

UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA



FERRITAS DE COBALTO

NANOESTRUCTURADAS:

EVALUACIÓN EN BATERÍAS NI-MH

NICOLÁS ALBERTO PARRA FICA

Profesor Guía: Dr. Daniel O. Serafini

Co-tutor: Dr. Juliano C. Denardin

“Trabajo de tesis para optar al título de ingeniero Físico.”

SANTIAGO – CHILE

2014

UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA



FERRITAS DE COBALTO NANOESTRUCTURADAS:
EVALUACIÓN EN BATERÍAS NI-MH

NICOLÁS ALBERTO PARRA FICA

Este trabajo fue elaborado bajo la supervisión y guía del profesor Daniel Osvaldo Serafini, de la Facultad de Ciencia, Departamento de Física. Este trabajo es conducente al grado de ingeniero físico de la facultad de ciencia, del departamento de física de la Universidad de Santiago de Chile, y ha sido aprobado por los miembros de la comisión evaluadora siguiente: Dr. Álvaro San Martín y Dr. Loreto Troncoso.

Dr. Álvaro San Martín

Dr. Loreto Troncoso

Directora: Yolanda Vargas

Guía: Daniel Serafini

“La ciencia no es más que el refinamiento del pensamiento cotidiano”

Albert Einstein.

“La ciencia es la progresiva aproximación del hombre al mundo real”

Max Karl Ernst Ludwig Planck

Índice

Resumen	9
Capítulo 1	11
1 Introducción.....	11
1.1 Contexto Medio Ambiental.....	11
1.1.1 Medidas de Mitigación Apropriadas para el País (NAMAs).....	12
1.1.2 Las Energías Renovables no convencionales	13
1.2 El Hidrogeno como vector energético	17
1.2.1 Ejemplos de innovación tecnológica con Hidrógeno	19
1.3 Baterías y celdas de combustible	21
1.3.1 Conceptos básicos para definir las baterías	22
1.3.2 Tipos de baterías secundarias según composición química ..	24
1.4 Descripción de técnicas Experimentales	28
1.4.1 Difracción de Rayos X	28
1.4.2 Calorimetría diferencial de barrido y Termogravimetría (DSC- TGA) ..	29
1.4.3 Microscopia diferencial de barrido	30
1.4.4 Potencial y capacidad de descarga de la celda.....	31
1.5 Motivación y Objetivos.....	34
1.5.1 Motivación.....	34
1.5.2 Objetivo General.....	35
1.5.3 Objetivos Específicos	35
Capítulo 2	36

2	Instrumentación y técnicas experimentales	36
2.1	Técnicas de Análisis.....	36
2.1.1	Difracción de Rayos X	36
2.1.2	Análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial de barrido	37
2.1.3	Caracterización electroquímica de ciclos de descarga	38
2.1.4	Caracterización morfológica-elemental	40
2.1.5	Caracterización magnética	40
2.2	Metodología experimental.....	41
2.2.1	Síntesis de Partículas de CoFe_2O_4	41
2.2.2	Preparación de los electrodos	42
2.2.3	Análisis XRD.....	42
2.2.4	Análisis Electroquímico de los ciclos de carga y descarga	43
Capítulo 3		44
3	Resultados y análisis de datos	44
3.1	Caracterización estructural de las partículas de CoFe_2O_4.....	44
3.1.1	Difracción de Rayos X (DRX).....	44
3.1.2	Análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial de barrido (DSC-TGA)	45
3.1.3	Análisis magnético.....	46
3.2	Caracterización Elemental	48
3.3	Caracterización electroquímica de Ciclos de Descarga.....	51
3.4	Análisis morfológico estructural de los electrodos.....	54
3.4.1	Difracción de Rayos X (DRX).....	54

Capítulo 4	57
Conclusiones	57
Referencias	60

Índice de figuras

Figura 1.1: Capacidad ERNC instalada en Chile, Mayo 2014.....	14
Figura 1.2: ERNC en el SEA, Mayo 2014.	15
Figura 1.3: Generación anual de las plantas ERNC en Chile.	16
Figura 1.4: nueva estructura energética basada en H ₂	19
Figura 1.5: Primer automóvil Fuel Cell creado por Toyota que será lanzado el año 2015.....	21
Figura 1.6: Esquema de haces paralelos incidentes en dos planos paralelos.	29
Figura 1.8: Esquema del funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido (SEM).	31
Figura 2.1: difractómetro de Rayos X Shimadzu XRD 6000.	36
Figura 2.2: SDT 2960 Simultaneous DSC-TGA.	37
Figura 2.3: galvanostato/potenciostato, Arbin Instruments modelo MSTAT.....	38
Figura 2.5: SEM CarlsZeiss EVO 10 MA.	40
Figura 3.1: Patrón de Difracción de CoFe ₂ O ₄ Posterior a la síntesis (T. amb) y posterior al tratamiento térmico (700°C).....	45
Figura 3.10: Patrón de difracción de los electrodo en distintas fases del ciclado.	55
Figura 3.10: Patrón de difracción del electrodo previo a la descarga.	55

Figura 3.11: Patrón de difracción de los electrodos en distintas etapas del proceso de descarga entre 35° y 47.5°.....	56
Figura 3.11: Patrón de difracción del electrodo durante la descarga.	56
Figura 3.2: curvas DSC-TG tratamiento térmico desde Temperatura ambiente hasta 700[°C].....	46
Figura 3.3: Curva de magnetización previa a tratamiento térmico.	47
Figura 3.4: Curva de magnetización posterior al tratamiento térmico.	48
Figura 3.5: Espectro EDS, Análisis químico puntual 1.....	49
Figura 3.5: Imagen SEM de las partículas CoFe ₂ O ₄ previo al tratamiento térmico.....	49
Figura 3.6: Espectro EDS, Análisis químico puntual 2.	50
Figura 3.7: Ciclos de descarga del electrodo.	52
Figura 3.8: Ciclos de descarga del electrodo.	52
Figura 3.9: Capacidad de carga para cada uno de los electrodos.	53
Figura 3.9: Espectro EDS, Análisis químico puntual 2.....	53
Tabla 1.1: Datos de generación anual.....	16
Tabla 3.1: Porcentaje de masa y atómico espectroscopia EDS.	50

Agradecimientos.

Cuando llega el momento de cerrar uno de los ciclos más importantes en la vida, que implica la apertura de muchos otros nuevos y mejores, no puedo olvidar agradecer a quienes me ayudaron a llegar aquí. Agradezco a todos y todo lo que han contribuido en diferente sentido en mi formación como persona y profesional, cada una de las circunstancias, vivencias, buenos y malos momentos como también decisiones, personas que fueron quedando en el camino y las que han ido llegando.

Agradecer a muchos a los profesores Juliano Denardin quien me brindo mucha ayuda sin tener obligación alguna de hacerlo, también para Álvaro San Martín por toda por toda la experiencia transmitida y Daniel Serafini por todo el apoyo, como también la confianza entregada siempre que quise hacer algo, sin olvidar además todas las buenas conversaciones.

A los que están desde siempre, todo lo que significaron y seguirán siendo, Francisco Martínez, José Parada, Mauricio Parra y Javier Sáez, que si quisiera dedicarles palabras en especial a cada uno tendría que escribir un anexo completo, pero en palabras sencillas agradezco a diario todas las vivencias que hemos compartido.

A mis compañeros de universidad más cercanos Juan Pablo García, Angelina Bustos, Ricardo Valenzuela, Cesar Mellafe, y más en especial con los que empecé esta etapa mis compañeros de generación, Juan Maldonado, Nicolás Reyes y Pablo Mascaró, personaje que tuve sentado al lado mío creo que en el 90% de los ramos, que manera de arreglar el mundo en discusiones eternas, gran amigo de los que pocos tienen la suerte de encontrar, creo que el gracias expresa poco para tantas anécdotas como también apoyo indiferentemente para los buenos y malos momentos. Algunos que conocí al final y me ayudaron mucho académicamente Esteban Vargas, Carola Martínez y en especial a Loreto Troncoso por creer siempre en este soberbio joven.

Para terminar lo más importante, mi familia, incondicional, preciosa, potente, revitalizadora, entre muchas otras más. Jamás dejaron de creer en mí, apoyarme e incentivar a cumplir todas mis metas. Mis Padres Benjamín y Gladys que los amo y sin ellos jamás hubiera logrado nada, al igual que mis hermanos Benjamín que siempre ha tenido la capacidad de darme ese aliento necesario, el “lo estás haciendo bien creo en ti” y Mary complaciente, hermosa, la que me ha dado todas las herramientas necesarias para avanzar para lograr ser un buen hombre. Mi prima Lorena una hermana más que siempre que puede me dice que soy el mejor, mi abuelita que me regalo a mi madre y tía que creo somos pocos los que tenemos la suerte de sentir el amor de dos madres, ella me consintió siempre y esta para cualquier cosa que necesite.

Para terminar gracias a todos los que han estado y han tenido buenos deseos para mí.

“A las personas les interesa nuestro destino exterior; el interior, sólo a nuestro amigo.”

Heinrich Wilhelm von Kleist.

*“Una casa será fuerte e indestructible cuando esté sostenida por estas cuatro columnas:
padre valiente, madre prudente, hijo obediente, hermanos complaciente.”*

Confucio.

Resumen

Mediante un método de síntesis sencillo asistido con ultrasonido se realiza la síntesis de partículas de CoFe_2O_4 . El material se analiza bajo dos condiciones posterior a la síntesis, la primera manteniéndolo a temperatura ambiente (T_{Amb}) y la segunda habiendo realizado un tratamiento térmico hasta 700°C (temperatura a la cual muestra un patrón de difracción XRD definido).

La muestra T_{amb} al ser analizada por técnica de difracción de Rayos-X (XRD) no mostro un patrón cristalino. Posterior a realizar un tratamiento térmico hasta 700°C mostro peaks típicos de la estructura tipo espinela.

Las partículas al ser analizadas con SEM-EDS, arrojaron una composición química coherente con la composición de partículas de CoFe_2O_4 .

Mediante análisis DSC-TG, se observa un peak endotérmico alrededor de los 100°C y una pérdida de masa de aproximadamente 20%, que corresponde a la evaporación de agua presente en la síntesis. Cercano a los 200°C se observa un notorio peak exotérmico y a la vez una drástica caída en la masa, que corresponde a la liberación de OH^- . Posterior a esto se vuelve constante permitiendo la formación cristalina de CoFe_2O_4 .

De las curvas de magnetización, se comprueba que es coherente con la literatura para partículas de CoFe_2O_4 . Para el caso de la muestra T_{amb} , presenta comportamiento superparamagnetico, típico en partículas pequeñas. Posterior al tratamiento térmico se observa un aumento considerable en la coercividad, consistente con el crecimiento de las partículas.

Los resultados electroquímicos de las partículas como electrodo negativo en baterías de Ni-MH, en comparación a partículas de Fe_3O_4 , espinela similar analizada en paralelo, muestra una caída en la capacidad de descarga, que es

proporcional a una parte del voltaje de descarga. Muestra una mayor ciclabilidad del electrodo, presentando resistencia al desgaste mecánico producido por el proceso de carga-descarga.

Capítulo 1

1 Introducción

1.1 Contexto Medio Ambiental

El contexto energético mundial de crisis e inestabilidad ha llevado a la ciencia e industria al desarrollo de nuevas formas (o alternativas) de generación de energía, ya que no basta solo con producir energía sin importar como, la generación debe también ser bajo un contexto sustentable.

La sustentabilidad por definición hace referencia a lo siguiente: “Satisfacer las necesidades de las generaciones presentes sin comprometer las posibilidades de las del futuro para atender sus propias necesidades”¹, este concepto abarca todas las áreas de desarrollo como económica, ecológica, social, cultural, y en particular para este trabajo la sustentabilidad científica y energética, investigando, diseñando (innovando) y utilizando tecnologías mucho más eficientes y que no agredan a los demás elementos del sistema.

El desarrollo de tecnología e innovación en la generación energética ya no es bajo un contexto de crisis petrolera, *“La Edad del Petróleo no acabará por agotamiento del petróleo, al igual que la Edad de Piedra no terminó por falta de piedras”*², sino que se da por que la sociedad y autoridades mundiales toman conciencia de que es de vital importancia el cuidado del medioambiente.

Es aquí cuando las energías renovables no convencionales (ERNC) toman un rol protagónico en la generación energética. Las principales tecnologías desarrolladas son: solar (fotovoltaica y concentración solar de potencia), eólica

¹ Informe “Nuestro Futuro Común”, 1987, con motivo de la preparación a la Conferencia Mundial de las Naciones Unidas sobre Medio Ambiente y Desarrollo, realizada en Río de Janeiro, Brasil, en 1992.

² Integración de ERNC usando Hidrogeno, SEMINARIO “ROL DEL HIDRÓGENO EN INTEGRACIÓN ERNC Y TRANSPORTE”, CER.

(grandes parques on-shore que son parques eólicos terrestres u off-shore que se encuentran ubicados físicamente mar adentro, anclados al fondo marino), biomasa, geotermia y otras que están en desarrollo como los diferentes tipos de energía marina.

1.1.1 Medidas de Mitigación Apropriadas para el País (NAMAs)

En virtud de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (CMNUCC), el Plan de Acción de Bali de 2007 concibió un nuevo instrumento de política para los países en desarrollo conocido como Acciones Nacionales Apropriadas de Mitigación (NAMAs) para impulsar las políticas de mitigación del cambio climático en el contexto del desarrollo sustentable. NAMAs aplicadas por los países en desarrollo están destinados a ser apoyado por la tecnología, la creación de capacidad y la financiamiento de los países desarrollados que es "nuevo y adicional, previsible y adecuada", tal como se acordó en el Acuerdo de Copenhague.

Las NAMAs Presentan una interesante oportunidad para que los países en desarrollo avancen hacia un desarrollo sustentable y puedan reducir sus emisiones de gases de efecto invernadero (GEI). Las NAMAs prometen catalizar cambios a gran escala, incluso de sectores económicos completos, lo que ayudara a reducir la curva de emisiones y a enrielar las economías de países en desarrollo en la senda de bajas emisiones de carbono. Actualmente se discuten tres tipos de NAMAs³:

³ Latin American & Caribbean Regional Workshop on 'MRV of NAMAs as a Key Element of National MRV Systems'

NAMAs unilaterales: Acciones autónomas de los países en desarrollo para reducir sus emisiones de GEI.

NAMAs apoyadas: Acciones tomadas con financiamiento u otro tipo de apoyo externo, con el objetivo de reducir las emisiones de GEI.

NAMAs que generan créditos: Acciones que generan créditos para la venta en el mercado global de carbono para compensar las emisiones de GEI de los países.

1.1.2 Las Energías Renovables no convencionales

El contexto medioambiental mundial ha obligado a las naciones a tomar medidas y diversificar la forma de generación de energía a una matriz sustentable.

Hasta abril del 2014, la matriz energética de Chile está compuesta en un 92.55% por generación de tipo convencional, mientras que un 7.45% corresponde a ERNC.

Actualmente la matriz ERNC posee en operación un total de 1601[MW] y en construcción 864[MW], la capacidad instalada es porcentualmente un 43% mayor al año 2013. Del total de ERNC el 36% corresponde a eólica, 29% a biomasa, 21% a mini-hidro, 11% a solar fotovoltaica, 3% a biogás y un 0% para concentración solar de potencia y geotermia. En la Figura 1.1 se puede observar la capacidad instalada.

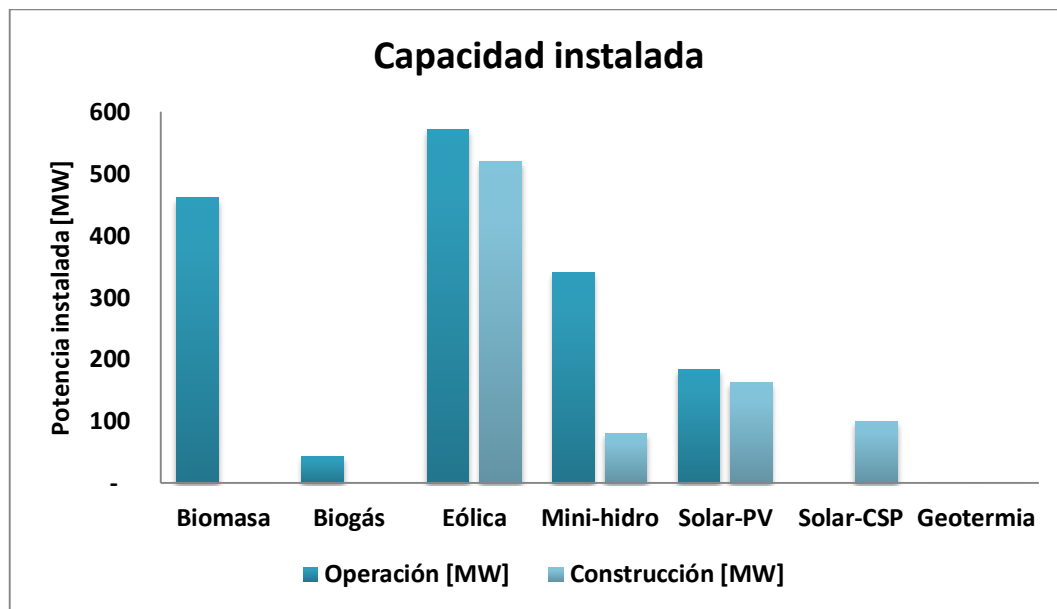


Figura 1.1: Capacidad ERNC instalada en Chile, Mayo 2014. ⁴

En cuanto a los proyectos ERNC potenciales, presentes en el SEA (servicio de evaluación ambiental) existe un total de 11.375[MW] con estudios ambientales aprobados y 5.705[MW] en evaluación. La potencia presente el SEIA por tipo se puede observar en la Figura 1.2:

⁴ Elaboración Propia, Fuente: Proyectos ERNC en operación, Mayo 2014, Centro de energías renovables.

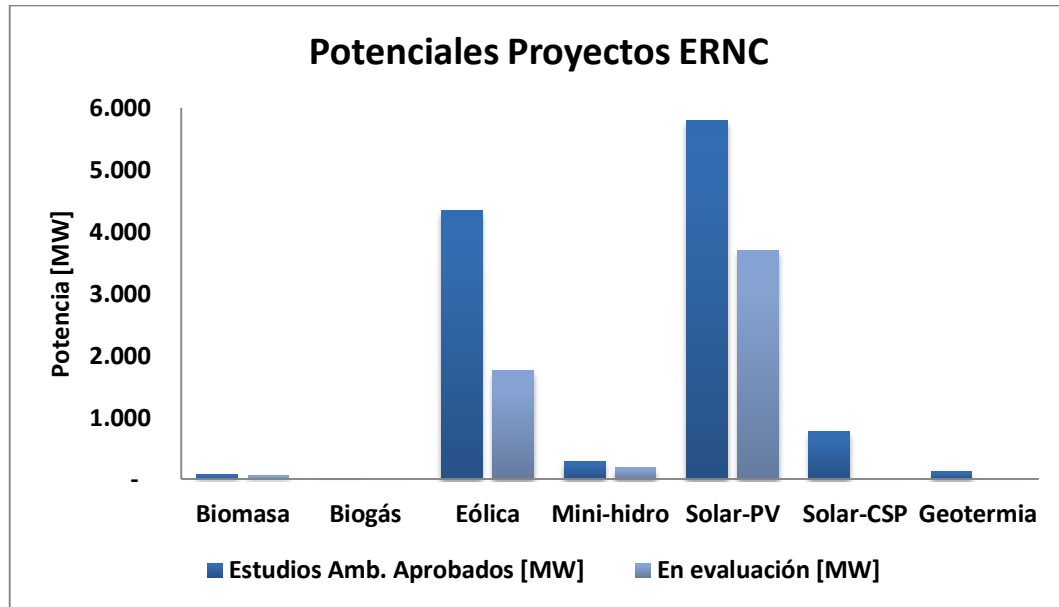


Figura 1.2: ERNC en el SEA, Mayo 2014.⁵

Se puede observar la fuerte proyección que tiene la energía Solar y eólica con un 58% de participación de energía solar (FV y CSP) y un 38% eólica. Cabe mencionar que estos proyectos aunque posean estado “aprobado” no quiere decir que se lleven a cabo en su totalidad o que se realicen a corto plazo, pero sirve para tener nociones de cuál es el enfoque de desarrollo energético, del país.

En cuanto a la evolución en la energía generada tanto convencional como ERNC, se puede observar la siguiente tabla y figura:

⁵ Elaboración Propia, Fuente: Estatus ERNC – SEIA, Mayo 2014, Centro de energías renovables.

Tecnología	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
	[MWh]	[MWh]	[MWh]	[MWh]	[MWh]	[MWh]	[MWh]	[MWh]
Convencional	54.876	54.890	55.131	56.534	59.936	62.201	64.157	26.476
ERNC	1.114	1.487	1.566	1.801	2.093	3.158	3.992	2.156
% de participación ERNC	2%	3%	3%	3%	3%	5%	6%	8%

Tabla 1.1: Datos de generación anual.⁶

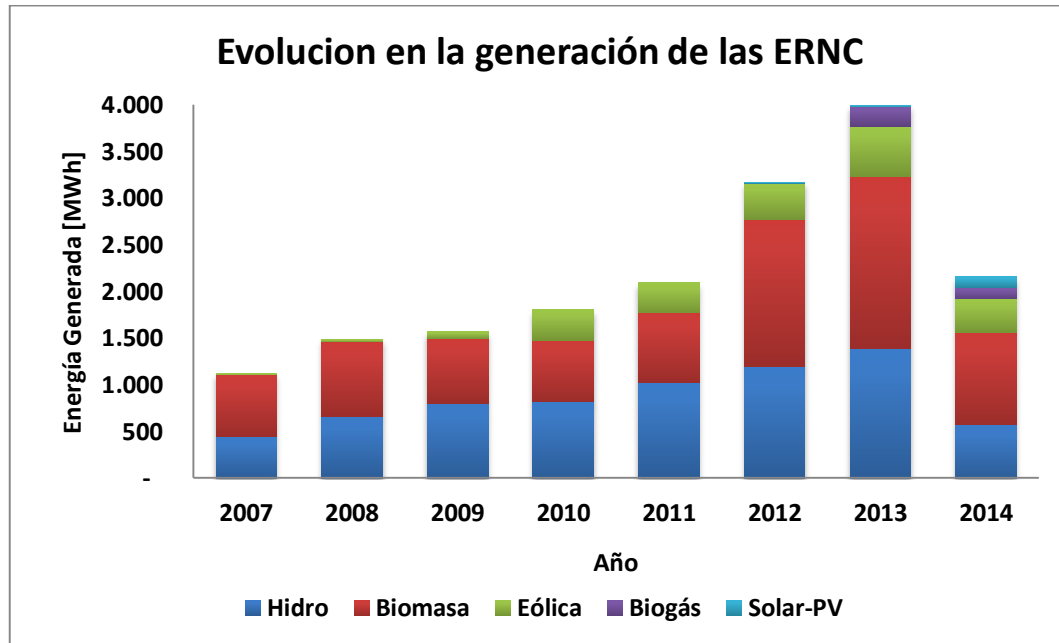


Figura 1.3: Generación anual de las plantas ERNC en Chile, hasta Mayo del 2014.

⁶ Elaboración Propia, Fuente: CER, CNE, CDEC SIC & SING. Mayo 2014, Centro de energías renovables.

1.2 El Hidrogeno como vector energético

Una de las principales críticas a las energías renovables no convencionales es su intermitencia (por ejemplo, la energía solar sólo se puede producir durante el día) introduciendo variabilidad a la red. Otro gran problema es lo que sucede en los momentos que existen peak de demanda, para contextualizar esta problemática se puede analizar una situación sencilla: existe un día que es extremadamente caluroso y la compañía de Energía casi alcanza su demanda peak, pero esto solo le sucede algunos días al año y el consumo promedio para el resto es mucho más bajo. Para no tener problemas de abastecimiento se construye todo el sistema de generación de energía en función de la máxima demanda, pero esto se podría solucionar sabiendo cómo o donde almacenar la energía excedente de periodos de tiempo con menor consumo para el momento que sea necesario. Si existiera una reserva de energía que inyectara los excedentes en esos días o periodos de tiempo en particular, no se debería construir en función de la demanda peak.

Por lo antes mencionado es que el concepto tiene que cambiar e innovar en la forma de almacenar energía, es aquí cuando el hidrogeno toma un rol protagónico en un nuevo concepto energético.

Lo primero que hay que entender sobre el hidrógeno es que es un medio de almacenaje y no una fuente primaria de energía, este es capaz de transportar y/o almacenar por lo que puede ser entendido como un vector energético. Esta capacidad de almacenaje permite absorber la intermitencia presente en la generación ERNC y además da la posibilidad de dosificar la inyección de energía, solucionando dos grandes problemas. Además el hidrogeno es amigable con el medio ambiente, ya que el resultado de su combustión es vapor de agua y en caso de fuga se disipa en la atmosfera. Otra de sus ventajas es que comparativamente con otros gases es mucho más energético, por ejemplo

produce tres veces la energía del gas licuado, 120[kJ/g] vs 40[kJ/g] respectivamente⁷.

La forma más eficiente de conseguir hidrogeno es a través de electrolizadores, teóricamente éste proceso bajo condiciones ideales podría llegar a 75%. Esto significa que por cada Joule de energía eléctrica que se ocupa, se genera una cantidad de hidrógeno que posee 0.75 Joules de energía. Una vez establecida la forma de obtención de hidrogeno se pueden definir nuevos conceptos energéticos o dicho de otra forma una nueva estructura energética sustentable basada en hidrogeno, lo antes mencionado se puede observar esquemáticamente en la Figura 1.4:

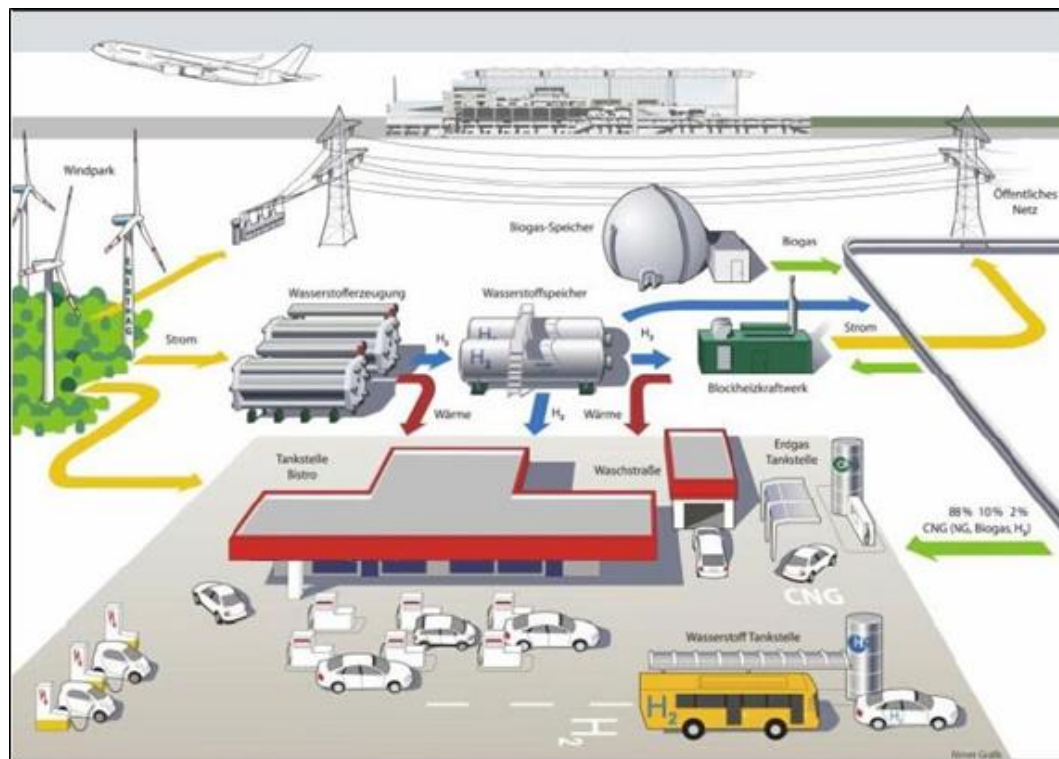


Figura 1.4: nueva estructura energética basada en H₂.

⁷ Seminario "Rol del hidrógeno en integración ERNC y transporte", 09 Julio 2014, Pontificia universidad católica de Chile.

Como se observa, el hidrogeno suministra energía al transporte (buses y automóviles) con nueva tecnología, se desarrollan contenedores que almacenen los excedentes de la red para una mayor eficiencia en la distribución, como también se pueden desarrollar nuevas mezclas con biogás para procesos ad-hoc, entre otros, siendo lo más importante que todos los procesos se volverían sustentables ⁸.

1.2.1 Ejemplos de innovación tecnológica con Hidrógeno

Automóviles que funcionan con Hidrogeno:

La industria automotriz es una de las más importantes a nivel mundial, generando en su evolución gran cantidad de desarrollo tecnológico, y al igual que toda la industria busca ir de la mano con el desarrollo sustentable. Esto se refleja actualmente en los autos híbridos que funcionan en base a combustible y electricidad, como el modelo Prius de la empresa Japonesa Toyota, que es uno de los más vendidos en el mundo, este en su motor para almacenar la energía eléctrica utiliza baterías de Ni-MH.

Los vehículos con esta tecnología aunque son muy eficientes y amigables con el medio ambiente en comparación a los convencionales, siguen dependiendo de los combustibles fósiles para su funcionamiento, pero al parecer resultaron ser el paso transitorio a la nueva tecnología, un auto que en su combustión produzca vapor de agua, ya no es una idea lejana, en países como Alemania, Japón, Korea, entre otros, el estado y/o las empresas han invertido grandes sumas de dinero para el desarrollo tecnológico en base a hidrogeno en sus autos. Un

⁸ Estudio del almacenamiento de carga y mecanismo de conducción de la perovskita de La_{0.4}Sr_{0.6}FeO_{3- δ} , 2013, Loreto Troncoso Aguilera

ejemplo de esto es el Toyota FCV (Fuel Cell Vehicle), que según fuentes de la empresa el desarrollo se basa en la tecnología híbrida, pero con estanques de hidrogeno y mencionan lo siguiente: “es ciencia simple, las celdas de combustibles producen electricidad a partir de hidrogeno, un combustible que puede ser producido a partir de diferentes formas de fuentes renovables como solar o eólica”⁹.



Figura 1.5: Primer automóvil Fuel Cell creado por Toyota que será lanzado el año 2015.

Sistemas de cogeneración con sistemas de celdas de combustibles

Actualmente existen diversos tipos de construcciones (de distinta escala desde nivel residencial hasta grandes instalaciones) con la capacidad de autoabastecerse, es decir, generar energía para su autoconsumo en base a ERNC, ejemplos tipo a pequeña escala de esto son hogares aislados u otro tipo

⁹ <http://www.toyota.com/fuelcell/>

de construcciones como sistemas de telecomunicaciones, pequeñas construcciones mineras, sistemas de riego con paneles solares FV o molinos eólicos de baja dependiendo el recurso energético, nuevamente se presenta el problema de donde almacenar la energía generada para los momentos de intermitencia de la fuente ERNC, es aquí cuando el hidrogeno se posiciona como una opción. Actualmente en Chile se utilizan baterías de diversos tipos para almacenar energía en sistemas off-grid, pero no siempre son las más adecuadas ni amigables con el medio ambiente, como lo que pasa en el extremo sur donde existe una gran presencia de sistemas Wind-Diesel que dependen del transporte de combustibles fósiles y además para el almacenaje de energía se utilizan baterías de plomo-acido que resultan funcionales pero representan un potencial agente de contaminación ambiental.

1.3 Baterías y celdas de combustible

La acelerada innovación tecnológica de diversos sistemas independientes a la red eléctrica como también aparatos electrónicos portátiles ha generado la necesidad de desarrollo de baterías recargables para la reserva energética, las cuales actualmente ocupan un lugar muy importante en desarrollo de las actividades cotidianas de distinto índole. Para la confección de baterías recargables se utiliza una gran variedad de materiales para sus distintos componentes, en busca de las configuraciones que posean condiciones y características óptimas para satisfacer las necesidades específicas de la instalación, aparato o quien la necesite.

Para entender el funcionamiento de las baterías es necesario conocer los conceptos que las caracterizan, como por ejemplo: características de energía, años de vida útil, características de carga, seguridad, precio, auto-descarga, su relación con el medio ambiente, etc. Algunos de estos se explican a continuación.

1.3.1 Conceptos básicos para definir las baterías

Estructura de una batería:

Las baterías están compuestas por una serie de “celdas electroquímicas” conectada (dos o más). Estas están estructuradas por tres componentes principales:

Ánodo:

Esta parte corresponde al electrodo positivo, es donde ocurre la reacción de oxidación, o dicho de otra forma es quien cede los electrones en la reacción.

Cátodo:

Es la contraparte del ánodo, corresponde al electrodo negativo, donde ocurre la reducción, o se captan los electrones de la reacción.

Electrolito:

Es el medio de conducción eléctrica de las celdas. Una sustancia electrolítica es aquella que posee iones libres. Cuando los electrodos se polarizan (inmersos en el electrolito) se producen nubes iónicas de carga contraria alrededor de estos.

Parámetros de una batería:

Capacidad de carga:

Este concepto hace referencia a la carga contenida en la batería, para esto se utiliza como parámetro la cantidad de amperios que puede entregar en un rango de tiempo, ampere-hora [Ah].

Energía específica y densidad de energía:

La energía específica o densidad de energía gravimétrica hace referencia a la cantidad de energía por unidad de masa [Wh/kg]; La Densidad de energía o Densidad de energía volumétrica hace referencia a la cantidad de energía por unidad de volumen [Wh/L].

Potencia específica:

La potencia específica o potencia gravimétrica, hace referencia a la potencia por unidad de masa [W/kg].

Auto-descarga:

Toda batería cargada está sujeta a una tasa de auto-descarga, ya que ocurren reacciones químicas secundarias o en paralelo, independiente a si esta operativa o no.

Resistencia Interna:

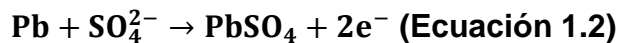
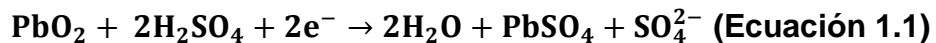
Las baterías al estar constituida por diversos elementos provocan que exista una resistencia interna, propia del tipo de batería que depende de factores como el tipo de electrolito o de diseño. Esta para las baterías más comunes suele ser del orden de los [mΩ].

1.3.2 Tipos de baterías secundarias según composición química

Los elementos más utilizados para la confección de baterías son el Plomo, Níquel-Cadmio, Níquel-Metal Hidruro y Litio. A continuación una breve descripción de las baterías más comunes ⁷.

Plomo Ácido (PbA): Las baterías de plomo ácido son de las más antiguas y que aún se utilizan por su confiabilidad por ser un sistema robusto que puede suministrar corrientes de magnitudes relativamente altas como también poseen una velocidad de descarga elevada, lo cual, las hace ideales para sistemas específicos como los automóviles, sillas de ruedas, carritos de golf, transporte de personal, alumbrado de emergencia y sistema de alimentación ininterrumpida (UPS). Por su composición estas baterías deben ser manejadas de manera adecuada al momento de su desecho o reutilización, ya que son altamente contaminantes.

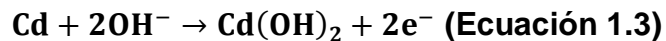
Estas están compuestas dos electrodos de plomo inmersos en una disolución de H₂SO₄ (ácido sulfúrico), que dependiendo el proceso aparecen en forma de dióxido de plomo (PbO₂) o de sulfato de plomo (PbSO₄), como se observa en las ecuaciones 1.1 y 1.2, para el proceso de descarga:



Níquel-cadmio (Ni-Cd): Estas baterías poseen una tecnología madura y muy estudiada, son fiables ya que poseen alta vida útil, una alta corriente de descarga, resiste temperaturas extremas y su precio es económico. El cadmio es un

elemento químico nocivo con el medio ambiente, razón por lo cual fueron reemplazados con otros químicos. Su uso se daba principalmente en instrumentos tecnológicos portátiles como herramientas eléctricas, radios, etc.

Estas están compuestas por un ánodo de Cadmio (Cd), el cátodo de hidróxido de níquel (Ni(OH)₂) y el electrolito es hidróxido de potación (KOH). Las reacciones que se producen son las descritas en la ecuación 1.3 y 1.4, para el proceso de descarga:



Litio-ion (Li-ion): Las baterías Li-ion son las más utilizadas actualmente para dispositivos electrónicos portátiles (son muy livianas y pequeñas), motores de automóviles eléctricos, entre otros. Las baterías ion litio se subdividen por composición de su cátodo que puede ser un óxido de cobalto, manganeso y fosfato. Las características de cada uno de estos en particular son:

Litio-cobalto o cobalto de litio (LiCoO₂): Este tipo de batería tiene una alta energía específica con capacidades de carga moderadas, pero posee una vida útil moderada. Las aplicaciones incluyen teléfonos móviles, ordenadores portátiles, cámaras digitales y productos portátiles.

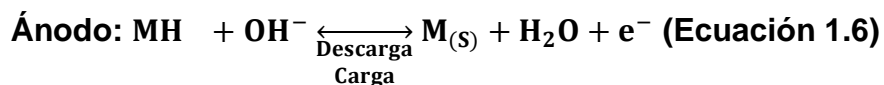
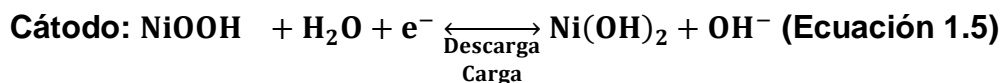
Litio-manganeso o de litio-manganeso (LiMn₂O₄): Estas baterías tienen altas corrientes de carga y descarga, pero baja energía específica

esto implica que son útiles para instrumentos que necesitan altas corrientes en intervalos de tiempo pequeños. La vida útil de estas baterías es moderada. Son utilizadas para herramientas eléctricas, instrumentos médicos y sistemas de propulsión eléctricos.

Litio-fosfato (LiFePO4): Es similar en características a la de Manganeseo, pero posee una alta auto-descarga.

Dentro de las baterías de Ion-Litio están las de polímero, que en características son similares pero de tamaño mucho más reducido y densidades de energía mayores.

Níquel-Metal-Hidruro (Ni-MH): Las baterías de Ni-Cd, fueron reemplazadas por las baterías Ni-MH, que es su composición cambia el ánodo de Cd por un hidruro metálico. Estas baterías se utilizan para instrumentos médicos, vehículos híbridos y aplicaciones industriales. Las baterías de Ni-MH están disponibles en distintos tamaños. La reacción que ocurre en las baterías de Ni-MH es la descrita a continuación en las ecuaciones 1.5 y 1.6¹⁰ para el proceso de descarga:



¹⁰ Daniel C. Harris, Análisis químico cuantitativo, pág. 310.

En Esta batería el material anódico, es un hidruro metálico de un metal de transición o una aleación de tierras raras. A continuación en la tabla 1.2 se observan características de las principales baterías:

Tipo	Energía Especifica [Wh/kg]	Potencia Especifica [W/kg]	Ciclos de vida	Auto descarga	Temperatura [°C]	Eficiencia [%]
Plomo Acido (PbA)	20-45	25-100	200-2000	Baja	-10 a 40	70-80
Ion Litio (Li-ion)	100-200	360	500-4000	Baja	-30 a 60	70-95
Níquel Cadmio (Ni-Cd)	40-70	140-180	500-2000	Baja	-40 a 50	60-75
Níquel Metal Hidruro (Ni-MH)	60-80	220	<3000	Media	-30 a 50	50-80

Tabla 1.2: resumen de características de las principales baterías.

Debido a lo amigable con el medio ambiente y las considerables mejoras que ha sufrido este tipo de baterías, este trabajo de tesis se basa en la innovación en la composición del electrodo de una batería Ni-MH.

1.4 Descripción de técnicas Experimentales

1.4.1 Difracción de Rayos X

Es una técnica que sirve para determinar la estructura detallada de un material, es decir, permite conocer la disposición espacial (u ordenamiento) de los átomos, iones o moléculas que forman un material. La técnica se basa en la dispersión de los Rayos X en la materia de tal manera que cumplan la ley de Bragg y con esto obtener la estructura interna de los cristales.

La ley de Bragg dice que la diferencia de camino recorrido entre dos haces reflejados es de $2d\sin(\theta)$, sabiendo esto para que ocurra interferencia constructiva debemos exigir que la diferencia de camino sea igual a un número entero de veces la longitud de onda del haz (dicho de manera algebraica $n\lambda$). De manera explícita, la condición de Bragg se expresa en la Ecuación 1.7:

$$2d\sin(\theta) = n\lambda \quad \text{(Ecuación 1.7)}$$

Donde d es la distancia entre planos, θ es el ángulo de incidencia, λ la longitud de onda de los rayos x y n es un número entero como se observa en la Figura 1.6.

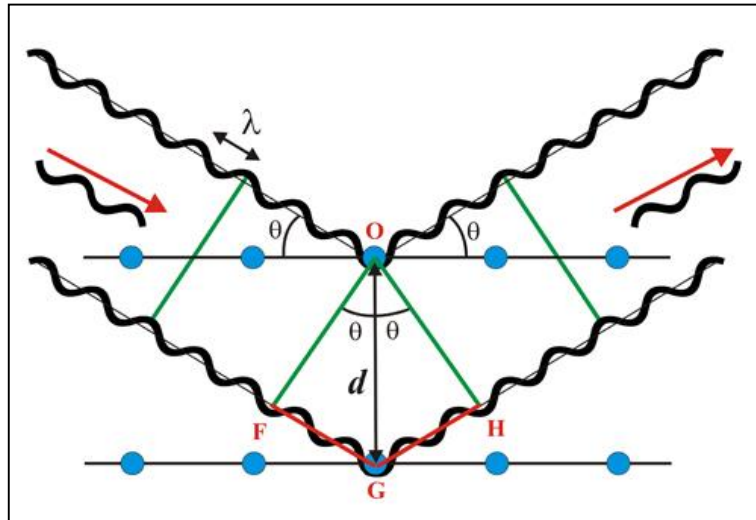


Figura 1.6: Esquema de haces paralelos incidentes en dos planos paralelos.

1.4.2 Calorimetría diferencial de barrido y Termogravimetría (DSC-TGA)

La calorimetría diferencial de barrido o DSC, es una técnica experimental dinámica que nos permite determinar la cantidad de calor que absorbe o libera una sustancia cuando es calentada o enfriada a velocidad constante, en un determinado intervalo de temperaturas. La técnica consiste experimentalmente en una capsula, en la cual se fija un crisol con la muestra a analizar y otra generalmente vacía como referencia. El instrumento es capaz de registrar flujos de calor como también variación de masa (en porcentaje) entre la muestra a analizar y la referencia, esta técnica que incluye la variación de masa se conoce como análisis termogravimétrico (TGA, por su sigla en inglés) cuyo funcionamiento es similar al del DSC, pero agrega curvas de masa¹¹.

¹¹ La calorimetría diferencial de barrido y su aplicación a la Ciencia de Materiales. Física de Materiales, Departament de Física, Universitat Autònoma de Barcelona.

1.4.3 Microscopia diferencial de barrido

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un instrumento capaz de ofrecer un variado rango de informaciones procedentes de la muestra. Su funcionamiento se basa en barrer un haz de electrones sobre un área del tamaño que deseemos mientras en un monitor se visualiza la información que hayamos seleccionado en función de los detectores que hayan disponibles. Los electrones incidentes en la muestra al interactuar con la materia generan una serie de fenómenos que teniendo el detector adecuado se puede registrar, en particular las dos funciones principales para este trabajo son: electrones secundarios ofrece una imagen en blanco y negro de la topografía de la superficie examinada, esta es la señal más adecuada para la observación de una muestra con buena resolución; y el detector de Rayos X (EDS) es el que recibe Rayos X procedentes de cada uno de los puntos de la superficie sobre los que pasa el haz de electrones. Como la energía de los Rayos-X es característica de cada elemento, es posible obtener información analítica cualitativa y cuantitativa de áreas de un tamaño determinado (dependiendo el equipo). En la Figura 1.8 se observa un esquema simplificado de un microscopio electrónico de barrido:

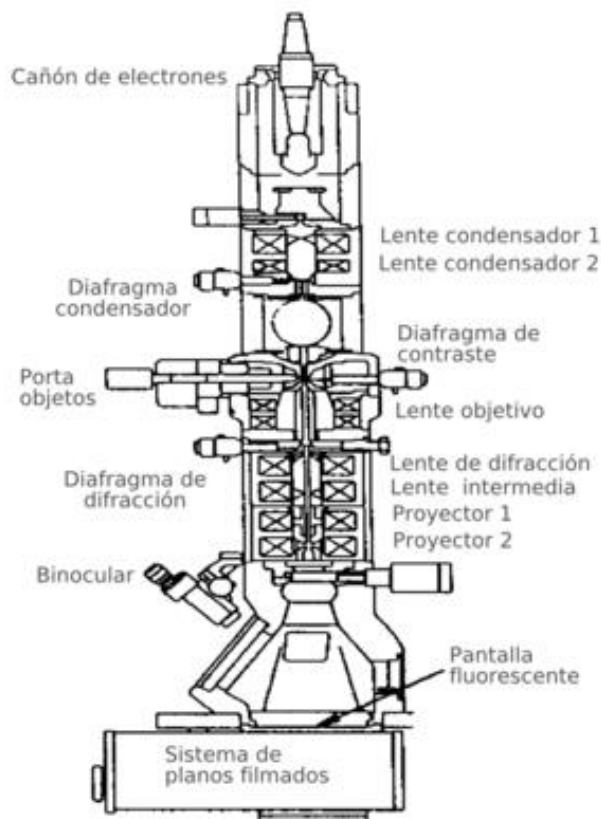


Figura 1.8: Esquema del funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido (SEM).

1.4.4 Potencial y capacidad de descarga de la celda

En el ámbito de la electroquímica, uno de los datos más relevantes es el valor de la energía potencial de celda. Cuando existe una reacción química se produce una disminución de la energía libre del sistema y el potencial de celda se relaciona con la energía libre estándar de la reacción, ΔG^0 según la ecuación:

$$\Delta G^0 = -nFE^0 \quad \text{(Ecuación 1.8)}$$

En donde F es la constante de Faraday (96,487 [kC]), n es el número de electrones involucrados en la reacción estequiometría y E^0 es el potencial estándar en volt.

El potencial estándar de una celda está determinado por el tipo de materiales activos presentes en ella y se puede calcular sumando los potenciales estándar de cada electrodo, mediante los datos de energía libre o los obtenidos experimentalmente. Para el caso de una batería 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 celda: 1.35 [V]

La capacidad de carga teórica de una especie electroactiva que se descarga totalmente en una pila viene dado por la ecuación:

$$C_t = \chi n F \quad \text{(Ecuación 1.9)}$$

Donde χ representa la cantidad de moles del material activo y n el número de electrones que participan en la reacción. Esta expresión define la cantidad total de electricidad involucrada en la reacción química y se define en términos de ampere-hora.

La ecuación 1.5, expresada en términos de [mAh/g], resulta:

$$C = \frac{nF}{3.6W_m} \left[\frac{\text{mAh}}{\text{g}} \right] \quad \text{(Ecuación 1.10)}$$

Donde W_m es el peso fórmula de la aleación.

En caso de las aleaciones formadores de hidruros, cada ion H^+ que entra o sale del material equivale a un electrón n^{27} .

La capacidad práctica de los electrodos se obtiene multiplicando el tiempo (t) en que tarda la descarga del electrodo de trabajo, por la corriente de descarga utilizada (I_d) sobre la cantidad de material activado (m) como muestra la Ecuación 1.11:

$$C = \frac{(t_2 - t_1) I_d \left[\frac{mAh}{g} \right]}{m} \quad \text{(Ecuación 1.11)}$$

Donde ($t_2 - t_1$) corresponde al tiempo de descarga total.¹²

¹² Loreto Troncoso, ESTUDIO DEL ALMACENAMIENTO DE CARGA Y MECANISMO DE CONDUCCIÓN DE LA PEROVSKITA DE La_{0.4}Sr_{0.6}FeO_{3-d}, Capitulo Potencial y capacidad de descarga de la celda.

1.5 Motivación y Objetivos

1.5.1 Motivación

La conducción protónica es un fenómeno de transporte y difusión de hidrogeno que es útil en las celdas electroquímicas. Existen óxidos que poseen la capacidad de ser conductores protónicos, más específicamente los que poseen estructura de perovskitas de formula ABO_3 poseen alta solubilidad de hidrogeno, característica útil para la innovación en la composición del material activo de un electrodo para una batería de Ni-MH.

En trabajos anteriores realizados en el laboratorio de materiales del departamento de física de la Universidad de Santiago de Chile, se estudió la capacidad de descarga de hematita (Fe_2O_3) como electrodo negativo de una batería Ni-MH, el cual presento una alta capacidad de descarga, de 700[mAh/g] aproximadamente, esta inusual capacidad de descarga se explica por la intercalación de moléculas de H_2 al interior de la estructura. Uno de los principales problemas de estos electrodos es su alto desgaste mecánico que se observa en una notoria expansión y contracción a medida que avanzaban los ciclos de carga y descarga, lo que proviene del cambio de fase en el material activo del electrodo de Fe_2O_3 a Fe_3O_4 en el proceso de descarga y viceversa en el proceso de carga, esto se ve expresado en la aparición de dos plateau en el gráfico de voltaje vs tiempo de la descarga del electrodo, correspondientes a cada las fases.

Una posible solución para esto es la posibilidad de mantener la estructura de Fe_3O_4 estable, lo cual se puede lograr reemplazando el Fe^{2+} de la estructura por otro metal más estable en la configuración de valencia +2. En particular para este trabajo se utilizó Cobalto, que es más estable en estado Co^{2+} que el hierro, buscando con esto que no se altere la estructura de espinela y alcanzar una alta capacidad de descarga sin el desgaste mecánico.

1.5.2 Objetivo General

Estudiar ferritas de cobalto nanoestructuradas de tipo CoFe_2O_4 , caracterizándolas morfológica-estructuralmente para luego evaluarlas como electrodo negativo en baterías Ni-MH y analizar la capacidad de descarga.

1.5.3 Objetivos Específicos

- Sintetizar y caracterizar morfológica-estructuralmente partículas de CoFe_2O_4 , con técnicas directas e indirectas.
- Analizar la influencia del tratamiento térmico en las propiedades y en el tamaño de partícula.
- Mediante difracción de rayos X analizar y considerar posibles cambios en la estructura del electrodo, por posible desgaste mecánico.
- Evaluar electroquímicamente la capacidad de descarga.

Capítulo 2

2 Instrumentación y técnicas experimentales

2.1 Técnicas de Análisis

En este capítulo se presentan cada una de las técnicas y equipos utilizados para los diferentes análisis, con sus respectivas configuraciones y especificaciones técnicas.

2.1.1 Difracción de Rayos X

En este trabajo se utilizó un difractómetro de Rayos X Shimadzu XRD 6000 (figura 2.1) controlado por el software XRD-6000 con radiación K_{α} de Cu ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) en configuración Bragg-Bretano, con un detector sensible a la posición. Los difractogramas se realizaron para valores entre 10° y 90° con un paso de 0.02° con tiempos de conteo de 3 segundos por paso, los cuales fueron estudiados en detalle para la caracterización estructural. La cantidad de muestra varía alrededor de los 10 mg de material.



Figura 2.1: difractómetro de Rayos X Shimadzu XRD 6000.

2.1.2 Análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial de barrido

Para la caracterización térmica de las muestras se realizaron tratamientos térmicos en un equipo SDT 2960 Simultaneous DSC-TGA (figura 2.2), con el cual es posible registrar las transiciones térmicas y medir simultáneamente flujo de calor (CDB) y la variación en la masa (TG) asociados a las transiciones en el material en función de la temperatura. En este instrumento se puede controlar la atmosfera, la cual vario entre nitrógeno y aire. Los análisis fueron realizados en crisoles de alúmina, utilizando cantidades de muestra alrededor de los 30 mg. La variación de temperatura fue configurada para 10°C/min aumentando en rampa desde 35°C hasta 700°C.

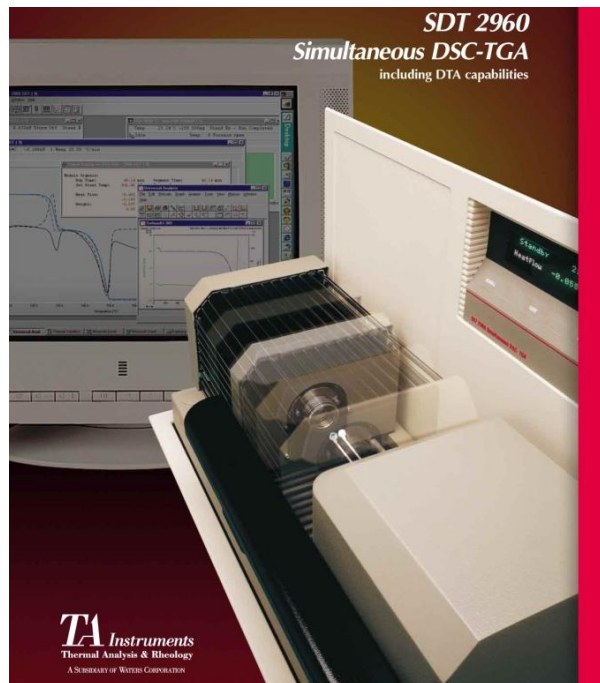


Figura 2.2: SDT 2960 Simultaneous DSC-TGA.

2.1.3 Caracterización electroquímica de ciclos de descarga

Los ciclos de carga y descarga electroquímica del electrodo de CoFe_2O_4 para su caracterización electroquímica fueron realizados en un galvanostato/potenciostato marca Arbin Instruments modelo MSTAT (figura 2.3), el cual fue programado con el software MITS Pro. Este instrumento cuenta con 16 canales independientes de medición, además es capaz de utilizar corrientes de hasta 100 mA y rangos de potencial entre -10 a 10 V.

Para la caracterización de CoFe_2O_4 como electrodo negativo, se utilizaron vasos precipitados con 200 mL de solución de hidróxido de potación (KOH) 5.5 molar, en los cuales se colocaron los tres electrodos de análisis (Figura 2.4), estos electrodos son el de trabajo, referencia y por ultimo contra electrodo (ET, ER y CE respectivamente, figura 2.4).



Figura 2.3: galvanostato/potenciostato, Arbin Instruments modelo MSTAT.

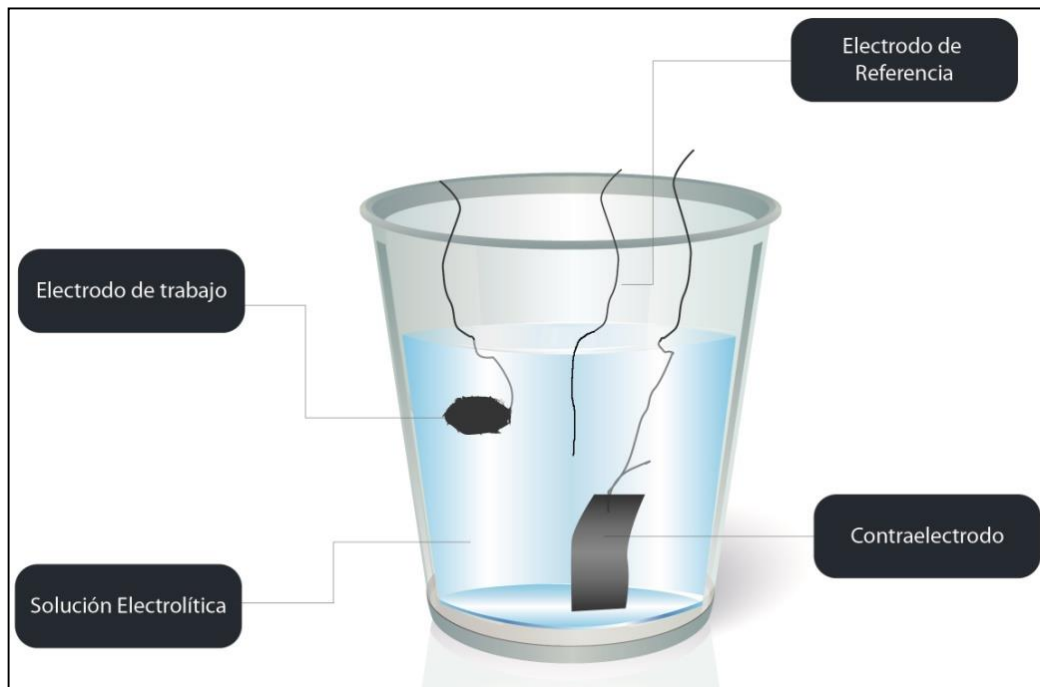


Figura 2.4: Esquema del montaje de trabajo con los electrodos, en solución KOH.

2.1.4 Caracterización morfológica-elemental

La caracterización elemental fue llevada a cabo con un equipo SEM CarlsZeiss EVO 10 MA (figura 2.5), con 15 KV de EHT, un spot size de 175, una magnificación de x2000 y un filamento de 40 horas de uso. La muestra se analizó por electrones secundarios y se realizó un análisis químico puntual EDS en 2 zonas de la muestra.



Figura 2.5: SEM CarlsZeiss EVO 10 MA.

2.1.5 Caracterización magnética

Para las mediciones magnética se utilizó un Vibrating Sample Magnetometer (VSM), del cual se obtuvo las curvas de magnetización (M vs H) para la muestra de CoFe_2O_4 previa al tratamiento térmico y posterior. El barrido fue realizado entre $-10[\text{kOe}]$ hasta $10[\text{kOe}]$.

2.2 Metodología experimental

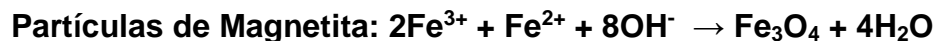
2.2.1 Síntesis de Partículas de CoFe_2O_4

La síntesis de las partículas de CoFe_2O_4 se realiza a través de procedimientos de química suave, según la siguiente reacción química.



El método de síntesis es sencillo asistido con ultrasonido. Los iones de Fe^{3+} se obtienen a partir de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, disuelto en agua en concentración 0.4M molar y los de Co^{2+} se obtienen a partir de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ al igual en concentración 0.4M disuelto en agua. La síntesis se realiza en agua a 50°C en las razones antes mencionadas incluyendo los hidroxilos, y se llevan a una fuente con ultrasonido durante un minuto para su posterior centrifugado y secado para poder realizar los diferentes análisis.

Además se sintetizó por igual método partículas de magnetita (Fe_3O_4), para utilizarla como parámetro de comparación en algunos análisis (relacionado con trabajos antes realizados, [7]), según la siguiente reacción química.



Se utilizó este material ya posee estructura de espinela similar del tipo MFe_2O_4 , donde M es un metal divalente. Además como fue mencionado en el apartado 1.5.1 se busca mantener la fase de magnetita estable ya que es la que en particular posee una alta capacidad de descarga.

2.2.2 Preparación de los electrodos

Los electrodos fueron preparados con alambre de níquel, malla de aleación níquel-hierro y para la confección de la pastilla carbón teflón y material activo en este caso CoFe_2O_4 .

Según lo estudiado concluido en trabajos anteriores¹¹ la proporción entre carbón teflón y material activo más adecuada es 2:1 por lo que los electrodos fueron siempre elaborados con 100 mg de carbón teflón y 50 mg de CoFe_2O_4 . Los electrodos estudiados fueron con el material post síntesis, es decir, sin tratamiento térmico y post tratamiento térmico.

2.2.3 Análisis XRD

El análisis XRD fue usado en dos etapas del experimento. Primero se utilizó para estudiar si la síntesis química llevada a cabo produjo las partículas de CoFe_2O_4 y en la etapa de análisis electroquímico para analizar si la fase se mantuvo estable cargado, durante y descargado.

Para la primera etapa, posterior a la síntesis se realizó un análisis XRD según los parámetros descritos en el capítulo 2.1.1 y el mismo posterior al tratamiento térmico para estudiar las variaciones en la estructura cristalina.

En la segunda etapa que se utilizó el análisis XRD se busca verificar la estabilidad de la fase, para esto se le realizó rayos al electrodo en distintas etapas siempre posicionando la superficie activa de este (área de contacto) para el análisis también según lo descrito en el capítulo 2.1.1.

2.2.4 Análisis Electroquímico de los ciclos de carga y descarga

Para el análisis electroquímico se utilizaron los siguientes parámetros de medición:

Solución electrolítica: 5.5M de KOH.

Corriente de carga: 15 mA, durante 4 horas.

Corriente de descarga: 3 mA, hasta los 0,4 V.

Capítulo 3

3 Resultados y análisis de datos

3.1 Caracterización estructural de las partículas de CoFe_2O_4

3.1.1 Difracción de Rayos X (DRX)

Se realizó la síntesis según el punto 2.1.1, de la cual se espera obtener partículas de CoFe_2O_4 , pero posterior a la síntesis (es decir, sin ningún tratamiento térmico, por lo que la referencia para esta muestra será temperatura ambiente " T_{amb} ") al ser analizada por la técnica de difracción de Rayos-X, no arroja el patrón de difracción cristalino definido que corresponde a la fase esperada, pero si tendencias similares donde deberían aparecer los peak principales, por lo que se sometió a tratamiento térmico para lograr con esto que la estructura cristalizará. Para conseguir la fase cristalina de CoFe_2O_4 esperada se realiza un tratamiento térmico en rampa desde temperatura ambiente hasta 700°C (muestra que se denomina como " 700°C "), posterior a lo cual se realiza un análisis por DRX. En el patrón difracción de la Figura 3.1 se observa el peak más intenso en la orientación del plano (311), y además los peak indexados son (111), (200), (311), (400), (422), (511), (440) correspondientes a los planos de la celda cubica unitaria característica de la estructura espinela inversa de la ferrita de cobalto.

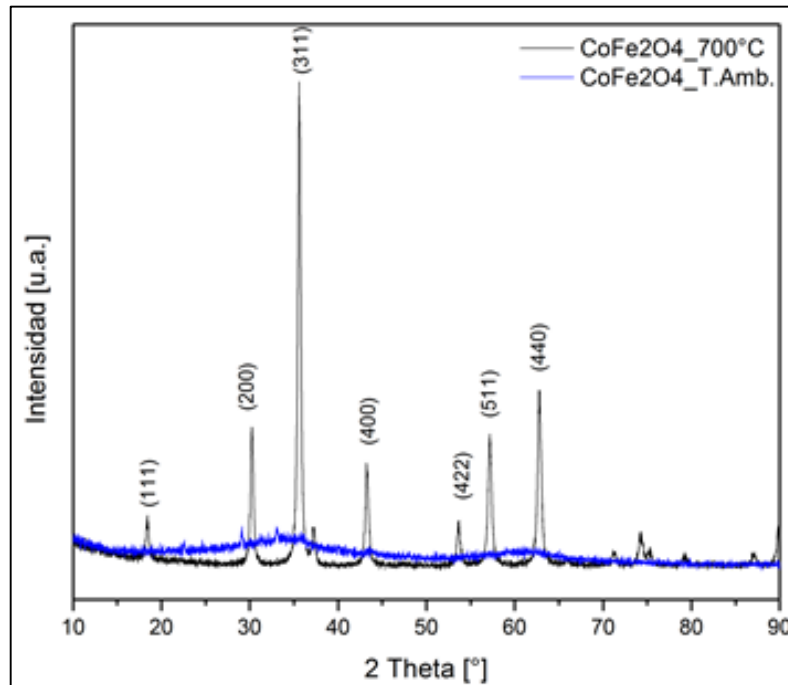


Figura 3.1: Patrón de Difracción de CoFe₂O₄ Posterior a la síntesis (T. amb) y posterior al tratamiento térmico (700°C).

3.1.2 Análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial de barrido (DSC-TGA)

Como fue mencionado en la técnica de análisis anterior, la muestra fue sometida a un tratamiento térmico en rampa desde temperatura ambiente hasta 700°C (según lo explicado en el punto 2.1.2). En la figura 3.2 DSC-TG, se observa un peak endotérmico alrededor de los 100[°C] y una pérdida de masa de aproximadamente 20%, que corresponde a la evaporación de agua presente en la síntesis que permanece ocluida en la muestra. Cercano a los 200[°C] se observa un notorio peak exotérmico y a la vez una drástica caída en la masa, posterior a lo cual la pérdida de masa comienza a ser mucho más suave hasta

detenerse, esto sucede cuando la curva toma una tendencia constante, lo que ocurre alrededor de los 700[°C]. Este tratamiento térmico permite la formación de la fase cristalina de CoFe_2O_4 .

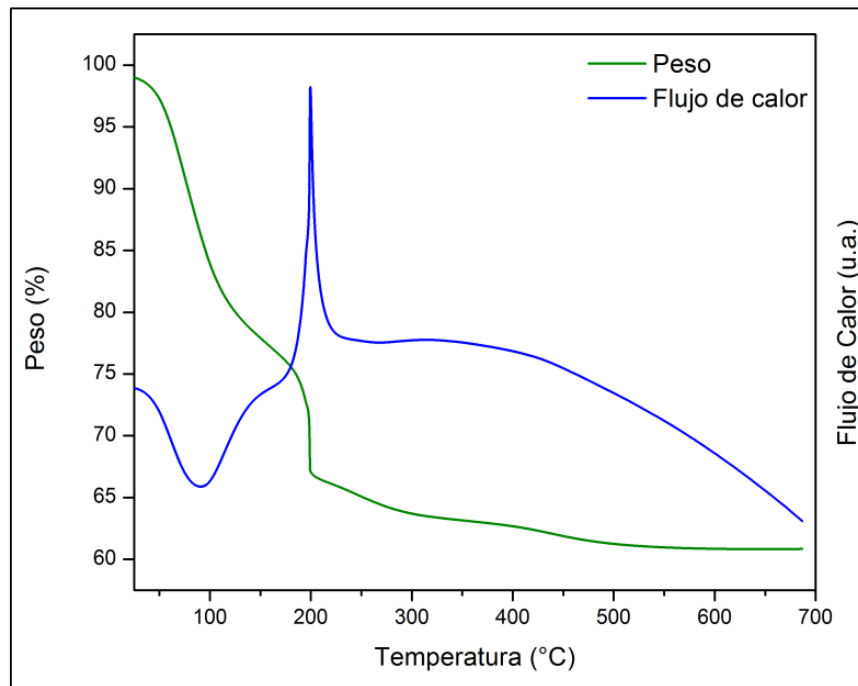


Figura 3.2: curvas DSC-TG tratamiento térmico desde Temperatura ambiente hasta 700[°C].

3.1.3 Análisis magnético

Analizando las curvas de magnetización de la figura 3.3 y 3.4 se observa que saturan coherente con la literatura¹³ para partículas de CoFe_2O_4 . Las propiedades magnéticas de las partículas están determinadas principalmente por la forma de su curva de histéresis, por lo que analizando la forma de la curva de

¹³ Adsorption capability for Congo red on nanocrystalline MFe_2O_4 (M= Mn, Fe, Co, Ni) spinel ferrites, Lixia Wang, Jianchen Li, Yingqi Wang, Lijun Zhao, Qung Jiang.

magnetización en la Figura 3.3, es posible observar un comportamiento superparamagnético típico de partículas pequeñas del orden menor a 10 [nm].

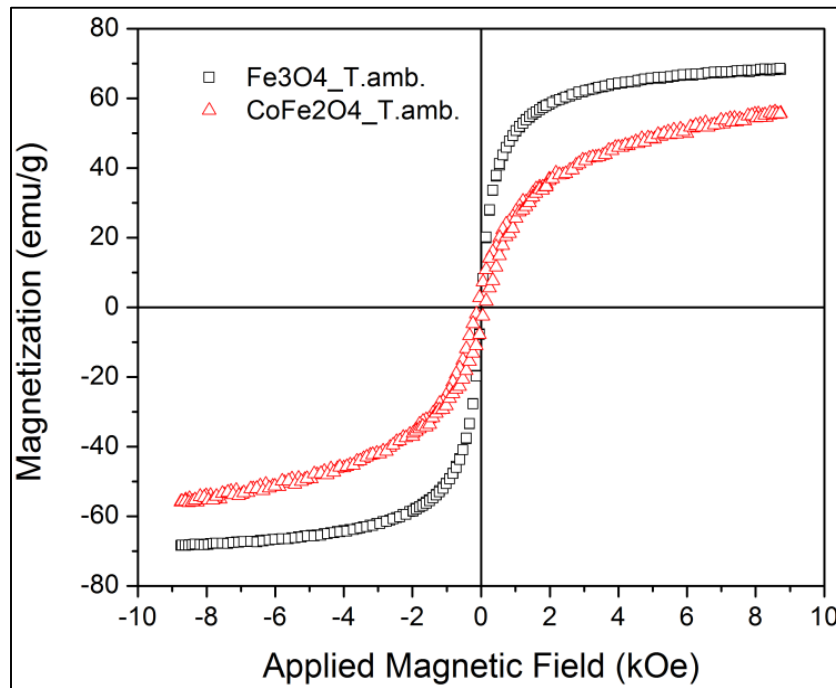


Figura 3.3: Curva de magnetización previa a tratamiento térmico.

Se incluye la curva de magnetización de Fe₃O₄ como referencia, siendo sometida al mismo tratamiento térmico hasta 700[°C] que las partículas de CoFe₂O₄ posterior al cual se observa lo siguiente (Figura 3.4):

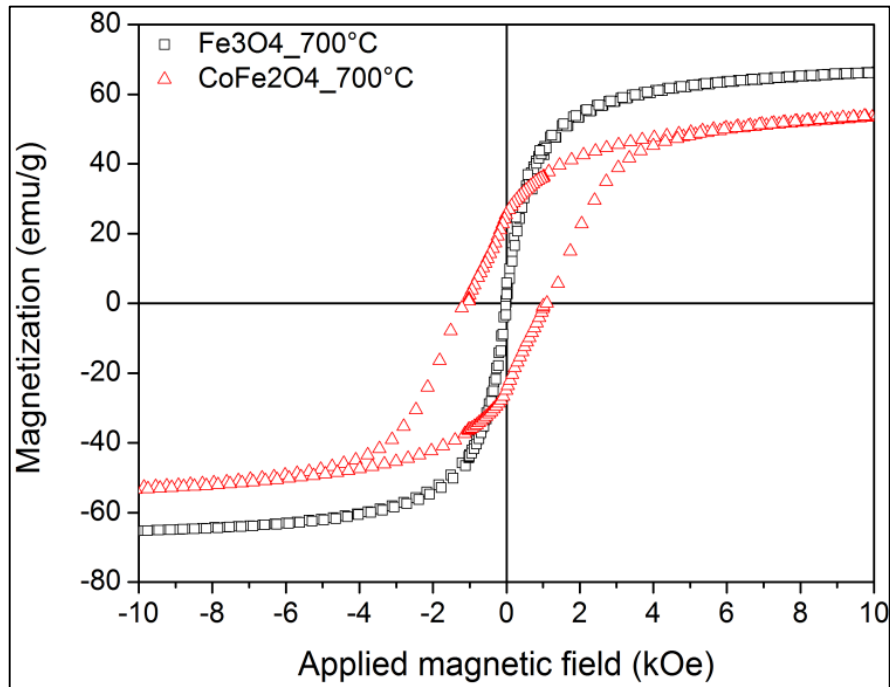


Figura 3.4: Curva de magnetización posterior al tratamiento térmico.

En el gráfico de la figura se puede apreciar que para las partículas de Fe_3O_4 no existe variación, en cambio para las partículas de CoFe_2O_4 existe un aumento considerable en la coercividad lo que es consistente a crecimiento de las partículas.

3.2 Caracterización Elemental

En la Figura 3.5 se presenta una imagen SEM de la muestra de CoFe_2O_4 previo al tratamiento térmico.

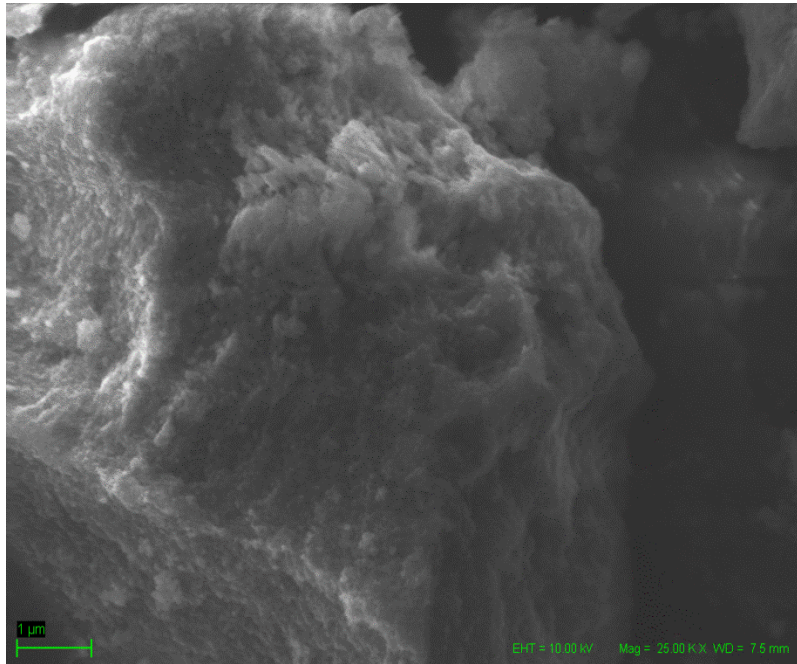


Figura 3.5: Imagen SEM de las partículas CoFe_2O_4 previo al tratamiento térmico.

Para comprobar la inexistencia de impurezas provenientes de la síntesis en las Figuras 3.5 y 3.6 se observan los espectros EDS obtenidos de análisis químico puntual realizado en dos zonas de la muestra:

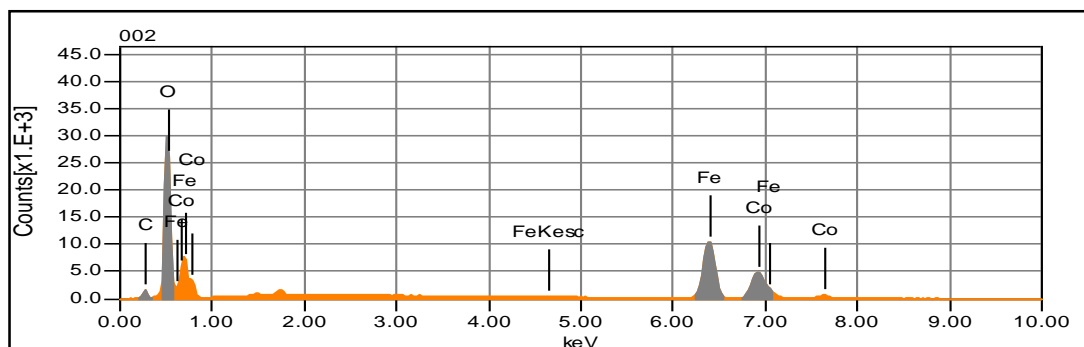


Figura 3.5: Espectro EDS, Análisis químico puntual 1.

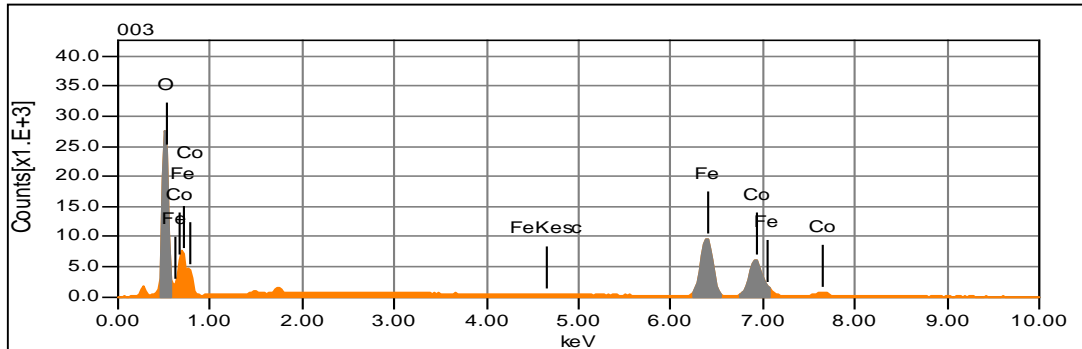


Figura 3.6: Espectro EDS, Análisis químico puntual 2.

En los espectrogramas de las figuras anteriores se observa la presencia solo de Cobalto, Hierro y Oxígeno, es decir no existe presencia de impurezas del proceso de síntesis. Los porcentajes de masa y atómicos se observan en la tabla 3.1.

Elemento Químico	Punto 1		Punto 2	
	masa%	Atom%	masa%	Atom%
O	19,47	46,25	17,84	43,69
Fe	50,67	34,49	45,65	32,03
Co	29,86	19,26	36,52	24,28
Total	100	100	100	100

Tabla 3.1: Porcentaje de masa y atómico espectroscopia EDS.

Se observa que los porcentajes son similares para los dos casos de análisis $\pm 5\%$ químico puntual por EDS,

3.3 Caracterización electroquímica de Ciclos de Descarga

En primer lugar es necesario calcular la capacidad de descarga teórica del compuesto CoFe_2O_4 , para esto se ocupará la ecuación (1.10). Considerando que el peso molecular de la espinela utilizada es de 234.62 [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 capacidad de descarga teórica de descarga es:

$$C_d = \frac{0,4e^- F}{3,6W} = 45,7 \frac{\text{mAh}}{\text{g}} \quad \text{(Ecuación 1.13)}$$

Para hacer un análisis comparativo de voltaje y capacidad de descarga, se midió electrodos de Fe_3O_4 y CoFe_2O_4 , materiales obtenido por el mismo método de síntesis (capítulo 2.2.1). Los resultados de capacidad de descarga según la ecuación 1.11 y correspondientes gráficos son los siguientes son:

nº de ciclos	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Cd Fe_3O_4 [mAh/g]	187,9	304,9	354,3	363,6	362,7	364,1	364,4	367,2	368,1	369,2	341,3
Cd CoFe_2O_4 [mAh/g]	57,5	56,6	58,8	59,5	74,9	59,2	58,1	53,2	55,9	52,4	48,9

Tabla 3.2: Datos experimentales de capacidad de descarga, para los electrodo de Fe_3O_4 y CoFe_2O_4 .

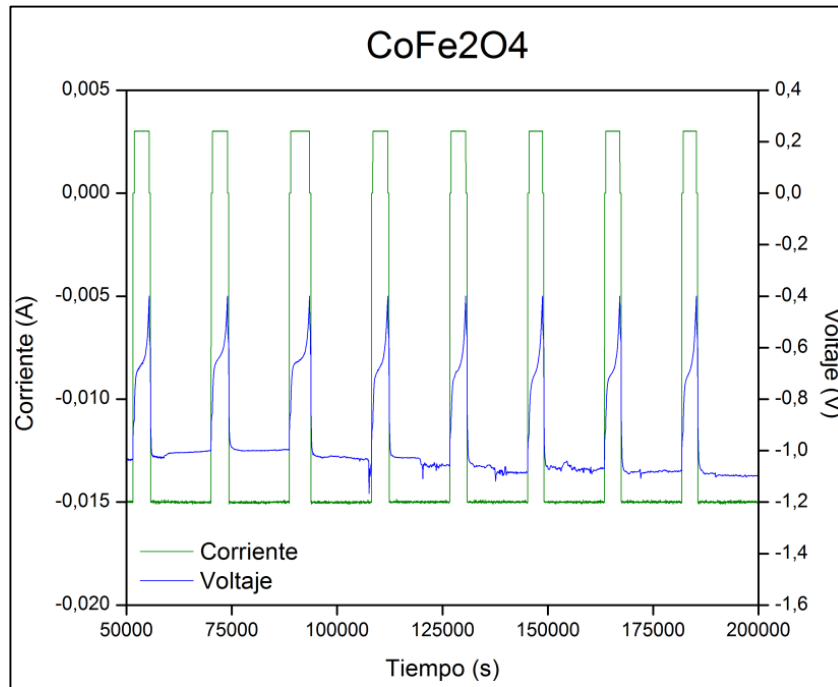


Figura 3.7: Curvas de voltaje y corriente para ciclos de descarga del electrodo de CoFe_2O_4 .

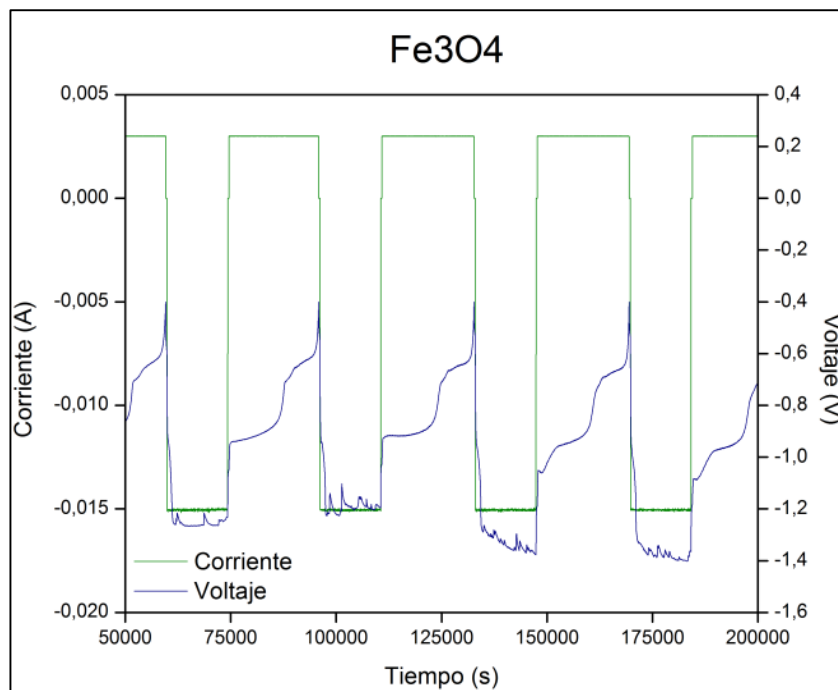


Figura 3.8: Curvas de voltaje y corriente para ciclos de descarga del electrodo de Fe_3O_4 .

Los resultados de capacidad de descarga para los electrodos de CoFe_2O_4 son de alrededor de 57.7 [mAh/g]. No se aprecia desgaste mecánico por efectos de expansión o contracción apreciables en los electrodo (tampoco restos de material en la solución) ni alta variabilidad en los procesos de descarga.

En el gráfico de la figura 3.7, en el proceso de descarga del electrodo de CoFe_2O_4 existe solo un plateau en la curva de voltaje, esto debido a que la fase se mantiene (esto se analiza en el apartado 3.4.1), mientras que para el electrodo de Fe_3O_4 aparecen dos plateau como se aprecia en la Figura 3.8, el primero correspondiente a magnetita y el segundo a hematita. El electrodo de magnetita posee una capacidad de descarga del orden de los 360 [mAh/g], 6 veces mayor que la ferrita de cobalto, pero el segundo plateau es solo 3 veces mayor y presenta voltajes similares. En el gráfico de la Figura 3.9, se compara la capacidad de descarga de los primeros 11 ciclos de cada electrodo.

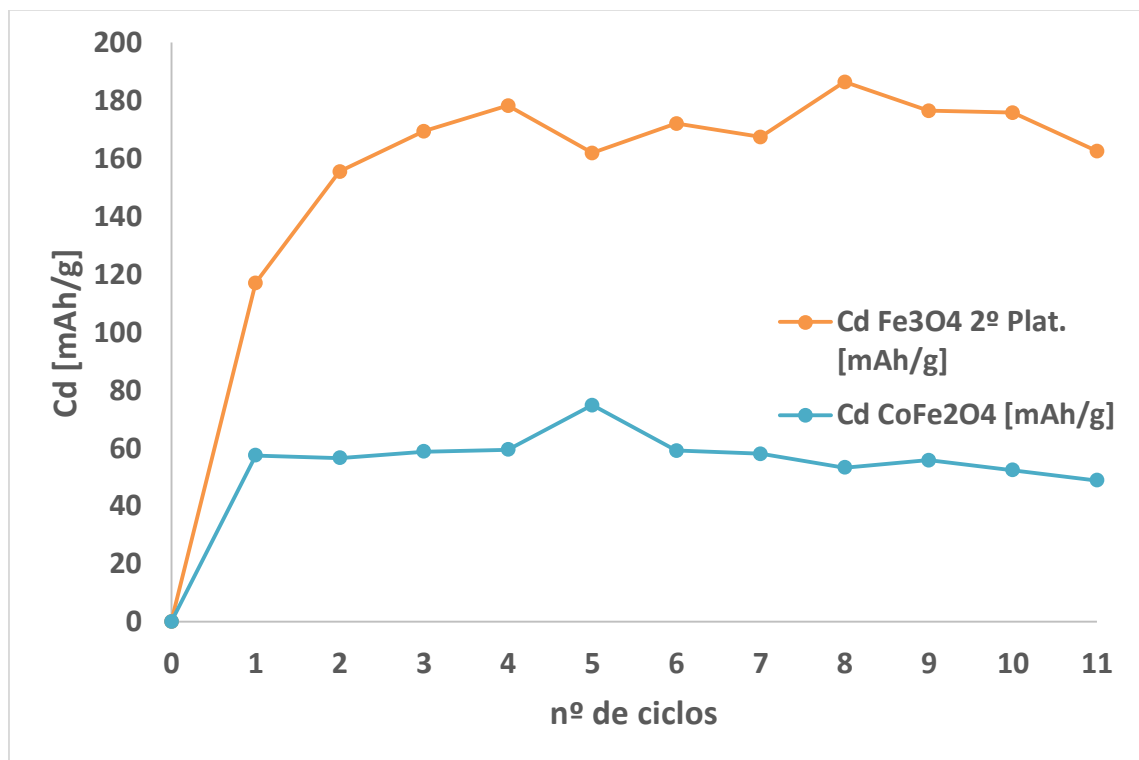


Figura 3.9: Capacidad de descarga carga para el segundo plateau de Fe_3O_4 y CoFe_2O_4 .

Se observa que el electrodo de Fe_3O_4 necesita 4 ciclos de carga y descarga para su activación, lo cual es coherente con la literatura¹¹ que para análisis de rate capability arroja resultados similares para corrientes de descarga de 3[mA], con condiciones similares de confección para los electrodos (a mayor corriente de descarga, son necesarios más ciclos para su activación).

3.4 Análisis morfológico estructural de los electrodos

En este capítulo se estudia comparativamente la estructura del electrodo retirado en distintos procesos de descarga. A continuación el análisis de los datos obtenidos por Difracción de Rayos X.

3.4.1 Difracción de Rayos X (DRX)

En la figura 3.10 se observa el patrón de difracción de los electrodos de CoFe_2O_4 en distintas fases del proceso de descarga, completamente cargado (o previo a la descarga), en el medio del proceso de descarga (Plateau) y posterior a la descarga respectivamente.

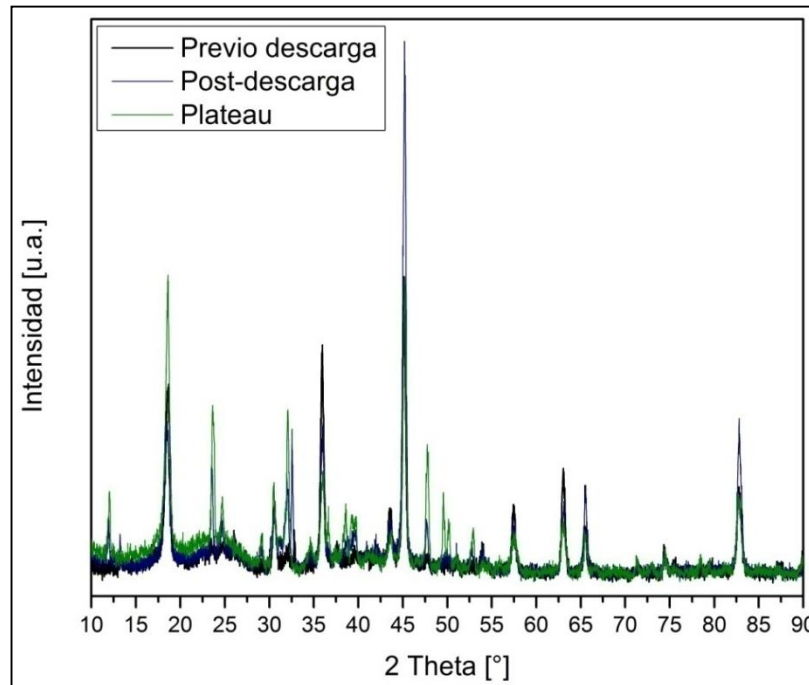


Figura 3.10: Patrón de difracción de los electrodo en distintas fases del ciclado.

Como se aprecia en la figura 3.10, los patrones de difracción son coherentes en las distintas etapas del proceso de descarga, de lo que se concluye que la fase se mantiene estable durante todo el proceso. Aunque se logró el objetivo de estabilizar la estructura se obtuvo valores de C_d cercanos al teórico a diferencia a lo que pasa para el óxido de hierro, que posee inusuales capacidades de descarga muy por encima del valor teórico, debido a la intercalación de H_2 en la estructura¹¹, lo cual se buscaba mantener eliminando el factor de desgaste mecánico. Una posible explicación para esto que el cobalto posee una gran estabilidad en su estado de valencia +2, lo cual vuelve la red cristalina mucho más rígida, por lo que no permite la intercalación de H_2 .

Cabe mencionar que este análisis toma un carácter cualitativo, ya que los electrodos poseen otros materiales además del activo (carbón teflón, la malla de aleación hierro-níquel, el hilo de níquel, etc.), por lo que se consideran los peak principales para comprobar que se mantiene la fase durante el proceso. Para

hacer un análisis más claro de esto se hace un zoom entre 35° y 47.5° donde están los peak de difracción de los planos (311) y (400) sobrepuestos en las tres partes del proceso.

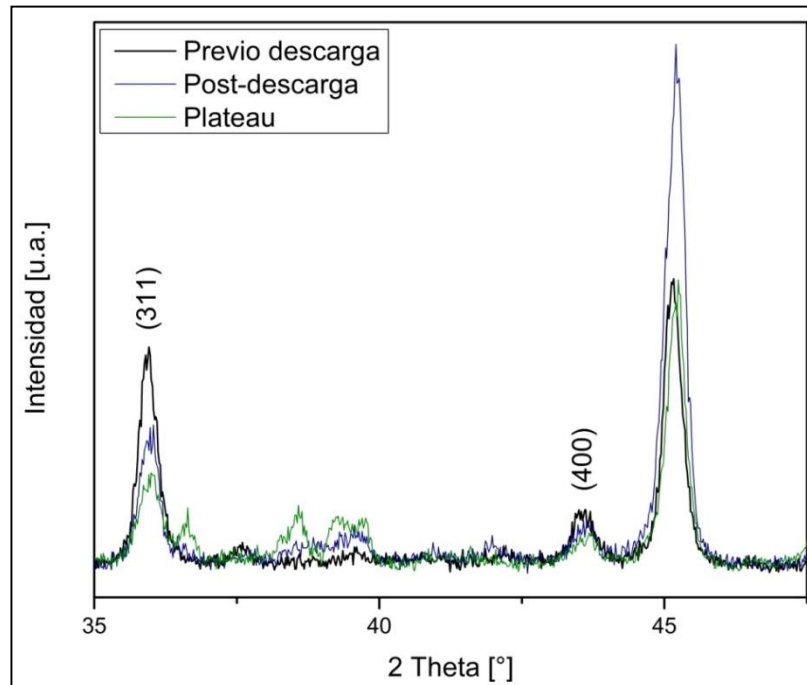


Figura 3.11: Patrón de difracción de los electrodos en distintas etapas del proceso de descarga entre 35° y 47.5° .

Se puede concluir que aunque estructurar el electrodo de una batería de Ni-MH con CoFe_2O_4 las vuelve muy amigables con el medio ambiente, no es conveniente ya que no posee una alta absorción de hidrogeno, razón por la cual sus valores de capacidad de descarga son muy bajos y por lo tanto además presenta baja densidad de energía.

Capítulo 4

Conclusiones

1.- Se obtuvo partículas de CoFe_2O_4 por medio del método de síntesis propuesto en el capítulo 2.2.1. El patrón de Difracción de Rayos X (XRD) corresponde a la espinela inversa de CoFe_2O_4 con el peak principal de mayor intensidad en la orientación (311). En la curva de magnetización el campo de saturación es concordante según la literatura para partículas CoFe_2O_4 .

2.- Del análisis elemental mediante el uso del espectroscopio de energía dispersada (EDS) se observa la existencia solo de Co, Fe y O en presencia porcentual similar en los dos puntos estudiados. De aquí se desprende la inexistencia de impurezas provenientes de la síntesis.

3.- Las partículas sintetizadas fueron sometidas a tratamiento térmico en rampa desde temperatura ambiente hasta 700°C , previo al cual muestra un patrón de difracción sin peak, lo cual se debe a que las partículas son muy pequeñas y el equipo utilizado no es capaz de detectar, esto se deduce complementando con la curva de magnetización de la misma muestra que exhibe un comportamiento superparamagnético típico de partículas del orden de los 10 [nm]. Posterior a ser llevada a 700°C se observa un patrón de difracción cristalino y un aumento en la coercividad en la curva de magnetización, datos consecuentes a crecimiento de grano.

4.- Del análisis electroquímico se obtuvo la capacidad de descarga de alrededor de 60 [mAh/g] con una alta capacidad de ciclabilidad, presentando una gran resistencia al desgaste mecánico.

5.- Del análisis comparativo entre la magnetita (Fe_3O_4) y la ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) se puede concluir que aunque poseen la misma estructura espacial

de espinela, tienen capacidad de descarga considerablemente distinta, del orden de los 170[mAh/g] (para el segundo plateau) y 60[mAh/g] correspondientemente, que en proporción la diferencia es de al menos 3 veces.

6.- El electrodo de CoFe_2O_4 no presenta problemas de ciclabilidad, ya que no presenta alta variabilidad en la capacidad de descarga, que en caso que existiera desgaste mecánico el contacto interno del electrodo se vería afectado disminuyendo con esto considerablemente el valor de C_d . Además no se observó variaciones físicas del electrodo como expansión ni contracción del electrodo, tampoco restos de material en la solución posterior al ciclado.

7.- La fase se mantuvo durante todo el proceso de descarga, pero no se logró mantener el alto C_d obtenido para la magnetita¹¹, que era el objetivo de estabilizar la estructura. Esto se vio expresado en la aparición de un solo plateau en la curva de voltaje en el proceso de descarga y que el patrón de difracción DRX no varía.

8.- Comparando los resultados en las curvas de voltaje, para el segundo plateau de la magnetita se registran valores de C_d solo 3 veces mayor y voltajes similares a la ferrita de cobalto.

9.- aunque estructurar el electrodo de una batería de Ni-MH con CoFe_2O_4 las vuelve muy amigables con el medio ambiente, no es conveniente ya que no posee una alta absorción de hidrogeno, razón por la cual sus valores de capacidad de descarga son muy bajos y por lo tanto además presenta baja densidad de energía.

Trabajos a futuro.

1.- Se puede realizar la misma caracterización a otras ferritas reemplazando en lugar de cobalto otro metal con estado de valencia +2 como lo son Cu, Ni, Zn, u otro, para desarrollar estudios de carga y descarga electroquímica como electrodo, para evaluar si poseen una alta capacidad de descarga.

2.- Desarrollar investigación e innovación en celdas de combustibles para desarrollo industrial en Chile.

Referencias

- [1] Informe “Nuestro Futuro Común”, 1987, con motivo de la preparación a la Conferencia Mundial de las Naciones Unidas sobre Medio Ambiente y Desarrollo, realizada en Río de Janeiro, Brasil, en 1992.
- [2] Latin American & Caribbean Regional Workshop on 'MRV of NAMAs as a Key Element of National MRV Systems'
- [3] Elaboración Propia, Fuente: Proyectos ERNC en operación, Mayo 2014, Centro de energías renovables.
- [4] Elaboración Propia, Fuente: Estatus ERNC – SEIA, Mayo 2014, Centro de energías renovables.
- [5] Elaboración Propia, Fuente: CER, CNE, CDEC SIC & SING. Mayo 2014, Centro de energías renovables.
- [6] Seminario “Rol del hidrógeno en integración ERNC y transporte”, 09 Julio 2014, Pontificia universidad católica de Chile.
- [7] Estudio del almacenamiento de carga y mecanismo de conducción de la perovskita de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\square}$, 2013, Loreto Troncoso Aguilera
- [8] <http://www.toyota.com/fuelcell/>
- [9] Daniel C. Harris, Análisis químico cuantitativo, pág. 310.

[10] **La calorimetría diferencial de barrido y su aplicación a la Ciencia de Materiales. Física de Materials, Departament de Física, Universitat Autònoma de Barcelona.**

[11] **Loreto Troncoso, ESTUDIO DEL ALMACENAMIENTO DE CARGA Y MECANISMO DE CONDUCCIÓN DE LA PEROVSKITA DE $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-d}$, Capitulo Potencial y capacidad de descarga de la celda.**