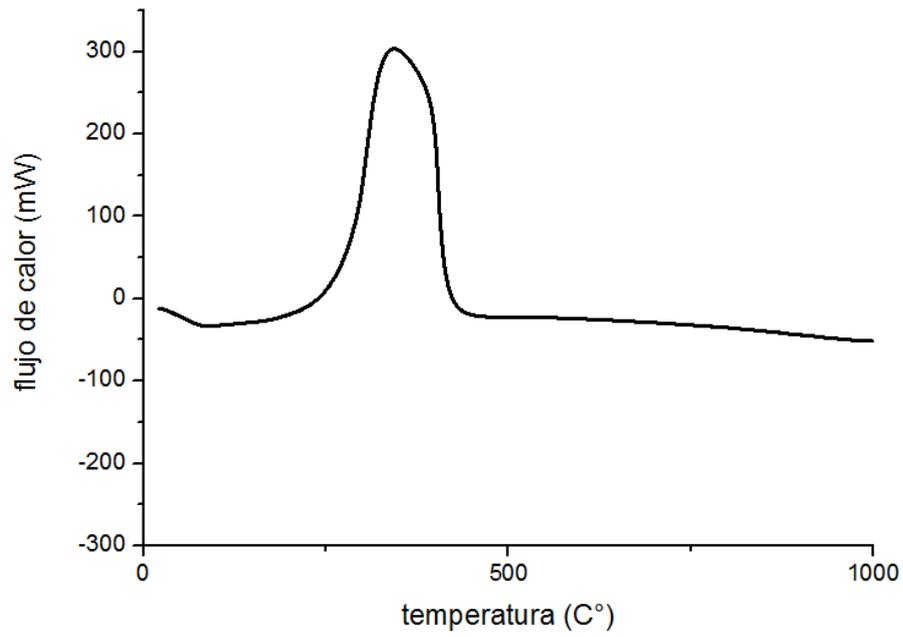


Figura 21: análisis DTA de la muestra sin tratamientos térmicos previos.

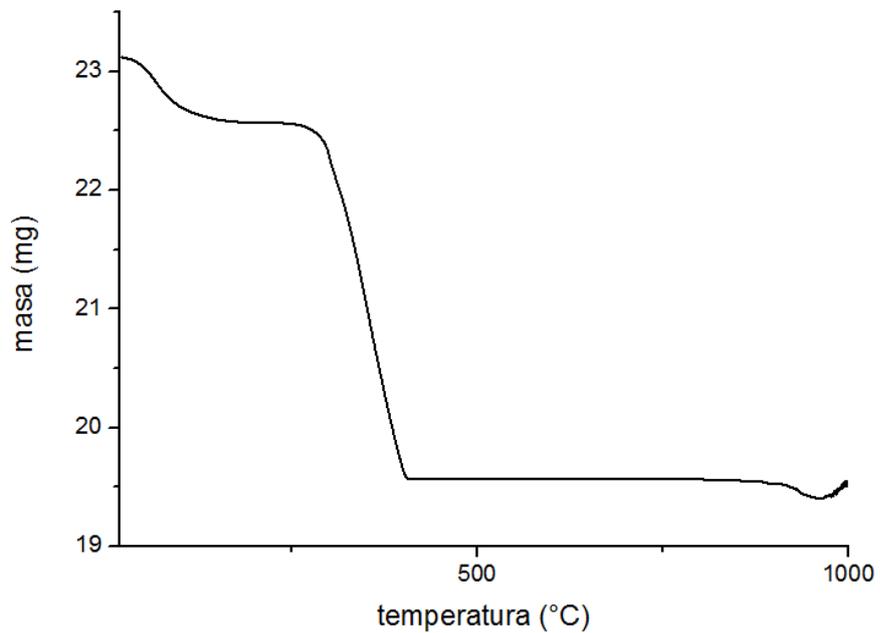


Figura 22: análisis termogravimétrico de la muestra sin tratamientos térmicos previos.

Una vez determinado que a los 500°C la muestra ya debiera tener una estructura cristalina pura y definida, se somete el material a un tratamiento térmico por 6 horas a 600°C y se deja enfriar a temperatura ambiente, luego de

enfriarse, la muestra se somete nuevamente a difracción de rayos X. el nuevo patrón de difracción se observa en la figura 23

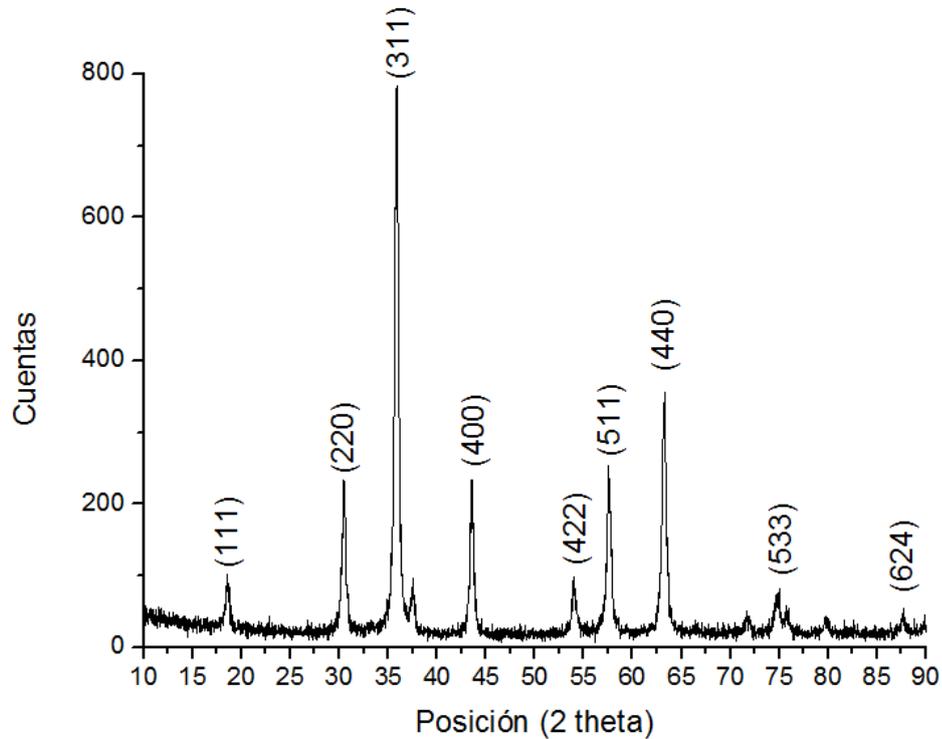


Figura 23: difractograma e índices de Miller de la muestra con tratamiento térmico de 6 horas a 600°C.

Del difractograma de la figura 23, que corresponde a la muestra con un tratamiento térmico de 6 horas a 600°C, se observa una mayor definición de los picos de difracción pero aún la estructura no es lo suficientemente cristalina. Probablemente esto se deba a que aún quedan ocluidos en el interior del material algunos óxidos nitrosos. Para eliminar estos gases ocluidos en la estructura, se somete la muestra a un segundo tratamiento térmico de 800 °C por 2 horas y luego se deja enfriar a temperatura ambiente, para posteriormente realizar otra difracción de rayos X. En la figura 24 se observa el nuevo patrón de difracción.

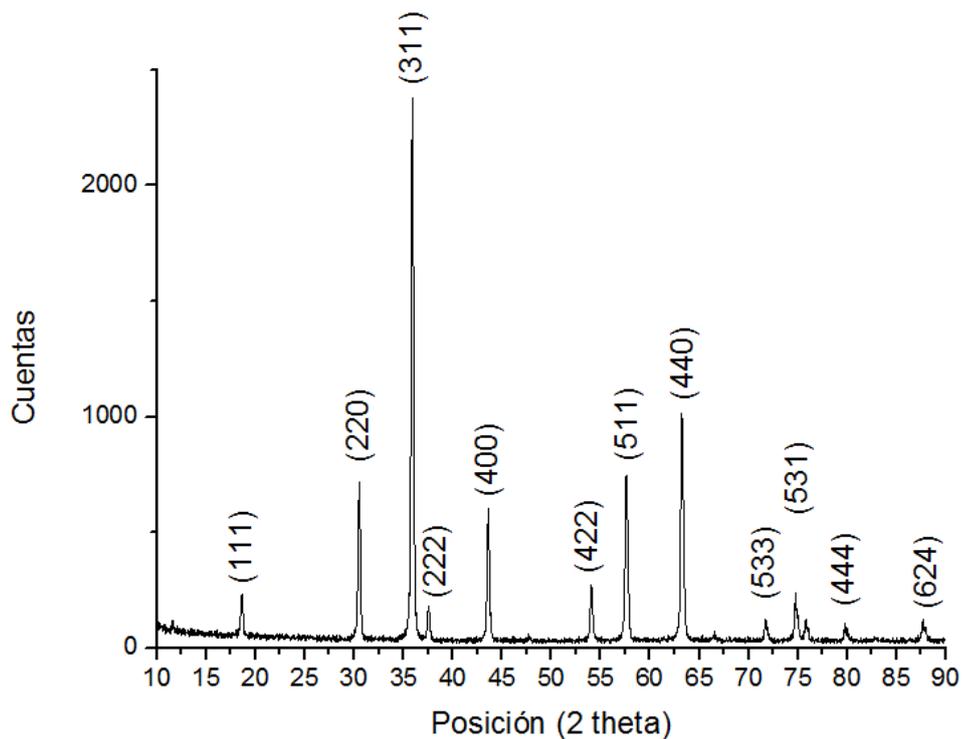


Figura 24: difractograma e índices de Miller de la muestra con un primer tratamiento térmico de 6 horas a 600°C y un segundo tratamiento térmico de 2 horas a 800°C.

El difractograma muestra el mantenimiento de la fase cristalina y la intensificación de los picos de difracción, los que se observan más definidos luego del segundo tratamiento térmico al que fue sometida la muestra.

Cabe mencionar que todos los difractogramas se mantienen estables y constantes, y sólo se observan diferencias en las intensidades de los picos.

Con el objetivo de realizar un refinamiento de la estructura cristalina y conocer más sobre ella, se realiza un tratamiento térmico con una rampa lineal de temperaturas de 20 a 1000°C sobre una muestra sin previo tratamiento y luego se realiza una nueva difracción de rayos X, obteniéndose el difractograma de la figura 25 donde se observa una estructura completamente cristalina.

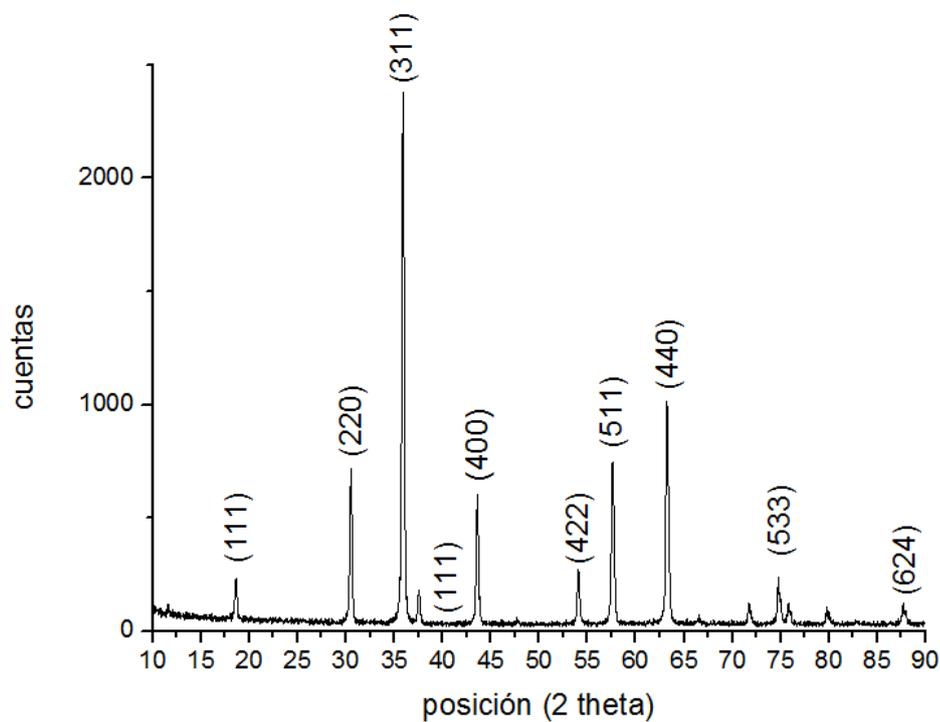


Figura 25: difractograma e índices de Miller de la muestra después de TG hasta 1000 °C.

Considerando el patrón de código 74-2081 correspondiente a $NiFe_2O_4$, que contempla los parámetros de la tabla 6, y los datos experimentales recogidos del difractograma de la figura 25, se realiza un refinamiento de la estructura utilizando el método Rietveld dicho refinamiento fue realizado utilizando un proceso iterativo hasta obtener la convergencia entre los valores de las intensidades experimentales y el modelo teórico. Los resultados del refinamiento de la estructura se muestran en las figuras 26 y 27, y la tabla 7.

Parámetros Cristalográficos ICSD collection code 028108	
Sistema Cristalino	Cúbico
Grupo Espacial	Fd-3m
Número de Grupo Espacial	227
Parámetro de red	$a(\text{Å}) = b(\text{Å}) = c(\text{Å}) = 8,3379$
Ángulos	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Densidad calculada	5,37
Volumen de la celda	579,66

Tabla 6: parámetros cristalográficos de la espinela $NiFe_2O_4$

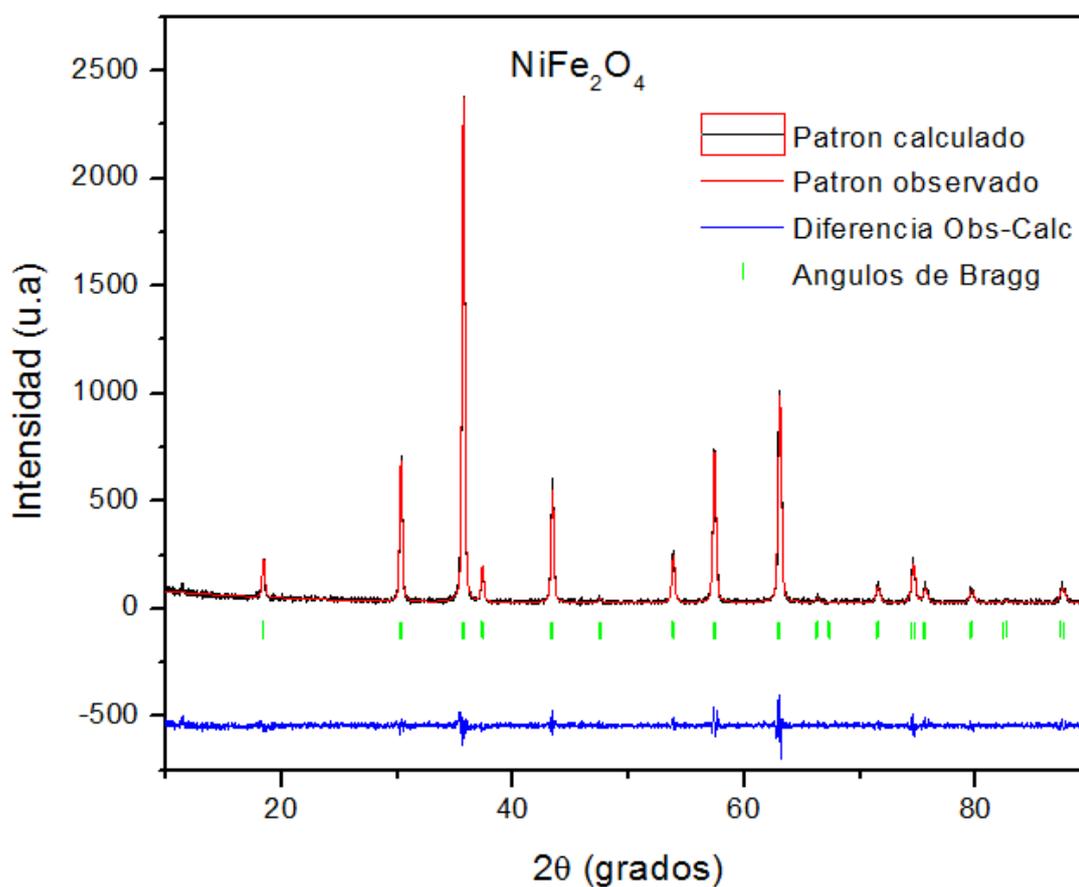


Figura 26: análisis Rietveld para la fase $NiFe_2O_4$.

a (Å)	8.3508(3)
V (Å ³)	582.37(4)
Fe1 8a (0, 0, 0)	
B (Å ²)	0.628(36)
Occ	1.000
Fe2/Ni 16d (1/2, 1/2, 1/2)	
B (Å ²)	0.30(7)/0.30(7)
Occ	1.000
O1 32e (x, x x)	
X	0.2542(5)
B (Å ²)	0.01(10)
Occ	4.000
<i>Reliability factors</i>	
χ^2	1.30
R_p (%)	10.3
R_{wp} (%)	13.9
R_{exp} (%)	12.25
R_{Bragg} (%)	3.81

Tabla 7: Parámetros estructurales para la fase NiFe₂O₄ después del Refinamiento Rietveld para datos de DRX en el espacio cúbico F D -3 M.

También se entregan los factores de confiabilidad R.

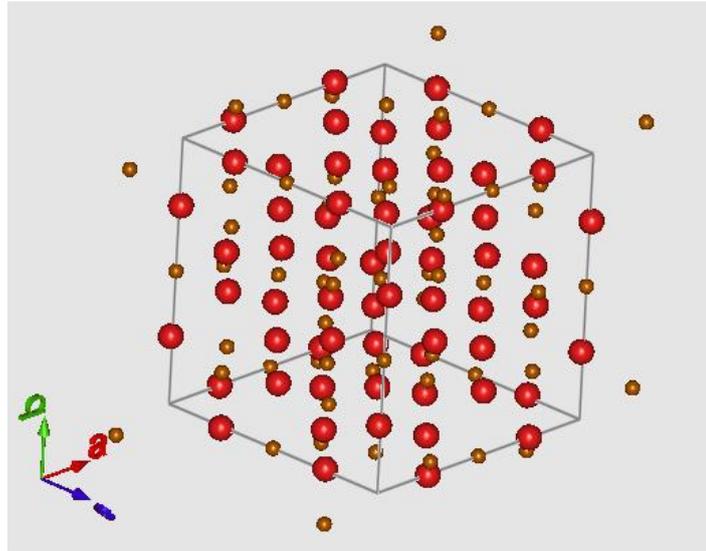


Figura 27: estructura cristalina obtenida por análisis Rietveld para la fase $NiFe_2O_4$.

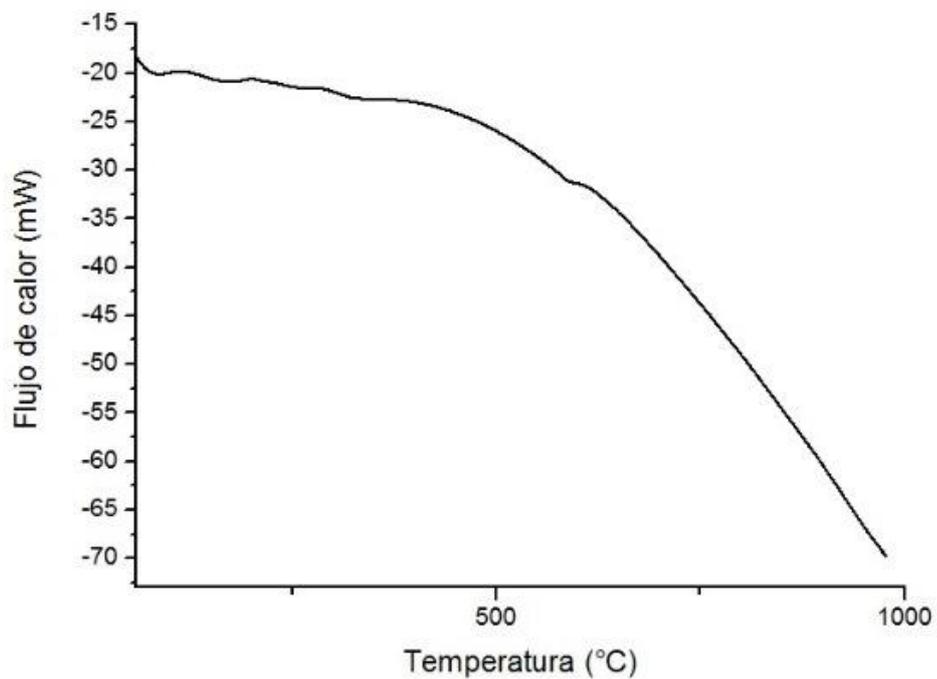


Figura 28: estructura cristalina obtenida

El termograma, realizado desde 20 y hasta 1000°C, sobre la muestra ya tratada térmicamente indica que el compuesto es estable en el rango de temperaturas de interés, por lo que es susceptible de usar como electrodo negativo en una batería de NiMH.

Luego de la verificación de la obtención de la fase $NiFe_2O_4$, de su cristalinidad y su estabilidad térmica, corresponde realizar el análisis electroquímico del material como potencial electrodo negativo en una batería de Ni-MH.

En primer lugar es necesario calcular la capacidad de descarga teórica del compuesto $NiFe_2O_4$, para esto se ocupará la ecuación (1.6). Considerando que el peso molecular de la espinela utilizada es de $234,4 \text{ g/mol}$, y que el estado promedio de valencias en el compuesto es de $2,6^+$. Para la reducción del Fe al estado 2^+ , se tiene



Con esto, la máxima capacidad de descarga teórica sería de

$$C_d = \frac{0,4e^-F}{3,6W} = 45,73 \frac{mAh}{g} \quad (4.2)$$

El estudio del comportamiento electroquímico del compuesto como parte del electrodo de una batería de NiMH se realizó utilizando ciclos de carga y descarga en una celda electroquímica de laboratorio. Los ciclos se definieron de la siguiente forma

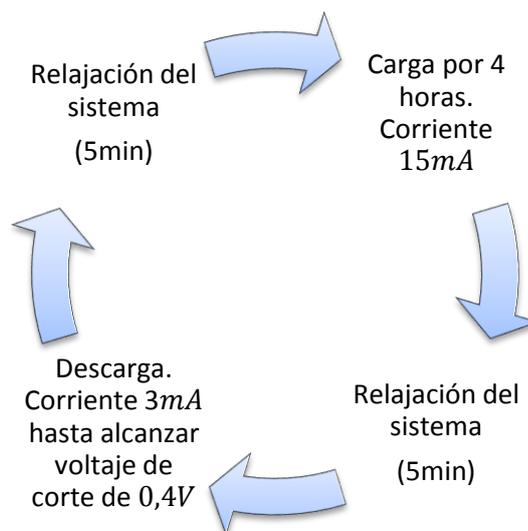


Figura 29: estructura del ciclado electroquímico.

Se trabajó en paralelo con dos electrodos idénticos con la finalidad de comparar ambos y poder generalizar los resultados obtenidos. Los resultados registrados de las curvas de voltaje como función del tiempo de ensayo se muestran en las figuras 30 y 31.

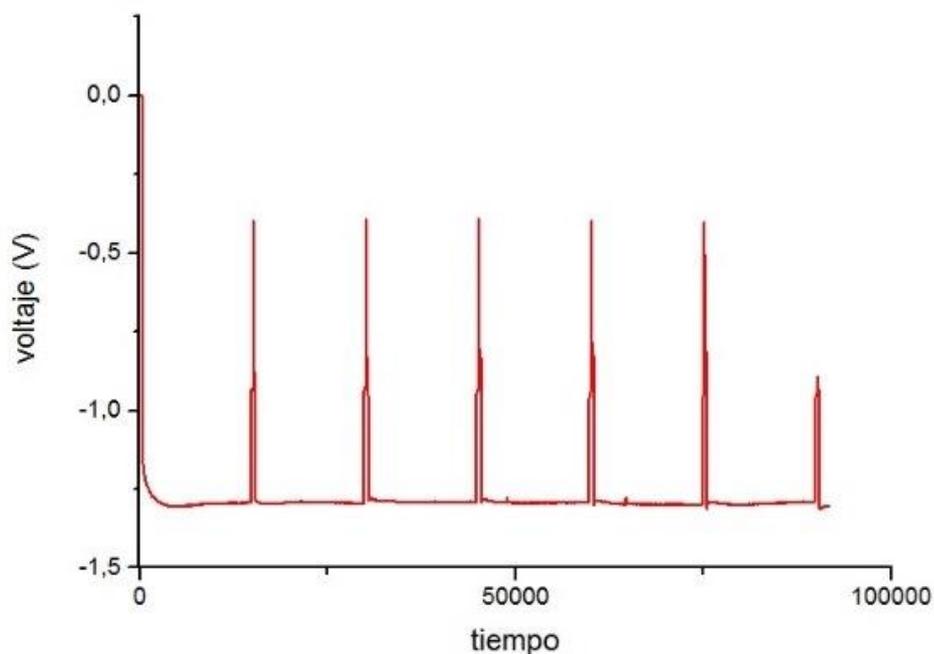


Figura 30: curva voltaje versus tiempo para el electrodo 1a

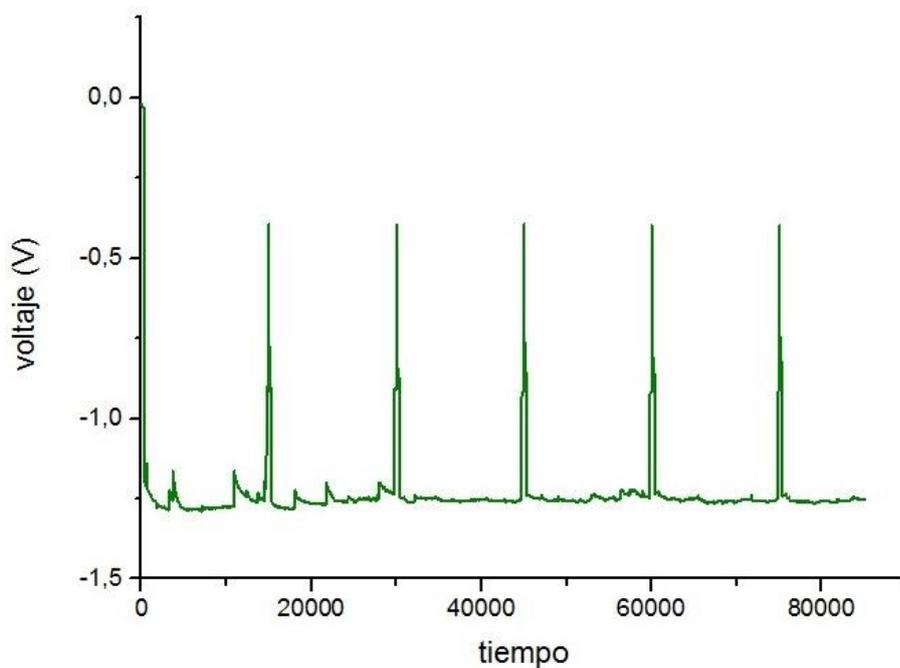


Figura 31: curva voltaje versus tiempo para el electrodo 1b

Analizando los resultados obtenidos, y calculando las capacidades de descarga experimentales para los ciclos electroquímicos por medio de la ecuación (1.7) se obtuvo para ambos electrodos capacidades de descarga muy cercanas a cero. Por lo que se decide realizar una difracción de rayos X al electrodo con el objetivo de verificar la mantención de la fase del material activo. El difractograma realizado al electrodo se observa en la figura 32

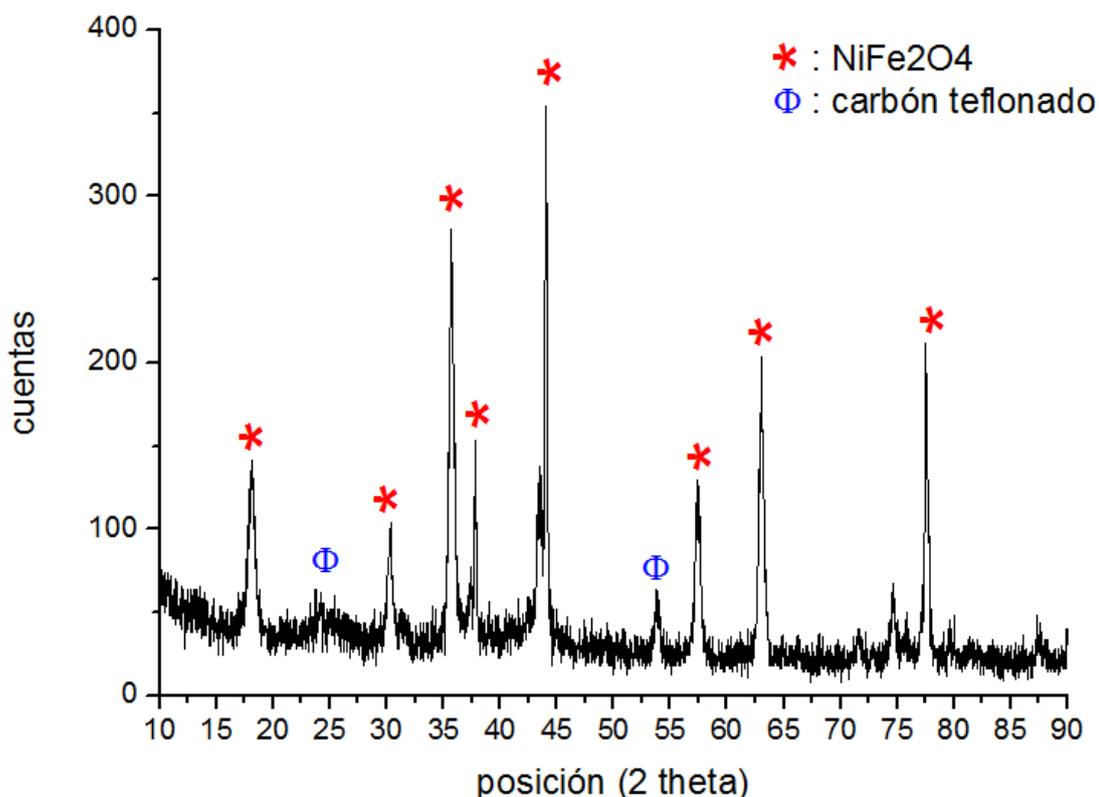


Figura 32: difractograma del electrodo después de un ciclo completo de carga y descarga.

En el difractograma de la figura 32 se observan los picos de difracción correspondientes tanto al carbón teflonado usado como soporte mecánico del electrodo y a la fase espinela $NiFe_2O_4$, que es el material activo del electrodo, luego de un ciclo completo de carga y descarga, con lo que se demuestra la mantención de la fase en el proceso.

Una vez confirmada la mantención de la fase durante el ciclado electroquímico, se decidió aumentar el tiempo de carga de la celda, de 4 a 12 horas utilizando

la misma corriente de carga. El objetivo de este aumento en el tiempo de carga es determinar si el material necesita más tiempo para reducirse y almacenar hidrógenos en su estructura. La curva de voltaje versus tiempo para este nuevo ensayo, realizado sobre electrodos idénticos, se observa en la figura 32.

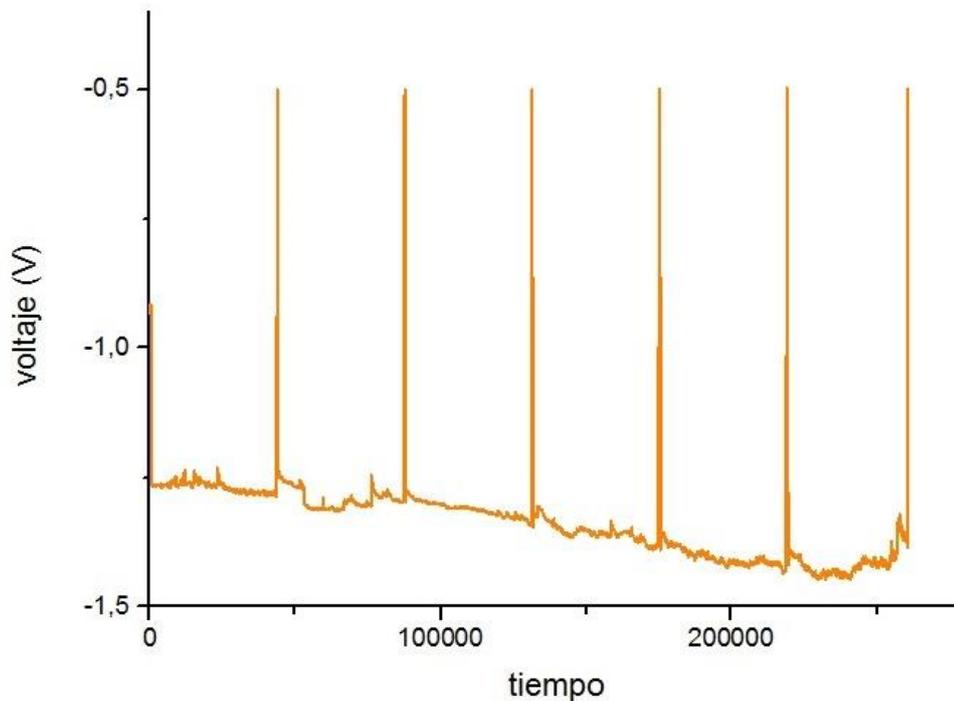


Figura 33: curva voltaje versus tiempo para el electrodo con 12 horas de carga

Analizando los datos obtenidos de las curvas de voltaje en función del tiempo de la figura 33, y calculando las capacidades de descarga con la ecuación (1.7), se observa que las capacidades de descarga de la celda nuevamente son muy cercanas a cero, con lo que se descarta que el material necesite más tiempo de carga para activarse y comenzar a insertar hidrógenos en su estructura.

Por otra parte, análisis previos realizados en electrodos fabricados con Fe_2O_3 ¹⁷, Fe_3O_4 ¹⁸, y $CoFe_2O_4$ ¹⁹ muestran la presencia de plateaus en las curvas de voltaje versus tiempo para cada ciclo de carga de los electrodos de prueba. En la

¹⁷ Electrodo de Fe_2O_3 . Scarlet Frez. Informe de Laboratorio

¹⁸ Nicolás Parra. Tesis Ingeniería Física en desarrollo

¹⁹ Nicolás Parra. Tesis Ingeniería Física en desarrollo

figura 34 se observa la curva voltaje versus tiempo para un ciclo de carga del electrodo fabricado con Fe_2O_3 como material activo. Donde el primer plateau observado corresponde al cambio de fase de Fe_2O_3 a Fe_3O_4 , y el segundo plateau corresponde a la absorción de hidrógeno en la estructura cristalina. Las capacidades de descarga obtenidas con este material son las más altas de los materiales estudiados, alcanzado valores promedio de 500 mAh/g .

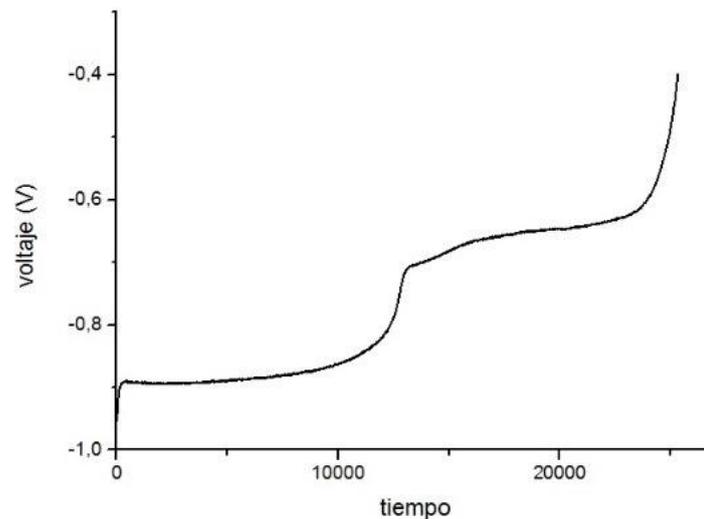


Figura 34: Plateaus obtenidos para el voltaje durante el proceso de carga en el electrodo Fe_2O_3

En la figura 35 se observa la curva voltaje versus tiempo para un ciclo de carga del electrodo fabricado con Fe_3O_4 como material activo. Donde el primer plateau observado corresponde al cambio de fase de Fe_3O_4 a Fe_2O_3 , y el segundo plateau corresponde a la absorción de hidrógeno en la estructura cristalina. Las capacidades de descarga obtenidas con este material son del orden 300 mAh/g .

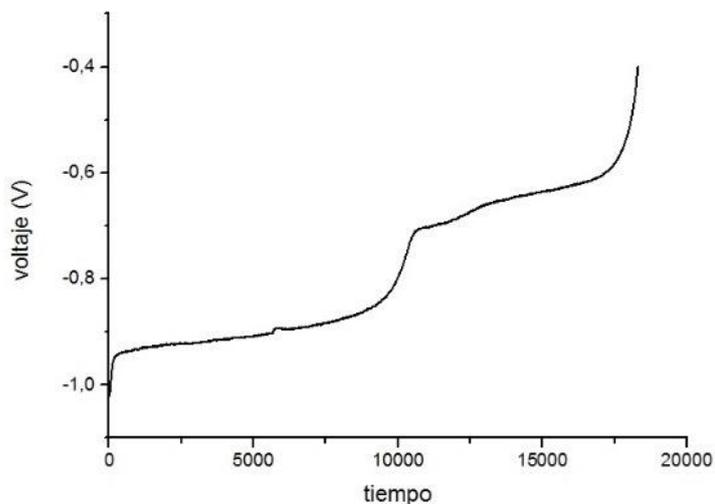


Figura 35: Plateaus obtenidos para el voltaje durante el proceso de carga en el electrodo Fe_3O_4

En la figura 36 se observa la curva voltaje versus tiempo para un ciclo de carga del electrodo fabricado con $CoFe_2O_4$ como material activo. Donde el primer plateau observado corresponde a la absorción de hidrógeno en la estructura cristalina. El dopaje de la estructura con cobalto logra la eliminación de los cambios de fase presentes en los materiales previamente analizados. Sin embargo, se registra una fuerte disminución las capacidades de descarga obtenidas con este material que son del orden 80 mAh/g

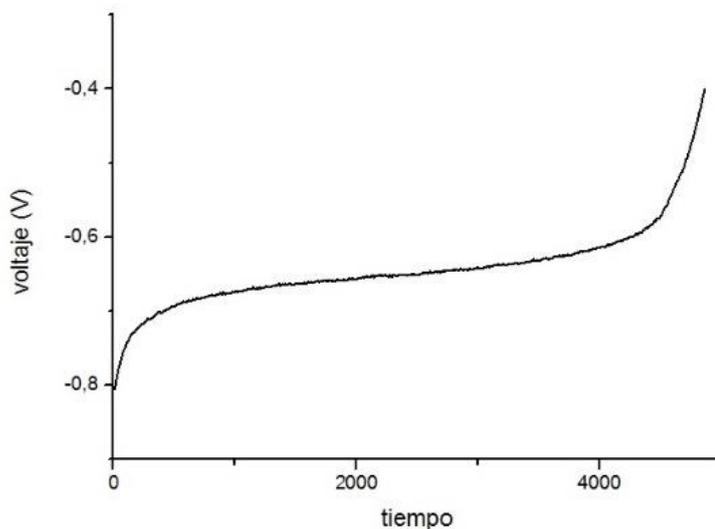


Figura 36: Plateaus obtenidos para el voltaje durante el proceso de carga en el electrodo $CoFe_2O_4$

Analizando los materiales Fe_3O_4 , $CoFe_2O_4$ y $NiFe_2O_4$ desde otro punto de vista. Y pensándolos como una red cúbica fcc de oxígenos con una subred metálica en su interior, se tiene las siguientes subredes metálicas

Subredes metálicas
$Ni^{2+}Fe_2^{3+}$
$Co^{2+}Fe_2^{3+}$
$Fe^{2+}Fe_2^{3+}$

Tabla 8: subredes metálicas y sus respectivas valencias

Y considerando la Teoría de Lewis de los 18 electrones, que indica que cuando existen orbitales d disponibles en un enlace, la regla del octeto de electrones en la última capa se modifica y la estructura acepta 18 electrones en su última capa.

Éste es el caso de las estructuras de la Tabla 8, donde los iones divalentes presentan enlaces d disponibles, y considerando los electrones presentes en los elementos en su estado neutro y los estados de oxidación que se observan en las estructuras, se tiene

Elemento	Cantidad de electrones en estado neutro	Cantidad de electrones presentes	Total electrones en la estructura	Número de enlaces disponible.
Fe^{+3}	8	5		
Ni^{+2}	10	8	$Ni^{+2}Fe_2^{+3} = 8 + 2 \cdot 5 = 18$	0
Co^{+2}	9	7	$Co^{+2}Fe_2^{+3} = 7 + 2 \cdot 5 = 17$	1
Fe^{+2}	8	6	$Fe^{+2}Fe_2^{+3} = 6 + 2 \cdot 5 = 16$	2

Tabla 9: contabilización de electrones y enlaces disponibles para las estructuras en estudio.

Observando el número de enlaces disponibles para cada una de las estructuras comparadas, se tiene que la subred compuesta por $Fe^{+2}Fe_2^{+3}$ tiene un déficit

de dos electrones para completar la regla de Lewis por lo que puede aceptar dos hidrógenos con los que completará su última capa electrónica. Análogamente, la subred $Co^{+2}Fe_2^{+3}$ tampoco está completa y puede aceptar un hidrógeno para llenar su última capa electrónica. Sin embargo, la subred $Ni^{+2}Fe_2^{+3}$ tiene su orbital d completo, por lo que no acepta hidrógenos en su estructura.

Los sistemas almacenadores de hidrógeno basados en la estructura Mg_2NiH_4 utilizan el análisis de la Teoría de Lewis de los 18 electrones para cuantificar el número de hidrógenos que serán aceptados en la estructura. Así cuando se sustituye el níquel por el cobalto en el sistema de magnesio, se tiene Mg_2CoH_5 , y cuando se sustituye con hierro, se tiene Mg_2FeH_5 . Con lo que se aumenta el número de hidrógenos que acepta la estructura cada vez que se disminuye en 1 el número de electrones en la última capa electrónica.

Hidruro	Cantidad de electrones en la última capa	Total electrones en la última capa	Número de enlaces disponible.
Mg_2NiH_4	18	$Mg_2NiH_4 = 2 \cdot 2 + 10 + 4 = 18$	0
Mg_2CoH_5	18	$Mg_2CoH_4 = 2 \cdot 2 + 9 + 5 = 18$	0
Mg_2FeH_6	18	$Mg_2FeH_4 = 2 \cdot 2 + 8 + 6 = 18$	0

Tabla 10: contabilización de electrones y enlaces disponibles para las estructuras en estudio.

Con lo anterior es posible determinar que la espinela $NiFe_2O_4$ no presenta capacidad de descarga en las medidas experimentales ya que a pesar de ser una estructura estable y con un alto número de espacios intersticiales en los que podría almacenar una gran cantidad de hidrógenos, los orbitales d de la subred metálica están completos por lo que no aceptan la inserción de hidrógenos en la estructura. Por otra parte, los oxígenos formadores de la red principal, con valencia O^{-2} tampoco aceptan hidrógenos porque su última capa ya está completa y no tienen orbitales d disponibles para nuevos enlaces.

Conclusiones.

Conforme a los objetivos específicos planteados al inicio de este trabajo es posible concluir:

Se sintetizó la espinela NiFe_2O_4 por el método de los citratos utilizando como precursores nitrato de hierro y nitrato de níquel, ambos de pureza analítica.

Se determinó mediante análisis térmico la existencia de gases nitrosos ocluidos en la estructura cristalina de la espinela sintetizada los que no son identificados en los Difractogramas de rayos X realizados a la muestra.

Se eliminó las impurezas presentes en la muestra y se obtuvo un compuesto altamente cristalino por medio de un primer tratamiento térmico de 6 horas a 600°C y un segundo tratamiento térmico de 2 horas a 800°C .

Se obtuvo un compuesto altamente cristalino con la presencia única de la fase NiFe_2O_4 que pertenece al espacio cúbico $Fd-3m$, verificado por Difracción de Rayos X.

Se obtuvo los parámetros cristalográficos de la fase NiFe_2O_4 utilizando Análisis Rietveld. Donde el parámetro de red de la estructura es $a (\text{Å})=8.3508(3)$, y el volumen de la celda es $V (\text{Å}^3) = 582.37(4)$.

Se confeccionó los electrodos de trabajo utilizando 100 mg de carbón teflonado y 50 mg de material activo (NiFe_2O_4)

Se sometió los electrodos de trabajo a ciclado electroquímico en celdas de laboratorio, obteniéndose capacidades de descarga muy cercanas a cero. Se cambió la cantidad de horas de carga de los electrodos suponiendo que éstos necesitaran mayor cantidad de tiempo para activarse, sin embargo los resultados para las capacidades de descarga no sufrieron variación.

Se realizó difracción de rayos X a los electrodos de trabajo luego de la carga en la celda electroquímica con el objetivo de verificar la presencia de la fase NiFe_2O_4 , determinándose que la fase se mantiene inalterable luego del ciclado electroquímico.

Finalmente, se determinó que la espinela NiFe_2O_4 puede interpretarse como una red cúbica fcc de oxígenos con una subred metálica en su interior donde se encuentra los iones $\text{Ni}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}$ que en conjunto completan la última capa electrónica de los orbitales d, sujetándose a la regla de Lewis de los 18 electrones, por lo que esta completitud en la última capa no permitiría el ingreso de hidrógenos en la estructura cristalina explicando de este modo las nulas capacidades de descarga de los electrodos de trabajo preparados con la espinela $\text{Ni}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}$.

Referencias

1. Protocolo de gases efecto invernadero. Estándar corporativo de contabilidad y reporte. World Resources Institute.
2. Análisis estratégico de reciclado de baterías para vehículos eléctricos. Augusto Fuentes Majano. Universidad Carlos III de Madrid.
3. Elaboración, caracterización e hidruración de materiales para electrodos negativos de baterías. Diego J. Cuscueta. 2010
4. Análisis estratégico de reciclado de baterías para vehículos eléctricos. Augusto Fuentes Majano. Universidad Carlos III de Madrid.
5. Elaboración, caracterización e hidruración de materiales para electrodos negativos de baterías. Diego J. Cuscueta. 2010
6. Estudio del almacenamiento de carga y mecanismo de conducción de la perovskita de $La_{0,4}Sr_{0,6}FeO_{3-\delta}$. Loreto Troncoso. Universidad de Santiago de Chile
7. Nickel-based batteries: materials and chemistry. P-J TSAI y L. I. CHAN. University of New South Wales, Australia
8. Estudio y Caracterización de Compuestos tipo Espinela $M^{II}Al_2O_4$, mediante rutas de síntesis no convencionales. Aplicación a la Industria Cerámica. Isaac Nebot Díaz. Escuela Superior de Tecnología y Ciencias Experimentales. Universitat Jaume I, Castellón
9. Estudio y Caracterización de compuestos tipo espinela $M^{II}Al_2O_4$, mediante rutas de síntesis no convencionales. Aplicación a la Industria Cerámica. Isaac Nebot Díaz. Universitat Jaume I, Castellón
10. Fabricación de materiales amorfos y policristalinos con la ruta sol-gel. J. Castañeda – Contreras. Centro Universitario de Los Lagos. Universidad de Guadalajara
11. Thermal analysis. Wesley WM. Wendlandt. Department of Chemistry. University of Houston. Texas. Third Edition

12. Obtención de Compósitos Metaestables del sistema Mg-Co-Cu para el Almacenamiento de Hidrógeno. Rubén Jerez. Tesis Ingeniería Física. 2013
13. Obtención de Compósitos Metaestables del sistema Mg-Co-Cu para el Almacenamiento de Hidrógeno. Rubén Jerez. Tesis Ingeniería Física. 2013
14. Thermal analysis. Wesley WM. Wendlandt. Department of Chemistry. University of Houston. Texas. Third Edition
15. Síntesis y Caracterización del nuevo Semiconductor Bi_2YNbO_7 . Bárbara Pruneda. Universidad de Chile
16. Introducción al Método Rietveld. Ma. Luisa Ramón García. Centro de Investigación en Energía. Universidad Nacional Autónoma de México
17. Electrodo de Fe_2O_3 . Scarlet Frez. Informe de Laboratorio
18. Nicolás Parra. Tesis Ingeniería Física en desarrollo
19. Nicolás Parra. Tesis Ingeniería Física en desarrollo