

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS

“NANOPARTÍCULAS DE BiFeO_3 COMO POSIBLE APLICACIÓN EN BATERÍAS RECARGABLES.”

PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE MAESTRO EN CIENCIAS EN FÍSICA

ELABORADO POR:

CARLOS DANIEL CUBA JARA

ASESOR:

DR. ANTONIO NOLBERTO LAZO JARA

LIMA-PERÚ

2020

DEDICATORIA

Este trabajo está dedicado con todo mi cariño para mi mis padres quienes son mi motor y mi mayor inspiración, que a través de su amor, paciencia, buenos valores, ayudan a trazar mi camino; y de manera especial a mi esposa quien puso toda su confianza para lograr un objetivo más en mi vida.

AGRADECIMIENTO

Agradezco a mi tutor de tesis, por haberme guiado, no solo en la elaboración de este trabajo de titulación sino haberme brindado el apoyo necesario para culminarlo, y también a FONDECYT, convenio Nro 167 FONDECYT-UNI, por otorgarme la beca de Maestría.

RESUMEN

La presente investigación se basó en el desarrollo de un posible sustituto de electrodos en baterías de ion-litio con la finalidad de encontrar un compuesto químico con mejor performance, durabilidad, fácil fabricación y de buenas propiedades. Este proyecto estuvo enmarcado en la elaboración y pruebas electroquímicas de la Ortoferrita de Bismuto como posible sustituto de electrodos en baterías recargables.

Para la elaboración de este material se usó el método de combustión usando como compuestos precursores principales al nitrato de bismuto pentahidratado y al Nitrato de fierro nona hidratado.

Este material nano particulado es primero sometido a una voltametría cíclica, observándose la existencia de picos a $-0.5V$ y $-0.75V$, que es el indicador de la disociación que sufre el material, y los picos de $-0.5V$ y $-0.3V$ en la curva de carga son indicadores de las oxidaciones del Bismuto y Fierro. Luego de la primera descarga, la estructura perovskita es destruida, para luego comportarse como un material disociado de Bi y Fe.

Luego para la evaluación de este material en pilas recargables, se fabricó un electrodo a base de Ortoferrita de bismuto, el cual se usó en las baterías de ion-litio, y se realizó pruebas sobre este a una densidad de corriente de $50mA/g$, lograndose una eficiencia en la primera carga descarga del 86%. Sin embargo también se observa que el material tiene una disminución de capacidad rápida en los 10 primeros ciclos, y luego se mantiene.

ABSTRACT

This investigation was based in developing a possible substitute of electrodes used in lithium batteries focused on finding a chemical compound with better performance, durability, easy manufacturing and good properties.

This project was led in the development and electrochemical tests of the bismuth orthoferrite. A combustion in solution method was used to elaborate this material, with bismuth nitrate pentahydrate and iron nitrate nonahydrate as precursors. This material is first tested using cyclic voltammetry, showing peaks at -0.5v and -0.75V, that represent a material dissociation, and the peaks at -0.5V and -0.3V in the charge discharge curve show Bismuth and Iron oxidation. After the first discharge, the perovskite structure is destroyed, to behave later as a dissociated material of Bismuth and Iron.

Testing of this material in rechargeable batteries, an electrode based in bismuth orthoferrite was built, which was used in the batteries of lithium, and was tested with a density of 50 mA/g, getting an efficiency in the first charge discharge of 86

INDICE

RESUMEN	IV
ABSTRACT	V
INTRODUCCIÓN	XII
I REVISIÓN DE ANTECEDENTES	1
1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	1
1.2 HIPÓTESIS	2
1.3 JUSTIFICACIÓN	2
1.4 OBJETIVOS	3
II METODOLOGÍA	4
2.1 MARCO TEÓRICO	4
2.2 ESTRUCTURA PEROVSKITA	5
2.3 SÍNTESIS	6
2.3.1 Método de combustión en solución	6
2.4 MATERIALES MULTIFERRÓICOS	7
2.4.1 Clasificación de Ferróicos	7
2.4.2 Materiales Ferroeléctricos	7
2.4.3 Materiales Ferromagnéticos, Antiferromagnéticos y Ferrimagnéticos	8
2.4.4 Materiales Ferroelásticos	9
2.5 SISTEMAS ELECTROQUÍMICOS	10
2.5.1 Electroodos y sus reacciones	10
2.5.2 Conductividad de soluciones electrolíticas	11
2.5.3 Termodinámica y Cinética	13
2.5.4 Métodos para estudio de reacciones en electroodos	14
2.6 CELDAS ELECTROQUÍMICAS	14
2.6.1 Reacciones electroquímicas y potencial eléctrico	15
2.6.2 Potencial de Celda	17
2.6.3 Electroodos de Referencia	17
2.6.4 Difusión y migración de iones en solución	17
2.6.5 Conductividad y movilidad	18

2.6.6	Reacciones en interfase	19
2.6.7	Mecanismos de transferencia de electrones a electrodo.....	20
2.6.8	Transporte de masa	20
2.6.9	Control por difusión.....	21
2.6.10	Corriente limite de difusión	22
2.6.11	Capa de Difusión	22
2.7	CINÉTICA Y TRANSPORTE	23
2.8	REACCIONES REVERSIBLES E IRREVERSIBLES	24
2.8.1	Reacciones reversibles	24
2.8.2	Reacciones irreversible	25
2.8.3	Transferencia electrónica múltiple o de varios pasos.....	26
2.9	EXPERIMENTOS ELECTROQUÍMICOS.....	30
2.9.1	Materiales en electrodos usados en Voltametría.....	30
2.9.2	Electrodo de trabajo, preparación y limpieza.....	32
2.9.3	Voltametría Cíclica	32
2.9.4	Sistemas que contienen múltiples componentes.....	34
2.10	BATERÍAS DE LITIO	35
2.10.1	Principio de las baterías de Litio	35
2.10.2	Características de las baterías de Litio.....	37
2.10.3	Voltaje de baterías	38
2.10.4	Corriente en baterías	39
2.10.5	Polarización	40
2.10.6	Capacidad.....	41
2.10.7	Densidad de Energía	42
2.10.8	Potencia.....	42
2.10.9	Ciclo de vida.....	43
2.10.10	Curvas de descarga	43
2.11	MATERIALES USADOS EN BATERÍAS DE LITIO.....	44
2.11.1	Materiales usados en electrodos positivos	44
2.11.2	Materiales usados en electrodos negativos.	45
2.11.3	Materiales usados como electrolitos.	46
2.11.4	Separadores	48
2.11.5	Aglutinantes.....	51
2.11.6	Solventes	53
2.11.7	Colectores de corriente.....	53
2.11.8	Materiales en la envoltura.....	54
2.12	ENSAMBLADO DE UNA BATERÍA.....	55
2.12.1	Pesado	55
2.12.2	Mezclado de materiales de electrodo	55
2.12.3	Proceso de revestimiento	55

2.12.4	Secado	56
2.12.5	Cortado.....	56
2.12.6	Compactación	56
2.12.7	Proceso de armado	57
2.13	PRUEBAS COMUNES DE BATERÍAS	57
2.13.1	Rendimiento Electroquímico	57
III PARTE EXPERIMENTAL Y RESULTADOS		60
3.1	Equipos usados	60
3.2	Síntesis por el método de Combustión	61
3.2.1	Optimización de Parámetros de Síntesis	66
3.2.2	Análisis de Rayos X	67
3.3	Análisis de propiedades electroquímicas	67
3.4	Voltametría cíclica	69
3.5	Construcción y Medición de Baterías.....	75
IV CONCLUSIONES		84
V RECOMENDACIONES		85
REFERENCIAS		87

Índice de tablas

2.1	Propiedades del Polietileno	49
2.2	Propiedades del Polipropileno	50
2.3	Parámetros óptimos requeridos en los separadores.....	51

Índice de figuras

2.1	Estructura Perovskita.	5
2.2	Figura Conductividad a 25°C como función de la concentración en solución acuosa del (1) H ₂ SO ₄ (2) KOH (3) NH ₃ CL (4) NaNO ₃	12
2.3	Diagrama de la capa de difusión δ ; Donde $((\partial c/\partial x)_0$ es el gradiente de concentración en la superficie del electrodo.	23
2.4	Esquema de la reacción de oxidación y reducción en la superficie del electrodo.	24
2.5	Voltamograma para un sistema reversible donde la solución contiene los componentes O y R.....	26
2.6	Voltamograma de una reacción irreversible en el electrodo.....	27
2.7	Diagrama de la reacción que ocurre en un electrodo	28
2.8	Voltamograma de la reducción de las especies A de la siguiente forma $A + e^- \rightarrow B + e^- \rightarrow C$ de acuerdo a las velocidades relativas de los 2 procesos $I_f = I_f(A \rightarrow B)$ El segundo proceso es más difícil que ocurra que el primero.	28
2.9	Voltamograma de la reducción de las especies A de la siguiente forma $A + e^- \rightarrow B + e^- \rightarrow C$ de acuerdo a las velocidades relativas de los 2 procesos $I_f = I_f(A \rightarrow B)$ El primer proceso es el determinante de la velocidad.....	29
2.10	Voltamograma de la reducción de las especies A de la siguiente forma $A + e^- \rightarrow B + e^- \rightarrow C$ de acuerdo a las velocidades relativas de los 2 procesos $I_f = I_f(A \rightarrow B)$ El primero proceso en pre equilibrio y el segundo es determinante de velocidad.	30
2.11	Variación del potencial aplicado con respecto al tiempo en Voltametría cíclica, donde se muestra el potencial inicial, E_i , el potencial final, E_f , potencial máximo, E_{max} , y mínimo, E_{min}	33
2.12	Voltamograma cíclico para un sistema reversible.	34
2.13	Formas diferentes de baterías de litio a) cilíndrica, b) tipo moneda, c) prismática, d) tipo bolsa.	35
2.14	Movimiento de Li ⁺ en un electrolito y la inserción/extracción de Li ⁺ dentro de los electrodos en una batería de Litio.	36
2.15	Efecto de la densidad de corriente en la polarización.....	41

3.1	Pasos de la síntesis a) Mezclado de los materiales en agua desionizada, b) Secado de solución c) Formación de Nanopartículas de BiFeO ₃ d) Tratamiento térmico de Nanopartículas de BiFeO ₃	62
3.2	Diagrama de Flujo de síntesis de Nanopartículas de BiFeO ₃	63
3.3	Sinterizado en horno de crisol.....	64
3.4	Diagrama de etapas de tratamiento térmico de la Ortoferrita de Bismuto.	65
3.5	a) Izquierda. Difractómetro de laboratorio de la Universidad Nacional de Ingeniería b) Derecha. Difractómetro de laboratorio de FA Ingenieros S.A.C.....	66
3.6	Difractograma de muestra de BiFeO ₃ sintetizado, con tratamiento termico a 500°C a una velocidad de 2°/min.....	67
3.7	Armado y configuración de la celda electrolítica y los terminales del potencióstato.	69
3.8	Potencióstato Chemical Workstation CHI440 de la Universidad de Chile.....	70
3.9	Voltamograma de Ortoferrita de Bismuto de -1.0 a 0.2 V (velocidad de barrido: 1mV, inicio de barrido: 0.2V, composición: 0.7mg BiFeO ₃ / 0.2mg grafito, Propilenglicol: 2-3 µl.....	71
3.10	Voltamograma de Ortoferrita de Bismuto obtenido por HUI XIA FENG YAN.....	72
3.11	Voltamograma de Oxido de Bismuto de -1.0 a 0.2 V (velocidad de barrido: 1mV, inicio de barrido: 0.2V, composición: 0.7mg Bi ₂ O ₃ / 0.2mg grafito, Propilenglicol: 2-3 µl.....	73
3.12	Voltamograma de Óxido de Hierro de -1.0 a 0.2 V (velocidad de barrido: 1mV, inicio de barrido: 0.2V, composición: 0.7mg Fe ₂ O ₃ / 0.2mg grafito, Propilenglicol: 2-3 µl.....	74
3.13	Diagrama de flujo de armado de la batería.....	75
3.14	Materiales depositados sobre placa de cobre. A la izquierda Ortoferria de bismuto, al medio Oxido de fierro, y a la derecha Oxido de bismuto.....	76
3.15	Cortador de Electrodo TMAXCN.....	76
3.16	Electrodos cortados antes del armado de la batería.....	77
3.17	Partes de una pila de botón de Litio.....	78
3.18	Lugar de trabajo para el armado de las baterías de Litio dentro de la cámara de vacío.....	79
3.19	Equipo Neware BTS-4000 usado para medir las baterias.....	79
3.20	Curva de eficiencia de carga y descarga hasta ciclo 10 (cantidad de material activo: 17.42 mg, rango de voltaje (0.1-3.0), corriente: 0.8710 mA).....	80
3.21	Curva de carga y descarga hasta ciclo 10 (Material BiFeO ₃ , cantidad de material activo: 17.42 mg, rango de voltaje (0.1-3.0), corriente: 0.8710 mA).....	81
3.22	Curva de carga y descarga realizada por HUI XIA FENG YAN realizada con Ortoferrita de Bismuto sintetizada por el método de deposición por laser pulsado.....	82
3.23	Curva de voltaje y corriente vs tiempo de BiFeO ₃ (cantidad de material activo: 17.42 mg, rango de voltaje (0.1-3), corriente: 0.8710 mA).....	83

INTRODUCCIÓN

El uso creciente de equipos portables hace que la demanda y la optimización de dispositivos de almacenamiento de energía sea cada vez más grande. Por lo que constantemente se busca mejorar la eficiencia de estas tecnologías, para que puedan suplir las necesidades de hoy en día. Esto nos lleva a buscar nuevas formas y materiales que mejoren los procesos de almacenamiento de energía.

la Ortoferrita de bismuto (BiFeO_3) es uno de los materiales que se investigan hoy en día, debido a sus excelentes propiedades electroquímicas, por lo que cada día se está investigando más sobre ella.

Una de las aplicaciones de este material es en el campo de las baterías, ya que puede emplearse como un prometedor sustituto de electrodos en las baterías de litio, debido a su buena performance, y buena retención de su capacidad de carga. Este material ha sido ampliamente investigado también en otros tipos de baterías, como en baterías de sodio, etc. y también sintetizado por varios métodos, para conocer y analizar más a profundidad este material que es bastante prometedor.

Capítulo I

REVISIÓN DE ANTECEDENTES

1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En los últimos años, la creciente demanda de baterías recargables, ha motivado una búsqueda científica y tecnológica dedicada a mejorar el proceso de las baterías recargables, a desarrollar nuevas reacciones y aplicar nuevos materiales. Una de las más usadas son las baterías de Litio (Li-ion) que han sido usadas en una gran variedad de equipos electrónicos como celulares, Laptops, equipos portátiles, y hasta baterías de autos eléctricos (EVs) por su gran eficiencia. Pero debido a la gran escasez de recursos naturales de Litio se está en una constante búsqueda de nuevos elementos que puedan sustituirlo. [1] Anteriormente también se han investigado gran cantidad de Óxidos metálicos como Co_3O_4 , NiO , Mn_3O_4 , Fe_3O_4 , MoO_3 , Sb_2O_3 , Sb_2O_4 , etc. [2] [3] [4].

1.2 HIPÓTESIS

La Ortoferrita de Bismuto, debido a ser un material multiferroico con propiedades ferroeléctricas y ferromagnéticas a temperatura ambiente, es un buen material usado como sustituto de uno de los electrodos en las baterías recargables de Li-ion.

1.3 JUSTIFICACIÓN

Lignesh Durai, en conjunto con otros investigadores analizaron las propiedades electroquímicas de las nanopartículas de BiFeO_3 como material anódico en baterías de Sodio, llegando a obtener una capacidad de 650 mAh/g [1].

Pengfei Yuan y otros investigadores analizaron el comportamiento del BiFeO_3 en baterías recargables, concluyendo que, aunque presentan un gran desvanecimiento de la capacidad debido a la formación de Fe_2O_3 , estas presentan una alta capacidad y buena estabilidad de ciclado debido a la formación de Bi_2O_3 [5].

El 2009, Hui Xia y equipo sintetizaron la Ortoferrita de bismuto en capas delgadas por deposición por laser pulsado, y lo aplicaron como electrodo anódico para baterías de ión-litio, demostrando que pueden ser usadas como una buena propuesta para baterías de alta capacidad [6].

El 2011, Luo Shihai, Gao Mei, Chen Jun y equipo, lograron construir una batería usando la Ortoferrita de bismuto BiFeO_3 , y evaluaron sus propiedades electroquímicas como pruebas de carga/descarga comparándola con baterías de Litio [7].

1.4 OBJETIVOS

Los objetivos del presente trabajo son;

- La síntesis y caracterización estructural y morfológica de nanopartículas de BiFeO_3 .
- El estudio de las propiedades electroquímicas de las nanopartículas de BiFeO_3 a diferentes temperaturas de tratamiento térmico.
- Demostrar la aplicación de las nanopartículas de BiFeO_3 usado como electrodo en baterías recargables.
- Medición de las propiedades electroquímicas del electrodo de nanopartículas de BiFeO_3 .
- Medición de las propiedades eléctricas de una pila elaborada a base de nanopartículas de BiFeO_3 .

Capítulo II

METODOLOGÍA

2.1 MARCO TEÓRICO

La comprensión de las propiedades eléctricas y magnéticas de un sólido, es una de las grandes motivaciones para los científicos, debido a que, entendiendo las propiedades de estos, podemos aplicarlos a diversas áreas de nuestro interés, que en nuestro caso son las propiedades Ferroeléctricas y ferromagnéticas del BiFeO_3 , así como sus aplicaciones en el campo científico [8].

Los materiales ferromagnéticos poseen dos estados estables y opuestos de magnetización espontánea que pueden ser invertidos por un campo magnético. En los últimos años, los avances en crecimiento atómico, nano escala y una mejora en las técnicas de caracterización nos han llevado cada vez más a estudiar más materiales y a aprovechar sus propiedades magnéticas relacionadas con el spin y la carga eléctrica del electrón.

Los materiales ferroeléctricos poseen dos estados estables y opuesto de polarización eléctrica espontánea. Los materiales ferroeléctricos también son piroeléctricos, que significa que su momento dipolar depende de la temperatura, y piezoeléctricos, que emiten un potencial eléc-

trico debido al estrés mecánico y viceversa.

2.2 ESTRUCTURA PEROVSKITA

La fórmula química de una perovskita sigue el patrón ABO_3 , donde A y B pueden ser diferentes cationes metálicos. Para poder comprender la estructura de una perovskita, usaremos al $SrTiO_3$ como ejemplo. En esta perovskita de estructura cúbica isométrica el Ti están ubicados en las esquinas, y el Sr esta ubicado en el centro del cubo, a la vez que los oxígenos están ubicados en los centros de los 12 bordes del cubo. En esta tesis se usará una perovskita que es la Ortoferrita de Bismuto ($BiFeO_3$), que es una perovskita de tipo rombohédrica distorsionada, perteneciente al grupo espacial $R3c$, con parámetros de red $a=b=5.59724$ y $c=13.91557$ [9].

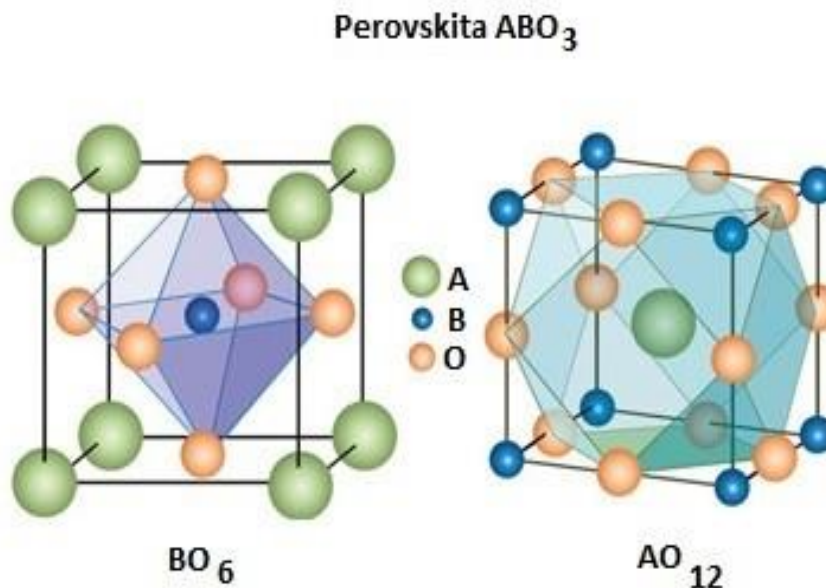


Figura 2.1: Estructura Perovskita.

2.3 SÍNTESIS

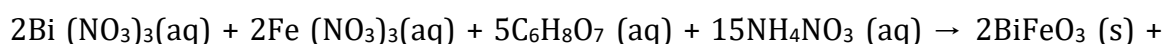
Son diversas las técnicas de preparación de la Ortoferrita de Bismuto, de las cuales, la más comunes y tradicionales son, la reacción en estado sólido de óxidos a altas temperaturas, o por activación mecánica a bajas temperaturas. Pero en los últimos años cada vez más técnicas se están utilizando para la producción de Óxidos de Tipo-perovskita como: a) Sol-gel, incluido esta por complejo metálico, reacción glicol, Método Pechini y precursor polimérico; b) Hidrotermal; c) Sonoquímico; d) Coprecipitación y e) Síntesis por combustión.

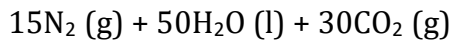
La técnica que nosotros utilizaremos será por combustión, debido a que por este método se obtiene principalmente la formación de una sola fase presente en la muestra [10][11][12][13].

2.3.1 Método de combustión en solución

Entre los caminos para la preparación de la Ortoferrita de Bismuto están por estado sólido, método mecano-químico, método químico suave, deposición de solución química, método de combustión en solución, etc., pero debido a la simplicidad y bajo costo de la síntesis, es que se utilizó este método.

La Ortoferrita de Bismuto es sintetizada usando como precursores al Nitrato de Bismuto pentahidratado ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) y al nitrato de Hierro nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). Estos compuestos son disueltos en una solución de ácido nítrico 2N, agregando luego una combinación de ácido cítrico y nitrato de amonio en una relación de 1:1 en concentración molar. La solución resultante es luego calentada hasta que el líquido sobrenadante es evaporado, formándose una mezcla que se incendia, y que deja una masa esponjosa marrón como resultado. La reacción química involucrada en la síntesis es:





En esta síntesis se usa al Nitrato de Bismuto pentahidratado ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) y al nitrato de Hierro nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) como oxidantes, y al ácido cítrico combinado con el nitrato de amonio como combustible[14].

2.4 MATERIALES MULTIFERRÓICOS

2.4.1 Clasificación de Ferróicos

Los materiales ferróicos tienen su importancia debido a la gran cantidad de aplicaciones que tienen en la tecnología moderna como en electrónica, almacenamiento de datos, sensores, comunicaciones y medicina. La palabra ferroico proviene de “Ferrum” del latín “fierro” que es el material más antiguo conocido como ferroico. A temperatura ambiente, este presenta un momento magnético permanente que puede ser invertido con un campo magnético externo.

Se puede entender por multiferroicos, a los materiales que pueden ser simultáneamente ferroeléctricos y ferromagnéticos, ósea que poseen momento magnético ($M_{(r)}$) y momento eléctrico ($P_{(r)}$).

Los materiales ferromagnéticos pueden ser de diferentes tipos: ferromagnéticos, ferrimagnéticos o antiferromagnéticos.

2.4.2 Materiales Ferroeléctricos

Poseen momento dipolar espontáneamente sin la interacción con un campo eléctrico externo. Luego de que un cristal ferroeléctrico es polarizado en una dirección determinada, la acción de la polarización externa al cristal es neutralizada por varios factores como: cargas libres en la

superficie provenientes de la atmósfera, y debido a conductividad dentro del cristal.

Se conoce que los cristales pueden ser clasificados en 32 clases (grupos) de acuerdo a los elementos de simetría que tienen. Entre esas 32 clases, 11 de ellas son caracterizadas por la existencia de un centro de simetría, por lo que son llamados centrosimétricos. Estos cristales no tienen propiedades polares. Con una excepción, todos los materiales pertenecientes a los no-centrosimétricos tienen un efecto piezoeléctrico, que es definido por un cambio en su polaridad eléctrica cuando se le aplica un estrés o viceversa, que es comúnmente llamado el efecto piezoeléctrico.

Como ejemplo, consideraremos una perovskita de la forma ABO_3 , en la que un ion B central positivo es rodeado por 8 iones negativos de oxígeno. Un cambio en la posición del ion B destruiría la simetría de inversión temporal, lo que conllevaría a una inducción del momento dipolar, y, por lo tanto, se volvería un cristal ferromagnético. La estructura cristalina del Titanato de Bario ($BaTiO_3$) satisface lo anteriormente dicho.

Una causa de ferroelectricidad es la existencia de pares libres de electrones en la capa externa de un átomo de tipo A. Un ejemplo de ello es la Ortoferrita de Bismuto ($BiFeO_3$) [15] [16] [17] [18].

2.4.3 Materiales Ferromagnéticos, Antiferromagnéticos y Ferrimagnéticos

Las propiedades magnéticas en un cristal dependen de dos factores: a) el momento magnético asociado a cada átomo ion presente en la estructura y b) la interacción entre los momentos magnéticos. Cuando existen electrones desapareados, cada átomo o ion tiene un momento magnético neto, y dependiendo de las interacciones entre estos, pueden mostrar a) paramagnetismo, b) Ferromagnetismo, c) Antiferromagnetismo y d) Ferrimagnetismo.

- Paramagnetismo: consiste en la alineación de momentos adyacentes bajo un campo magnético
- Ferromagnetismo: Consiste en la distribución de momentos alineados adyacentes paralelos.
- Antiferromagnetismo: Consiste en la distribución de momentos alineados iguales y antiparalelos.
- Ferrimagnetismo: Consiste en la distribución de momentos no iguales y antiparalelos, que resulta en magnetización total diferente de cero.

Los materiales ferromagnéticos tienen una propiedad particular que consiste en la temperatura de transición (Temperatura de Neel T_N). Bajo esta temperatura, el material se comporta como ferromagnético, pero por encima de esta, se comporta como paramagnético.

Todos los materiales Ferromagneticos y Ferrimagneticos muestran un fenómeno llamado histéresis que se grafica en un plano cartesiano de 4 cuadrantes. Dicha curva recibe el nombre de la curva de histéresis, y sirve como ayuda para definir la eficiencia de cualquier material magnético.

2.4.4 Materiales Ferroelásticos

Los materiales ferroelásticos poseen la propiedad de mostrar una deformación espontanea bajo una temperatura de transición de fase.

Desde el punto de vista estructural, éste sufre un cambio en la simetría, pasando de una fase de alta simetría a una de baja simetría [19] [20].

2.5 SISTEMAS ELECTROQUÍMICOS

Electroquímica tiene que ver con los fenómenos químicos en los cuales ocurre separaciones de cargas, donde usualmente esta separación conlleva a una transferencia de carga entre electrodos. Estos electrodos son conectados por medios conductores, ya sean en solución (transporte iónico) o medios externos (cables eléctricos, etc.) para que se pueda completar la transferencia de carga.

2.5.1 Electrodos y sus reacciones

Las reacciones que se dan en los electrodos tienen lugar en la interface entre el electrodo y la solución, y a su vez depende de la naturaleza de esta región.

El comportamiento de un electrodo puede ser como una fuente (por reducción) o un sumidero (por oxidación) de electrones transferidos, de acuerdo a las siguientes reacciones:



Donde O es la especie oxidada y R la especie reducida.

Al mismo tiempo puede ocurrir una reacción en el electrodo.



Donde n es la cantidad de electrones transferidos y M es el metal oxidado.

En caso de reducción, existe una energía mínima que deben tener los electrones de transferencia para que pueda ocurrir.

En caso de oxidación, existe una energía máxima que el debe tener el menor nivel desocupado, para que pueda recibir electrones [21].

2.5.2 Conductividad de soluciones electrolíticas

Un parámetro muy importante para la evaluación de conductores, es la conductividad, y está a su vez esta relacionado en gran manera a otras propiedades físicas como conductividad térmica y viscosidad para metales y líquidos respectivamente.

La fuerza de la corriente eléctrica I que es conducida por un conductor depende de tres factores importantes.

- Tipo de conductor
- Fuerza del campo eléctrico E en el conductor
- Sección transversal perpendicular a la dirección del flujo de corriente.

Por conveniencia se introduce un parámetro llamado densidad de corriente, el cual es la fracción de la corriente asociada con el área unitaria de la sección transversal del conductor.

$$i \equiv I/S \frac{A}{cm^2} \quad (2.3)$$

Donde i es la densidad de corriente, I la intensidad de corriente y S la sección transversal del material en estudio.

Y considerando el parámetro σ como el factor de proporcionalidad de conductividad eléctrica (unidad: S/cm), el cual es una medida de la habilidad del material para conducir corriente eléctrica, tenemos:

$$i = \sigma E \quad (2.4)$$

Donde σ es el factor de proporcionalidad y E la fuerza del campo eléctrico

El recíproco de la conductividad eléctrica es la resistividad ρ (unidad: $\Omega \cdot \text{cm}$) que es una medida de la resistencia de una muestra de un conductor de 1cm de longitud y 1 cm^2 de sección transversal.

En el caso de soluciones electrolíticas, la corriente se transmite en el movimiento de iones bajo la influencia de un campo eléctrico con una dirección específica en común. En ausencia de este, el movimiento de estos iones es caótico, sin ninguna dirección en particular.

La fuerza creada por el campo externo llevara a una migración de iones, y es dependiente de la fuerza del campo y de la viscosidad del medio.

La velocidad de migración que corresponde a la fuerza unitaria del campo (1 V/cm) es llamada movilidad de iones.

La medida de conductividad de un conductor depende de la movilidad de iones y la concentración en el electrolito [22].

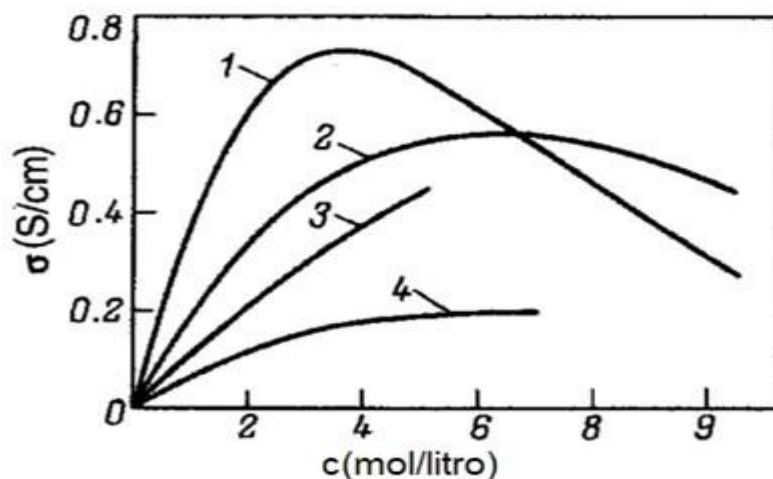


Figura 2.2: Figura Conductividad a 25 ° C como función de la concentración en solución acuosa del (1) H₂SO₄ (2) KOH (3) NH₃CL (4) NaNO₃.

2.5.3 Termodinámica y Cinética

Por convención, las reacciones son expresadas en forma de reducción, cada una asociada a su potencial estándar del electrodo, E , cuyo valor es medido con respecto a el electrodo normal de hidrogeno (NHE) y a una actividad unitaria ($a_i=1$)

Las reacciones que se llevan a cabo en los electrodos son semirreacciones, y para semirreacciones en equilibrio, el potencial E es dado como:

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{nF} \sum v_j \ln a_i \quad (2.5)$$

Donde v_i son los números estequiométricos, n el número de electrones transferidos, F la constante de Faraday, a_i la actividad de cada especie, T la temperatura y E^\ominus es el potencial estándar del electrodo.

Debido a que

$$a_i = \gamma_i c_i \quad (2.6)$$

Donde γ_i son los coeficientes de actividad en relación a la molaridad y c_i las concentraciones.

Podemos reemplazar en la ecuación de Nerst y nos quedaría

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{nF} \sum v_j \ln c_i \quad (2.7)$$

La tendencia para que se lleve a cabo la reducción con respecto al NHE es:

$$\Delta G^\ominus = -nFE^\ominus \quad (2.8)$$

Donde ΔG^\ominus es la energía libre de Gibbs, n el número de electrones transferidos, F la constante

de Faraday, y E^\ominus es el potencial estándar del electrodo.

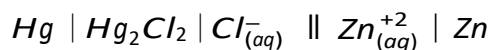
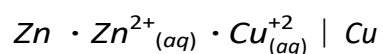
2.5.4 Métodos para estudio de reacciones en electrodos

- Método de estado estable: Electrodo hidrodinámicos, microelectrodos, tamaño decreciente
- Método de barrido Lineal: velocidad de barrido creciente
- Técnicas de paso y pulso: incremento de amplitud y/o frecuencia
- Método de impedancia: incremento de perturbación de frecuencia, registro de armónicos

El tipo de técnica elegida dependerá del tiempo empleado y de la reacción del electrodo [21].

2.6 CELDAS ELECTROQUÍMICAS

Algunos ejemplos de una representación simbólica de una celda electroquímica son: [21].



Donde el símbolo | representa un límite de fase como una unión de líquidos miscibles y || es un puente salino.

De acuerdo a convención IUPAC, las semirreacciones son ordenadas de una forma establecida.

Las semirreacciones de oxidación van a la izquierda donde el electrodo es el ánodo, y las semirreacciones de reducción a la derecha donde el electrodo es el cátodo.

2.6.1 Reacciones electroquímicas y potencial eléctrico

La cantidad de energía eléctrica liberada por una batería es dependiente de la reacción electroquímica que ocurre durante la descarga.

Considerando la siguiente reacción en el electrodo:



Donde p, q, r, s son los coeficientes estequiométricos de A, B, C, y D respectivamente.

Se tiene que la energía libre de Gibbs es:

$$\Delta G = G^\circ + RT \ln \left(\frac{a_C^r a_D^s}{a_A^p a_B^q} \right) \quad (2.10)$$

Donde a es la actividad para cada especie p, q, r y s, R es la constante universal del gas.

El trabajo eléctrico (W_{rev}) puede ser expresado de la siguiente forma

$$W_{rev} = -\Delta G = QE \quad (2.11)$$

y

$$Q = n_e e = n N_a e \quad (2.12)$$

Donde Q es el producto del número de electrones y su carga elemental, E el potencial del electrodo, n_e es el número de electrones, N_A el número de Avogadro ($N_A=6.023 \times 10^{23}$)

Usando la constante de Faraday, esta expresión puede escribirse como:

$$Q = nF \quad (2.13)$$

Donde F es la carga unitaria por mol de electrones (96 485 C/mol)

Cuando se considera el movimiento de n moles de electrones causados por la diferencia de potencial, se tiene que:

$$\Delta G = -nFE \quad (2.14)$$

Cuando los productos y reactantes están en estado estándar, la anterior expresión se transforma en:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

Con esto podemos deducir la ecuación ley de Nerst:

$$E = E^\circ - RT/nF \ln(a_C^r a_D^s / a_A^p a_B^q) \quad (2.15)$$

Donde se concluye que la diferencia de potencial es afectada por las concentraciones de las especies involucradas en la reacción electroquímica [21].

2.6.2 Potencial de Celda

La potencia de una celda electroquímica se calcula a partir de los potenciales estándar de reducción de los electrodos como sigue:

$$E_{celda} = E_{derecha} - E_{izquierda} \quad (2.16)$$

2.6.3 Electroodos de Referencia

Estos electrodos cumplen la función de dar un valor de potencial con el cual otros potenciales pueden compararse en términos de diferencia de potenciales. Estos electrodos son elegidos debido a que se busca la estabilidad de potencial con variaciones de tiempo, temperatura y con cambios externos como pequeñas perturbaciones en el sistema.

Los tres tipos de electrodos de referencia son:

Tipo 1: Electrodo de hidrogeno (NHE)

Tipo 2: Electrodo de calomel

Otros: Electrodo de vidrio, etc

Donde el electrodo de Hidrogeno (NHE) es el más usado.

2.6.4 Difusión y migración de iones en solución.

El movimiento de iones en una solución electrolítica puede ser de dos formas diferentes.

Difusion

Es debido al gradiente de concentración o de potencial químico.

Ya que este fenómeno ocurre en la interface electrodo/solución, el consumo de reactivo es proporcional a la cantidad de corriente, y por lo tanto, habrá una disminución de concentración de reactivo, llegando a ser cero cuando la corriente es muy elevada.

Migracion

Solo se considera cuando es una especie cargada, debido a que el movimiento se produce por la acción de campos eléctricos o gradientes de potenciales eléctricos.

Así como para conductores metálicos o electrolíticos se usa una resistencia eléctrica, para soluciones electrolíticas se utiliza la conductancia o conductividad, que es el inverso de la resistencia específica.

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \quad (2.17)$$

2.6.5 Conductividad y movilidad.

Si consideramos un ion aislado, podemos considerar dos fuerzas que actúan sobre él.

La fuerza debido al campo eléctrico.

$$F = zeE \quad (2.18)$$

Donde, ze es la carga de cada ion y E el potencial eléctrico.

Y la fuerza opuesta a esta, que es la fuerza de la viscosidad dada por Stokes.

$$F = 6\pi\eta r v \quad (2.19)$$

Donde v es el vector velocidad, η la viscosidad de la solución y r el radio del ion solvatado.

Resultando en una velocidad máxima de:

$$v = \frac{zeE}{6\pi\eta r} = uE \quad (2.20)$$

Donde u es la movilidad del ion

Y la conductividad para cada ion es:

$$\kappa = z_i c_i u_i F \quad (2.21)$$

Y para una solución que contiene varios iones es

$$\kappa = F \sum_i |z_i| c_i u_i \quad (2.22)$$

Donde c_i es la concentración de cada especie, u_i la movilidad de cada especie.

2.6.6 Reacciones en interfase

Interfase en solución.

Esta región es comúnmente llamada la región de “doble capa eléctrica” debido a que esta región cumple con el modelo del mismo nombre que consiste en la existencia de cargas positivas y negativas en la superficie del electrodo, siendo el electrodo el encargado de entregar o remover electrones de la interface.

2.6.7 Mecanismos de transferencia de electrones a electrodo.

El mecanismo de transferencia de un electrón a un determinado electrodo se da de la siguiente forma:

- Difusión de la especie donde ocurre la reacción
- Reordenamiento de la atmosfera iónica
- Reorientación de los dipolos solventes
- Alteración de las distancias de los ligandos y el ion central
- Transferencia electrónica
- Relajación en sentido inverso

2.6.8 Transporte de masa

Considerando una semirreacción de primer orden que se da en un electrodo metálico inerte, consideramos:



Una expresión para la velocidad de reacción en un electrodo es:

$$velocidad = k_a[R]_* - k_c[O]_* \quad (2.24)$$

Donde k_a y k_c son las cinéticas de los electrodos para el ánodo y cátodo respectivamente
[O] y [R] son las concentraciones de O y R cerca del electrodo

2.6.9 Control por difusión

Como se habló anteriormente, este movimiento está controlado por el gradiente de concentración, y no por el efecto de un campo eléctrico.

La primera ley de Fick lo expresa de la siguiente forma:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (2.25)$$

Donde J es el flujo de electrones y $\partial c/\partial x$ es el gradiente de concentración y D es una constante de proporcionalidad llamada coeficiente de difusión

La segunda ley de Fick describe la variación de concentración con respecto al tiempo de la siguiente forma:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2.26)$$

Y introduciendo el operador Laplaciano tenemos:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \nabla^2 c \quad (2.27)$$

El resultado de resolver la segunda ley de Fick nos da la variación de flujo de electrones y también el corriente límite de difusión.

Un ejemplo de solución se da para un electrodo plano, donde la corriente es:

$$I = nFAD \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_0 \quad (2.28)$$

Donde x es la distancia desde el electrodo, A el área del electrodo, F la constante de Faraday, n

la cantidad de electrones transferidos y D el coeficiente de difusión.

2.6.10 Corriente límite de difusión

Es el valor máximo de corriente donde el proceso de difusión ha alcanzado su velocidad máxima posible y la corriente no puede aumentar más, y se expresa de la siguiente forma

$$I_i = Z F D A \frac{C_s}{\delta} \quad (2.29)$$

Donde I_i es la corriente límite, δ el espesor de la capa de difusión, F la constante de Faraday, D el coeficiente de difusión, A el área del electrodo.

2.6.11 Capa de Difusión

Debido a que el gradiente de concentración tiende a cero cuando la distancia desde el electrodo se incrementa, es conveniente introducir el termino capa de difusión de Nerst de la siguiente forma:

$$D \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_0 = D \frac{(c_\infty - c_0)}{\delta} \quad (2.30)$$

Donde δ es el espesor de la capa, c_∞ y c_0 las concentraciones en la solución y en el electrodo y $\frac{\partial c}{\partial x}$ la variación de concentración en función a la distancia.

Por lo tanto, es útil considerar este término que nos ayuda a describir simplícadamente el comportamiento que tiene la concentración en función a la distancia [23].

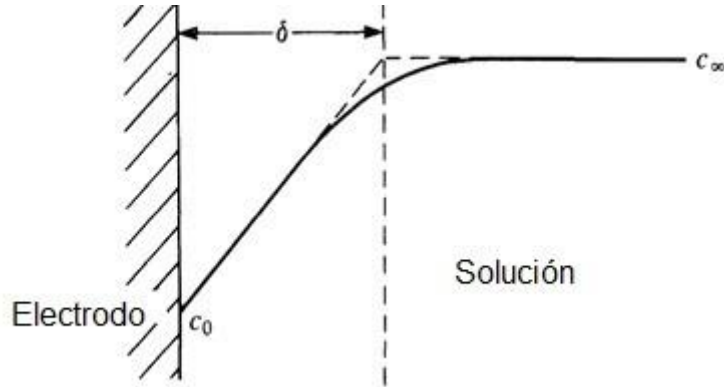


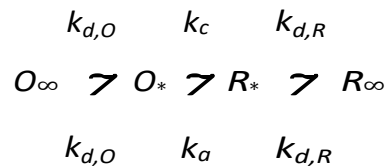
Figura 2.3: Diagrama de la capa de difusión δ ; Donde $((\partial c/\partial x)_0$ es el gradiente de concentración en la superficie del electrodo.

2.7 CINÉTICA Y TRANSPORTE

Se puede asumir que el transporte de especies a la superficie del electrodo ocurre siempre por difusión, por lo tanto, sin la intervención de adsorción para mayor simplicidad, para una reacción simple:



se tiene:



Donde el coeficiente k_d describe la velocidad de difusión dentro de la capa de difusión.

k_c y k_a son las constantes de velocidad de las reacciones de oxidación y reducción en el electrodo

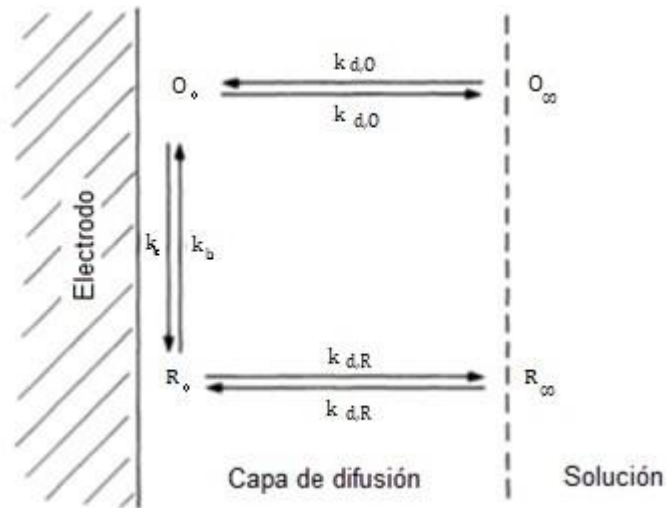


Figura 2.4: Esquema de la reacción de oxidación y reducción en la superficie del electrodo.

2.8 REACCIONES REVERSIBLES E IRREVERSIBLES

Como se sabe, las constantes de velocidad cinética k_o y k_d dependen del potencial administrado y el valor de la constante de velocidad estándar k_0 .

Por lo tanto, tenemos dos casos:

- $k_o \gg k_d$ Sistema reversible
- $k_o \ll k_d$ Sistema irreversible

2.8.1 Reacciones reversibles

Para que una reacción sea reversible, debe cumplirse que $k_o \gg k_d$.

La corriente, en este caso, depende de la diferencia de energía eléctrica entre la especie donante y el receptor y su velocidad.

Usando la ecuación de Nerst, una expresión para el equilibrio es:

$$E = E_{1/2}^r + \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_{L,c} - I}{I - I_{L,a}} \quad (2.32)$$

Donde

$$E_{1/2}^r = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{k_{d,R}}{k_{d,O}} \quad (2.33)$$

Donde $E_{1/2}$ es el potencial de onda media correspondiente a cuando es $(I_{L,a} + I_{L,c})/2$

$I_{L,c}$ y $I_{L,a}$ son las intensidades de corrientes límite de difusión para el cátodo y ánodo respectivamente, R la constante universal del gas, F la constante de Faraday, n el número de electrones transferidos y T la temperatura.

Para poder representarlo en un voltamograma, decimos que

$$\xi = (E - E_{1/2}^r) \frac{nF}{RT} \quad (2.34)$$

Y la expresión para el equilibrio puede ser escrita de la siguiente forma:

$$I = \frac{I_{L,a}}{1 + e^{-\xi}} + \frac{I_{L,c}}{1 + e^{\xi}} \quad (2.35)$$

Obteniéndose una gráfica de la variación de corriente con un potencial administrado.

2.8.2 Reacciones irreversible

Para que la reacción pueda ocurrir en reacciones irreversibles, se debe de administrar un mayor potencial para poder superar la barrera de activación., este potencial es comúnmente llamado sobrepotencial η

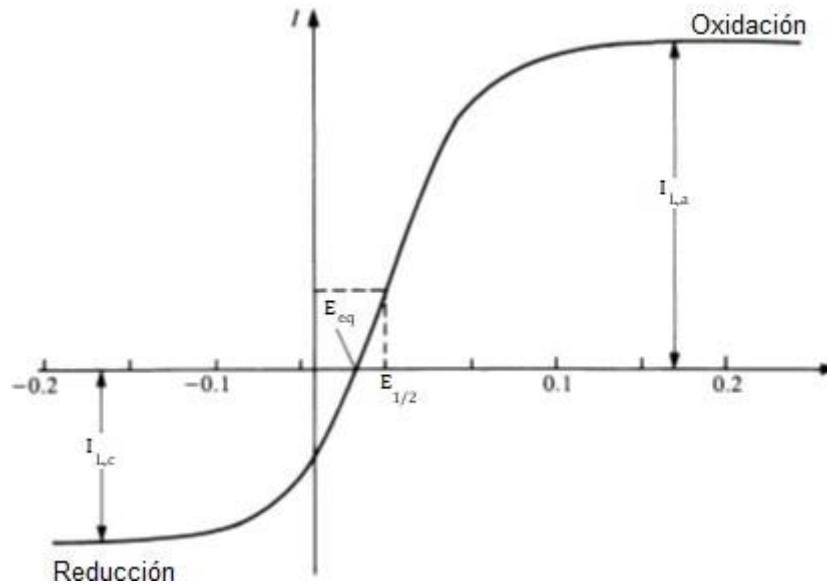


Figura 2.5: Voltamograma para un sistema reversible donde la solución contiene los componentes O y R.

Para procesos catódicos y anódicos respectivamente tenemos:

$$E = E_{1/2}^{irr} + \frac{RT}{\alpha_c n F} \ln \frac{I_{L,c} - I}{I} \quad (2.36)$$

$$E = E_{1/2}^{irr} + \frac{RT}{\alpha_a n F} \ln \frac{I_{L,a} - I}{I} \quad (2.37)$$

Donde α_c y α_a son los coeficientes de transferencia de carga

2.8.3 Transferencia electrónica múltiple o de varios pasos

Hasta el momento solo se han analizado reacciones electroquímicas con transferencia de un solo electrón o de un solo paso. Pero existen otros tipos de reacciones donde la transferencia de

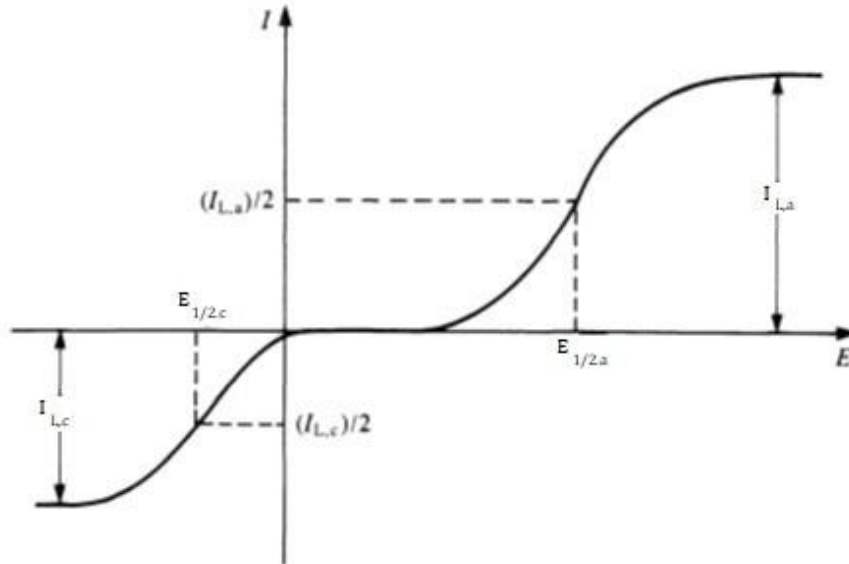
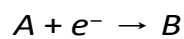


Figura 2.6: Voltamograma de una reacción irreversible en el electrodo.

carga es formada por varios pasos.

Por lo cual podremos a dos tipos de reacciones como ejemplo y sus variaciones.



Como vemos estas reacciones ocurren en dos pasos las cuales son controladas por el medio en el que ocurren, y serán las determinantes del tipo de grafica que se represente en un voltagrama.

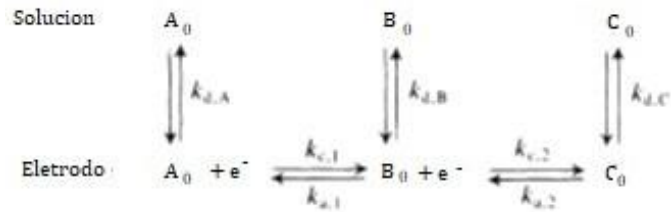


Figura 2.7: Diagrama de la reacción que ocurre en un electrodo

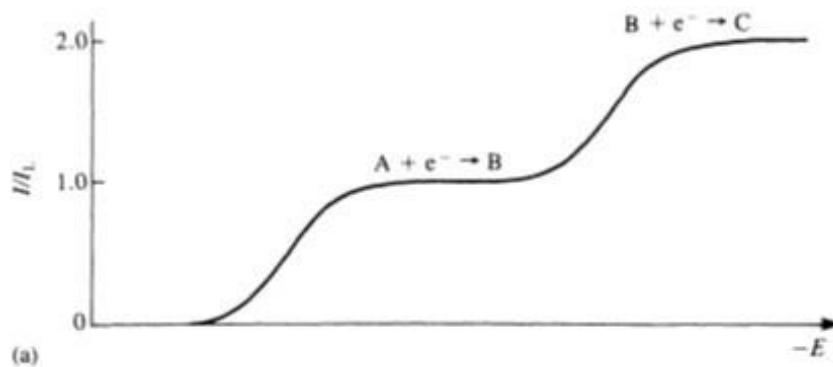


Figura 2.8: Voltamograma de la reducción de las especies A de la siguiente forma $A + e^- \rightarrow B + e^- \rightarrow C$ de acuerdo a las velocidades relativas de los 2 procesos $I = I(A \rightarrow B)$ El segundo proceso es más difícil que ocurra que el primero.

1. La segunda reacción, o segundo paso, ocurre a un potencial mas negativo que el primero:

$$k_{c,2} \gg k_{a,2} \quad k_{d,B}$$

En el voltamograma (a) se pueden observar dos funciones voltamétricas separadas, esto debido a que primero ocurre una reacción hasta que el potencial es suficientemente negativo para que se produzca la reducción del siguiente electrón.

1. Primer paso como determinante de la velocidad.

$$k_{c,2} \gg k_{a,2} \quad k_{d,B}$$

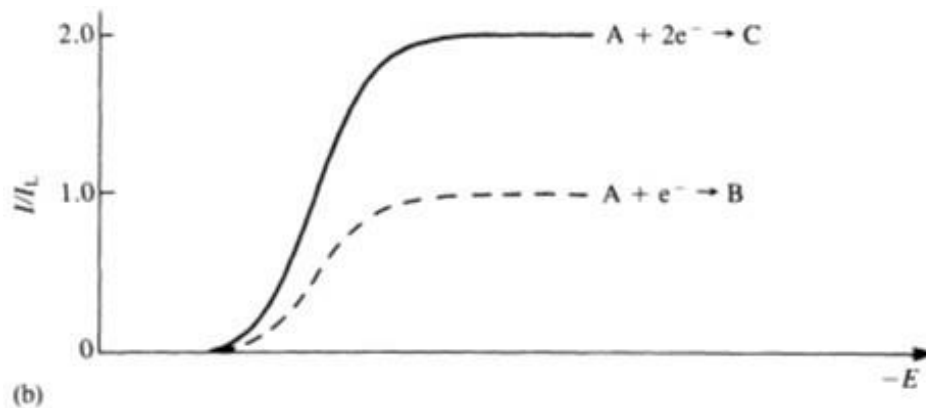


Figura 2.9: Voltamograma de la reducción de las especies A de la siguiente forma $A + e^- \rightarrow B$ $+ e^- \rightarrow C$ de acuerdo a las velocidades relativas de los 2 procesos $I_f = I_f(A \rightarrow B)$ El primer proceso es el determinante de la velocidad.

$$k_{c,2} \quad k_{a,1}$$

Esto quiere decir que la segunda reacción o segundo paso es muy rápida con respecto a la primera, por lo que la primera se vuelve la determinante de la velocidad de reacción.

Esta curva voltamétrica sería graficada la misma a $A + e^- = B$ solo que multiplicada por 2.

1. Segundo paso como determinante de la velocidad.

$$k_{c,2} - k_{a,2} \quad k_{d,B}$$

$$k_{a,1} \quad k_{c,2}$$

En este caso en la primera reacción existe un pre-equilibrio y la segunda es la determinante de la velocidad. Debido a este pre-equilibrio, en la gráfica voltamétrica se presenta un salto más pronunciado.

No se puede asumir que si invertimos una reacción de varios pasos se comporte de la misma forma [23][21].

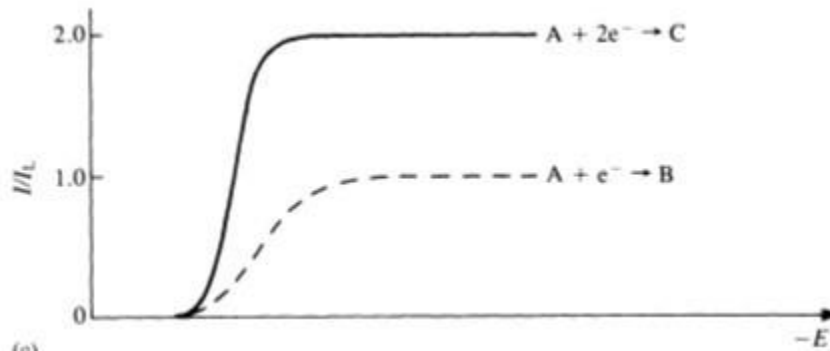


Figura 2.10: Voltamograma de la reducción de las especies A de la siguiente forma $A + e^- \rightarrow B + e^- \rightarrow C$ de acuerdo a las velocidades relativas de los 2 procesos $I = I(A \rightarrow B)$ El primero proceso en pre equilibrio y el segundo es determinante de velocidad.

2.9 EXPERIMENTOS ELECTROQUÍMICOS

2.9.1 Materiales en electrodos usados en Voltametría

La elección de este se hace de acuerdo al potencial a usarse en la prueba y la calidad o impurezas del material.

El potencial utilizable es limitado por:

- Descomposición del solvente
- Descomposición del electrolito de soporte
- Disolución del electrodo o formación de cada aislante en su superficie.

Además, los electrodos pueden ser contaminados por estar en contacto con soluciones que presentan contaminantes.

Metales. -

Debido a su alta conductividad estos electrodos son comúnmente utilizados.

Sus superficies pueden ser modificadas por electrodeposición o ser modificados químicamente y también son sencillos de fabricar y también a la hora de pulirlos.

Aunque una de las desventajas es que pueden sufrir corrosión o pasivación, que es la formación de una capa delgada en la superficie que lo enmascara en contra de la acción de agentes externos.

Carbón. -

La diferencia del uso del carbón con un metal como electrodo es que la velocidad de la reacción electroquímica es mas lenta en el primero caso, ya que la cinética de la transferencia de electrones es dependiente de la estructura y la preparación de la superficie.

Debido a que el electrodo de carbón es altamente sensible al pH, este es susceptible a la contaminación con compuestos orgánicos, usualmente con hidrogeno, hidroxilo, grupos carboxílicos y quinones.

Existen varios tipos de electrodos de carbón, como el carbón vidrioso (glassy carbón), carbón negro (carbón back), pasta de carbón, etc.

Otros materiales sólidos

Otros materiales a usarse son los óxidos metálicos, sales orgánicas conductoras, estaño, óxido de indio, platino y oro. Estos comúnmente son usados para aplicaciones específicas.

Mercurio

Este electrodo fue ampliamente usado por varios años bajo los nombres de electrodo de gota suspendida de mercurio y el electrodo de gota de mercurio, y recientemente el electrodo estacionario de gota de mercurio.

En este electrodo, una de las características que debe de tener es la alta pureza ya que puede existir algún contaminante que este disuelto o presente como amalgama con el mercurio.

Este electrodo debe ser redestilado después de cada uso en un experimento electroquímico, y debido a que es altamente tóxico, se deben tomar precauciones a la hora de manipularlo.

2.9.2 Electrodo de trabajo, preparación y limpieza.

Usualmente, por facilidad de fabricación, los electrodos presentan formas rectangulares o circulares. El material es introducido por presión dentro de una envoltura plástica (Teflon, Delryn, Kel-F, etc) o cubierto con resina epóxica. La conexión externa se hace con resina epóxica conductora, un cable o un tubo de algún metal como bronce.

Una vez que se construye el electrodo, este debe ser pulido para obtener una superficie lisa, sin imperfecciones superficiales.

Debido a esta etapa de pulido, usualmente al electrodo se adhieren partículas del material abrasivo, por lo que es recomendable el uso de limpieza por ultrasonido o limpieza electroquímica.

2.9.3 Voltametría Cíclica

La base experimental consiste en la lectura del potencial en el electrodo de trabajo en un rango entre E_{max} y E_{min} .

Los parámetros a analizarse en este experimento son:

- El potencial inicial E_i
- La dirección inicial de barrido de potencial
- La velocidad de barrido v
- El potencial máximo E_{max}

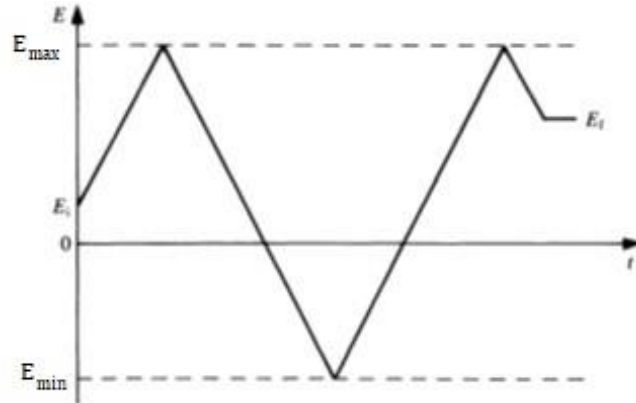


Figura 2.11: Variación del potencial aplicado con respecto al tiempo en Voltametría cíclica, donde se muestra el potencial inicial, E_i , el potencial final, E_f , potencial máximo, E_{max} , y mínimo, E_{min} .

- El potencial mínimo E_{min}
- El potencial final E_t

Debido a la reacción que ocurre en el electrodo, se produce una corriente faradaica, I_c , que también es medida en el ciclo voltamétrico, donde también existe una contribución capacitiva debido al cambio en la doble capa [24].

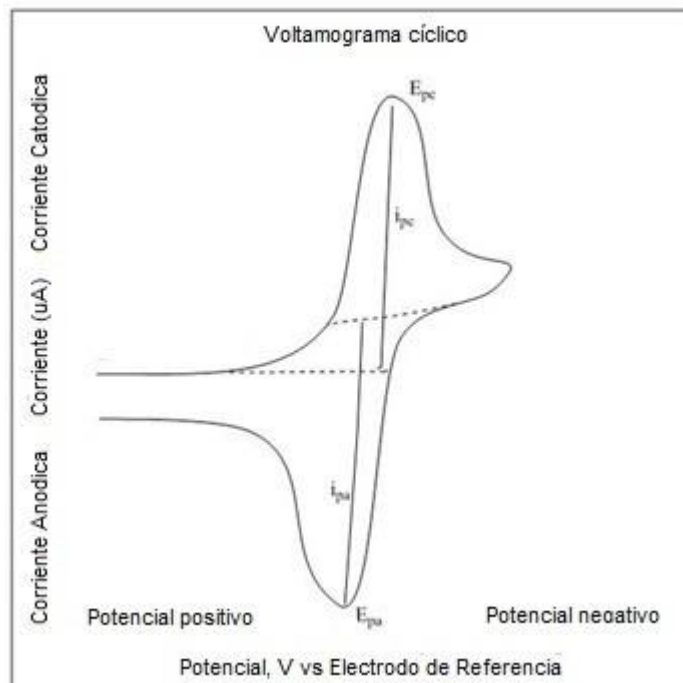


Figura 2.12: Voltamograma cíclico para un sistema reversible.

2.9.4 Sistemas que contienen múltiples componentes.

Debido a la existencia de mas de una especie electroactiva, o la presencia de más de un paso intermedio, se pueden producir varias ondas en la voltametría.

Una práctica común para poder evaluar las reacciones dependientes es, la inversión de la corriente entre pasos intermedios, y así identificar el par de la reacción que se producirá en el voltamograma [24][22][21][23].

2.10 BATERÍAS DE LITIO

Una de las principales características que debe tener una batería recargable (batería secundaria) es la repetición de carga y descarga acompañada de la estabilidad estructural de los electrodos que están conectados por un electrolito que actúa como medio de transferencia de iones. Donde el electrolito puede ser un solvente orgánico para baterías de ion litio (LIBs), o un compuesto polimérico para las baterías de polímero de Litio.

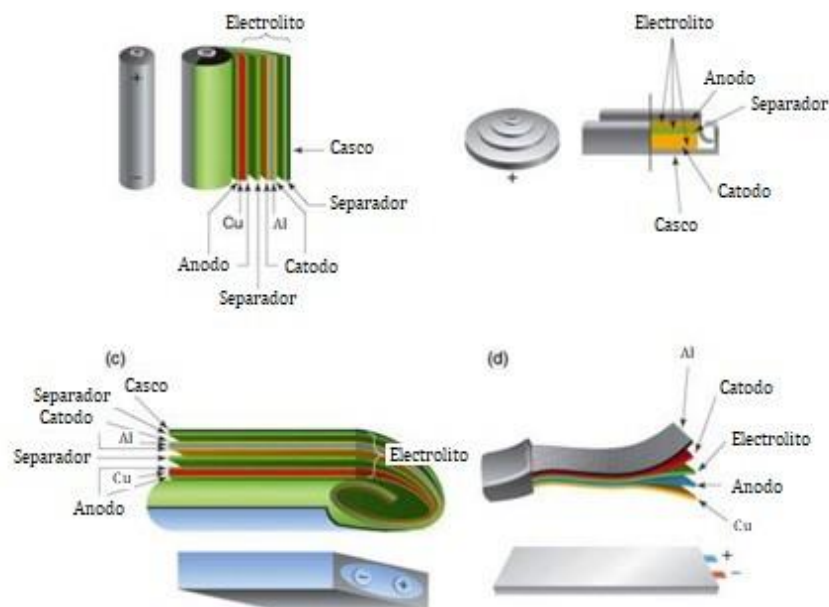
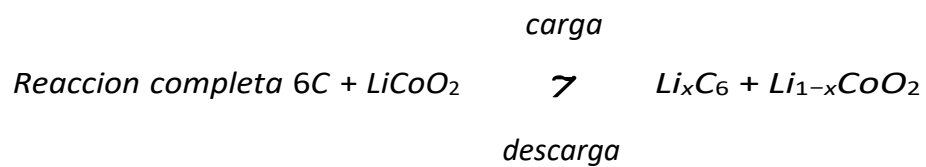
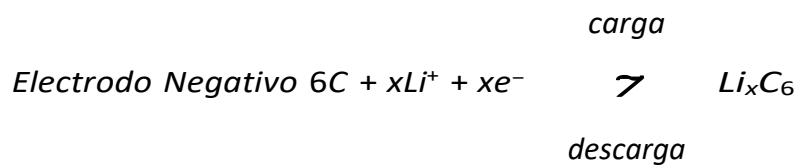
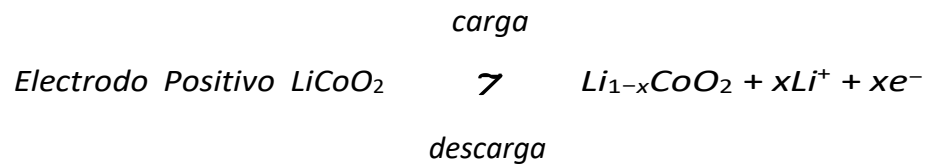


Figura 2.13: Formas diferentes de baterías de litio a) cilíndrica, b) tipo moneda, c) prismática, d) tipo bolsa.

2.10.1 Principio de las baterías de Litio

Tomando como típicos electrodos al LiCoO_2 y al grafito, se muestra el principio de carga y descarga en baterías de ion-litio.



La estructura del LiCoO_2 presenta una estructural cristalina octaédrica con arreglos alternados de capas de Li^+ y Co^{+3} . Durante la carga, el litio en estado iónico se separa de la estructura y se libera un electrón, a la vez que el Co^{+3} es oxidado en Co^{+4} . Durante el proceso de descarga, el Litio ingresa a la red, mientras que el Co^{+4} es reducido a Co^{+3} , ganando un electrón [25].

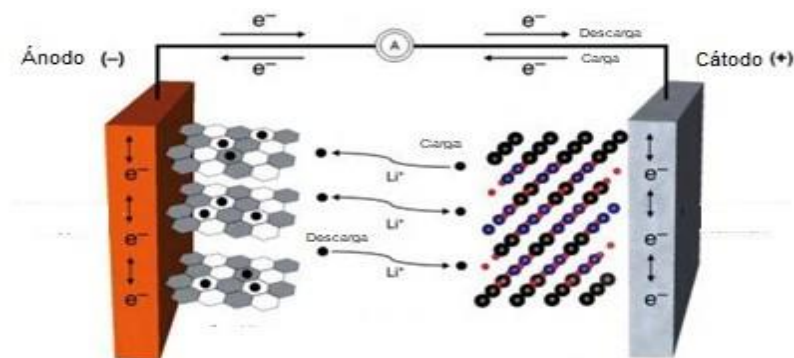


Figura 2.14: Movimiento de Li^+ en un electrolito y la inserción/extracción de Li^+ dentro de los electrodos en una batería de Litio.

2.10.2 Características de las baterías de Litio

Las principales características de las baterías de Litio, sobre otras baterías tradicionales recargables son:

- Alta densidad de energía: Alta densidad de energía específica por volumen y masa que puede llegar hasta 500Wh/dm³ y 230 Wh/Kg en algunos tipos de baterías de litio.
- Alta producción de voltaje. Aproximadamente de 3.6V, lo que es el triple de las de Ni-Cd o Ni-MH.
- Alta liberación de potencia. Puede llegar hasta los 2000 W/kg para tiempos cortos.
- Auto descarga mínima. Es menor al 3% por mes, lo que es menor que la mitad en velocidad de las baterías de Ni-Cd y Ni-MH.
- No tienen efecto memoria. A diferencia de las baterías de Ni-Cd y Ni-MH, estas no tienen efecto memoria, por lo que tienen un mejor rendimiento de ciclado.
- Carga y descarga rápida. La capacidad de estas baterías puede llegar hasta el 80% de su capacidad nominal a una razón de 1C.
- Alta eficiencia. Usualmente rodea el 100% después del primer ciclo.
- Amplio rango de temperatura de operación. Trabajo normal de -40 °C hasta +70 °C.
- Fácil comprobación de la capacidad residual.
- No comprometen el medio ambiente, por lo que las baterías de ion-litio son llamadas baterías verdes
- Alta vida de ciclado. Pueden llegar a 1000 ciclos.

Las baterías de litio a base de polímero (LiPo) tienen las siguientes características:

- Son flexibles, por lo que se pueden construir en varias formas.
- Son más seguras y confiables
- Tienen una mayor cantidad de vida.
- Mayor eficiencia en el uso de espacio
- Mayores aplicaciones.

Desventajas de las baterías de ion-litio:

- Alto costo, esto es debido a precio del material usado en el electrodo positivo, que es el LiCoO_2 , aunque este puede ser reducido usando materiales alternativos como:
 $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}]\text{O}_2$, LiFePO_4 o LiMn_2O_4 .
- Se debe de incluir en la batería un circuito especial de protección para evitar la sobrecarga.

2.10.3 Voltaje de baterías

Para poder tener un punto de referencia para comparar las baterías, se considera el estado estándar (1bar, 25 ° C y 1mol/dm³) de un electrodo.

Considerando este estado, tenemos que el potencial eléctrico estándar es el potencial bajo condiciones de equilibrio.

Para calcular el potencial de la reacción se considera como la diferencia entre los potenciales de cada electrodo.

Se define como el voltaje de circuito abierto (OCV) como la diferencia de potencial existente cuando no hay presente una carga externa.

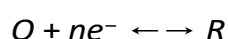
Este punto sirve como parámetro para indicar hasta qué punto la energía almacenada puede ser liberada, ya que, se necesita un voltaje mayor a este para descargar una batería.

Por otro lado, el voltaje necesario para la carga de la batería, es mayor que el voltaje de circuito abierto, debido a la presencia de resistencia dentro de la batería, conductividad iónica menor que la conductividad del electrón, impurezas en los materiales del electrodo, etc.

2.10.4 Corriente en baterías

Se denomina corriente a la velocidad del flujo de carga eléctrica, que, a la vez, tiene una estrecha relación con la velocidad de reacción electroquímica en los electrodos. Esta velocidad es determinada por la transferencia de electrones del electrolito a los electrodos y a la superficie del material activo en el electrodo.

En los electrodos se la reacción siguiente:



Siendo una reacción electroquímica reversible.

La siguiente ecuación de Nerst nos da una expresión que relaciona la velocidad de reacción y la corriente.:

$$v_f = k_f C_O (0, t) = i_c / nFA \quad (2.38)$$

$$v_b = k_b C_R (0, t) = i_a / nFA \quad (2.39)$$

Donde v_f y v_b son las velocidades de reacción hacia la derecha y hacia la izquierda, y k_f y k_b son las constantes de velocidad respectivamente.

C_O y C_R son las concentraciones de los compuestos oxidados y reducidos

i_c y i_a son las corrientes catódicas y anódicas respectivamente

n , F , A son los número de moles, constante de Faraday y el área de la superficie del electrodo respectivamente.

Considerando que la velocidad total de reacción es la diferencia entre v_f y v_b , tenemos:

$$v_{total} = v_f - v_b = k_f C_O(0, t) - k_b C_R(0, t) = i/nFA \quad (2.40)$$

Por lo que se puede concluir que la corriente producida es proporcional a la velocidad de reacción total.

2.10.5 Polarización

La falta o exceso de potencial del electrodo en el equilibrio es llamado polarización.

El sobrepotencial se entiende como la diferencia entre el potencial real y el potencial en equilibrio, donde el potencial real es mayor al del equilibrio en el proceso de carga y menor en el proceso de descarga de la batería.

La polarización es la responsable de reducir la fuerza electromotriz por cambios internos en la batería.

Esta puede clasificarse en polarización óhmica (iR drop), polarización de activación, y polarización por concentración.

La polarización óhmica consiste en la resistencia producida internamente a causa del electrolito.

La polarización por activación está relacionada con las características del electrodo y del material electroquímicamente activo, donde la temperatura es uno de los parámetros más resaltantes.

Y la polarización por concentración esta altamente ligado al gradiente de concentraciones en la superficie del material activo.

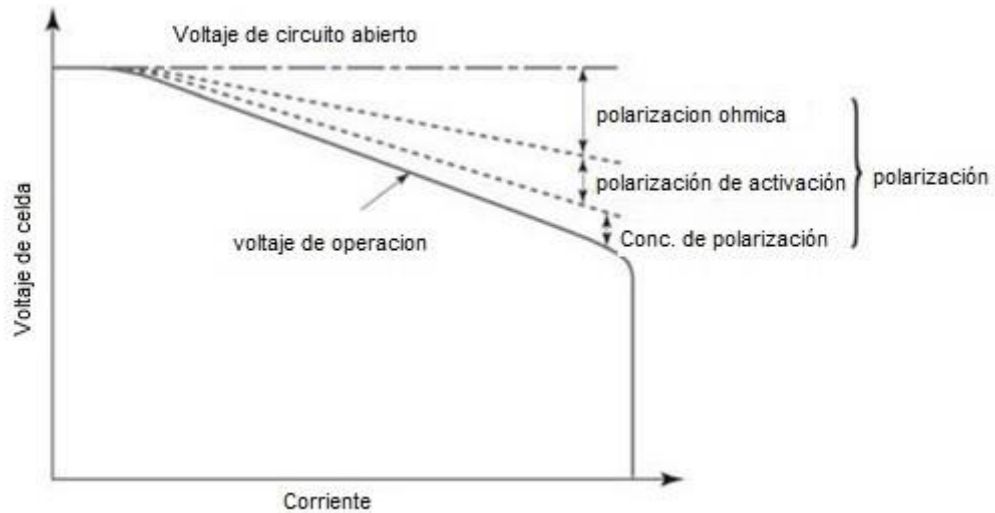


Figura 2.15: Efecto de la densidad de corriente en la polarización.

El sobrepotencial es expresado de la siguiente forma:

$$\eta = E - E_{eq} \quad (2.41)$$

2.10.6 Capacidad

La capacidad de una batería representa a la energía almacenada en esta, que numéricamente es representada como la multiplicación entre la cantidad total de carga cuando des descargada, y el tiempo.

La capacidad teórica C_T se calcula considerando la cantidad de material electroquímicamente activo y la constante de Faraday, siguiendo la siguiente regla:

$$C_T = xF \quad (2.42)$$

Donde F es la constante de Faraday y x es la cantidad de moles de electrones resultantes del proceso de descarga. Debido a que el material activo no es totalmente utilizado al momento de

la descarga, la capacidad práctica es menor a la capacidad teórica.

2.10.7 Densidad de Energía

La densidad de energía se define como la cantidad de energía almacenada por unidad de masa o volumen, y es un parámetro importante para determinar el performance de una batería.

La energía máxima que puede libera una mol de material es:

$$\Delta G = -FE = \epsilon_T \quad (2.43)$$

Donde E es la fuerza electromotriz de la batería, ΔG la variación de energía libre de Gibbs, F la constante de Faraday y E_T es la energía teórica para un mol de material. La energía real E_p es variable según el método que se usa para la descarga, y se puede expresar de la siguiente forma considerando que es para un mol de material:

$$\epsilon_p = \int Edq = \int (E_i) dt = -F(E_{eq} - \eta) \quad (2.44)$$

2.10.8 Potencia

Esta medida es introducida para representar la cantidad de energía liberada por unidad de tiempo. Y se puede expresar como el producto de la corriente eléctrica y el potencial eléctrico.

$$P = iE \quad (2.45)$$

Debido al aumento de la corriente, la potencia se comporta alcanzando un pico hasta cierto punto, y luego decreciendo, debido a que el voltaje disminuye al alcanzar este punto.

2.10.9 Ciclo de vida

El ciclo de vida de una batería se representa como el número de veces que una batería puede durar al someterla a procesos de carga y descarga, y esto está ligado a la estabilidad del electrodo activo.

El cálculo de la capacidad de retención luego de N cargas/descargas es:

$$\text{capacidad de retencion} = C_N/C_1 \quad (2.46)$$

Y la disminución de capacidad de retención está dada por:

$$\text{disminucion de la capacidad de retencion} = (C_1 - C_N)/C_1 \quad (2.47)$$

Donde C_1 y C_N son las capacidades existentes luego de 1 ciclo y N ciclos. El ciclo de vida de una batería es altamente afectado por la profundidad de carga de una batería (DOD).

2.10.10 Curvas de descarga

Uno de los resultados más comunes de las pruebas para ver el comportamiento y performance es la de carga y descarga realizada repetidas veces, para que así, dependiente de las condiciones de descarga, propiedades eléctricas y otras variables del material, se puedan reflejar en los datos, el performance de la batería.

Las condiciones con que estas pruebas se realizan son: Corriente constante, potencia constando, y resistencia externa constante.

Algunos resultados de esta prueba son: Voltaje, corriente y potencia, mientras que las medidas variables son: tiempo de descarga, capacidad y trabajo de iones de Litio.

Uno de los resultados de las curvas de carga/descarga, es la curva de capacidad vs voltaje cuando la batería es descargada bajo una corriente constante hasta llegar al voltaje mínimo o cutoff. La ecuación de Armand nos muestra el cambio de voltaje después de cada ciclo de carga y descarga para una batería

$$E_{celda} = E'_{celda} - (nRT/F) \ln(\gamma/1 - \gamma) + k \quad (2.48)$$

Donde γ es el trabajo de los iones de litio y $k\gamma$ representa el efecto de las interacciones entre los iones de litio en el voltaje de la batería [26] [27] [25].

2.11 MATERIALES USADOS EN BATERÍAS DE LITIO

2.11.1 Materiales usados en electrodos positivos

Las principales características que debe tener un electrodo positivo son las siguientes:

- El ion metálico (M^{n+}) dentro del compuesto $Li_xM_yX_z$ debe tener un alto potencial redox para producir un voltaje resultante alto.
- El valor de x en el compuesto $Li_xM_yX_z$ debe ser el mas alto posible, esto conllevará a una gran capacidad, debido a la gran cantidad de iones Litio que se insertarán/extraerán.
- El proceso de inserción/extracción de los iones de Litio debe ser reversible, para asegurar un leve o ningún cambio dentro de la estructura principal, que se interpretará como un buen performance de ciclado.
- Para asegurar una carga y descarga estable y obtener una liberación de voltaje invariable, el cambio de potencial redox con x debe ser lo más pequeño posible.

- Para cargas y descargas a altas densidades de corriente, y reducir el efecto de polarización, el compuesto $\text{Li}_x\text{M}_y\text{X}_z$ y el ion-Litio debe tener una buena conductividad eléctrica.
- Se necesita una buena estabilidad química del $\text{Li}_x\text{M}_y\text{X}_z$ y debe ser inerte ante el electrolito que se encuentra adentro.
- Para asegurar una carga y descarga a densidades altas, se requiere un coeficiente alto de difusión de los iones litio en el material.

Los metales usualmente usados para hacer electrodos positivos son óxido de litio y cobalto, óxido de litio y níquel, óxido de manganeso litio, óxido de vanadio, etc.

2.11.2 Materiales usados en electrodos negativos.

Los materiales utilizados frecuentemente en los electrodos negativos incluyen materiales carbonosos grafíticos, materiales carbonosos amorfos, nitruros, materiales basados en silicona, materiales a base de estaño, nano óxidos, etc. y deben tener las siguientes características:

- El potencial redox debe ser el menor posible cuando los iones litios ingresan dentro de la matriz del electrodo negativo. Mientras mas cercano es este al potencial del litio metálico, mayor será el voltaje liberado por la batería.
- Una gran cantidad de iones litios debe ser capaz de insertarse/extraerse reversiblemente en la matriz para obtener una gran capacidad reversible.
- El material matriz debe tener una buena estructura superficial, de la tal forma que la interface solido/electrolito pueda ser formada con el electrolito líquido.

2.11.3 Materiales usados como electrolitos.

Los materiales usados como electrolitos comprenden.

- Electrolitos líquidos
- Electrolitos sólidos
- Electrolitos tipo gel

Electrolitos líquidos [28]

Los electrolitos líquidos están compuestos por solventes orgánicos y sales de litio, y deben tener las siguientes características:

- Alta conductividad de ion Litio (3×10^{-3} a 2×10^{-2} S/cm)
- Buena estabilidad térmica, esto es que el electrolito no debe descomponerse bajo un amplio rango de temperaturas.
- Alto rango de potencial, para baterías de litio debe ser de 4.5 V.
- Debe tener buena estabilidad química, por lo que no debe reaccionar con ningún electrodo, ni con los colectores, separadores, aglutinantes, etc.
- Buena capacidad de disolución de iones
- Promotor de reacciones reversibles
- Estable a tiempos largos.

Electrolitos sólidos.

Los electrolitos solidos pueden ser divididos en electrolitos inorgánicos y poliméricos.

- Como electrolitos inorgánicos deben tener:
 - Alta conductividad iónica, pero con conductividad electrónica para evitar el corto circuito.
 - Buena estabilidad estructural que previene la recristalización y transición de fase.
 - Estabilidad química para evitar la reacción redox en contacto con el metal.
 - Buena estabilidad electroquímica, preferiblemente por debajo de 4.2 V
- Como electrolitos poliméricos deben tener:
 - Buena capacidad de procesamiento mecánico para convertirse en una membrana de polímero.
 - Alta conductividad iónica.
 - Buena estabilidad química, para prevenir la reacción con los electrodos metálicos
 - Buena estabilidad electroquímica.
 - Alta flexibilidad y resistencia a la fuerza mecánica

Electrolitos poliméricos en fase gel

Una membrana hecha de electrolito polimérico en fase gel debe de tener las siguientes características:

- Alta conductividad iónica, lo que conlleva a reducir la resistencia interna

- Para eliminar la polarización de concentración, el coeficiente de transferencia del ion-litio debe ser constante.
- Para presentar un aislamiento entre electrodos, la conductividad electrónica debe ser mínima.
- Debe tener buena estabilidad química y electroquímica frente a los materiales de los electrodos.
- La presión de vapor del solvente orgánico debe ser mínima en el polímero.
- La adhesión entre el electrolito polimérico en fase gel y los materiales de los electrodos debe ser buena.
- La matriz polimérica debe ser capaz de absorber o retener todos los solventes.

2.11.4 Separadores

La función de los separadores en las baterías de Litio, son principalmente la de evitar el cortocircuito entre ambos electrodos. Pero una propiedad importante es que deben de ser conductores iónicos, mas no electrónicos.

Otras características que deben tener son;

- Buena estabilidad química frente al electrolito y a los materiales que componen los electrodos.
- Alta resistencia mecánica que pueda resistir el armado de la batería de litio.
- Porosidad y tamaño de poro deseable que permita la conductividad iónica.

- Buena retención o mojabilidad con electrolitos orgánicos.

[25][29]

Materiales usados en separadores

Los materiales mas comunes usados como separadores son las poliolefinas porosas como: Polietileno (PE) Polipropileno (PP) y otras mezclas entre copolímeros.

1. Polietileno

El Etileno es un compuesto orgánico obtenido por la polimerización del etileno.

Este es clasificado en varios tipos según su densidad, algunos de estos son PE peso-molecular-ultra alto (UHMWPE), PE de alta densidad (HDPE), PE de densidad media (MDPE), PE de baja densidad lineal (LLDPE), PE de baja densidad (LDPE) y PE de muy baja densidad (VLDPE).

Propiedad	Características
Punto de Fusión	Aproximadamente 135 ° C
Resistencia al calor	Servible por encima de 100 ° C
Transparencia	Menos transparente que el LDPE
Densidad	0.95 - 0.97 g/cm ³
Propiedades Químicas	Químicamente inerte.

Tabla 2.1: Propiedades del Polietileno

1. Polipropileno

El Polipropileno es un compuesto proveniente de varias unidades de propileno que se obtiene de la polimerización del propileno.

Propiedad	Características
Punto de Fusión	Aproximadamente 160 °C
Propiedades dieléctricas	Buena
Resistencia al calor	Servible por encima de 140 °C
Transparencia	Buena
Densidad	0.9 – 0.92 g/cm ³
Propiedades Químicas	Alta resistencia a la mayoría de alcalinos y ácidos, solventes orgánicos y al ataque del electrolito.

Tabla 2.2: Propiedades del Polipropileno

Parámetros de los separadores

El correcto funcionamiento de la batería y su performance dependen parcialmente del separador y su estabilidad frente a los demás materiales. Las características principales que deben ser observadas en los separadores son diámetro (d), porosidad (v), tortuosidad del poro (q), y espesor (h).

Para medir la conductividad iónica, se tiene que esta es proporcional a la velocidad del soluto (v) y esta a su vez es dependiente del diámetro de poro, porosidad, tortuosidad, y espesor del separador como sigue:

$$u \propto d^2 \epsilon h^{-1} q^{-2}$$

Algunos parámetros necesarios para los separadores son:

Parámetro	Característica
Espesor (μm)	9-40
Tamaño de poro (μm)	<1
Porosidad (%)	30-70
Encogimiento al calor a 90°C por 1h	<2% en ambas direcciones
Resistencia eléctrica (ohms cm^2)	<8
Resistencia a la perforación (N)	>2
Fuerza de tensión (kgf/cm^2)	MD:>100 TD:>20

Tabla 2.3: Parámetros óptimos requeridos en los separadores

2.11.5 Aglutinantes

El aglutinante cumple las siguientes funciones:

- Para unir electroquímicamente a los materiales activos, y estos puedan intercambiar iones.
- Para poder realizarse el contacto electroquímico entre materiales activos y los colectores de corriente
- Asegurar la dispersión uniforme sobre el material activo al formarse una pasta sobre los colectores de corriente.

Algunas características de los aglutinantes son:

- Buena durabilidad al calor.
- Buena durabilidad frente a solventes, esto es que los electrolitos orgánicos no deben disolver ni humedecer al aglutinante para no perder sus propiedades.

- Buena estabilidad electroquímica, esto debido a que no debe de existir ninguna reacción química o electroquímica con los electrodos.

Los aglutinantes pueden ser clasificados en dos categorías: Compatibles con solventes orgánicos y compatibles para solventes acuosos.

1. Polímeros en base a flúor como aglutinante.

Existen varios aglutinantes usados que son polímeros en base a flúor, por ejemplo, el politetrafluoroetileno (PTFE) como compatible en solvente acuoso, o el fluoruro de polivinilideno (PVDF) que es compatible con solventes orgánicos, aunque el PVDF se usa mayormente debido a su gran rango de trabajo electroquímico.

1. SBR

SBR es un polímero tribloque derivado del estireno y butadieno que pertenece al grupo de los elastómeros termoplásticos.

El SBR es insoluble en la mayoría de los solventes, por lo que para ser usado como aglutinante se debe de agregar ácido acrílico para ayudar a la copolimerización.

1. Sodio Carboximetil Celulosa

El Sodio Carboximetil Celulosa, abreviado como CMC, es un derivado del grupo carboximetil, el cual es preparado de una reacción de celulosa y ácido cloro acético en presencia de un catalizador alcalino que es posteriormente lavado en solución de NaOH.

Debido a su alta viscosidad, usualmente es usado como un modificador de viscosidad o un espesador para preparar pastas de materiales a usarse como electrodos negativos, especialmente de grafito.

2.11.6 Solventes

Los mas importantes solventes usados en baterías son el agua y el N-metil-2-pirrolidona (NMP).

El NMP tiene una densidad de 1.028 g/cm^3 a 25° C y punto de fusión de -24° C .

En el caso del agua, es preferible usar agua destilada o desionizada para evitar el contenido de iones metálicos

2.11.7 Colectores de corriente.

Una batería esta compuesta de dos electrodos, uno positivo y uno negativo, y cada uno de estos debe tener un colector de corriente que sirve para el transporte de electrones entre el material del electrodo y el circuito externo de la batería.

Ya que este no es un material activo electroquímicamente, éste no participa electroquímicamente en las reacciones que se presentan en la batería.

Este debe tener las siguientes propiedades:

- Poca resistencia o alta conductividad electrónica
- Resistencia mecánica
- Peso ligero y delgado
- Buena estabilidad química frente a electrolitos
- Buena estabilidad electroquímica ya sea en carga y descarga
- Buena adherencia a las mezclas de materiales presentes en los electrodos.

Los materiales más usados son Aluminio, Cobre, Hierro, Níquel, Acero Inoxidable (SUS304) y Antimonio. El material más adecuado de estos es el Aluminio de alta pureza (99.99%), ya que

presenta buena performance anticorrosiva, alta resistencia mecánica, es dúctil, baja densidad, buena conductividad electrónica y térmica, y además es de bajo costo.

Para electrodos positivos de baterías de ion-litio el espesor usado de Aluminio usualmente es de 16μ

2.11.8 Materiales en la envoltura

Los materiales usados normalmente son el Acero inoxidable y el aluminio, aunque el que se usa mayormente es el Aluminio.

Las envolturas o fundas deben de ser fabricadas con una línea de soldadura a prueba de explosión en caso de que la presión se eleve, esta pueda ser liberada automáticamente, y se liberen gases.

Para mejorar las densidad de energía, se fabrican unas películas de aluminio con polímeros, que principalmente son producidas por Showa Denko Packaging Co..

Estas contienen Nylon, tereftalato de polietileno (PET), Polipropileno (PP), y Aluminio.

Las propiedades principales de una funda deben ser:

- Fuerza en el sellado
- Barrera a la humedad
- Buena resistencia a los electrolitos
- Alto aislamiento.

[30][2][31]

2.12 ENSAMBLADO DE UNA BATERÍA

2.12.1 Pesado

Los materiales a usarse en el revestimiento de los electrodos comprenden: el agente conductor, aglutinante, solvente y el material del electrodo. Estos deben ser pesando en un lugar seco, debido a que los materiales pueden absorber agua.

Para la preparación de la pasta para electrodos positivos usualmente se usan como solvente el N-metil-2-pirrolidona (NMP) para disolver el aglutinante fluoruro de polivinilo (PVDF).

En el caso de la preparación del electrodo negativo, el material usado es el grafito, que puede ser usado con caucho estireno-butadieno (SBR) como aglutinante y Sodio Carboximetil celulosa (CMC) como espesador.

2.12.2 Mezclado de materiales de electrodo

El mezclado de los materiales es un paso muy importante a la hora de preparar los electrodos, debido a que el propósito de este debe de ser la alta dispersión de materiales activos electroquímicamente con los aditivos como agentes conductores y aglutinantes en solventes.

Para alcanzar un alto grado de dispersión de los materiales, usualmente se usan dispositivos como molinos de bolas, bolas de cristal o cerámicas, morteros, etc.

2.12.3 Proceso de revestimiento

Dependiendo del tipo de electrodo a revestirse, se requerirá diferentes colectores de corriente. Para el electrodo positivo se usará una lamina de Al de espesor aproximado de 16 μ , mientras que para el electrodo negativo una lamina de Cu de 10 μ m será el indicado.

Esta etapa de revestimiento es muy importante debido a que la deposición de material debe ser altamente confiable.

Los métodos mas usados para revestir son por extrusión, revestimiento posterior, cuchillo sobre recubrimiento de rodillo y doctor Blade.

2.12.4 Secado

Sin importar el método usado para depositar el material, el electrodo revestido aun tiene solvente y este debe ser secado, por lo que debe de pasar un tiempo de secado para permitir que el solvente se evapore y el material se consolide.

2.12.5 Cortado

Después del secado, el electrodo debe ser cortado en pequeñas piezas revestidas con material activo, de tal forma que, dependiendo del ancho y el largo de la pieza, estas puedan encajar en el ensamble de la batería.

Las imperfecciones luego del cortado deben de ser evitadas para que estas no penetren en el separador, lo que puede conllevar a un corto circuito en el interior de la batería, siendo la mejor forma de evitar esto el cortado de las piezas a laser.

2.12.6 Compactación

Este proceso debe ser realizado para prevenir el descascaramiento o desprendimiento de material electroquímicamente activo. Aunque este proceso puede aumentar la densidad del electrodo, también puede incrementar la conductividad electrónica.

Sin embargo, este proceso es bastante complicado, debido a que se debe de tener una precisión

alta.

2.12.7 Proceso de armado

En el proceso de armado se incluyen los demás componentes como separadores, colectores de corriente, resortes, y electrodos.

Este armado necesariamente debe ser llevado en un lugar seco o una cámara seca, para remover el agua que puedan absorber los materiales activos antes del sellado de la pila.

2.13 PRUEBAS COMUNES DE BATERÍAS

Las pruebas que se realizan a las baterías son de performance electroquímico y de seguridad.

2.13.1 Rendimiento Electroquímico

Esta prueba describe las características que incluyen capacidad, carga, descarga, retención de capacidad, recuperación y ciclado y son importantes para saber las características de la batería. El equipo principal usado para estas pruebas es un equipo testeador de baterías o un ciclador que es controlado y monitoreado por un modulo de control/muestreo en tiempo real, de tal forma que los datos registrados, que incluyen resistencia interna, capacidad y ciclado, se pueden analizar

1. Prueba de capacidad

Esta prueba incluye los siguientes pasos:

1. La batería de litio es cargada hasta un voltaje de 4.2V a una velocidad específica (generalmente 0.2C), luego descargada hasta obtener un voltaje estable.

2. La batería se deja en reposo por un tiempo
3. La batería se descarga hasta llegar al voltaje estable a una velocidad de 0.2C.
4. Los datos de capacidad son obtenidos de los datos del paso anterior.

1. Prueba de descarga

Esta prueba es realizada en varios escenarios, donde puede descarga a alta corriente, a baja temperatura, capacidad de retención y recuperación, pruebas de ciclado.

1. Prueba de descarga a alta corriente.

Esta prueba es usualmente llevada a cabo en baterías de litio para vehículos eléctricos (EVs) debido a que la batería necesita liberar una alta potencia instantánea a la hora de acelerar, o realizar un trabajo exigente.

Para realizar esta prueba se carga la batería a una velocidad promedio, luego se descarga a una corriente alta para obtener la capacidad.

1. Prueba de descarga a baja temperatura.

Esta prueba sirve para comprobar la estabilidad del ion-litio bajo condiciones extremas, y consiste en cargar la batería a condiciones normales, y luego descargarla a baja temperatura para obtener la capacidad.

1. Capacidad de retención y recuperación.

Para evaluar la capacidad de retención de una batería de litio y su comportamiento de auto descarga se evalúa de la siguiente manera: La batería es cargada completamente y luego se deja reposar por aproximadamente 1 mes. Luego de esto se hace la prueba de descarga, haciendolo a una velocidad constante.

La relación entre esta capacidad obtenida y la capacidad nominal es usada para evaluar la capacidad de retención.

Para la evaluación de la recuperación de la capacidad, la batería es cargada y descargada completamente, generalmente a una velocidad de 0.2C. La relación entre la capacidad obtenida y la capacidad nominal sirve para evaluar la capacidad recuperación de la batería.

1. Prueba de ciclado.

Este test nos sirve para determinar el número de ciclos de vida hasta que la capacidad de la batería se reduce hasta un valor específico.

Los pasos que se siguen para realizar esta prueba son: La batería se deja reposar, luego se descarga hasta el voltaje estable a una velocidad específica, que generalmente es de 0.2C. Luego se repite el proceso de carga y descarga dejando reposar a la batería antes de descargarla.

El punto en que se llega a una disminución del 80% de la capacidad con respecto a la capacidad nominal es llamado como ciclo de vida de la batería de litio [30] [32] [33] [34].

Capítulo III

PARTE EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

3.1 Equipos usados

- Difractómetro Bruker D8 Advance - Universidad Nacional de Ingeniería
- Difractómetro D8 Eco - FA Ingenieros S.A.C.
- Potenciostato Chemical Workstation CHI440 - Laboratorio Universidad de Chile
- Cortador de electrodos TMAXCN - Laboratorio Universidad de Santiago de Chile
- Tester de baterías Neware BTS-4000 - Laboratorio Universidad de Santiago de Chile

3.2 Síntesis por el método de Combustión

Se utilizó el método de combustión para preparar las nanopartículas de BiFeO_3 . Los reactivos usados en este trabajo son Nitrato de Bismuto Pentahidratado $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Nitrato de Hierro Nonahidratado $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Ácido Nítrico HNO_3 , Urea y Glicina.

1. Proporciones estequiométricas de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ se disolvieron en 35ml y 10 ml respectivamente de agua ultra pura.
2. Se disolvió en $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ bajo agitación durante 45 minutos, hasta alcanzar una solución cristalina y se agregaron 3.5 ml de Ácido Nítrico.
3. Se le agrego la solución de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y luego la Urea y la Glicina, tornándose una solución de coloración marrón.
4. Esta solución se lleva a calentamiento hasta 350°C para secar el compuesto y terminar de reaccionar para formar las nanopartículas de BiFeO_3 .
5. La muestra resultante fue llevada al horno para hacer un tratamiento térmico hasta 500°C durante 1 hora para formar las nanopartículas de BiFeO_3 .



Figura 3.1: Pasos de la síntesis a) Mezclado de los materiales en agua desionizada, b) Secado de solución c) Formación de Nanopartículas de BiFeO_3 d) Tratamiento térmico de Nanopartículas de BiFeO_3 .

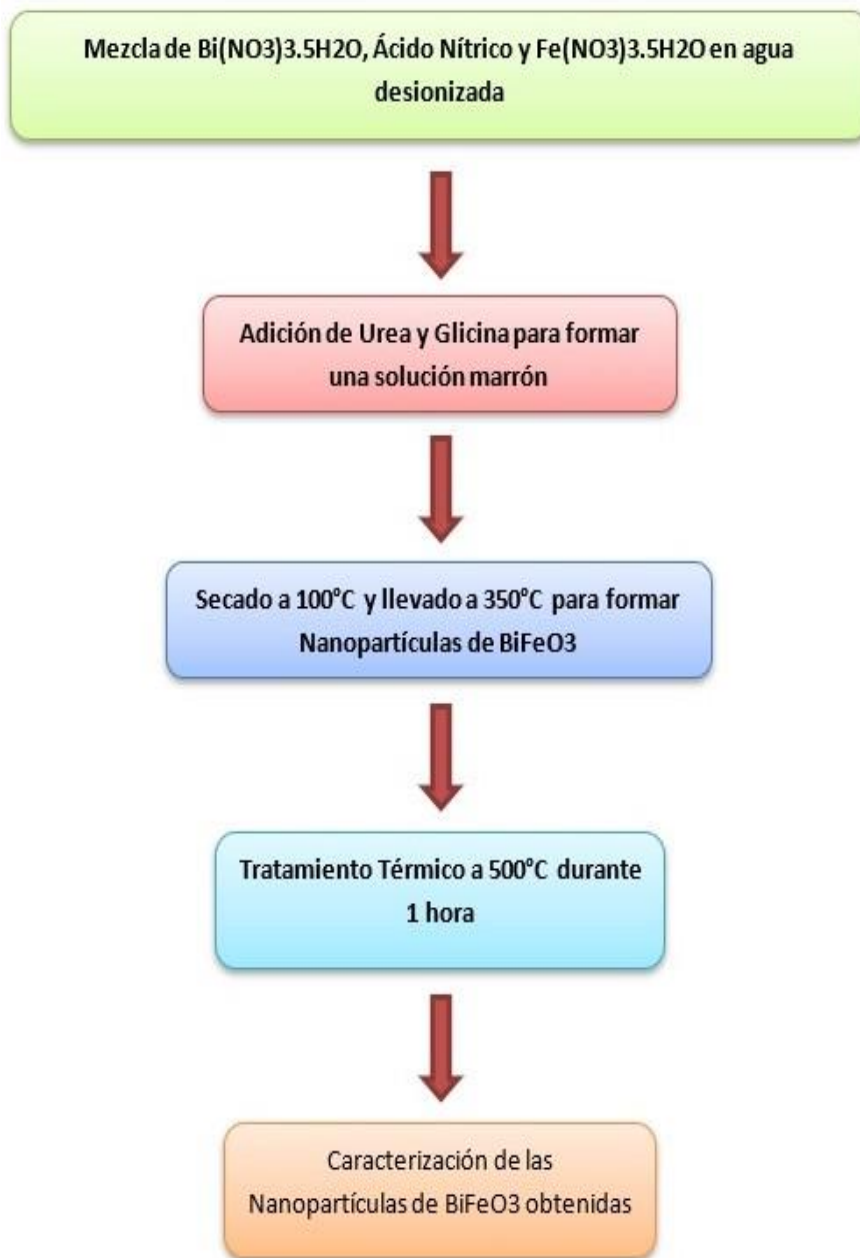


Figura 3.2: Diagrama de Flujo de síntesis de Nanopartículas de BiFeO₃.

1. Secado

Se uso un horno de crisol fabricado en la Universidad Nacional de Ingeniería para secar la muestra y llevarla a 350 ° C en aire atmosférico. En esta etapa se lleva la solución final a las nanopartículas de BiFeO₃.



Figura 3.3: Sinterizado en horno de crisol.

2. Tratamiento Térmico

El tratamiento térmico se hizo en una mufla en 3 etapas de temperatura.

- 1era Etapa: se lleva a 500 ° C a una velocidad de 2 ° C/min por 235 minutos.
- 2da Etapa: se mantienen los 500 ° C por una hora.

- 3era Etapa: Se baja la temperatura hasta temperatura ambiente por 235 minutos a una velocidad de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$

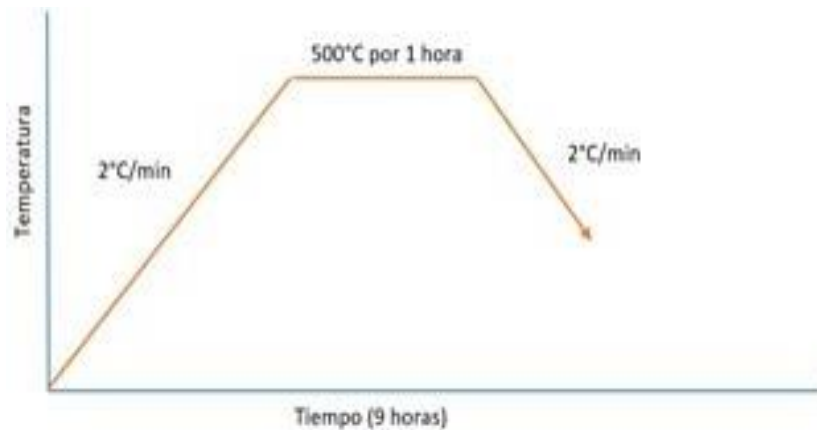


Figura 3.4: Diagrama de etapas de tratamiento térmico de la Ortoferrita de Bismuto.

3. Caracterización Estructural

El estudio de Difracción de Rayos-X fue llevado a cabo en 2 lugares diferentes para hacer una comparativa.

- Se usó el equipo Bruker D8 Advance en los laboratorios de la Universidad Nacional de Ingeniería para determinar las fases presentes en la muestra sintetizada usando radiación $\text{Cu K}\alpha$. Los datos de la difracción fueron obtenidos desde 5° a 80° a una velocidad de $2^{\circ}/\text{min}$.
- Se usó el Equipo Bruker D8 Advance Eco en los laboratorios de FA Ingenieros S.A.C. para determinar las fases presentes en la muestra sintetizada usando radiación de $\text{Mo K}\alpha$. Los datos de la difracción fueron obtenidos desde 5° a 70° a una velocidad de $0.5^{\circ}/\text{min}$



Figura 3.5: a) Izquierda. Difractómetro de laboratorio de la Universidad Nacional de Ingeniería
b) Derecha. Difractómetro de laboratorio de FA Ingenieros S.A.C.

3.2.1 Optimización de Parámetros de Síntesis

Uno de los puntos clave en la obtención de las Nanopartículas de la Ortoferrita de Bismuto (BiFeO_3) con buenas propiedades eléctricas son los parámetros en la síntesis como temperatura, tiempo, cantidad de reactivo, pureza de reactivos, etc., por lo que se tendrá que buscar un estado óptimo de estos parámetros que cumplan con satisfacer las propiedades que buscamos para este material.

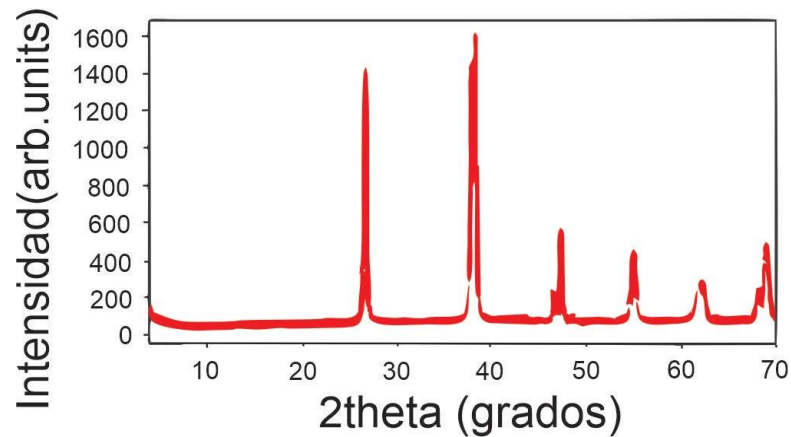


Figura 3.6: Difractograma de muestra de BiFeO₃ sintetizado, con tratamiento termico a 500°C a una velocidad de 2°/min.

3.2.2 Análisis de Rayos X

Los análisis de Rayos-x confirman que el material sintetizado es la Ortoferrita de Bismuto (BiFeO₃) Sin embargo en algunas muestras analizadas aparece una fase secundaria del BiFeO₃, haciendo que posiblemente esto afecte en sus propiedades, por lo que se debe estandarizar la síntesis del material y que esta sea reproducible, para obtener el mismo material siempre que se haga la síntesis. Esta aparición de una fase secundaria posiblemente se debe a la cantidad escasa de Ácido Nítrico (HNO₃) usado, ya que este compuesto elimina las fases secundarias del BiFeO₃. Estas fases secundarias frecuentemente pueden ser Silenita (Bi₂₅Fe₄O₃₉) y Bi₂Fe₄O₉.

3.3 Análisis de propiedades electroquímicas

Preparación de material a analizar

Para el análisis de la Ortoferrita de bismuto, el Óxido de Hierro y el Óxido de Bismuto se combina 0.7 mg de material, 0.2 gramos de grafito y de 20 a 30 ul de Propilenglicol en un

mortero de Ágata, moliendo hasta conseguir una pasta homogénea y aglomerada que no se desintegre en la solución electrolítica.

Construcción del electrodo de trabajo

El electrodo de trabajo se construye con un electrodo de teflón con un orificio en un extremo por donde se ingresa un tubo de bronce, el cual tendrá la misión de hacer contacto entre la pasta de carbón y terminal del potencióstato a usarse.

En el otro extremo, que tiene un orificio mayor, se deposita el material en pasta, de tal forma que quede compacto y con una superficie plana.

La superficie de la pasta luego se pule con papel o con algún material pulidor que no desintegre la superficie, para así obtener una superficie más lisa y plana.

Preparación de la Celda Electrolítica

La celda electrolítica está compuesta de 3 electrodos.

1. Electrodo de trabajo: Es el electrodo a analizarse, donde el material este contenido en este, unido al grafito conductor y al propilenglicol.
2. Electrodo de referencia. Se usaron electrodos de referencia de Ag/AgCl
3. Contraelectrodo o Electrodo Auxiliar. El electrodo a usarse es el de Platino.
4. Solución electrolítica de KOH a 6M.

La preparación de la solución electrolítica es de la siguiente forma:

Se pesan 8.58 gr de KOH en pellets y se deposita en un matraz aforado de 25ml. Luego se enraza hasta alcanzar los 25 ml y se agita con cuidado, teniendo en cuenta de que la reacción es exotérmica.

En esta solución luego se introduce gas Nitrógeno, el cual tiene la función de desplazar al hidrogeno, cuya presencia altera los voltamogramas.



Figura 3.7: Armado y configuración de la celda electrolítica y los terminales del potenciostato.

3.4 Voltametría cíclica

La voltametría cíclica es llevada a cabo en un potenciostato Chemical Workstation CHI440 de 3 terminales, conectado a una computadora que lo controla.

Los parámetros de operación de la voltamétrica cíclica son los siguientes:

Rate o velocidad de barrido: 1mV/s

Rango de barrido: -1.0 V a 0.2V

Dirección de barrido: Negativa

Materiales usados: BiFeO_3 , Bi_2O_3 y Fe_2O_3

Aditivos usados : grafito y propilenglicol



Figura 3.8: Potenciostato Chemical Workstation CHI440 de la Universidad de Chile.

De acuerdo a la Figura 3.9 donde se muestra la voltametría cíclica de la Ortoferrita de Bismuto (BiFeO_3) se observa que tanto la oxidación como la reducción se da en dos pasos, aduciendo que se producen dos reacciones en el mismo proceso, esto es confirmado por información externa relacionada al tema.[6]

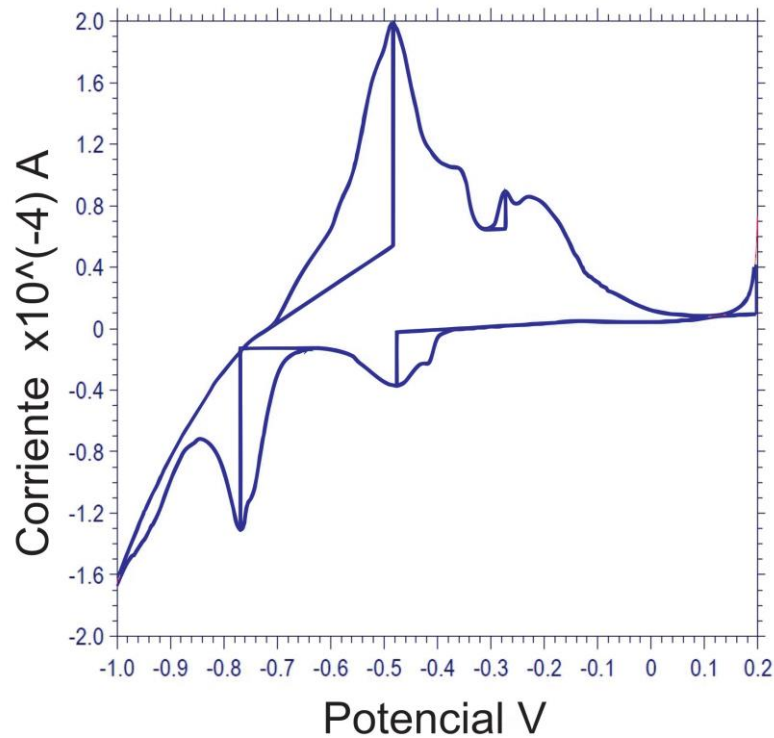


Figura 3.9: Voltamograma de Ortoferrita de Bismuto de -1.0 a 0.2 V (velocidad de barrido: 1mV, inicio de barrido: 0.2V, composición: 0.7mg BiFeO₃/0.2mg grafito, Propilenglicol: 2-3 μl.

También se puede observar que en la curva de Oxidación que va desde -1.0 a 0.2 V resaltan dos picos representativos, siendo estos a -0.474V y a -0.768V , y en la curva de reducción se tienen dos picos a -0.482 V y a -0.272V formándose una curva típica reversible.

La gráfica voltamétrica obtenida para la Ortoferrita de Bismuto esta en concordancia con trabajos previos realizados por HUI XIA FENG YAN mostrados en la figura 3.10, en donde se sintetizó el material por el método de deposición de laser pulsado y con la diferencia del uso de un diferente electrodo de referencia, reflejado en un diferente rango de voltage. [6]

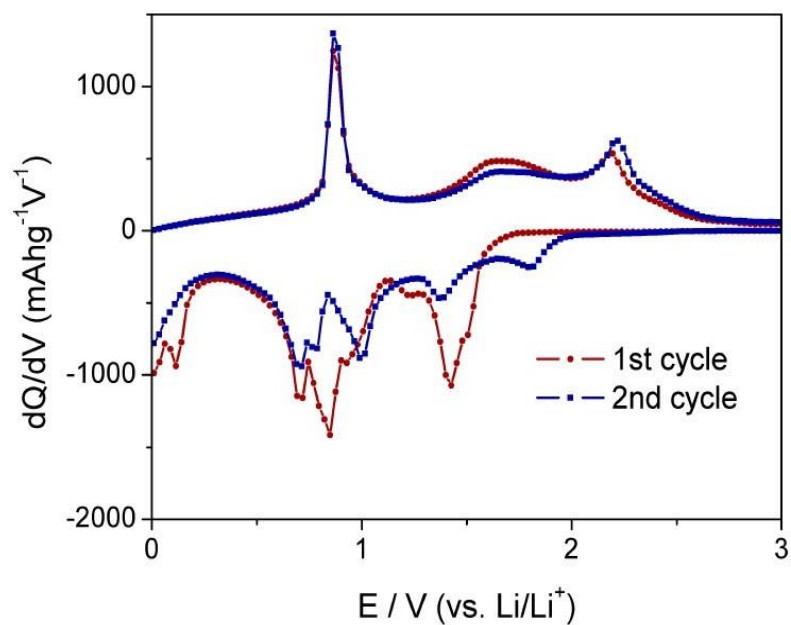


Figura 3.10: Voltamograma de Ortoferrita de Bismuto obtenido por HUI XIA FENG YAN.

Debido a que el material se comporta luego de la primera descarga, como Óxido de Hierro y Óxido de Bismuto, se realizaron también las pruebas de voltametría para ambos materiales, y así tener una mejor visión del proceso interno del material.

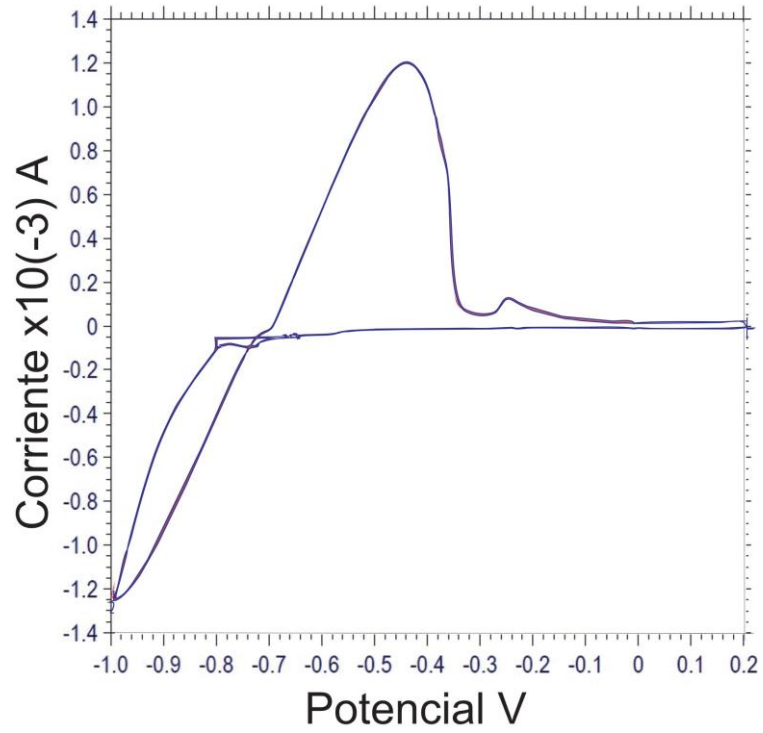


Figura 3.11: Voltamograma de Oxido de Bismuto de -1.0 a 0.2 V (velocidad de barrido: 1mV, inicio de barrido: 0.2V, composición: 0.7mg Bi₂O₃ / 0.2mg grafito, Propilenglicol: 2-3 μ l).

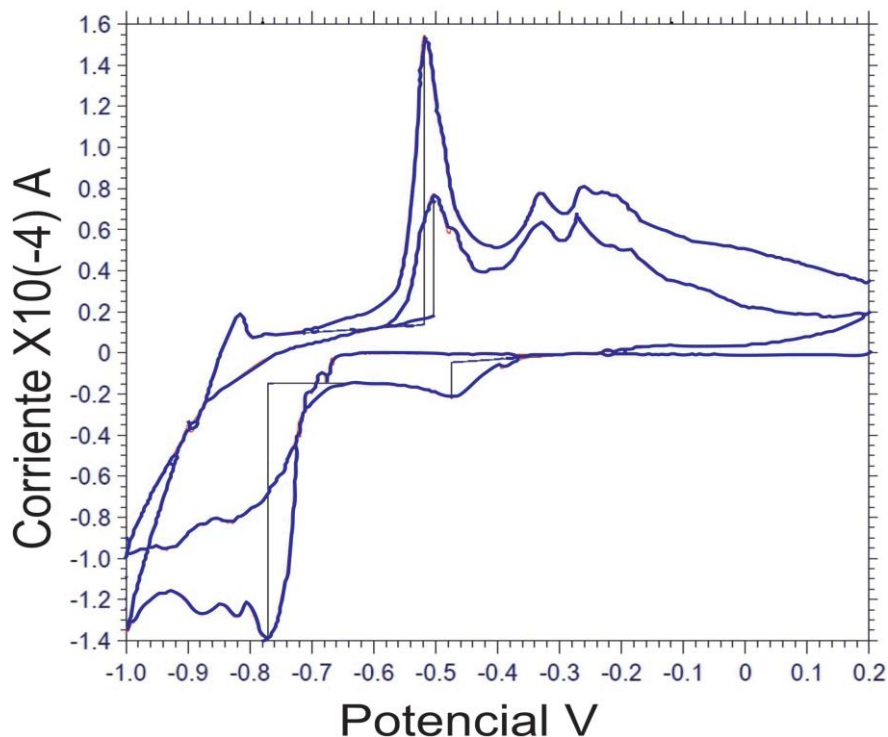


Figura 3.12: Voltamograma de Óxido de Hierro de -1.0 a 0.2 V (velocidad de barrido: 1mV, inicio de barrido: 0.2V, composición: 0.7mg Fe_2O_3 / 0.2mg grafito, Propilenglicol: 2-3 μl).

De los experimentos de voltametría cíclica para el óxido de hierro y óxido de bismuto en las figura 3.11 y figura 3.12 se puede observar que de la superposición de los voltamogramas de en un rango de -1.0 a 0.2 V a una velocidad de 1 mV, se obtiene un resultado muy similar al voltamograma de la Ortoferrita de Bismuto (BiFeO_3) de la figura 3.9, y mucho más evidente cuando los potenciales en los picos en los voltamogramas de cada especie, coinciden con los potenciales en los picos en el voltamograma de la Ortoferrita de Bismuto, con lo que se puede concluir que el material se comporta independientemente como óxido de hierro y óxido de bismuto.

Al comparar estos voltamogramas, se observa que en el voltamograma de óxido de Bismuto,

la corriente está en un orden de 10^{-3} , mientras que en el óxido de Hierro la corriente está en el orden de 10^{-4} , concluyéndose así que el óxido de bismuto es el más predominante en la voltametría, y probablemente el que tiene mayor importancia en las propiedades eléctricas del material.

3.5 Construcción y Medición de Baterías

Para la preparación del material a usarse en la batería se hacen los siguientes pasos:

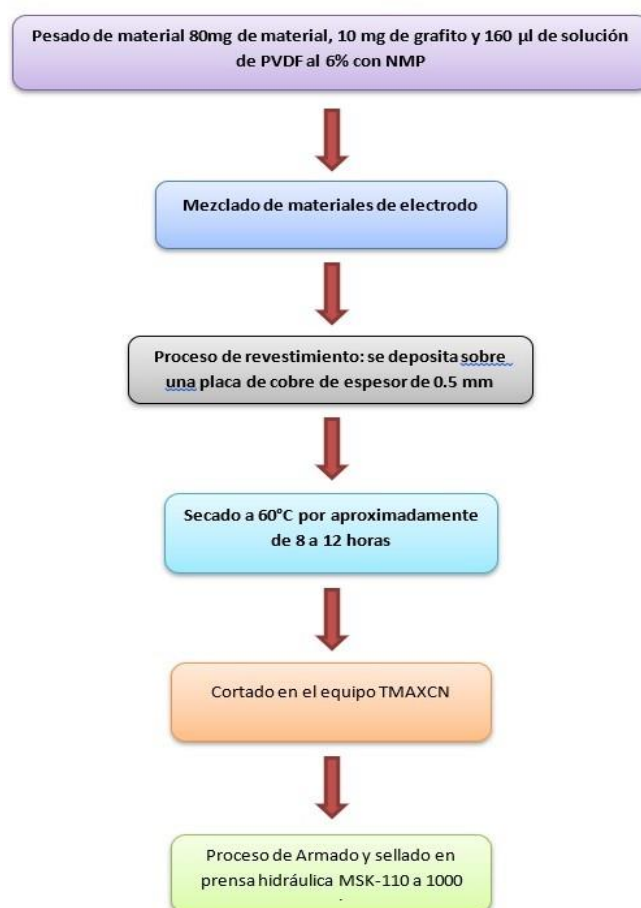


Figura 3.13: Diagrama de flujo de armado de la batería.

El material a usarse se prepara con 80 mg de material, 10mg de grafito y 160 ul de solución de PVDF (Polifluoruro de Vinilideno) al 6% con NMP(N-2-Metil-Pirrolidona)

Este material se deposita sobre unas placas de cobre, con aproximadamente un espesor de 0.5 mm, para luego secarlo a 60 ° C por aproximadamente 8-12 horas.

Se pesa el electrodo y se calcula y anota el peso de material depositado.



Figura 3.14: Materiales depositados sobre placa de cobre. A la izquierda Ortoferria de bismuto, al medio Oxido de fierro, y a la derecha Oxido de bismuto.

Esta placa se corta en varias secciones con una troqueladora de marca TMAXCN.



Figura 3.15: Cortador de Electrodo TMAXCN.



Figura 3.16: Electrodo cortados antes del armado de la batería.

Para la preparación y manipulación de los compuestos de la batería, se hace uso de una cámara en atmósfera de Nitrógeno.

La secuencia de componentes de la batería se ensambla de la siguiente forma:

Se preparan trozos Litio previamente cortados.

Se coloca sobre el lugar de preparación el encapsulado negativo, y sobre este se colocan primero un resorte o spring para poder asegurar el contacto entre componentes internos de la batería.

Luego se coloca un espaciador que hará contacto entre el resorte y el ánodo

Sobre este se coloca el Litio metálico, sobre el cual se echa la solución electrolítica

El siguiente componente es el separador bañado en solución electrolítica, que cumplirá la función de transporte de electrones.

Encima de este se coloca el electrodo de cobre donde ha sido previamente depositado el material en estudio y bañado con solución electrolítica.

Antes de terminar el armado de la batería, se coloca un espaciador, y sobre este el resorte y se finaliza colocando el encapsulado positivo.



Figura 3.17: Partes de una pila de botón de Litio.

La batería se prensa utilizando una prensa hidráulica MSK-110 hasta 1000 psi por 5 segundos para poder sellar la batería.

Luego de ser prensadas se mide su voltaje en un multímetro para corroborar su correcto funcionamiento.



Figura 3.18: Lugar de trabajo para el armado de las baterías de Litio dentro de la cámara de vacío.

Luego se procede a hacer las pruebas de carga/descarga de las baterías construidas con BiFeO_3 , Fe_2O_3 y Bi_2O_3 en un equipo Neware BTS-4000.



Figura 3.19: Equipo Neware BTS-4000 usado para medir las baterías.

Los ciclos para la prueba de carga/descarga realizados fueron de 100 ciclos.

Una de las gráficas mas importantes para la evaluación de una batería recargable, es la curva de eficiencia de la batería por ciclo:

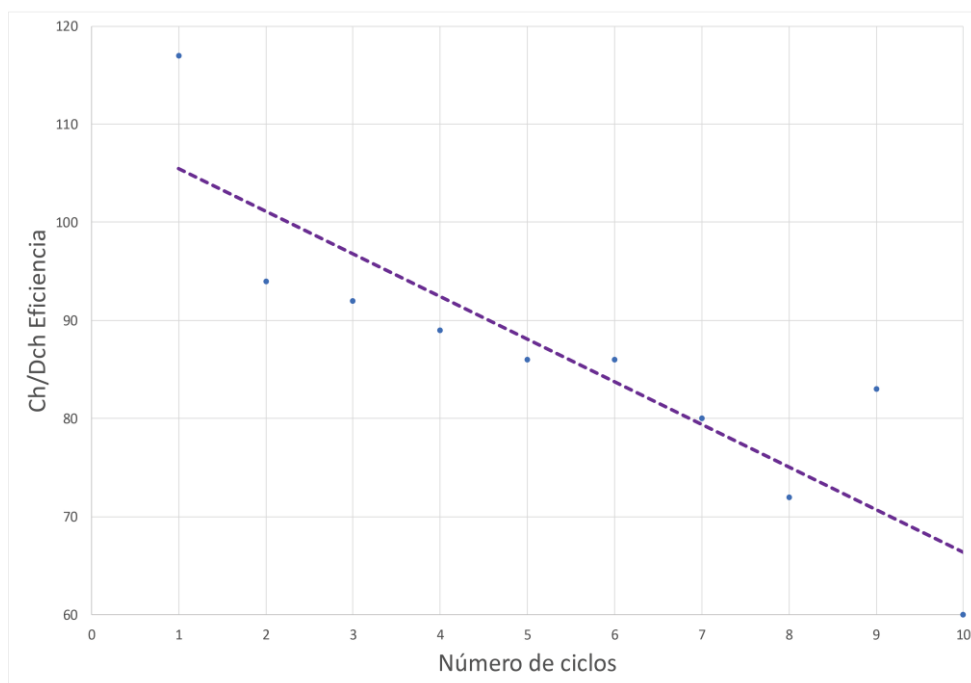


Figura 3.20: Curva de eficiencia de carga y descarga hasta ciclo 10 (cantidad de material activo: 17.42 mg, rango de voltaje (0.1-3.0), corriente: 0.8710 mA)

En la figura 3.20 se muestra el decaimiento de la eficiencia del proceso de carga y descarga según se van realizando los ciclos, llegando hasta una eficiencia de 60% en el décimo ciclo. Uno de los datos importantes que se pueden extraer de la curva anterior, es la pendiente abrupta entre el primer y el segundo ciclo, esto posiblemente debido a que el material luego de la primera carga y descarga empieza a trabajar como dos compuestos diferentes, el Óxido de Hierro Fe_2O_3 , y el Óxido de Bismuto Bi_2O_3 .

Al observar la curva de carga y descarga hasta el 10mo ciclo de la figura 3.21, se puede observar que, en el primer ciclo de carga se alcanza una capacidad de 2.8 mAh y en el primer ciclo de descarga se alcanza una capacidad de 3.3 mAh, obteniéndose una eficiencia de capacidad de 85% y a partir del 10mo ciclo, esta disminuye considerablemente hasta alcanzar 0.2 mAh, que es aproximadamente el 10% de su capacidad.

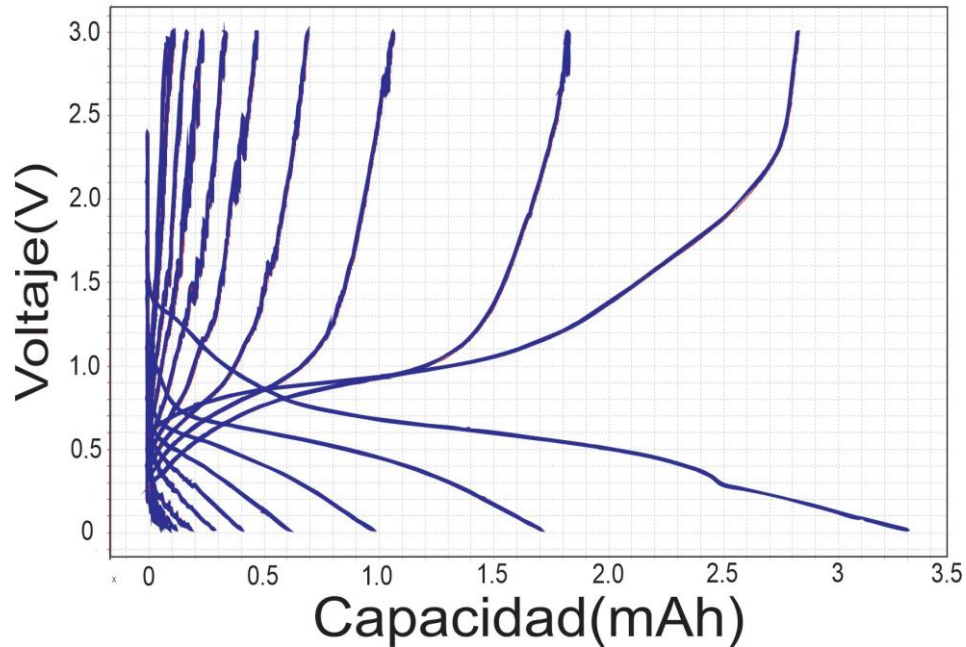


Figura 3.21: Curva de carga y descarga hasta ciclo 10 (Material BiFeO_3 , cantidad de material activo: 17.42 mg, rango de voltaje (0.1-3.0), corriente: 0.8710 mA).

De acuerdo al gráfico anterior, y considerando la cantidad de material activo de 17.42 mg, el material de BiFeO_3 llega a tener una capacidad de 160mAh/g y una capacidad de descarga de 189.5 mAh/g, sin embargo, no se comporta de la misma forma si se hace una combinación de óxido de hierro y óxido de bismuto, ya que este llega hasta una capacidad de 31 mAh/g.

Este material fue previamente estudiado por HUI XIA FENG YAN usando un material sintetizado por deposición de laser pulsado, llegando hasta una eficiencia de 74%, sin embargo este trabajo se obtiene una mayor capacidad en la batería, posiblemente debido a una diferente metodología y componentes de la batería 3.22.

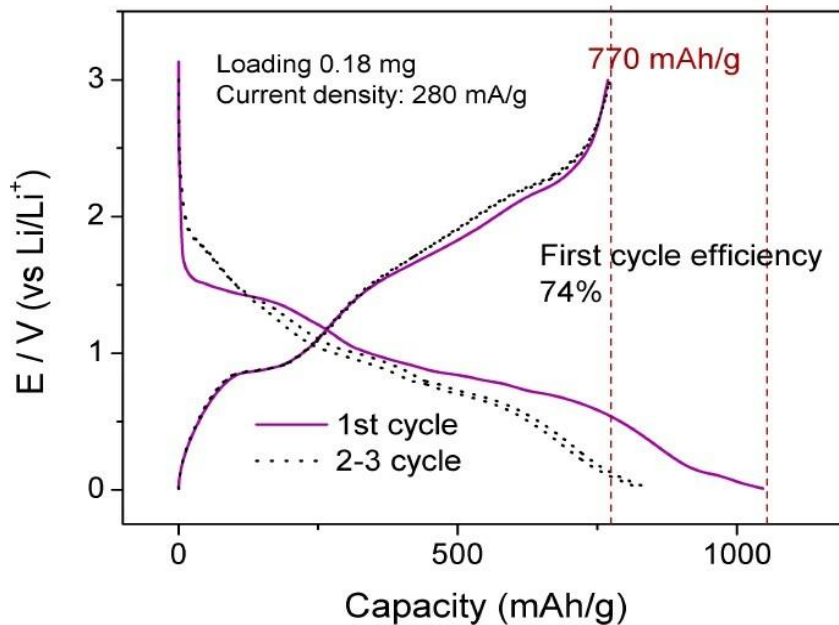


Figura 3.22: Curva de carga y descarga realizada por HUI XIA FENG YAN realizada con Ortoferrita de Bismuto sintetizada por el método de deposición por laser pulsado.

Debido a que internamente el material se disocia después de la primera carga, para comportarse como dos especies de óxido de bismuto y de hierro, se analizaron estas dos especies por separado, obteniéndose una capacidad de 16 mAh/g para el óxido de hierro, y una capacidad de 5.5 mAh/g para el óxido de bismuto.

La figura 3.23, que muestra la curva de voltaje y corriente vs tiempo nos da un panorama de las resistencias internas y del comportamiento de la batería a la hora de cargar y descargar.

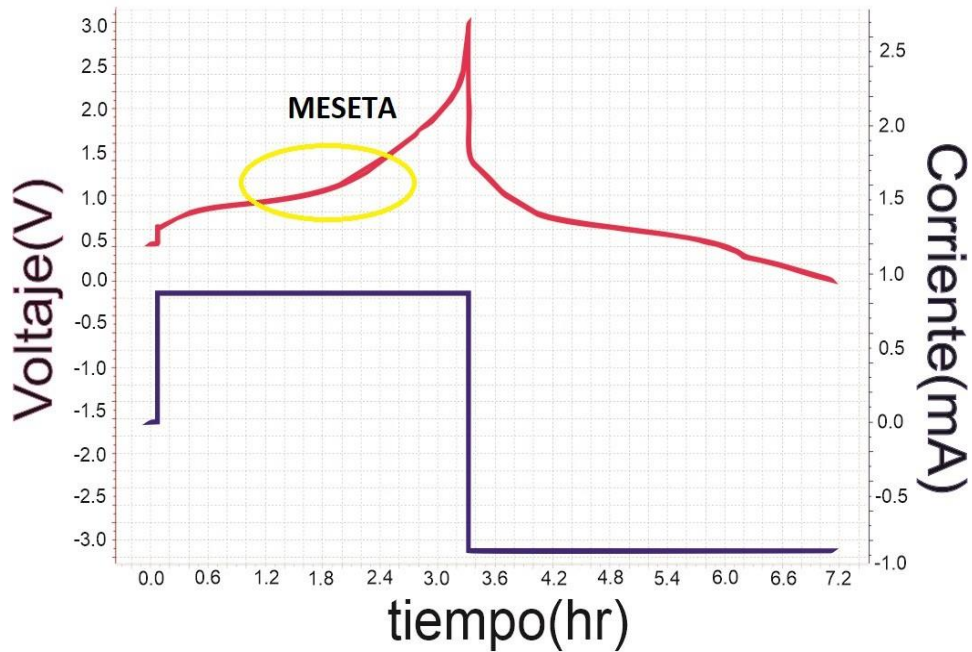


Figura 3.23: Curva de voltaje y corriente vs tiempo de BiFeO_3 (cantidad de material activo: 17.42 mg, rango de voltaje (0.1-3), corriente: 0.8710 mA).

En esta figura 3.23 se puede observar una meseta en un rango de tiempo de 0.8 a 2 horas, en donde el voltaje se mantiene casi constante a una corriente constante máxima, en esta etapa se puede considerar la existencia de una resistencia interna que causa el voltaje casi constante a una corriente constante.

También se evidencia que la carga de la batería comienza en un voltaje de 0.4V demostrándose que la batería comienza con un voltaje de carga inicial con un aumento de pendiente variable hasta llegar al voltaje máximo de 3.3 voltios.

Al llegar a la descarga, se observa un rápido decrecimiento de voltaje hasta llegar a aproximadamente 1.5V en donde a partir de ahí, la caída de voltaje se reduce sustancialmente hasta llegar al mínimo.

Capítulo IV

CONCLUSIONES

- Se sintetizó con éxito el BiFeO_3 , presentándose con igual pureza que en otros métodos, y sin complicaciones en la elaboración.
- Se pudo construir una batería recargable usando como electrodo al BiFeO_3 sin complicaciones y siguiendo los estándares.
- En la curva de carga/descarga se presentan una gran cantidad de mesetas, esto es debido a las diferentes reacciones redox durante la extracción e inserción de Li en la estructura, esto es corroborado por fuentes externas.[7]
- Se comprobó que el BiFeO_3 puede ser usado como electrodo en baterías recargables, sin embargo se necesita de más estudio para optimizar la eficiencia y capacidad de esta.
- Se observó que la batería de BiFeO_3 obtuvo una buena eficiencia de 85% hasta el 10mo ciclo, sin embargo luego decayó hasta 0.2 mAh.
- Se observó que en las pruebas de carga y descarga, la etapa de descarga es más violenta que la etapa de carga .

Capítulo V

RECOMENDACIONES

- En los voltamogramas de la Ortoferrita de Bismuto, óxido de bismuto y óxido de hierro, las especies empiezan a ser visibles a velocidades muy pequeñas, por lo que no es conveniente hacer una voltametría mayor a 10 mV.
- Es recomendable siempre realizar varias pruebas al mismo material, bajo las mismas condiciones, ya que estas pruebas suelen ser muy sensibles a algún cambio o impureza que se de en la superficie del electrodo.
- Se debe procurar armar la batería con una buena metodología y equipos específicos, ya que, al no hacerlo, este podría llevarnos a obtener datos erróneos.
- Se debe de hacer pruebas en las baterías hechas con Ortoferrita de bismuto como electrodo, a una velocidad menor drenaje, para poder compararla con las baterías de Litio CR2032, que son drenadas a la misma velocidad de 0.3mA y cargadas a 0.1mA, mientras que en nuestro caso fue cargado y descargado a una misma velocidad mayor a 700mA.
- Para optimizar la batería, pueden hacer pruebas con diferentes modificaciones de com-

puestos de la batería, así como cambiar el tipo de electrolito, cantidad de material en el electrodo, tipo de separador, solvente, aglutinante, etc.

- Se recomienda realizar pruebas de baterías con Ortoferrita de Bismuto dopada con otros elementos como Pb, Ba, La, etc., así como utilizar diferentes tipos de baterías como baterías de Sodio o Metal hidruro.
- Es recomendable realizar pruebas de rayos X luego de cada proceso electroquímico, para poder identificar los cambios estructurales de la Ortoferrita de Bismuto (BiFeO_3) dentro de la batería, así como hacer pruebas de voltametría cíclica a las baterías.

REFERENCIAS

- [1] Lignesh Durai, Brindha Moorthy, Collin Issac Thomas, Do Kyung Kim, and K. Kamala Bharathi. Electrochemical properties of BiFeO₃ nanoparticles: Anode material for sodium-ion battery application. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 68:165–171, sep 2017.
- [2] Fangyi Cheng, Jing Liang, Zhanliang Tao, and Jun Chen. Functional materials for rechargeable batteries. *Advanced Materials*, 23(15):1695–1715, mar 2011.
- [3] Sung-Wook Kim, Dong-Hwa Seo, Xiaohua Ma, Gerbrand Ceder, and Kisuk Kang. Electrode materials for rechargeable sodium-ion batteries: Potential alternatives to current lithium-ion batteries. *Advanced Energy Materials*, 2(7):710–721, may 2012.
- [4] Y. Oumellal, A. Rougier, G. A. Nazri, J-M. Tarascon, and L. Aymard. Metal hydrides for lithium-ion batteries. *Nature Materials*, 7(11):916–921, oct 2008.
- [5] Pengfei Yuan and. Electrode behaviors of BiFeO₃ powders: A possible application of Bi₂O₃ oxide in rechargeable battery. *International Journal of Electrochemical Science*, pages 3686–3696, may 2017.

- [6] HUI XIA, FENG YAN, MAN ON LAI, LI LU, and WENDONG SONG. ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF BiFeO₃ THIN FILMS PREPARED BY PULSED LASER DEPOSITION. *Functional Materials Letters*, 02(04):163–167, dec 2009.
- [7] Luo Shihai, Gao Mei, Chen Jun, Xing Xianran, Li Zhong, Zhou Xingtai, Wen Wen, et al. Bifeo₃ as electrode material for lithium batteries. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 2011.
- [8] M Escobar Castillo, V V Shvartsman, D Gobeljic, Y Gao, J Landers, H Wende, and D C Lupascu. Effect of particle size on ferroelectric and magnetic properties of BiFeO₃nanopowders. *Nanotechnology*, 24(35):355701, aug 2013.
- [9] Peñalva Sanchez Jhon Jhonathan. Síntesis por el método de combustión en solución y caracterización del bifeo₃. Master's thesis, Universidad Nacional de Ingeniería, 2018.
- [10] Gurmeet Singh Lotey and N. K. Verma. Structural, magnetic, and electrical properties of gd-doped BiFeO₃ nanoparticles with reduced particle size. *Journal of Nanoparticle Research*, 14(3), feb 2012.
- [11] J. Silva, A. Reyes, H. Esparza, H. Camacho, and L. Fuentes. BiFeO₃: A review on synthesis, doping and crystal structure. *Integrated Ferroelectrics*, 126(1):47–59, jan 2011.
- [12] Adhish Jaiswal, Raja Das, K. Vivekanand, Priya Mary Abraham, Suguna Adyanthaya, and Pankaj Poddar. Effect of reduced particle size on the magnetic properties of chemically synthesized BiFeO₃ nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(5):2108–2115, jan 2010.

- [13] Sverre M. Selbach, Mari-Ann Einarsrud, Thomas Tybell, and Tor Grande. Synthesis of BiFeO₃ by wet chemical methods. *Journal of the American Ceramic Society*, 90(11):3430–3434, nov 2007.
- [14] V. Sessa Sai Kumar, K. Venkateswara Rao, T. Krishnaveni, A. Shiva Kishore Goud, and P. Ranjith Reddy. Solution combustion synthesis and characterization of nanosized bismuth ferrite. In *Journal of NanoScience, Nanoengineering & Applications*. AIP, 2012.
- [15] C Blaauw and F van der Woude. Magnetic and structural properties of BiFeO₃. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 6(8):1422–1431, apr 1973.
- [16] Christian Michel, Jean-Michel Moreau, Gary D. Achenbach, Robert Gerson, and W.J. James. The atomic structure of BiFeO₃. *Solid State Communications*, 7(9):701–704, may 1969.
- [17] Sverre M. Selbach, Thomas Tybell, Mari-Ann Einarsrud, and Tor Grande. Size-dependent properties of multiferroic BiFeO₃ nanoparticles. *Chemistry of Materials*, 19(26):6478–6484, dec 2007.
- [18] Junling Wang. *Multiferroic Materials: Properties, Techniques, and Applications*. PAPERBACKSHOP UK IMPORT, 2016.
- [19] Feng Duan. *Introduction To Condensed Matter Physics, Volume 1*. World Scientific, 2005.
- [20] Charles Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons Inc, 2004.
- [21] Christopher M. A. Brett and Ana Maria Oliveira Brett. *Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications (Oxford science publications)*. Oxford University Press, 1993.
- [22] Vladimir S. Bagotsky. *Fundamentals of Electrochemistry*. Wiley-Blackwell, 2005.

- [23] Jiri Koryta, Jiri Dvorak, and Ladislav Kavan. *Principles of Electrochemistry*. Wiley, 1993.
- [24] Larry R. Faulkner Allen J. Bard. *Electrochemical Methods*. John Wiley & Sons Inc, 2000.
- [25] Sheng Shui Zhang. A review on the separators of liquid electrolyte li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 164(1):351–364, jan 2007.
- [26] Karen Swider-Lyons Cornelia Breitung. *Springer Handbook of Electrochemical Energy*. Springer-Verlag GmbH, 2016.
- [27] Jung-Ki Park. *Principles and Applications of Lithium Secondary Batteries*. Wiley VCH Verlag GmbH, 2012.
- [28] W. Li, J. R. Dahn, and D. S. Wainwright. Rechargeable lithium batteries with aqueous electrolytes. *Science*, 264(5162):1115–1118, may 1994.
- [29] Ganesh Venugopal, John Moore, Jason Howard, and Shekhar Pendalwar. Characterization of microporous separators for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 77(1):34–41, jan 1999.
- [30] Yuping Wu. *Lithium-Ion Batteries: Fundamentals and Applications*. CRC PR INC, 2015.
- [31] Claus Daniel and Jurgen O. Besenhard. *Handbook of Battery Materials*. Wiley-VCH, 2011.
- [32] Yi-Hsien Lee, Chun-Sheng Liang, and Jenn-Ming Wu. Crystal growth and characterizations of highly oriented BiFeO₃ thin films. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 8(11):F55, 2005.
- [33] Walter A. van Schalkwijk and Bruno Scrosati. *Advances in Lithium-Ion Batteries*. Springer, 2007.

[34] Bruno Scrosati. History of lithium batteries. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 15(7-8):1623–1630, may 2011.