



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS

**“Síntesis de Compuestos $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ y su
Evaluación Electroquímica Como Sistemas de
Almacenamiento de Hidrógeno”**

**TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRÍA EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**

ING. YILBER PACHECO MARTÍNEZ

DIRECTOR(ES):

Dr. JOSÉ GONZALO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ

Dr. JOHN DAIRO HENAO PENENREY

NOMBRE DE LOS SINODALES:

Dr. JESÚS PORCAYO CALDERÓN

Dr. JORGE URUCHURTU CHAVARÍN

Dr. SERGIO ALONSO SERNA BARQUERA

CUERNAVACA, MORELOS

JUNIO, 2018

RESUMEN

Precursores de titanato de lantano ($\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) y titanato de neodimio ($\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) fueron preparados por la ruta Sol-gel (“método Pechini”) para ser evaluados como posible material de electrodo negativo en una batería Ni/Óxido. El gel obtenido fue estudiado por análisis térmico simultáneo (DSC/TGA) y se encontró que la temperatura óptima de calcinación es de 850 °C en ambos casos para asegurar la completa transformación. Los polvos calcinados fueron caracterizados por XRD, SEM, TEM, DLS y espectroscopia UV-vis para después ser evaluados mediante técnicas electroquímicas. En el caso de la perovskita de lantano se presentó una morfología esférica que se concentra en grupos de superficie semi-compacta de tamaño promedio de 0.918 μm , éstas a su vez formadas por granos de ~ 34.51 nm. Por su parte la perovskita de neodimio presentó morfología compacta altamente aglomerada con tamaño promedio de partícula de ~ 3.601 μm , conformadas por granos de ~ 52.806 nm. En dispersión ambas perovskitas se ubican en la región ultravioleta de vacío ($\lambda < 200$ nm). Estudios electroquímicos se llevaron a cabo en una celda abierta convencional de 3 electrodos, usando como electrodo de referencia Hg/HgO, Ni(OH)₂ como contraelectrodo y como electrodo negativo el material de interés. Estos fueron construidos con el método látex (99% material interés, 0.5% agente conductor y 0.5% politetrafluoroetileno). El $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ presentó una capacidad máxima de absorción electroquímica de hidrógeno de 224 mAh/g ($\sim 0.84\%$ peso de hidrógeno) con 47% de decaimiento (53% de retención de su capacidad); y el $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ presentó una capacidad máxima de 291 mAh/g ($\sim 0.95\%$ peso de hidrógeno) con decaimiento de 9.72% (90.78% de retención de capacidad). Los resultados revelan que estos materiales pueden ser considerados, como material de electrodo alternativo para baterías recargables Ni/Óxido, con una buena estabilidad al ciclo después de la activación.

ABSTRACT

Lanthanum titanate ($\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) and neodymium titanate ($\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) precursors were prepared by the Sol-gel route ("Pechini method") to be evaluated as possible negative electrode material in a Ni/Oxide battery. The gel obtained was studied by simultaneous thermal analysis (DSC/TGA) and it was found that the optimum calcination temperature is 850 °C in both cases to ensure complete transformation. The calcined powders were characterized by XRD, SEM, TEM, DLS and UV-vis spectroscopy and then evaluated by electrochemical techniques. In the case of lanthanum perovskite, a spherical morphology was presented that is concentrated in semi-compacted surface groups of an average size of 0.918 μm , formed by grains of ~ 34.51 nm. On the other hand, neodymium perovskite presented a highly agglomerated compact morphology with an average particle size of ~ 3.601 μm , made up of grains of ~ 52.806 nm. In dispersion both perovskites are located in the vacuum ultraviolet region ($\lambda < 200$ nm). Electrochemical studies were carried out in a conventional open cell with 3 electrodes, using Hg/HgO as reference electrode, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ as counter-electrode and the material of interest as negative electrode. These were constructed with latex method (99% interest material, 0.5% conductive agent and 0.5% polytetrafluoroethylene). $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ presented a maximum hydrogen electrochemical absorption capacity of 224 mAh/g ($\sim 0.84\%$ weight of hydrogen) with 47% decay (53% capacity retention); and $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ presented a maximum capacity of 291 mAh/g (0.95% weight of hydrogen) with 9.72% decay (90.78% capacity retention). The results reveal that these materials can be considered as an alternative electrode material for Ni/Oxide rechargeable batteries with good cycle stability after activation.

AGRADECIMIENTOS

Al Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas (CIICAp) por darme la oportunidad de realizar mis estudios de posgrado en Ingeniería y Ciencias de los Materiales.

Al Instituto de Ciencias Físicas (ICF) de la UNAM por abrirme las puertas para realizar la experimentación como parte del proyecto de tesis.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico durante el periodo de posgrado con No. 445176.

Al financiamiento CONACyT- SENER- Sustentabilidad Energética como parte del proyecto: "Laboratorio Nacional de Tierras Raras" (No. 232611).

Al Dr. Lorenzo Martínez Gómez por su apoyo incondicional con las herramientas necesarias para culminar el proyecto.

Al Dr. José Gonzalo González Rodríguez, por asesorarme durante el tiempo que necesite su guía; a los Dres. Jorge Uruchurtu y Alonso Serna, por ser parte del comité tutorial siempre opinando de manera certera.

Al grupo de materiales de Instituto de Ciencias Físicas, conformados por los Dres. Jesús Porcayo Calderón, Edna Vázquez V., Oscar Sotelo M., Guillermo Salinas, José Juan Ramos; que siempre estuvieron atentos en brindarme su opinión y sugerencias en el desarrollo de la investigación.

Agradezco al Dr. John Henao Penenrey por estar atento en el desarrollo de la tesis. Su conocimiento sobre el tema me permitió no estancarme y salir adelante mediante sus consejos.

A mis amigos sureños: Néstor, Alexis, Andrés, Elías, Mary, Monzón; su compañía fue muy grata en este tiempo. También a Marco, por su apoyo moral y de conocimientos. A todos, gracias.

DEDICATORIAS

A mi familia, por su abnegada entrega al impulsarme en un camino recto y de valores, y por darme la oportunidad de ser hombre de bien día tras día bajo su compañía.

Al amor de mi vida Gioanna y su familia, que ya son mi familia.

INDICE

RESUMEN.....	II
ABSTRACT	III
AGRADECIMIENTOS.....	IV
<i>DEDICATORIAS</i>	V
INDICE	VI
LISTA DE TABLAS	VIII
LISTA DE FIGURAS.....	IX
CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES	11
1.1 Introducción.....	11
1.2 Antecedentes históricos.....	14
1.3 Planteamiento del problema	19
1.4 Justificación.....	20
1.5 Objetivos	21
1.5.1 Objetivos generales.....	21
1.5.2 Objetivos específicos.....	21
1.6 Hipótesis.....	21
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO.....	22
2.1 Baterías Ni/MH	22
2.1.1 Reacciones.....	24
2.1.2 Baterías Ni/Óxido	26
2.2 Perovskitas.....	27
2.2.1 Clasificación	28
2.2.1.1 Titanato de lantano ($\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$).....	30
2.2.1.2 Titanato de neodimio ($\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$).....	30
2.2.2 Tipos de síntesis.....	31
2.2.3 Usos en baterías Ni/Óxido.....	33
2.3 Características y conceptos de electrodos en una batería Ni/Óxido	35

2.3.1	Técnicas electroquímicas	36
2.3.1.1	Curvas de carga/descarga.....	36
2.3.1.2	Voltametría cíclica	38
2.3.1.3	Cronoamperometría	40
2.3.1.4	Resistencia a la polarización lineal	41
CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....		42
3.1	Materiales y métodos.....	42
3.1.1	Síntesis por el método Sol-gel	43
3.1.1.1	Formación de Nitrato	43
3.1.1.2	Formación de gel precursor.....	44
3.1.2	Caracterización térmicas, morfológicas y estructurales.	45
3.2	Elaboración de los electrodos.....	46
3.3	Montaje electroquímico.....	47
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....		49
4.1	Caracterización de óxidos de partida	49
4.2	Titanato de lantano ($\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$)	52
4.2.1	Temperatura óptima de calcinación, morfología y estructura	53
4.2.2	Caracterización electroquímica.....	60
4.3	Titanato de neodimio ($\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$)	69
4.3.1	Temperatura óptima de calcinación, morfología y estructura	70
4.3.2	Caracterización electroquímica.....	76
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES		84
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....		86
ANEXOS		94
Anexo 1. Secuencia de cálculo de la síntesis Sol-gel.....		94
Anexo 2. Refinamiento Rietveld de los titanatos.....		95
Anexo 3. Cálculo de coeficiente de hidrógeno (DH)		96
Anexo 4. Cálculo de la densidad de corriente de intercambio (I_0).....		97

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1 Información experimental de óxidos tipo perovskita.....	17
Tabla 2.1 Clasificación de algunos tipos de batería de Ni/MH.	23
Tabla 2.2 Cualidades respecto al número de octaedros “n” (Gao, 2012).	29
Tabla 2.3 Grupos de compuestos $A_2B_2O_7$ (Gao, 2012)	29
Tabla 2.4 Características principales de los métodos de síntesis de perovskitas.	32
Tabla 2.5 Variación de concentración de electrolito, temperatura y máxima capacidad de descarga de $LaCrO_3$ (Song <i>et al.</i> , 2010).....	34
Tabla 2.6 Términos empleados en baterías Ni/Óxido (Energizer Brands, 2017).....	35
Tabla 3.1 Precursores de la formación del gel.....	43
Tabla 4.1 Análisis de tamaño de partícula de los La_2O_3 y Nd_2O_3	51
Tabla 4.2 Observaciones de una síntesis de gel precursor ($La_2Ti_2O_7$).....	52
Tabla 4.3 Parámetros de red obtenidos por refinamiento Rietveld ($La_2Ti_2O_7$).....	55
Tabla 4.4 Análisis de tamaño de partícula aglomerada de $La_2Ti_2O_7$	57
Tabla 4.5 Análisis de tamaño de partícula nanométrica de $La_2Ti_2O_7$	59
Tabla 4.6 Detalles de electrodos de $La_2Ti_2O_7$	60
Tabla 4.7 Capacidades máximas de $La_2Ti_2O_7$	62
Tabla 4.8 Coeficientes de hidrógeno de $La_2Ti_2O_7$	66
Tabla 4.9 Observaciones de una síntesis de gel precursor ($Nd_2Ti_2O_7$).....	69
Tabla 4.10 Parámetros de red obtenidos por refinamiento Rietveld ($Nd_2Ti_2O_7$).....	71
Tabla 4.11 Análisis de tamaño de partícula aglomerada de $Nd_2Ti_2O_7$	73
Tabla 4.12 Análisis de tamaño de partícula nanométrica de $Nd_2Ti_2O_7$	75
Tabla 4.13 Detalles de electrodos de $La_2Ti_2O_7$	76
Tabla 4.14 Capacidades máximas de $Nd_2Ti_2O_7$	77
Tabla 4.15 Coeficientes de hidrógeno de $Nd_2Ti_2O_7$	81

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Comparación de diferentes tecnologías de baterías en términos de densidad de energía volumétrica y gravimétrica.	22
Figura 2.2 Esquema del proceso de reacción electroquímica de una batería de Ni-MH.	24
Figura 2.3 Proceso de formación/descomposición de hidruro.	25
Figura 2.4 Estructura ideal de las perovskitas ABO_3	27
Figura 2.5 Esquema de los diversos tipos de perovskitas en capas.	28
Figura 2.6 Estructuras cristalinas de forma $A_nB_nO_{3n+2}$ (Lichtenberg <i>et al.</i> , 2008).	29
Figura 2.7 Curvas de carga-descarga: a) Curva típica, b) Ciclos vs Capacidad.	36
Figura 2.8 Ejemplo de perfil de la curva de carga a) voltaje, b) corriente.	37
Figura 2.9 Voltametría Cíclica: a) Curva típica, b) ciclo de barrido.	39
Figura 2.10 Cronoamperometría: a) Curva típica, b) ciclo de barrido.	40
Figura 3.1 Síntesis Sol-gel: a) Etapa de nitrato de lantánido, b) Etapa de gel precursor.	42
Figura 3.2 Proceso de obtención del gel precursor en laboratorio.	44
Figura 3.3 Esquema de técnicas empleadas para caracterizar los titanatos.	45
Figura 3.4 Dimensiones de electrodo positivo "cátodo"	46
Figura 3.5 Dimensiones de electrodo negativo "ánodo"	46
Figura 3.6 Proceso de elaboración de electrodos en laboratorio.	47
Figura 3.7 Montaje de celda electroquímica.	48
Figura 4.1 Patrones de difracción de rayos-x: a) La_2O_3 y b) Nd_2O_3	49
Figura 4.2 Micrografías de óxidos. La_2O_3 : a)500X, b)1000X y Nd_3O_3 : c)500X, b) 1000X.....	50
Figura 4.3 Análisis de tamaño de partícula: a) La_2O_3 y b) Nd_2O_3	51
Figura 4.4 Análisis TGA/DSC de gel precursor ($La_2Ti_2O_7$).....	53
Figura 4.5 Proceso de calcinación de gel precursor en el laboratorio.....	54
Figura 4.6 Patrón de XRD de $La_2Ti_2O_7$	55
Figura 4.7 Simulación molecular de $La_2Ti_2O_7$: a) Celda unitaria, b) Múltiples celdas, c) Radios iónicos y d) Crecimiento molecular.	56
Figura 4.8 Micrografías de $La_2Ti_2O_7$ a diferentes ampliaciones.....	57
Figura 4.9 Análisis de dispersión ($La_2Ti_2O_7$): a) DLS y b) Uv-vis.....	58
Figura 4.10 Imágenes TEM de $La_2Ti_2O_7$ a diferentes ampliaciones	59
Figura 4.11 Voltamograma cíclico de electrodo de $La_2Ti_2O_7$	61

Figura 4.12 Rendimiento cíclico del electrodo de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$: a)10 mA/g b)30 mA/g c)60 mA/g d)125mA/g	62
Figura 4.13 Curva carga-descarga del electrodo $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	63
Figura 4.14 Tasa de descargabilidad (% HRD) de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	64
Figura 4.15 Curva de corriente-tiempo del electrodo $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	65
Figura 4.16 Curva de resistencia a polarización lineal del $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	67
Figura 4.17 Micrografías de electrodos $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ a diferentes ampliaciones.	68
Figura 4.18 Análisis TGA/DSC de gel precursor ($\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$)	70
Figura 4.19 Patrón de XRD de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	71
Figura 4.20 Simulación molecular de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$: a) Celda unitaria, b) Múltiples celdas, c) Radios iónicos y d) Crecimiento molecular.	72
Figura 4.21 Micrografías de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ a diferentes ampliaciones.....	73
Figura 4.22 Análisis de dispersión ($\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$): a) DLS y b) Uv-vis	74
Figura 4.23 Imágenes TEM de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ a diferentes ampliaciones.	75
Figura 4.24 Voltamograma cíclico de electrodo de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	77
Figura 4.25 Rendimiento cíclico del electrodo de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$: a)10 mA/g b)30 mA/g c)60 mA/g d)125mA/g	78
Figura 4.26 Curva carga-descarga del electrodo $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	79
Figura 4.27 Tasa de descargabilidad (% HRD) de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	80
Figura 4.28 Curva de corriente-tiempo del electrodo $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	81
Figura 4.29 Curva de resistencia a la polarización lineal de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	82
Figura 4.31 Micrografías de electrodos $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ a diferentes ampliaciones.....	83

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

1.1 Introducción

Hoy en día la búsqueda de energías más limpias y económicas ha incrementado debido a los daños relacionados por la emisión de gases de efecto invernadero, causados por la utilización de combustibles fósiles (Funes Guerra *et al.*, 2010).

El enfoque principal de los inversionistas ha sido la financiación de fuentes renovables en particular en tecnología de suministro y generación de energía. Por ejemplo, aerogeneradores, celdas solares, y equipos de recuperación de energía cinética; que a su vez necesitan de dispositivos de almacenamiento de energías económicos y eficientes, para que sean funcionales (Weiss & Obi, 2016).

Una de las fuentes principales de almacenamiento, son las baterías de níquel/hidruro metálico (Ni/MH). Estas han jugado un rol muy importante, convirtiéndose en el foco de atención de los investigadores, que buscan nuevos y mejores materiales que puedan dar lugar a baterías más eficientes y utilizables en diversos ambientes. Estos dispositivos consisten en una o más celdas electroquímicas que convierten la energía química en energía eléctrica, compuestas por un electrodo negativo, un electrodo positivo y un electrolito alcalino (Kwo Hsiung, 2016).

Las baterías de Ni/MH son mayormente consideradas para aplicaciones estacionarias, herramientas eléctricas, vehículos híbridos eléctricos, electrónica de consumo, etc., debido a la durabilidad, tamaño compacto, tolerancia al abuso excesivo y reducido impacto al medio ambiente. Las baterías de iones de litio, comúnmente son utilizados en aplicaciones que requieren requisitos estrictos de energía, como son vehículos eléctricos, teléfonos móviles, etc. (Barré *et al.*, 2013).

Nuevas tecnologías empiezan a incluirlos, entre ellos el almacenamiento temporal de energía para el frenado de trenes, transbordadores y autobuses. En aplicaciones de propulsión, más de 10 millones de vehículos eléctricos híbridos funcionan con baterías de este tipo. Aunque los dispositivos Ni/MH tienen una excelente tolerancia al abuso de carga y una vida útil duradera, estas sufren una tensión nominal relativamente baja (1.2 V) con una ventana de tensión que oscila de 0.6 V-1.5 V, cuando se comparan con baterías de iones de Litio (3.6 V) con una ventana de tensión de 3.0 V - 4.2 V (Kwo Hsiung, 2016).

Gracias al desarrollo tecnológico actual se han investigado dispositivos que no habían prosperado debido a la tecnología Li-ion. Tal es el caso de las baterías Ni/Óxido, que habían perdido interés por la baja capacidad que demostraban. Sin embargo, gracias al desarrollo de la industria aeroespacial y militar la tecnología Ni/Oxido ha vuelto a llamar la atención de los investigadores, dado que una de las principales características es que no pierden su propiedad de almacenamiento a altas temperaturas ($t \leq 100^\circ\text{C}$), condiciones extremas en las que dispositivos militares y aeroespaciales operan (Qi *et al.*, 2010).

Dichas características no se presentan en la tecnología Ni/MH y Li-ion; las cuales experimentan degradación a temperaturas mayores a 40°C (Zhang *et al.*, 2004); el reto que se presenta hoy en día es lograr mayor almacenamiento y capacidad para fabricar compartimentos más compactos, para aplicaciones en el campo móvil, militar y/o en ambientes extremos (Singhal, 2002).

En este sentido los óxidos tipo perovskitas de tierras raras, han sido considerados como materiales prometedores para la elaboración de electrodos negativos en baterías Ni/Oxido. Esto se debe a su estabilidad térmica (Deng *et al.*, 2010), abundancia (Esaka *et al.*, 2004), y comportamiento activo (Snaith, 2013).

Las propiedades de los óxidos tipo perovskitas de tierras raras han sido investigadas en aplicaciones prácticas como catalizadores, inhibidores de la corrosión, celdas de combustible y condensadores electroquímicos (Henao & Martínez-Gomez, 2017). Sin embargo, como materiales de ánodo para baterías Ni/Óxido, las perovskitas de tierras raras siguen siendo un campo de investigación en desarrollo.

En la presente tesis se proponen dos diferentes composiciones de un tipo alternativo de perovskita basada en tierras raras con fórmula estructural $A_2B_2O_7$ como electrodo negativo en baterías Ni/Óxido. Hasta la fecha, este tipo de perovskitas no han sido investigadas como electrodos para baterías, por lo que, el presente trabajo pretende evaluar las propiedades electroquímicas de dichos compuestos y realizar un diagnóstico de sus propiedades con el fin de considerar una posible aplicación como electrodo negativo. En el siguiente capítulo se abordarán conceptos teóricos relacionados con las baterías Ni/Óxido y las estructuras tipo perovskita.

1.2 Antecedentes históricos

El almacenamiento de hidrógeno ha tenido una considerable atención debido a su alto potencial en aplicaciones de baterías recargables. Es así que se han llevado a cabo diversos estudios experimentales y teóricos usando normalmente como materiales de electrodos negativos compuestos intermetálicos (AB , AB_2 , A_2B , A_2B_7 y AB_5 , donde A: es un elemento con alta afinidad por los iones hidrógeno, y B: es un elemento con una baja afinidad por el hidrógeno) (Chang *et al.*, 2016).

Los óxidos de perovskitas, descritos por la formula general ABO_3 (donde A: es un metal raro o alcalinotérreo y B: es un metal de transición) presentan distorsiones en la red de varios grados (octaedros inclinados alrededor del núcleo). Debido a esas rotaciones tienen un impacto en el campo del cristal, cambiando el dipolo y las estructuras de banda electrónica, influyendo en el comportamiento físico y químico (Henaó & Martínez-Gomez, 2017).

La primera investigación en averiguar el rendimiento de una perovskita de óxido de tierra rara ($SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\delta}$) para baterías de Ni/MH, es atribuida a Sakaguchi *et al.*, 2002. En su investigación sugieren que el óxido de tierra rara puede electroquímicamente, presentar absorción de hidrógeno y desorción como las aleaciones intermetálicas convencionales. Además, señalan que agregar óxido como conductor de protones mejoró el rendimiento inicial de un compuesto de mischmetal ($MmNi_{3.72}Co_{0.60}Mn_{0.45}Al_{0.32}$), por lo tanto, la mejora de las características de activación se debe al compuesto de óxido de tierras raras (Sakaguchi *et al.*, 2002).

Un trabajo posterior propuso otro óxido tipo de perovskita [$ACe_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (A= Sr o Ba, M=elemento de tierra rara)], el cual demostró que la composición con elementos de tierras raras almacenaba hidrógeno, experimentando carga y descarga a temperatura ambiente.

Teniendo en cuenta el perfil de descarga, la mayor parte del hidrógeno estaría presente en estado homogéneo como protón disuelto. (Esaka *et al.*, 2004)

Tiempo después se realizó otro estudio más complejo usando un compuesto de tierras raras a diferentes concentraciones $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0.2, 0.4$) y a diferentes temperaturas ($25^\circ\text{C}, 40^\circ\text{C}$ y 60°C). Se demostró que las concentraciones modificaban la estructura. A menor concentración se obtenían estructuras ortorrómbicas y a mayor concentración se obtenían estructuras romboédricas. La capacidad de descarga también está relacionada con el tipo de estructura, mejorando considerablemente a mayor concentración. La influencia de la temperatura es otro factor importante, mientras que a temperatura ambiente se observan capacidades de descargas bajas, los valores mejoran considerablemente a temperaturas elevadas (Deng *et al.*, 2009).

Respecto a los resultados obtenidos con anterioridad, se analizó el óxido tipo perovskita $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_3$ correspondiente a una estructura romboédrica a dos diferentes temperaturas (25°C y 60°C). La prueba electroquímica demostró que la reacción en el electrodo negativo era reversible. Además, tanto la densidad de corriente de intercambio como el coeficiente de difusión de protones del electrodo de óxido de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_3$ aumentan con la temperatura de forma igual que con la capacidad de descarga (Deng *et al.*, 2009).

En 2010 se llevan a cabo importantes aportes a la investigación de óxidos de perovskitas de tierras raras. Se analiza el polvo de LaFeO_3 sintetizado por método de ácido esteárico para electrodos negativos de celdas de Ni/MH a tres temperaturas diferentes (25°C , 40°C y 60°C); después de 10 ciclos de carga y descarga aun preservaban la estructura ortorrómbica, sugiriendo que las estructuras se preservan sin modificaciones. Durante los primeros ciclos, la capacidad de descarga disminuye y después aumenta debido a la combinación de la estructura de perovskita con el hidrogeno.

Otro aspecto importante es que el hidrogeno se intercala en la estructura durante el proceso de carga (Deng *et al.*, 2010).

Por otro lado, se estudió el cromito de lantano (LaCrO_3) bajo diversas temperaturas y concentraciones de electrolitos. Los resultados mostraron que la capacidad de descarga de los electrodos era coherente con reportes anteriores (mayor densidad de corriente con aumento de la temperatura) asimismo el aumento de la concentración de electrolito, mejoraba la densidad de corriente de intercambio. Se descubrió que la capacidad de descarga no depende de la termodinámica tradicional de absorción de hidrógeno, sino de la actividad electroquímica del material del electrodo, que se vería incrementada por el aumento de la temperatura (Song *et al.*, 2010).

Se llevo a cabo el análisis del compuesto tipo perovskita (LaCrO_3) mediante el método de combustión de glicina, como posible material para electrodo negativo de baterías Ni/MH. Los resultados de los experimentos electroquímicos, demostraron que el electrodo tenía reversibilidad electroquímica, similares a los reportados con otro tipo óxidos de perovskitas (LaFeO_3). El tipo de estructura era ortorrómbica antes y después de los ciclos de carga/descarga. Los resultados sugieren que el LaCrO_3 es un candidato prometedor para el almacenamiento de hidrógeno. Sin embargo, faltaban investigaciones sobre el mecanismo de pérdida de capacidad, durante los cinco primeros ciclos (Deng *et al.*, 2010).

A pesar de que el compuesto tipo perovskita LaFeO_3 había demostrado buena capacidad específica y buena durabilidad cíclica a altas temperaturas, se descubrió que existía un cuello de botella para la aplicación del material debido a los tamaños de partícula. Se encontró que, mediante el uso de materiales nanométricos, se obtienen valores superiores en la densidad de corriente de intercambio y del coeficiente de difusión; se mejora la cinética electroquímica y se obtienen capacidades mayores (Wang *et al.*, 2013).

Se ha encontrado, recientemente, que las reacciones electroquímicas del electrodo constituido por LaGaO₃ se rige por dos procesos importantes: la reacción de transferencia de carga en la superficie del electrodo y la difusión de átomos de hidrógeno dentro de la masa del electrodo (Kaabi *et al.*, 2016). Otro estudio realizado [LaFeO₃-rGO (óxido de grafeno reducido)] por síntesis química, demostró que entre más poroso es la estructura del compuesto, se obtendrán mejores capacidades de descarga (Yuan *et al.*, 2017).

Un último estudio realizado al compuesto La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃, reafirma que el aumento de la concentración del electrolito o de las temperaturas, impacta en la capacidad máxima de descarga (Henaó *et al.*, 2017).

En la Tabla 1.1, se muestra información de capacidad de descarga, densidad de corriente de intercambio y coeficientes de difusión obtenidos, para materiales de óxidos tipo perovskita de tierras raras como electrodo negativo.

Tabla 1.1 Información experimental de óxidos tipo perovskita.

Óxidos de tipo perovskita	Método de Síntesis	Capacidad de descarga constante (mAh/g) a 125 mA/g		La densidad de corriente de intercambio (I ₀) (mA/g)		Coeficiente de difusión (D)(cm ² /s)		Referencias
		298 K	333 K	298 K	333 K	298 K	333 K	
SrCe _{0.95} Yb _{0.05} O _{3-δ}	Estado sólido a alta temperatura	75	*	*	*	.77×10 ⁻¹⁷	*	(Sakaguchi <i>et al.</i> , 2002)
BaCe _{.95} Yb _{0.05} O _{3-δ}	Estado sólido a alta temperatura	104	*	18.5	*	1.27×10 ⁻¹⁷	*	(Esaka <i>et al.</i> , 2004)
BaCe _{.95} Nd _{0.05} O _{3-δ}	Estado sólido a alta temperatura	119	*	9.25	*	1.44×10 ⁻¹⁷	*	(Esaka <i>et al.</i> , 2004)
La _{0.8} Sr _{0.6} FeO ₃	Prensado en frío	50	220	37.8	83.2	1.6×10 ⁻¹⁷	4×10 ⁻¹⁷	(Deng <i>et al.</i> , 2009)
La _{0.6} Sr _{0.4} FeO ₃	Prensado en frío	70	350	42.8	78.3	0.8×10 ⁻¹⁷	2×10 ⁻¹⁷	(Deng <i>et al.</i> , 2009)
LaFeO ₃	Combustión de ácido esteárico	80	350	1.2	2.9	0.8×10 ⁻¹⁷	4×10 ⁻¹⁷	(Deng <i>et al.</i> , 2010)
LaCrO ₃	Mezcla de polvos	77	148	*	*	*	*	(Song <i>et al.</i> , 2010)
LaCrO ₃	Combustión de glicina	107	285	38	*	2.9×10 ⁻¹⁵	*	(Deng <i>et al.</i> , 2010)
LaFeO ₃ (nano)	Combustión de ácido esteárico	130	375	28.2	80.3	1.05×10 ⁻¹⁴	2.9×10 ⁻¹⁴	(Wang <i>et al.</i> , 2013)
LaGaO ₃	Pechini (Sol-gel)	*	12	*	70.6	*	3.9×10 ⁻¹⁰	(Kaabi <i>et al.</i> , 2016)
LaFeO ₃ -rGO	Combustión de ácido esteárico	209.5	*	19.31	*	*	*	(Yuan <i>et al.</i> , 2017)
La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.2} Fe _{0.8} O ₃	*	21.9	390	39.92	*	1.87×10 ⁻¹⁴	*	(Henaó <i>et al.</i> , 2017)

* No reportados

Se ha estudiado que la sustitución de los elementos intermetálicos por otros más estables como el Ti en la fórmula general ABO_3 (donde A es un metal raro o alcalino y B es un metal de transición) mejora la vida cíclica y la capacidad, esto se atribuye a que existe mayor conductividad y la cinética de inserción en la interfaz de los electrodos aumenta debido a la gran superficie específica y corto recorrido de difusión (Rahman *et al.*, 2015). Además, este metal es único en su capacidad de disolver oxígeno hasta concentraciones del 33%, con mínimos cambios estructurales y volumétricos, (Van der Ven *et al.*, 2013), poseen una excelente retención de capacidad y son económicos respecto a otros materiales de transición (Shin Ko *et al.*, 2017).

Uno de los principales requisitos como materiales para electrodos en celdas de combustible de óxido sólidos (SOFC) son buena conductividad eléctrica y estabilidad química en condiciones de reducción; en este sentido, las perovskitas a base de estroncio (Marina *et al.*, 2002), cromo y titanio (Pudmich *et al.*, 2000) son materiales prometedores.

En una comunicación corta óxidos de fórmula general $Ln_{2/3-x}TiO_{3-3x/2}$ (Ln = La, Pr y Nd), fueron sintetizados y examinados en diferentes condiciones atmosféricas (N_2 , Ar, y Aire) para encontrar el comportamiento de la conductividad eléctrica como futura investigación de materiales para electrodos de baterías Ni/MH. Estos demostraron un incremento de la conductividad eléctrica, debido a la reducción de Ti (IV) a Ti (III). Las diferencias de conductividad entre diferentes muestras con el mismo lantánido son pequeñas y pueden atribuirse a diferencias en el grado de densificación. Considerando su comportamiento eléctrico, estas nuevas fases se convierten en candidatos para ser estudiados como materiales de electrodos en celdas de combustible de óxidos sólidos (SOFC) (Lepe *et al.*, 2005).

1.3 Planteamiento del problema

A pesar de que el rendimiento de los óxidos tipo perovskita de tierras raras presenta valores de coeficiente de difusión de hidrogeno inferiores a los valores de difusión de aleaciones convencionales en baterías Ni/Óxido, existe la posibilidad de que el método de síntesis del material activo, sea uno de los problemas principales que impacte en el desempeño electroquímico.

Se han investigado otras rutas que podrían mejorar el transporte de hidrogeno y la transferencia de carga en la interface del electrodo/electrolito, estos métodos disminuyen el tamaño de partícula maximizando el área superficial y por ende la actividad en la superficie del electrodo, como resultado podría mejorar la cinética de las reacciones y permitir una distancia más corta para el transporte de carga, entre estos métodos se encuentra Sol-gel (método Pechini) y ruta de glicina-nitrato (Song *et al.*, 2010).

Debido a que estos métodos generalmente requieren de temperaturas más bajas para los procesos de síntesis, podría solucionarse el problema de ahorro de energía que en términos de costos serían menores con respecto a los métodos tradicionales de síntesis (reacción de estado sólido) (Henao & Martínez-Gomez, 2017).

1.4 Justificación

Se ha encontrado que los óxidos de perovskitas de tierras raras, han demostrado un comportamiento catalítico en medios ricos de hidrógeno (Tijare *et al.*, 2012), por lo que son materiales que pueden ser útiles para el almacenamiento de hidrogeno. Las ventajas de su aplicación se muestran en campos de catálisis (Cimino *et al.*, 2000) y conducción iónica (Borowski, 2011), además han demostrado buena capacidad ferroeléctrica (Woo Sik *et al.*, 2002).

Los principales requisitos para usar como material de batería son la conductividad electrónica y la estabilidad química en condiciones de reducción; en este sentido las perovskitas de $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}$ y Nd), demuestran gran actividad catalítica; se facilita la inserción iónica de O_2 , debido a la formación de vacantes en la red, lo cual sugiere que se puedan dar reacciones de inserción de hidrogeno (Lee *et al.*, 2001). El requisito principal para este tipo de reacciones es una alta movilidad iónica en los compuestos de partida. No debe existir ningún cambio en la estructura debido a los diferentes iones en la red después de la reacción. Este es el caso de los titanatos de litio de lantano y neodimio (Lepe *et al.*, 2005).

Se ha encontrado por ejemplo que el LaNiO_3 tiene potencial para para ser desarrollado como un electrodo pseudocapacitivo con alta capacitancia específica, dando hincapié a que las perovskitas formadas por La o Nd, son en particular materiales prometedores (Wei *et al.*, 2018). Sin embargo, las perovskitas de titanato de lantano y neodimio ($\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) aún no han sido reportados y deben ser investigados en detalle como materiales para dispositivos de almacenamiento de hidrógeno.

1.5 Objetivos

1.5.1 Objetivos generales

- Sintetizar compuestos $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ y determinar sus características electroquímicas como sistemas de almacenamiento de hidrógeno.

1.5.2 Objetivos específicos

- Determinar la temperatura óptima de calcinación de los compuestos formados por óxidos de Neodimio y Lantano.
- Caracterizar la estructura y morfología de los compuestos $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ y $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.
- Obtener el coeficiente de difusión de hidrógeno y densidad de corriente de intercambio en los compuestos $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ y $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, mediante el empleo de técnicas electroquímicas.

1.6 Hipótesis

Las características morfológicas de los compuestos tipo perovskitas ($\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ y $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$), obtenidos por el método sol-gel, permitirá mejorar su desempeño frente al almacenamiento de hidrógeno.

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

2.1 Baterías Ni/MH

Una batería es una celda electroquímica en la que energía química se convierte en energía eléctrica mediante reacciones de oxidación y reducción (electroquímicamente reversible) (Yongfeng *et al.*, 2011).

A lo largo de los años se han desarrollado diversos tipos de baterías recargables, incluidos las de plomo-ácido, níquel-cadmio (Ni/Cd), Níquel hidruro metálico (Ni/MH), litio(Li)-ion, polímero de iones de litio (PLiON). Como se observa en la Figura 2.1, las de iones de litio tienen una densidad de energía relativamente mayor, pero como portadoras de energía siguen siendo un peligro para la seguridad (Ouyang *et al.*, 2017). Sin embargo, aunque la densidad de energía de las baterías de Ni/MH es baja (Wh/L) también lo es la energía específica (Wh/kg) en comparación con la batería Li-ion, como resultado de la alta densidad de sus materiales activos (Prabhakar Aditya & Ferdowsi, 2008).

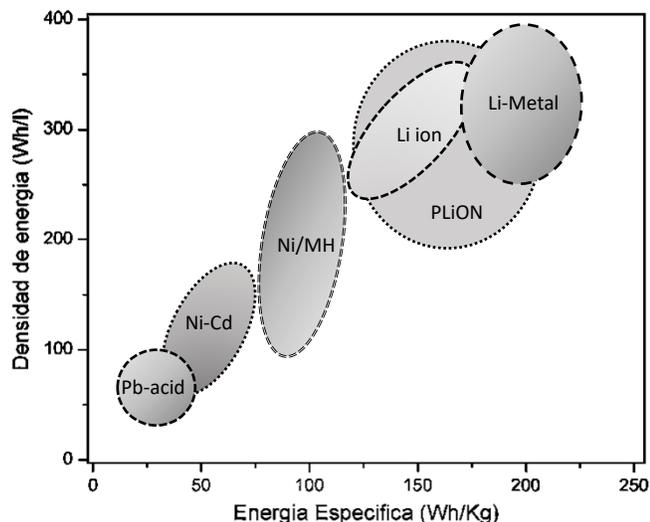


Figura 2.1 Comparación de diferentes tecnologías de baterías en términos de densidad de energía volumétrica y gravimétrica.

En la actualidad las baterías Ni/MH han demostrado poseer muy buenas características entre ellas: (1) tamaños de celda flexible desde 30 mAh-250 Ah, (2) operación segura a alta tensión, (3) fácil aplicación a serie y paralelas, (4) seguridad en carga y descarga, incluyendo tolerancia a sobrecarga y sobredescarga en exceso, (5) libre de mantenimiento, (6) excelentes propiedades térmicas, (7) económicos, (8) reciclables y aceptables para el medio ambiente (Fetcenko *et al.*, 2007).

La batería de Ni/MH consiste en una aleación de almacenamiento de hidrógeno como electrodo negativo y un hidróxido de níquel ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) para el electrodo positivo junto con una solución acuosa de hidróxido de potasio (KOH) para el electrolito (Ouyang *et al.*, 2017).

Debido a que las prestaciones de la batería dependen de las propiedades intrínsecas de los materiales activos del electrodo negativo, se han llevado a cabo diversas pruebas en el desarrollo de aleaciones que obtengan altas densidades de energía; muestra de ello se han realizado investigaciones de aleaciones monofásicas a multifásicas e incluso aleaciones amorfas y nanocristalinas (Yongfeng *et al.*, 2011). En la Tabla 2.1 puede observarse algunas de las clasificaciones más importantes de baterías Ni/MH.

Tabla 2.1 Clasificación de algunos tipos de batería de Ni/MH.

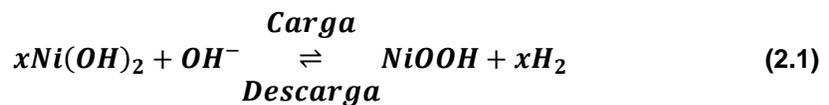
Clasificación	Ejemplo	Estructura	Hidruro	Capacidad de almacenamiento (%peso)	Referencias
AB₅	LaNi ₅	Hexagonal	LaNi ₅ H ₆	1.43	(Sunil Kumar <i>et al.</i> , 2007)
A₂B	Mg ₂ Ni	Cubica	Mg ₂ NiH ₄	3.8	(Zhang <i>et al.</i> , 2009)
AB	TiFe	Cubica	TiFeH ₂	1.4	(Vega <i>et al.</i> , 2018)
AB₂	TiMn ₂	Hexagonal o cubica	TiMn ₂ H ₂	1.9	(Park <i>et al.</i> , 2002)
AB₃	LaNi ₃	Romboédrica	LaNi ₃ H ₅	1.2	(Chen <i>et al.</i> , 2000)
A_nB_nO_{3n+2} = ABO_x	LaFeO ₃	Ortorrónica	LaFeH ₂	3.4	(Zhang <i>et al.</i> , 2015)
Base-(V,Co,Mn,etc)	VTi	Hexagonal	VTiH ₂	2.2	(Gao <i>et al.</i> , 2009)

2.1.1 Reacciones

Las baterías Ni/MH presentan reversibilidad electroquímica que permiten el almacenamiento y producción de energía eléctrica por medio de reacciones electroquímicas. El dispositivo consta de un electrodo de hidruro metálico (MH) negativo, un electrodo positivo de Ni(OH)₂ y un electrolito alcalino (KOH) (Ouyang *et al.*, 2017).

En la Figura 2.2, puede observarse el diagrama de una batería Ni/MH. Las reacciones electroquímicas que se producen para el proceso de carga-descarga en una batería de Ni-MH son las siguientes:

Durante la carga, el Ni(OH)₂ usado en el electrodo positivo (cátodo) cambia de estado de oxidación (+2/+3), formando NiOOH y H₂ promovido por la reacción electroquímica (Ec. 2.1) (Chang *et al.*, 2016).



Los protones que se liberan del material se mueven a la superficie y son recombinados con iones OH⁻ del electrolito formando agua (Feng *et al.*, 2001).

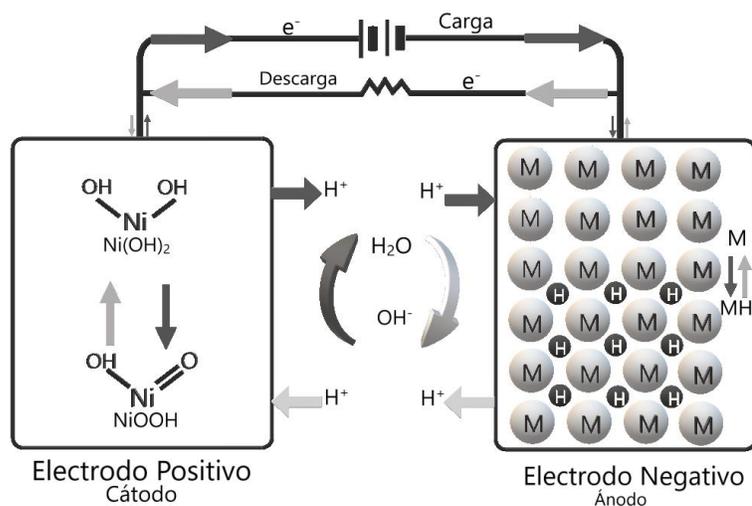
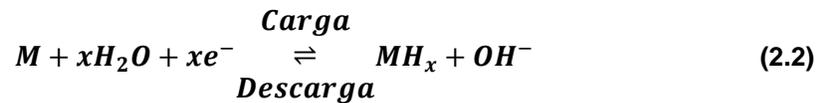


Figura 2.2 Esquema del proceso de reacción electroquímica de una batería de Ni-MH.

Mientras tanto en el electrodo negativo la tensión aplicada divide las moléculas de agua (electrolisis) en iones hidróxido y protones de hidrógeno (Ec. 2.2). Como resultado de la reducción del agua por la tensión y difusión causada por el gradiente de concentración; los protones de hidrogeno entran en contacto con la aleación formando el hidruro metálico (MH) (Kleperis *et al.*, 2001).



En la Figura 2.3 se observa como el hidrógeno es suministrado por el electrolito. El H₂O se disocia en H (ads) y OH⁻ en la interfaz del sólido, y luego, H (abs) se combina con las aleaciones para formar M-H, el hidrógeno adsorbido se difunde en el grueso de las aleaciones para formar una fase de solución sólida. Finalmente, la fase se transforma en una fase de hidruro con aumentos adicionales en la concentración de H (Young & Nei, 2013).

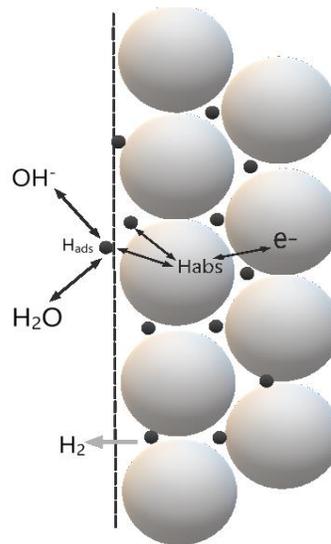
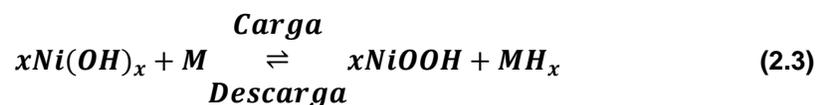


Figura 2.3 Proceso de formación/descomposición de hidruro.

En la descarga, suceden las reacciones contrarias. La ecuación global del proceso de carga/descarga es la siguiente (Ouyang *et al.*, 2017):



2.1.2 Baterías Ni/Óxido

Como tecnología derivada de las baterías Ni/HM, las baterías Ni/Óxido presentan un funcionamiento similar a estas. En particular, las baterías Ni/óxido están conformadas por un electrodo negativo a base de óxidos en vez de materiales intermetálicos como ocurre en la tecnología Ni/HM. Los óxidos seleccionados como electrodo negativo deben cumplir con: (1) capacidad reversible de almacenamiento de hidrógeno, (2) buena catálisis electroquímica para absorción/desorción de hidrógeno (Tliha *et al.*, 2014), (3) buena cinética de carga/descarga para operación eficiente, y (4) un amplio rango de temperaturas de trabajo. (Wronski, 2013).

Como se mencionó las baterías Ni/Óxido son una variante de dispositivos Ni/MH en donde el ánodo está constituido por materiales que contienen oxígeno en su estructura, generalmente óxidos del tipo perovskitas de tierras raras. (Henao & Martínez-Gomez, 2017)

La fórmula general para estos compuestos es la siguiente:



donde A es un metal raro o alcalinotérreo y B es un metal de transición (Peña & Fierro, 2001).

Su flexibilidad para acomodar una amplia gama de sustituciones atómicas proporciona a estos óxidos una amplia variedad de propiedades manteniendo su estructura básica sin cambios. El interés del estudio de estos materiales es debido a sus propiedades ferroeléctricas y dieléctricas (Granger *et al.*, 2016), comportamiento magnético (Bangruwa *et al.*, 2018), conductividad electrónica e iónica y superconductividad (Habermeier, 2007), que han resultado prometedores para la construcción de futuros dispositivos de almacenamiento de hidrógeno.

2.2 Perovskitas

Las perovskitas ideales son compuestos con estructura cúbica de forma ABO_3 (A es un metal raro o alcalinotérreo y B: es un metal de transición). En la Figura 2.4 se observa la estructura ideal de una perovskita, el átomo A está situado en el centro del cuerpo, el átomo B está ubicado en la posición de esquina del cubo, y los átomos de oxígeno están ubicados en las posiciones de $\frac{1}{2}$ de las aristas (Zhu *et al.*, 2014). Generalmente el catión B con radio iónico más pequeño es 6 veces coordinado (octaédrico) y el catión A con radio iónico más grande es 12 veces coordinado (cubo-octaédrico); ambos con los aniones de oxígeno (Tanaka & Misono, 2001).

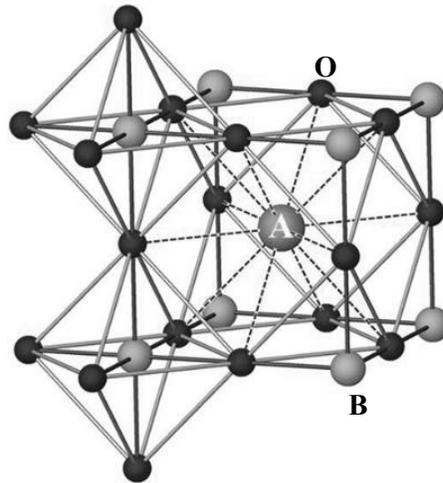


Figura 2.4 Estructura ideal de las perovskitas ABO_3

El catión A y oxígeno tienden a formar un empaque cúbico más cercano, y B estará contenido en los huecos octaédricos. El factor de tolerancia de una perovskita puede determinarse con la Ec. 2.5 (Atta *et al.*, 2016).

$$t = (r_A + r_O) / \left[2^{\frac{1}{2}}(r_B + r_O) \right] \quad (2.5)$$

donde: r_A , r_B y r_O son los radios iónicos. Para formar una estructura cristalina de perovskita, el factor de tolerancia debe encontrarse dentro del rango de $0.75 < t < 1.0$ (Peña & Fierro, 2001).

2.2.1 Clasificación

Actualmente se tienen registros de 286 perovskitas, de las cuales 130 son cúbicas, 85 son ortorrómbicas y 71 monoclinicos clasificados en 3 grandes grupos: los estequiométricos, los no estequiométricos, y las perovskitas en capas; estas últimas son de objeto de gran interés en las investigaciones debido a su fácil obtención sintética (Mitchell *et al.*, 2017). En la Figura 2.6, se pueden observar las diversas clasificaciones de las perovskitas en capas.



Figura 2.5 Esquema de los diversos tipos de perovskitas en capas.

Las rotaciones de los octaedros de oxígeno tienen un impacto en el campo de cristal, cambiando el dipolo y las estructuras de banda electrónica, influyendo así en su comportamiento físico y químico. Por lo tanto, la rotación mejora la conductividad iónica y la actividad catalítica (Shi & Guo, 2012).

Desde el descubrimiento de esta familia, se han estudiado muchos compuestos, por ejemplo, A=Ca, Sr, La, Pr, Nd, Sm, Na, Cd, Mg, y B=Ti, Nb, Ta, Ga, Fe, Cr, con la finalidad de revelar propiedades de conducción, temperatura de Curie, etc. (Titov *et al.*, 2001). Los compuestos A_nB_nO_{3n+2} análogos a los ABO₃, donde “n” representa el número de octaedros que abarcan una capa y el espesor específico, tienen el foco de atención gracias a las cualidades ferroeléctricas que poseen (Lichtenberg *et al.*, 2008). En la Tabla 2.2, se muestra algunas propiedades respecto al cambio de número de octaedros y en la Figura 2.6 los esquemas de las estructuras cristalinas.

Tabla 2.2 Cualidades respecto al número de octaedros “n” (Gao, 2012).

$A_nB_nO_{3n+2}$	Ejemplo	Estructura	Tc/ °C	Cualidades
n=2	LaTaO ₄	Monoclínico	N/A	Posible material ferroeléctrico.
n=3	La ₃ Ti ₂ TaO ₁₁	Ortorrómico	N/A	Posible material ferroeléctrico.
n=4	Sr ₂ Nb ₂ O ₇	Monoclínico	1327	Material ferroeléctrico
n=5	Sr ₅ Nb ₄ TiO ₁₇	Ortorrómico	587	Material anti-ferroeléctrico.

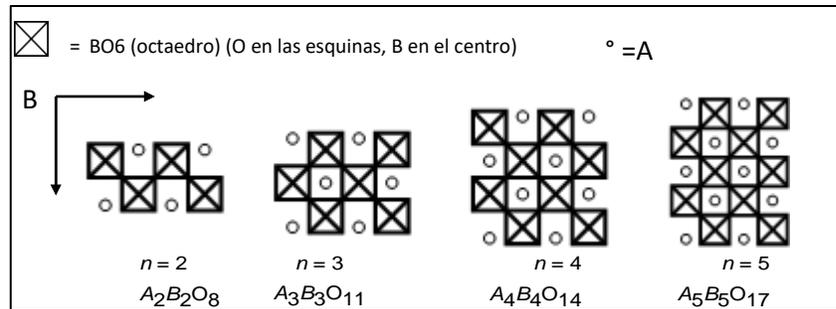


Figura 2.6 Estructuras cristalinas de forma $A_nB_nO_{3n+2}$ (Lichtenberg *et al.*, 2008).

En específico los compuestos de la familia n=4 ($A_2B_2O_7$), han destacado y son atractivos debido a las excelentes capacidades ferroeléctricas y altas temperaturas de Curie. Estas suelen clasificarse en 3 grupos. En la tabla 2.3 pueden muestra la clasificación y ejemplo correspondiente.

Tabla 2.3 Grupos de compuestos $A_2B_2O_7$ (Gao, 2012)

Grupo	Ejemplo	Estructura	Tc/ °C	Ferroeléctrico
Titanatos	Sm ₂ Ti ₂ O ₇	Monoclínico	1247	Alto
Niobatos	Sr ₂ Nb ₂ O ₇	Ortorrómico	N/A	Medio
Tantalatos	Sr ₂ Ta ₂ O ₇	Monoclínico	-107	Bajo

Es obvio observar que los titanatos de tierras raras ($A_2B_2O_7$), destacan importantemente sobre los niobatos o tantalatos. Sin embargo, en baterías Ni/Óxido, aún son un campo desconocido en desarrollo; que como vimos en los antecedentes, las perovskitas a base de titanio en el sitio B (Pudmich *et al.*, 2000) y los lantánidos (La y Nd) en el sitio A son excelentes candidatos para ser probados como materiales de ánodo en tecnologías Ni/Óxido, debido a su buena conductividad eléctrica y estabilidad química en condiciones de reducción (Lepe *et al.*, 2005).

2.2.1.1 Titanato de lantano ($\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$)

El titanato de lantano, es una perovskita en capas de formula general $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$, que ha atraído a los investigadores por sus propiedades piezoeléctricas (Li *et al.*, 2004) y ferroeléctricas (Gao *et al.*, 2017); además mantiene una temperatura muy alta de Curie ($T_C=1500$ °C), polarización espontánea ($P_s=5$ $\mu\text{C cm}^{-2}$) y permitividad ($\epsilon=42-62$) (Onozuka *et al.*, 2012). El uso de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ como material huésped para la sustitución de sitios de La o Ti por otros elementos explora aún más su uso potencial como, por ejemplo, la foto-luminiscencia (Park *et al.*, 2001) o fotocátalisis (Wu *et al.*, 2011). Los parámetros de red del óxido de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ son: $a = 7.800$ Å, $b = 13.011$ Å, $c = 5.546$ Å y $\gamma = 98.60^\circ$ (Saitzek *et al.*, 2016).

2.2.1.2 Titanato de neodimio ($\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$)

El titanato de Neodimio, es otro tipo de perovskita, de la misma familia del tipo $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$. Con grupo espacial P21, tiene una estructura en capas de octaedros TiO_6 como otras perovskitas de la familia (La, Ce, Pr) (Guo *et al.*, 2014). Debido a ocho sitios diferentes para iones Nd^{3+} , ocho sitios para iones Ti^{4+} y variaciones considerables de distancias Nd-O y Ti-O en la red cristalina, este compuesto muestra un gran potencial para la formación de soluciones sólidas con posible sustitución en posiciones Nd o Ti. Se caracteriza además por una alta temperatura de Curie ($T_c > 1500$ °C) al igual que la polarización espontánea ($P_s = 9$ $\mu\text{C cm}^{-2}$) y permitividad ($\epsilon= 31-47$) (Atuchin *et al.*, 2008). Debido a sus bajas pérdidas dieléctricas abren el camino para un amplio uso como componente clave en la fabricación de cerámicas de microondas con memoria ferroeléctrica (Kim *et al.*, 2001). Los parámetros de red son: $a = 7.6747$ Å, $b = 13.025$ Å, $c = 5.4640$ Å y $\gamma = 98.5165^\circ$ (Ishizawa *et al.*, 2013).

2.2.2 Tipos de síntesis

La elección del método de síntesis para producir perovskitas depende de las características particulares que se deseen obtener. Evidentemente, la microestructura única obtenida por cada método tiene un gran impacto en la conducción iónica y electrónica del material (Grabowska, 2016) (aspecto importante en la construcción de baterías), además de qué existirán variaciones en la permeabilidad de la posición del oxígeno (Sunarso *et al.*, 2008).

Existe un gran número de metodologías que han sido estudiadas. Las más conocidas son las reacciones de estado sólido, Co-precipitación y Sol-gel, entre otras. (Athayde *et al.*, 2016). El método de estado sólido es una de las técnicas mecánicas más convencionales, que consiste en la mezcla mecánica de polvos de óxido, carbonatos o sales, seguida de un tratamiento térmico a altas temperaturas que rondan los 1200 °C. El proceso de sinterización se realiza generalmente de 8 a 24 horas para permitir la movilidad de los cationes a través de los granos cristalinos y así formar las estructuras (Segal, 1997). Sin embargo, existen limitaciones respecto a la asociación de tamaño de partícula y el uso intensivo de energía (Henao & Martínez-Gomez, 2017).

La Co-precipitación requiere condiciones de super-saturación donde las soluciones con cationes de metal soluble se mezclan con otra solución llamada agente de precipitación. Lamentable existe la necesidad de controlar parámetros importantes de la reacción química tales como temperatura, velocidad de mezcla, pH y concentración para alcanzar las propiedades físicas deseadas (es decir, morfología y distribución del tamaño de partícula) (Cushing *et al.*, 2004).

La técnica Sol-gel es una de las técnicas con mayor versatilidad en la preparación de perovskitas, en especial el “método Pechini”.

El método consiste en mezclas de precursores de perovskita en forma de nitrato y de óxidos, seguido de un agente quelante como producto formador del gel, además de añadidos de ácido cítrico que prevé la aglomeración siendo libre de formar redes poliméricas debido a la condensación. (Abdullah *et al.*, 2013). Esta relación garantiza que todos los iones metálicos estarán fuertemente ligados y así evitar precipitaciones. Después de una calcinación a bajas temperaturas (800-1000 °C) se forma la perovskita. Las ventajas de este método residen en la flexibilidad, ya que proporciona soluciones homogéneas, con un gran control asociado a la formación de estructuras tipos perovskita. De hecho, recibe mucha atención debido a que pueden obtenerse a temperaturas alrededor de 1000 °C (Athayde *et al.*, 2016).

En la Tabla 2.2 se resumen otros métodos destacados, por ejemplo, método hidrotermal, secado por atomización, pirolisis y microondas.

Tabla 2.4 Características principales de los métodos de síntesis de perovskitas.

Métodos de síntesis	Tamaño de partícula	Aglomeración	Pureza	Precusores	Temperatura de calcinación	Observaciones	Referencias
Reacción de estado sólido	>1000 nm	Moderado	Pobre	Óxidos, hidróxidos y sales inorgánicas	1100–1400 °C	Fresado mecánico laborioso y mezclado de los precursores requeridos	(Li <i>et al.</i> , 2007)
Co-precipitación	>10 nm	Alto	Alto	Hidróxidos, sales orgánicas y alcóxidos	~800 °C	Los pasos de lavado pueden causar deficiencia de cationes específicos.	(Motlagh <i>et al.</i> , 2013)
Sol-gel (método Pechini)	>10 nm	Moderado	Excelente	Nitratos	800–1000 °C	Control preciso de la composición final del material	(Derakhshi <i>et al.</i> , 2016)
Hidrotermal	>100 nm	Bajo	Muy alto	Hidróxidos y sales	No requiere	Requiere altas presiones (hasta 15 MPa) dentro del recipiente de presión	(Sardar <i>et al.</i> , 2011)
Secado por atomización y congelación	>10 nm	Bajo	Excelente	Sales orgánicas e inorgánicas	1200-1400 °C	Alto control de la morfología de las partículas	(Traina <i>et al.</i> , 2007)
Pirolisis por aspersión	>10 nm	Bajo	Alto	Sales inorgánicas	700–1000 °C	Las partículas finales son típicamente esféricas y sin aglomerado, con una alta área de superficie específica.	(Jung <i>et al.</i> , 2008)
Síntesis asistida por microondas	>100 nm	Bajo	Excelente	Óxidos, o sales inorgánicas	600–800 °C	Se realiza una calcinación rápida del material evitando el engrosamiento de las partículas.	(Fang <i>et al.</i> , 2008)

2.2.3 Usos en baterías Ni/Óxido

Como se vio en los antecedentes históricos, los materiales basados en perovskitas se han convertido en objeto de varias investigaciones por sus propiedades físicas (conductividad electrónica e iónica), causadas por el tipo de estructura, generalmente ABO_3 (Habermeier, 2007). Además de que presentan una expansión de red pequeña en comparación de las aleaciones intermetálicas, por debajo del 1%, como ejemplo el $LaCrO_2$ (0.4%), después de la hidrogenación (Song *et al.*, 2010). Esto es mucho más pequeño respecto al 25% que presentan los compuestos intermetálicos ($LaNi_5$) (Sakai *et al.*, 1990). Gracias a este hecho resulta una ventaja significativa para los electrodos constituidos por perovskitas, ya que pueden impactar en la resistencia a la formación de grietas y al desprendimiento de material durante la expansión de red en los ciclos de carga/descarga.

Otra ventaja importante del uso de perovskitas en baterías Ni/Óxido es el hecho de que los electrodos a base de materiales intermetálicos sufren degradación en electrolitos alcalinos muy concentrados, afectando la conductividad iónica y disminuyendo la ventana de tensión (Young *et al.*, 2016).

Los óxidos son capaces de funcionar a concentraciones altas, además de verse beneficiado al aumentar la capacidad de descarga; de manera similar sucede con la temperatura de la celda, entre mayor sea se obtendrán mejores resultados. En la Tabla 2.3 se enlistan los cambios de concentración molar(M) con respecto a máxima capacidad de descarga (mAh/g) a dos temperaturas diferentes para el compuesto $LaCrO_3$ (Song *et al.*, 2010), claramente puede observarse los cambios positivos que obtienen al aumentar la concentración molar del electrolito o la temperatura de la celda. Es una ventaja respecto a los compuestos intermetálicos cuya capacidad electroquímica es afectada por el incremento de temperatura (Zhang *et al.*, 2004).

Tabla 2.5 Variación de concentración de electrolito, temperatura y máxima capacidad de descarga de LaCrO₃ (Song *et al.*, 2010).

Concentración (M)	Capacidad de descarga (mAh/g) a 25°C	Capacidad de descarga (mAh/g) a 60°C
5.6	69.3	144.4
6.4	77	148.4
7.22	86.2	154.1
8.05	98.6	160.1
8.91	103.3	206.2
9.78	115.4	222.1
10.67	126.4	236.5
11.58	137.6	249.9
12.5	145	266.2

Los óxidos tipo perovskita de tierra rara presentan entonces reversibilidad electroquímica para absorción/desorción de hidrógeno en medios alcalinos y pueden considerarse como materiales de electrodos negativos; aunque en reportes recientes al compuesto LaGaO₃, se ha observado que existe degradación en la estabilidad de los ciclos carga/descarga, esto es atribuido a la reducción en la superficie electroactiva (Kaabi *et al.*, 2016). Sin embargo, los compuestos intermetálicos sufren mayores degradaciones si son expuestas a temperaturas muy altas (Young & Yasuoka, 2016). Otro reporte apunta a que se pueden obtener valores muy prometedores de capacidad de descarga a temperatura ambiente (Young *et al.*, 2016).

La mejora de transferencia de carga (interfase del electrodo/electrólito) también depende del área superficial a la cual este expuesta, en este sentido compuestos nanométricos como LaFeO₃, han dado buenos resultados (Wang *et al.*, 2013). Los compuestos de perovskita con tamaños de partícula más pequeños proporcionan menor distancia de transporte de carga, para ello la fabricación de electrodos a partir de partículas con tamaño nanométrico podría prever disminuciones en la distancia de difusión y un aumento en el área superficial importante para el proceso de transferencia de carga, y por ende resultar en mayor capacidad de carga/descarga.

2.3 Características y conceptos de electrodos en una batería Ni/Óxido

El rendimiento normal de un electrodo Ni/Óxido incluye características de la capacidad, características de voltaje, rendimientos de ciclo y de carga/descarga (Ma *et al.*, 2012).

La duración de una batería que suministra la corriente necesaria para hacer funcionar un equipo o dispositivo es directamente proporcional a la capacidad de la batería y a la velocidad de descarga. Definido como C, la capacidad es el contenido de corriente eléctrica de un batería expresado en amperios-hora (Ah) o miliamperios-horas (mAh) (Kammampata & Thangadurai, 2017).

El voltaje (V) de descarga de una batería de Ni/Óxido varía con la velocidad de descarga y la temperatura. Cuando se descarga una batería completamente cargada, el voltaje comienza alrededor de 1.5 V seguido de una fuerte caída de alrededor de 1.3 V. El estándar industrial para la tensión nominal de una celda de Ni/MH es de 1.2 V -1.5 V. Este valor corresponde para una celda que se descarga a una temperatura de 25 °C (Ma *et al.*, 2012). En la Tabla 2.4 se resumen algunos conceptos para describir características de los electrodos de Ni/Óxido.

Tabla 2.6 Términos empleados en baterías Ni/Óxido (Energizer Brands, 2017).

Concepto	Descripción
Estado de carga (SOC)	El SOC es una medida de la cantidad de energía restante en la batería. A menudo se muestra como un porcentaje de la capacidad nominal de la batería.
Profundidad de descarga (DOD)	Lo opuesto a SOC. El DOD es la cantidad de energía extraída de la batería y también se representa como un porcentaje de la capacidad nominal.
Especificaciones energéticas	Cantidad de energía contenida en una cantidad específica de masa. Se expresa como la relación entre la capacidad energética y la masa, Wh/kg
Potencia específica	Cantidad de potencia contenida en una cantidad especificada de masa. Se expresa como la relación entre la capacidad de potencia y la masa, W/kg
Ciclo de vida	El número de ciclos que puede experimentar la batería mientras proporciona la cantidad de energía necesaria para una aplicación.
Potencia	La potencia de la batería es generalizada a través de su capacidad de proporcionar corriente. Cuanto más potente es la batería, mayor es la corriente que puede proporcionar.
Sobre carga	La fuerza de la corriente a través de una célula después de que todo el material activo haya sido convertido a la corriente cargada.
Sobre descarga	Descarga más allá del punto en el que se ha obtenido la capacidad total de la célula
Tasa de auto-descarga	La velocidad a la que una celda o batería pierde su carga cuando está en reposo.

2.3.1 Técnicas electroquímicas

Debido a los conceptos explicados con anterioridad existen técnicas específicas de caracterización electroquímica que permiten dar información sobre cuando un material es útil o no como electrodo negativo, entre ellos se encuentran las curvas de carga/descarga, voltametría cíclica, cronoamperometría y polarización lineal (Pyun *et al.*, 2012). A continuación, se describen cada una de estas técnicas, su uso y parámetro que se obtiene.

2.3.1.1 Curvas de carga/descarga

El rendimiento de un material en una batería Ni/Óxido es evaluado con curvas de carga/descarga (voltaje vs corriente). Un bucle de carga/descarga se denomina ciclo. En la Figura 2.7 a, se observa un ciclo. La carga se da en voltaje constante y suele explicarse con el perfil de carga, mientras tanto la curva de descarga muestra información respecto sobre los fenómenos que suceden e información respecto a la capacidad de descarga. Las capacidades de descarga suelen graficarse en periodos (números de ciclos) permitiendo observar la estabilidad o no estabilidad de las capacidades del material puesto a prueba (Figura 2.7 b).

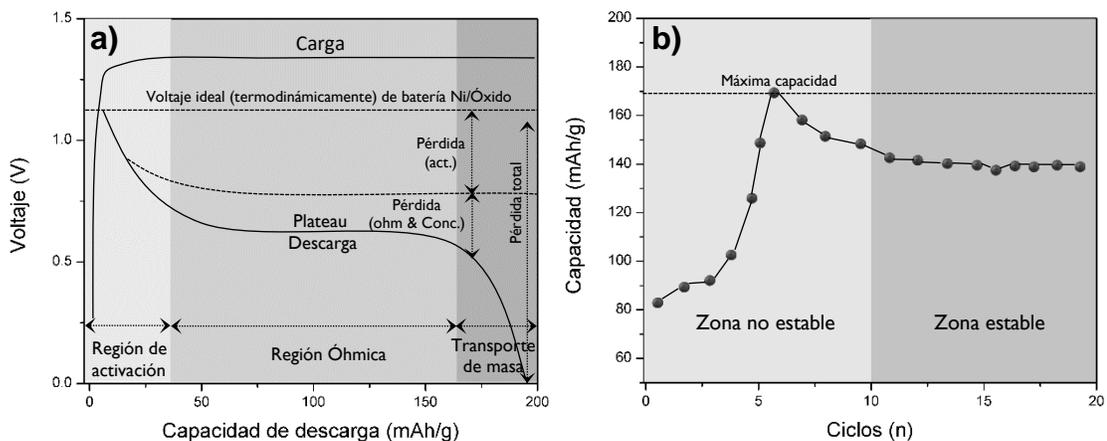


Figura 2.7 Curvas de carga-descarga: a) Curva típica, b) Ciclos vs Capacidad.

En la descarga, la región de baja corriente se rige por el proceso de activación de electrodos en el que se consume (es decir, se pierde) el voltaje disponible para extraer corriente neta. La “pérdida de activación”, es el resultado de la oxidación de MH (hidruro metálico) en el ánodo y la reducción del NIOOH a Ni(OH)₂ en el cátodo. A medida que la corriente aumenta al disminuir la resistencia externa, entra en una región lineal donde el proceso es gobernado por la resistencia óhmica (plateau). Esta resulta de la difusión de protones de hidrogeno al electrolito y de electrones en movimiento en ambos electrodos. Cuando disminuye aún más la carga externa (resistencia), se desplaza a la región controlada por difusión, en la que el suministro de protones de H⁺ al electrolito y las moléculas de H₂O descompuestas en el cátodo, para formar Ni(OH)₂; controlan el proceso global. Cuando la energía se consume, el voltaje cae a cero y se obtiene la corriente final (capacidad) (Sharaf & Orhan, 2014).

En la Figura 2.8 se observa un ejemplo del perfil de la curva de carga. La carga consiste en periodos de corriente constante (CC) y voltaje constante (VC). Inicialmente se aplica una CC para elevar al nivel de VC. Una vez que se alcanza la tensión, comienza la carga a VC, y la corriente disminuye. Si cortamos la corriente, el voltaje de la celda caerá. (Canova, 2015).

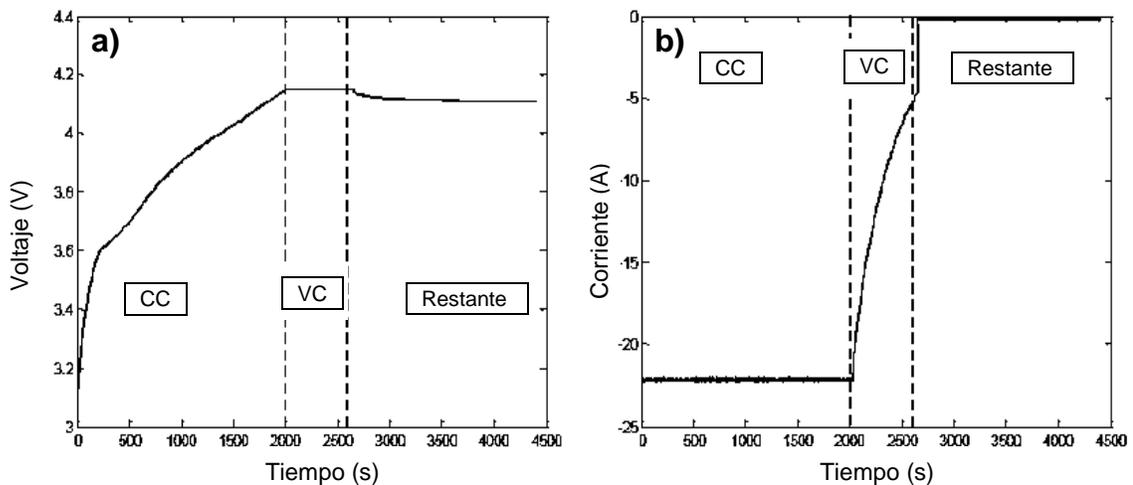


Figura 2.8 Ejemplo de perfil de la curva de carga a) voltaje, b) corriente.

En la práctica la capacidad específica en el ánodo es calculado con la siguiente ecuación.

$$c = \frac{(i)(A)(t_{cut\ off})}{(3600)(PM)} \quad (2.6)$$

Donde: c es la capacidad específica en mAh/g, i es la densidad de corriente en Am^{-2} , A es la superficie del electrodo en m^2 , $t_{cut\ off}$ es el tiempo para alcanzar el potencial de corte en segundos (s), PM es el peso molecular del material activo utilizado en el electrodo. Normalmente, la capacidad tiene la unidad de Amper-hora (Ah), donde $1\text{ Ah} = 3600\text{ coulomb}$. (Hasa, 2016).

2.3.1.2 Voltametría cíclica

Con este método se obtiene información sobre el tipo de reacción, la velocidad con la que se produce e incluso determinación de parámetros termodinámicos. (Macovei *et al.*, 2016). En la Figura 2.9 b, se observa que la señal es del tipo triangular, durante n número de ciclos. El voltaje se escanea entre un límite inferior (L_{inf}) y uno superior (L_{sup}). Cuando el voltaje alcanza el límite superior el escaneo se invierte al límite inferior. En la figura 2.9 a, la corriente se mide en función del potencial para un par redox, reversible.

Al principio del escaneo, cuando se aplica voltaje, las tasas de reacción (corriente) son determinadas por la transferencia de carga entre el electrodo y la solución; la corriente aumentará a medida que aumente el voltaje. En un cierto punto cuando el sobrepotencial es alto, se forma una capa de agotamiento de iones entre la superficie del electrodo y la solución. Las tasas de reacción ahora estarán limitadas por la transferencia de masa; entonces descenderán porque el flujo de reactante no es lo suficientemente rápido como para satisfacer las cargas necesarias para la reacción (oxidación). Después de la exploración de tensión hasta el límite de alto voltaje, la dirección de exploración retrocede (Baeza & García, 2011).

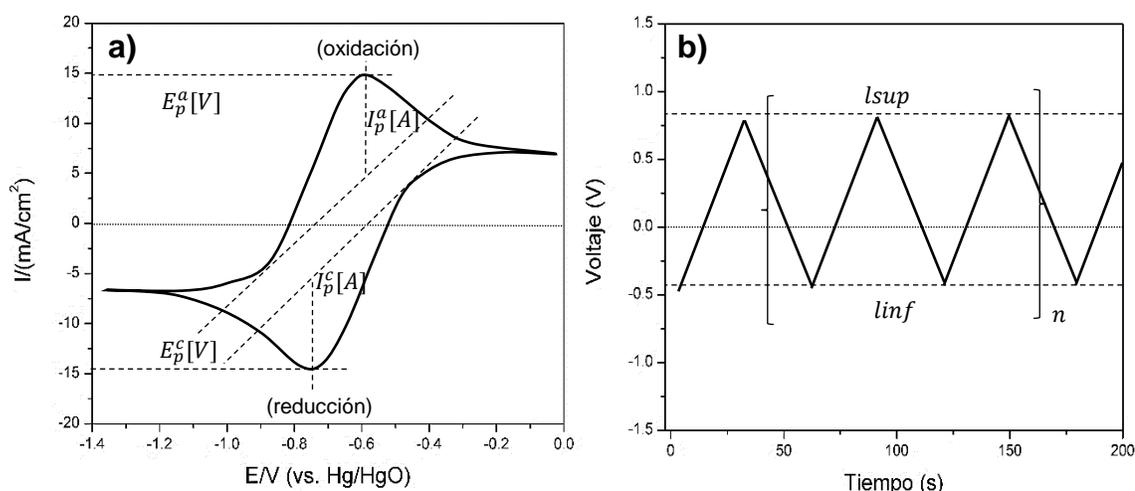


Figura 2.9 Voltametría Cíclica: a) Curva típica, b) ciclo de barrido.

En cierto punto, se dará lugar para la reacción de reducción, que se indica por la corriente negativa. Del mismo modo que el proceso de oxidación, la tasa de reacción se determina en primer lugar por la transferencia de carga, seguido de agotamiento de iones en la superficie del electrodo. La dirección de exploración nuevamente volverá a ser positiva, cuando el voltaje llegue al límite inferior (Baeza & García, 2011).

Los parámetros obtenidos en la voltametría cíclica son: $E_p^a [V]$ potencial del pico anódico; $I_p^a [A]$ intensidad de corriente de pico anódico; $E_p^c [V]$ potencial del pico catódico; $I_p^c [A]$ Intensidad del pico catódico.

Si el gráfico de voltametría no muestran el pico de oxidación o reducción, será porque un paso irreversible tiene tiempo para darse en el mecanismo de reacción. Otra forma de conocer si existe reversibilidad es realizar una gráfica de I_p (intensidad de corriente pico) vs $v^{1/2}$ (velocidad de barrido). Si esta muestra un perfil de línea recta nos encontraremos ante una reacción enteramente reversible; sin embargo, la mayoría de las veces es notable con solo analizar el gráfico de la voltametría. Un criterio más es realizar el cociente de las señales I_p^a/I_p^c para electro-reducción y la inversa para electro-oxidación, generalmente se obtienen valores cercanos a 1 (Baeza & García, 2011).

2.3.1.3 Cronoamperometría

En la cronoamperometría, el electrodo pasa de un valor de potencial donde no se produce ninguna reacción faradaica, a uno donde se produzca. Mientras que la corriente se mide en función del tiempo (Ma, 2014).

En la figura 2.10 a, se observa una curva típica de cronoamperometría. Debido al agotamiento de los iones en la superficie del electrodo, se forma un gradiente de alta concentración entre la solución y la superficie. La corriente aumenta instantáneamente después del cambio de voltaje (figura 2.10 b).

A medida que pasa el tiempo, esta región de agotamiento se expande y el gradiente de concentración disminuye. Como consecuencia la corriente comienza a caer en función del tiempo (Baeza & García, 2011).

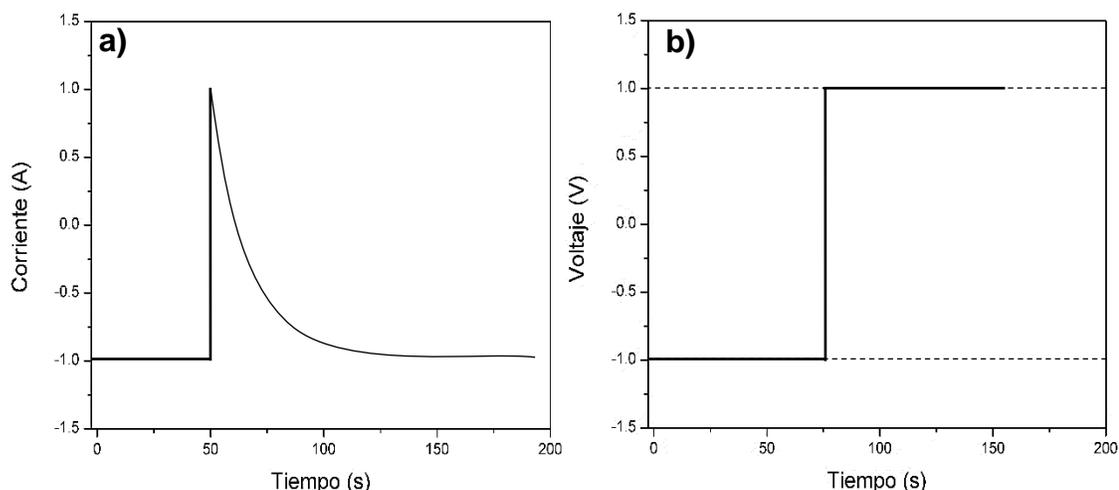


Figura 2.10 Cronoamperometría: a) Curva típica, b) ciclo de barrido.

Es posible determinar el coeficiente de difusión mediante esta técnica, al realizar la curva semilogarítmica de la corriente (Nishina *et al.*, 1997). La Ecuación 2.7 de Zheng, permite el cálculo del coeficiente de difusión tomando los valores de la pendiente en la zona curva (Zheng *et al.*, 1995),

$$\log i = \log \left[\frac{6FD_H}{da^2} (C_0 - C_s) \right] - \frac{\pi^2}{2.303} \frac{D_H}{a^2} t \quad (2.7)$$

Donde: i es la densidad de corriente anódica (A/g), DH es el coeficiente de difusión de hidrógeno (cm^2/s), d es la densidad del compuesto (g/cm^3), a es el radio medio de las partículas, C_o es la concentración inicial de hidrógeno en el grueso del electrodo (mol/cm^3), C_s es la concentración de hidrógeno en la superficie del electrodo (mol/cm^3), y t es el tiempo de descarga.

2.3.1.4 Resistencia a la polarización lineal

La técnica de resistencia a la polarización, permite medir la velocidad instantánea de corrosión. Se trata de la pendiente de la curva de polarización en las aproximaciones del potencial de corrosión, cuando se trata de una reacción controlada por transferencia de carga. Una de las características importantes es que es una aproximación de bajo campo (desde $5\pm$ a $30\pm$ mV). a la ecuación de Butler-volmer (Ec. 2.8) (Stern & Geary, 1957).

$$I_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad B = \frac{babc}{2.303(ba+bc)} \quad (2.8)$$

En resumen, la “dificultad” que tienen los electrones para circular por el electrolito, es la resistencia a la polarización (R_p), es una analogía de la ley de Ohm.

En las baterías, la técnica de polarización lineal involucra las reacciones de reducción/oxidación de hidrógeno en la capa superficial del electrodo. La tasa de transferencia de carga en la superficie puede ser evaluada por la densidad de corriente de intercambio (Tliha *et al.*, 2007).

$$I_0 = \frac{IT}{FR_p} \quad (2.9)$$

Donde R es la constante de gas ($R= 8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$), T es la temperatura absoluta (K), F es la constante de Faraday ($F= 96485 \text{ C mol}^{-1}$), R_p es la resistencia de polarización ($\text{m}\Omega$) (el recíproco de la pendiente).

CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Materiales y métodos

La técnica empleada para la obtención de los titanatos es una adecuación del método Sol-gel en específico el método Pechini que ha sido reportado para obtener perovskitas a partir de nitratos, como por ejemplo $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Chen *et al.*, 2011), $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Zhang *et al.*, 2009) u óxidos, por ejemplo, $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Zhang *et al.*, 2010), $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{14}$ (Li *et al.*, 2014), siendo estas últimas las de mayor control de reactivos. En la Figura 3.1 se resume la ruta de síntesis, generalmente se da en dos etapas. La primera, es la formación del nitrato de lantano seguido después de un añadido de ácido cítrico que mejora la distribución uniforme de los precursores (Deganello *et al.*, 2009) y permite que se obtengan mejores tamaños de partícula en el tratamiento térmico siendo consistente en moléculas de oxígeno (Mali & Ataie, 2004). La segunda corresponde a la formación del gel precursor de las perovskitas de titanato de lantano y de neodimio con el agente gelificante.

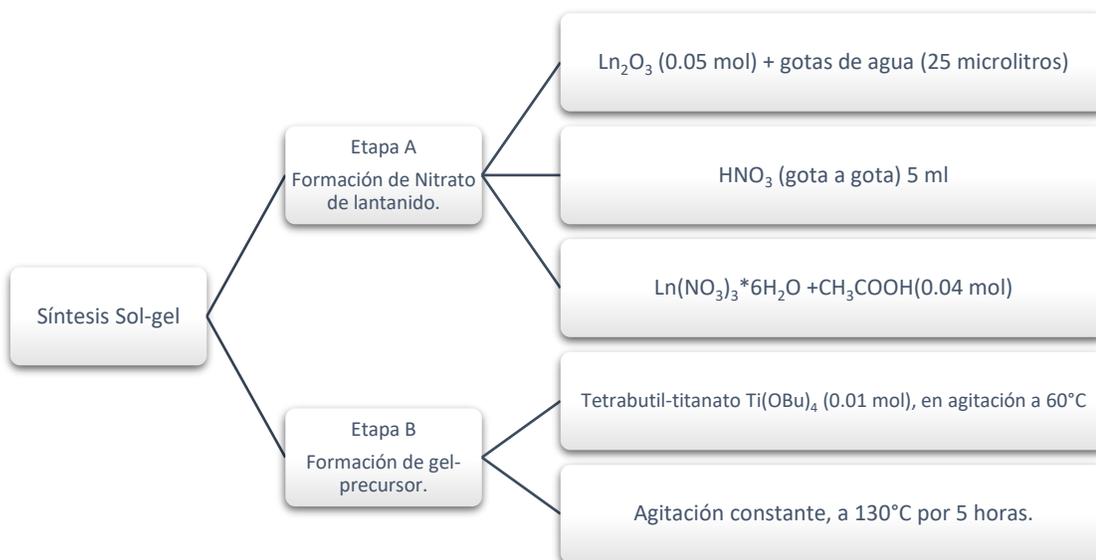


Figura 3.1 Síntesis Sol-gel: a) Etapa de nitrato de lantánido, b) Etapa de gel precursor.

En la Tabla 3.1, se enlistan los materiales que fueron utilizados durante la síntesis de los compuestos.

Tabla 3.1 Precursores de la formación del gel.

Nombre	Formula	Marca	Pureza
Oxido de lantano	La ₂ O ₃	Sigma Aldrich	99%
Oxido de neodimio	Nd ₂ O ₃	Sigma Aldrich	99%
Ácido nítrico	HNO ₃	Reactivo Meyer	70%
Ácido cítrico	CH ₃ COOH	J.T. Bayer	99%
Tetrabutyl-titanato	Ti(OBu) ₄	Sigma Aldrich	97%

En el anexo 1, se encuentra la secuencia de cálculo, referente a las cantidades molares, gramos y mililitros empleados en la síntesis Sol-gel llevados a cabo en esta investigación.

3.1.1 Síntesis por el método Sol-gel

La síntesis mediante el método Sol-gel se llevó a cabo de acuerdo a las dos etapas mostradas anteriormente, a continuación, se describen los detalles del proceso; en la Figura 3.2 puede observarse la síntesis realizada en laboratorio:

3.1.1.1 Formación de Nitrato

- El óxido de tierra rara es pesado con balanza analítica (1.62905 g para La₂O₃, 1.68249 g para Nd₂O₃) y es depositado en un matraz de 50 ml, después se humecta con 25 microlitros de agua destilada por medio de una micropipeta de 1000 microlitros.
- En una campana de gases, se convierte primero en su nitrato disolviéndose en ácido nítrico concentrado al 70% (5 ml) añadido gota a gota, dado que la reacción produce gases.
- A la solución de nitrato de tierras raras posteriormente, se añade ácido cítrico previamente preparado (5 ml a 0.04 mol) de modo que la relación molar de ácidos/Lantano, según sea el caso, fue 2:1.
- Posteriormente se monta en una parrilla de calentamiento con agitación magnética (100 rpm). La temperatura es mantenida durante 30 minutos a 60°C para eliminar el sobre exceso de ácidos.

3.1.1.2 Formación de gel precursor

- En esta fase, el reactivo gelificante, es decir, Tetrabutil-titanato $[\text{Ti}(\text{OBU})_4]$ es añadido (3.42 ml). Se procede a realizar un montaje de condensador con reflujo, porque la reacción es violenta y tiende a salpicar.
- La temperatura y la velocidad de agitación es aumentada ($130\text{ }^\circ\text{C}$ y 250 rpm, respectivamente), a partir de allí la reacción es mantenida durante 4 horas y media.
- Media hora antes de culminar, se quita el condensador y se apaga el equipo, este mismo es desmontado y el gel es obtenido.

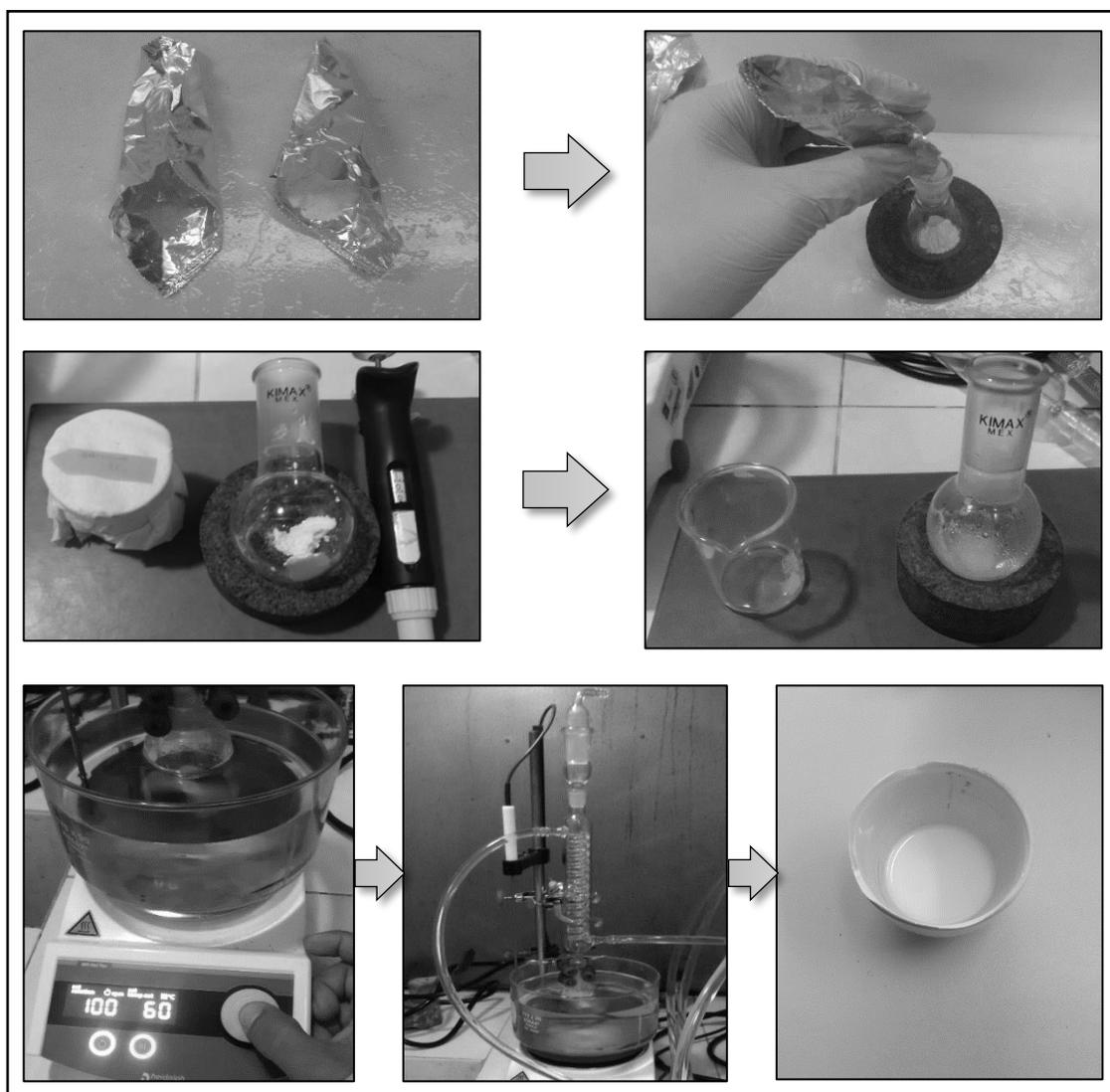


Figura 3.2 Proceso de obtención del gel precursor en laboratorio.

3.1.2 Caracterización térmicas, morfológicas y estructurales.

En la Figura 3.3 puede observarse el procedimiento llevado a cabo para la caracterización de estructura, morfología y temperatura de calcinación.

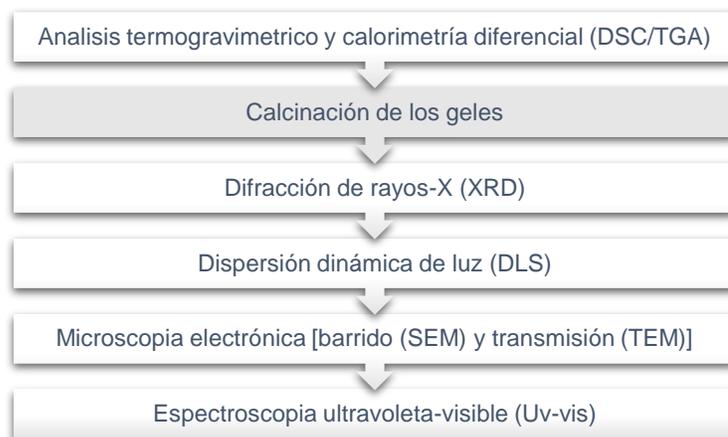


Figura 3.3 Esquema de técnicas empleadas para caracterizar los titanatos.

Curvas de calorimetría diferencial de barrido y termogravimétricas (DSC /TGA) se emplearon para obtener la temperatura óptima de calcinación del gel precursor en un instrumento de análisis térmico simultáneo (Q600, TA Instruments) desde temperatura ambiente hasta 1000 °C, con una rampa de calentamiento de 10 ° C/min. Mediciones de difracción de rayos X (XRD) se llevaron a cabo usando un equipo Bruker modelo D8 Advance (radiación Cu K- α , $k = 0.154056$ nm) en el rango angular de $20^\circ < \theta < 80^\circ$ con un tamaño de paso de 0.008° y 300s por paso, para determinar las fases cristalográficas de polvo obtenido. La distribución del tamaño de partícula se determinó usando un equipo de dispersión dinámica de luz (LS1057083, Malvern Instruments). La morfología se determinó por microscopía electrónica de barrido (SEM, JEOL JSM-IT 500) y el tamaño de partícula por microscopía electrónica de transmisión (TEM, ZEISS LIBRA 120 plus). Se realizaron análisis en un espectrofotómetro de Uv-vis (HITACHI U-5100) para determinar la absorción de los polvos en un rango de longitud de onda de 200-500 nm.

3.2 Elaboración de los electrodos

➤ Electrodo positivo

Se mezcla 99 % peso de hidróxido de níquel, 1% peso de aglutinante PTFE (politetrafluoroetileno). Se agregan unas gotas de etanol hasta formar una pasta y se depositan en una esponja de níquel. Se seca en aire durante 2 horas a 80°C. Al final se presan a 40 Mpa. En la Figura 3.4 puede observarse las dimensiones del electrodo positivo.

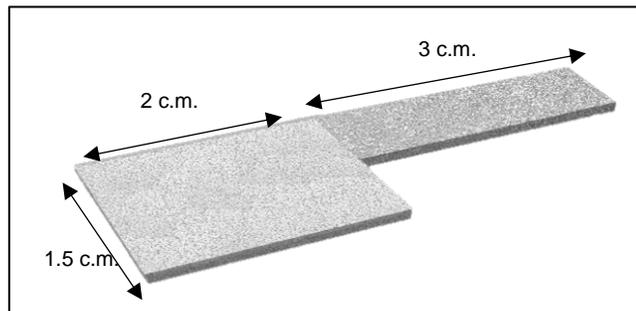


Figura 3.4 Dimensiones de electrodo positivo "cátodo"

➤ Electrodo Negativo

Se mezcla 99 % peso de material de interés, 0.5% peso de aglutinante PTFE (politetrafluoroetileno), 0.5% peso de agente conductor (carbono). La elaboración es la misma que la del electrodo positivo. Las dimensiones del electrodo son resumidas en la Figura 3.5.

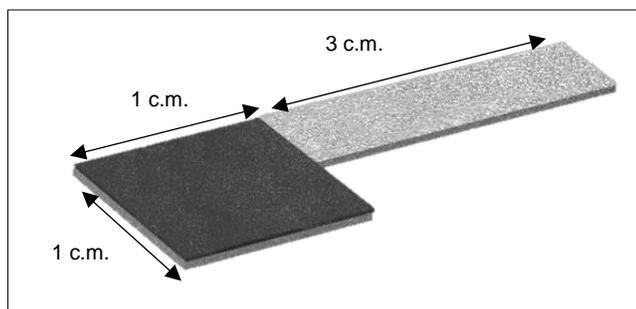


Figura 3.5 Dimensiones de electrodo negativo "ánodo"

En la Figura 3.6 se observa los experimentos llevados a cabo en laboratorio. Cabe que aclarar que la metodología empleada es denominada método latex utilizada en construcción de electrodos (Ni/MH) (Manaf *et al.*, 2013).

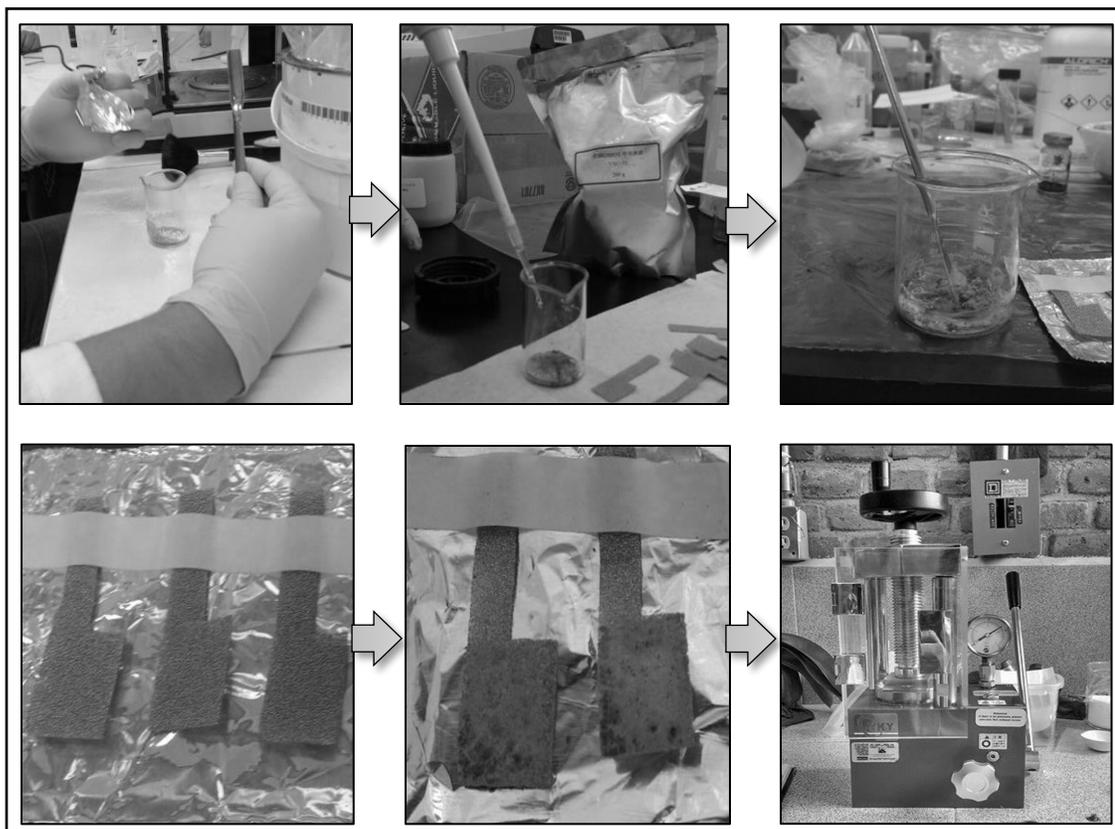


Figura 3.6 Proceso de elaboración de electrodos en laboratorio.

3.3 Montaje electroquímico

El rendimiento electroquímico del titanato de lantano y neodimio fueron analizados en una celda abierta convencional de tres electrodos (Potentiostat-Galvanostat, Gamry 1000E) utilizando como electrodo de negativo el polvo sintetizado, Hg/HgO como electrodo de referencia, Ni(OH)₂ como contraelectrodo y solución de KOH (6M) como electrolito (Ruiz *et al.*, 2013).

En la imagen 3.7 se observa el montaje electroquímico descrito anteriormente.

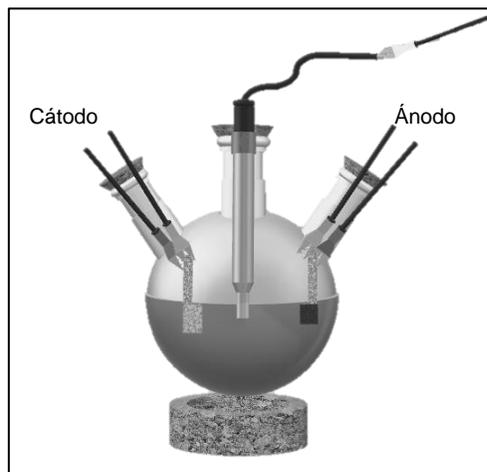


Figura 3.7 Montaje de celda electroquímica.

Las propiedades de carga/descarga del electrodo negativo se investigaron mediante las curvas cíclicas. Los electrodos de trabajo se cargaron completamente a densidades de corriente constantes de 10, 30, 60 y 125 mA/g y se descargaron con la misma densidad de corriente, respectivamente.

Las propiedades de carga/descarga del electrodo negativo también se investigaron mediante experimentos de voltametría cíclica y la técnica de cronoamperometría. Se registraron voltametrías cíclicas entre -0.2V y -1.3V contra el electrodo de referencia (Hg/HgO) a una velocidad de exploración de 1mV/s.

Se aplicó la técnica de cronoamperometría para estimar el coeficiente de difusión de hidrógeno a diferentes estados de carga, después de la activación (50 y 100 SOC).

También se registraron exploraciones de polarización lineal a una velocidad de 0.1 mV/s de ± 5 mV con respecto al potencial de circuito abierto, con la finalidad de conocer la densidad de corriente.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Caracterización de óxidos de partida

Antes de iniciar la síntesis sol-gel fue necesario la caracterización de los polvos de óxido de lantano (La_2O_3) y óxido de neodimio (Nd_2O_3) mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis de rayos-x (XRD), con la finalidad de conocer la morfología y tamaño de partícula; además de verificar que los polvos no tuvieran impurezas o anomalías que influyeran en el proceso de obtención de los titanatos.

En la Figura 4.1 se observan los patrones de difracción de rayos-x. Es importante ver que algunos índices de Miller son similares en ambos casos. Por ejemplo, los picos más marcados (110, 101, y 013). Sin embargo, respecto a las zonas de baja intensidad se observan algunos cambios. Los picos de ambos patrones fueron analizados mediante el software con licencia de prueba por 60 días Match 3 de Crystal Impact®. El óxido de lantano, tuvo similitud del 99.94% respecto al CIF-2002286, y el óxido de neodimio con 99.96% respecto al CIF-1523967; ambos registrados en la base de datos cristalográficas (COD).

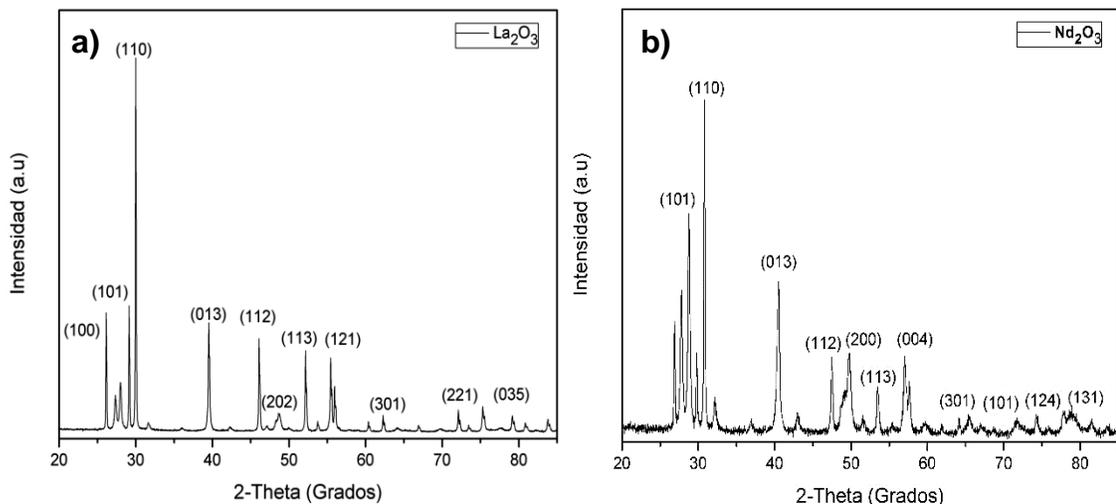


Figura 4.1 Patrones de difracción de rayos-x: a) La_2O_3 y b) Nd_2O_3 .

En la Figura 4.2, se observan micrografías realizadas a los óxidos de tierras raras con magnificaciones de 500 y 1000 X para cada caso. A y b corresponden a los óxidos de lantano (La_2O_3), mientras que c y d a los óxidos de neodimio (Nd_2O_3), respectivamente.

En el caso del óxido de lantano puede observarse partículas altamente dispersas sin geometría definida (asimétrica) con disminución del tamaño combinada con una morfología semi-compacta de la superficie.

Mientras tanto el óxido de neodimio presenta partículas con tendencias esféricas. La superficie de las esferas no está del todo compacta y en su mayoría son irregulares. En este caso las partículas mantienen tamaños definidos, con pocas variaciones.

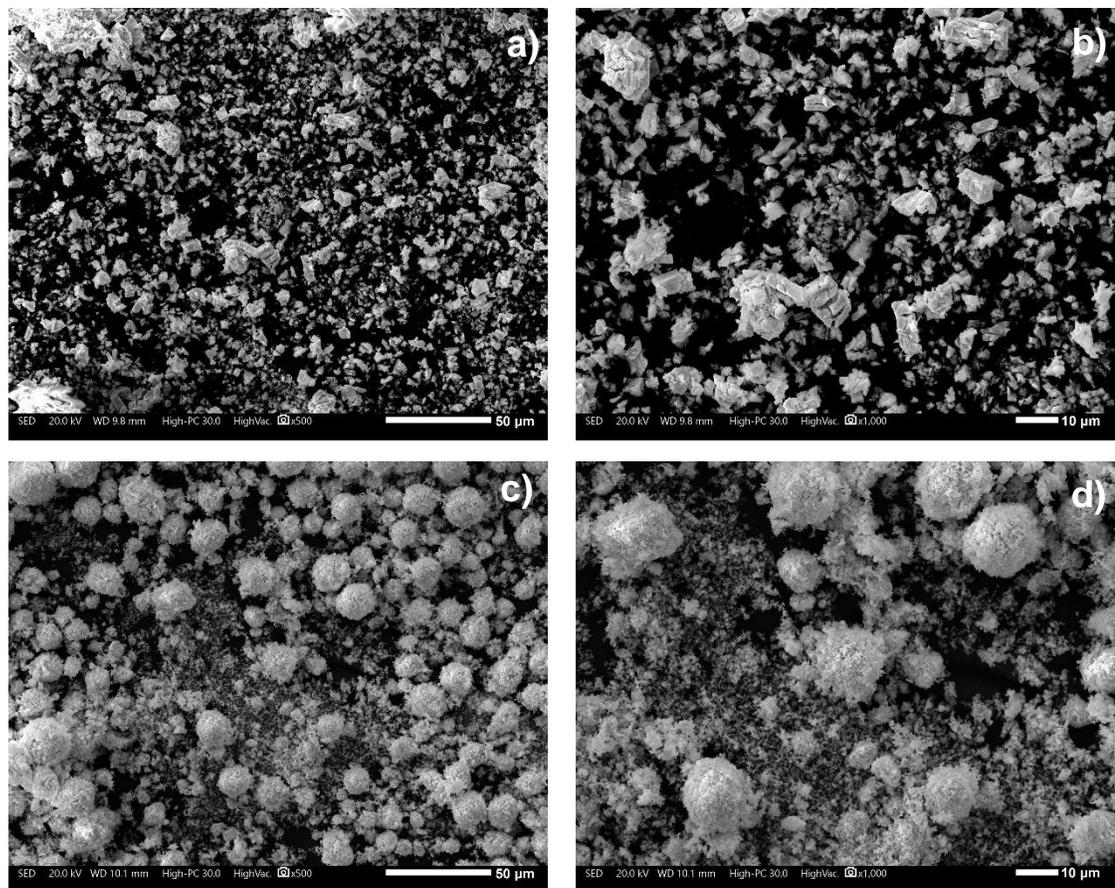


Figura 4.2 Micrografías de óxidos. La_2O_3 : a)500X, b)1000X y Nd_2O_3 : c)500X, b) 1000X.

Mediante el uso del software Imagej® 1.8.0, de acceso gratuito, es posible determinar el diámetro de las partículas a partir de las micrografías SEM.

Se contabilizaron 100 partículas en ambos casos, y mediante análisis gaussiano se encontraron los valores promedios, los mínimos y máximos. En la Tabla 4.1 se resumen los datos obtenidos. Es obvio, ver que el promedio del tamaño de partícula del óxido de lantano es inferior al del óxido de neodimio.

Tabla 4.1 Análisis de tamaño de partícula de los La_2O_3 y Nd_2O_3

Parámetro	Oxido de Lantano	Oxido de Neodimio
Conteo	100	100
Promedio	8.144 μm	13.222 μm
Desviación estándar	2.585	4.189
Min	2.773 μm	5.521 μm
Max	15.421 μm	23.295 μm

En la Figura 4.3, se observa una comparación del análisis de tamaño de partícula entre los dos óxidos de lantano y neodimio. Como era de esperarse mientras que el óxido de lantano es mucho más variable con respecto a la frecuencia de sus partículas, el óxido de neodimio es consistente y se mantiene, aunque varía bruscamente en los últimos datos, por ello la variación estándar es mayor.

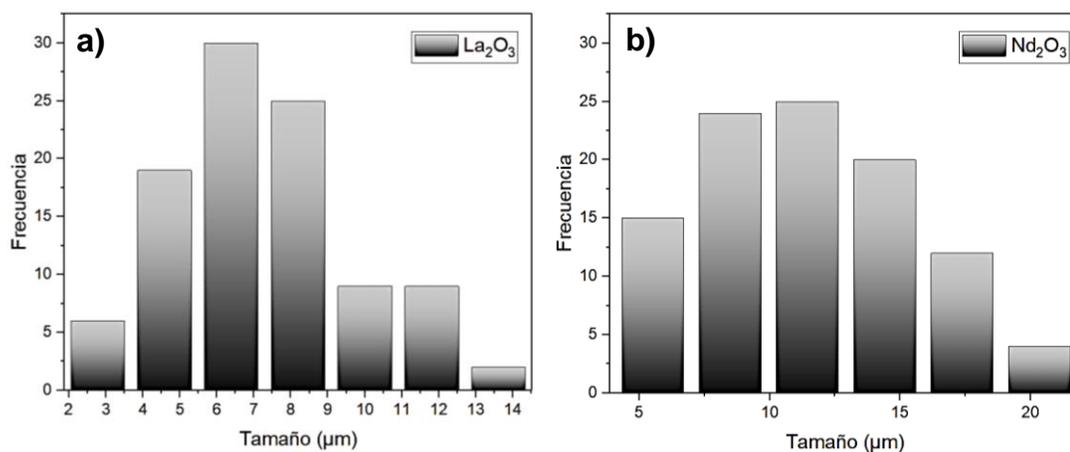


Figura 4.3 Análisis de tamaño de partícula: a) La_2O_3 y b) Nd_2O_3

4.2 Titanato de lantano ($\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$)

El gel precursor de titanato de lantano fue preparado cinco veces por el método Pechini descrito anteriormente en el capítulo 3, con la finalidad de obtener material suficiente para las pruebas.

Primero se convirtió en nitrato de Lantano agregando ácido nítrico gota a gota. En este punto el polvo de color blanco se disuelve y genera gran cantidad de vapor de agua; la solución cambia a color transparente. Después se añade la solución de ácido acético con la finalidad de que la formación del gel sea uniforme. Se agita a 60 °C durante 30 minutos con una velocidad de 100 rpm y se agrega el tetrabutyl-titanato, se coloca el condensador con reflujo de agua fría (en la entrada se registra 8 °C y en la salida 9.6 °C). Después la temperatura es aumentada gradualmente hasta 130 °C; durante un rango de 122-126 °C se observa un cambio de color de la solución pasando de la fase transparente a amarillo comenzando por la superficie hasta el fondo de la solución. Se modifica la velocidad de agitación hasta 250 rpm.

Al cabo de 2 horas se observa cambio en la coloración, de amarillo se vuelve a blanco. Al finalizar con el desmontaje del condensador, se observa que la coloración es blanca en su totalidad, y que claramente se volvió muy viscosa. En la Tabla 4.2 se resume algunas observaciones durante el proceso de obtención de una síntesis. La pérdida de volumen fue de ~16-17 %, suponiendo que 14 ml es el 100 %.

Tabla 4.2 Observaciones de una síntesis de gel precursor ($\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$)

Etapas	Volumen (ml)	Observaciones
+Nitrato de Lantano	6.60	La solución se vuelve transparente, genera gran cantidad de vapor de agua y genera calor.
+Ácido Acético	5	La solución permanece transparente, no genera calor, y se mantiene estable.
+Tetrabutyl Titanato	3.40	La solución se vuelve amarilla y es muy reactiva.
Formación de gel (total)	14	La viscosidad es muy baja, la solución cambia de color amarillo a blanco
Gel obtenido (final)	11.62	La viscosidad es alta, el color es blanco.

4.2.1 Temperatura óptima de calcinación, morfología y estructura

La temperatura óptima de calcinación fue determinada con análisis simultáneo DSC/TGA. En la Figura 4.4, se pueden observar cinco picos correspondientes a la gráfica de flujo de calor (DSC). El primer pico endotérmico (91°C) está asociado a la evaporación de productos acuosos con una pérdida en peso relativamente grande (60%). El segundo pico endotérmico (230°C) se atribuye a la evaporación y combustión de la sustancia orgánica. El tercer pico exotérmico (395°C) causada por la combustión de carbonatos y el cuarto pico exotérmico (457°C) relacionado con la red cristalina, está energía es liberada durante la formación de la estructura perovskita. Se observa además un último pico exotérmico que es asociado a la formación de titanatos (827°C). La pérdida en peso total medida fue de 77.26%. El peso es constante desde 650-1000 °C, lo que sugiere que pueda calcinarse con éxito durante este rango; sin embargo, debe elegirse una temperatura por encima del último pico exotérmico para asegurar la transformación completa, en este caso se decide por 850°C.

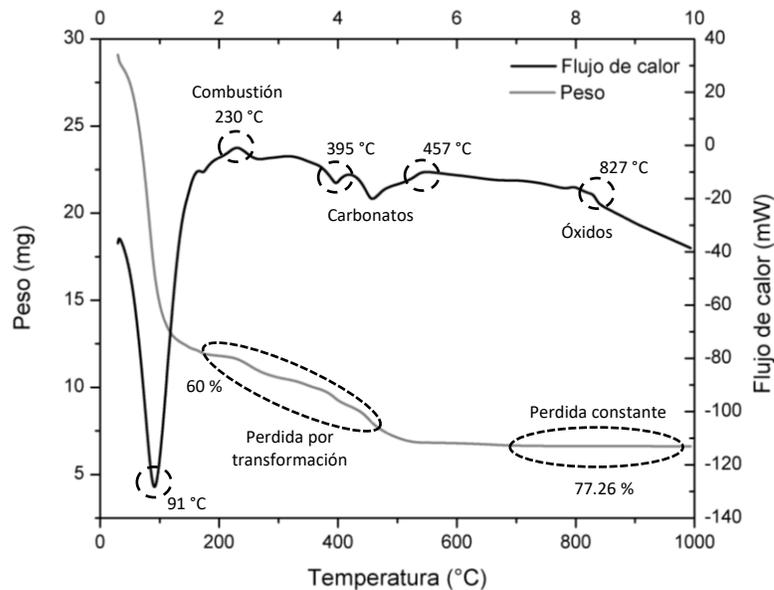


Figura 4.4 Análisis TGA/DSC de gel precursor ($\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$)

La calcinación se llevó a cabo en un horno Thermo Scientific Thermolyne F30428C-80 XL Box Furnace durante 5 horas según lo reportado para algunas perovskitas como por ejemplo $\text{Sr}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_3$ (Deganello *et al.*, 2009). La rampa de precalentamiento fue de $\sim 7^\circ\text{C}/\text{min}$, un total de 2 horas hasta llegar a la temperatura de 850°C . Esto es con la finalidad de que la cristalinidad sea conservada, y dar tiempo a que el oxígeno ocupe los sitios intersticiales. Después de las 5 horas de calcinación, se deja enfriar dentro del horno hasta alcanzar temperatura ambiente, lo cual ocurrió en un tiempo aproximado de 12 horas ($\sim 1.1^\circ\text{C}/\text{min}$), para conservar las propiedades del cristalito y evitar choques térmicos y/o fragilización. En la Figura 4.5 se observa el proceso en laboratorio, al final el polvo obtenido (de color blanco) es triturado a mano en un mortero de cuarzo.

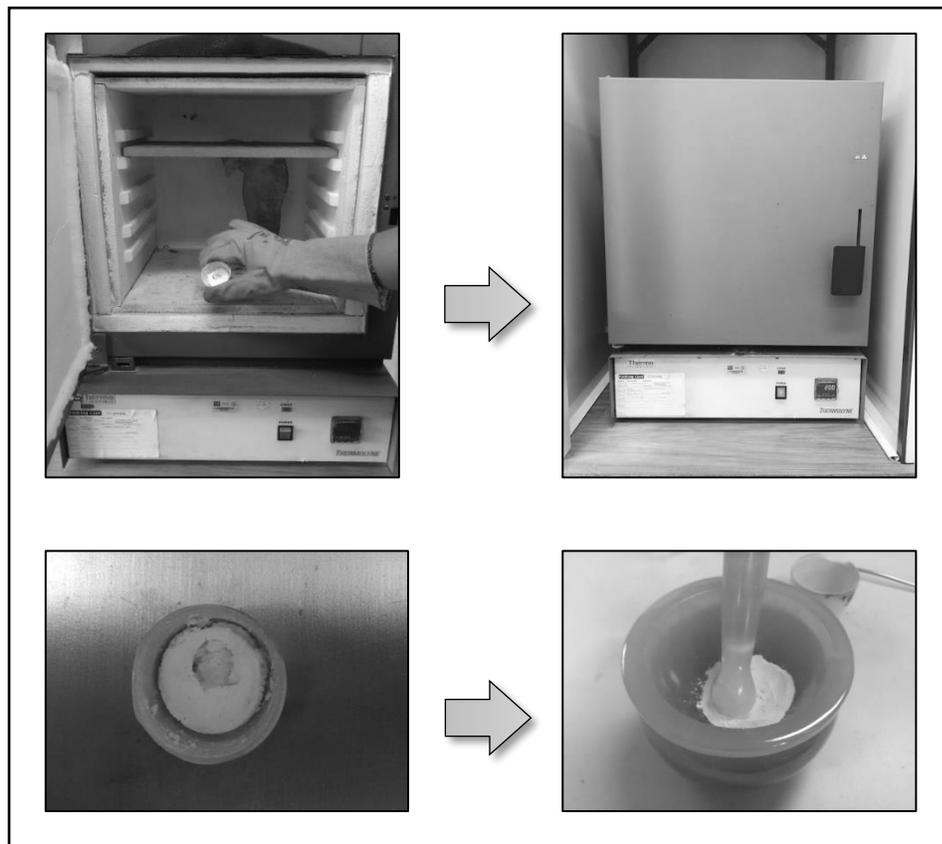


Figura 4.5 Proceso de calcinación de gel precursor en el laboratorio.

En la Figura 4.6 se observan los patrones XRD del polvo $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. El patrón de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ mostró una estructura tipo perovskita policristalina bien definida sin ninguna orientación preferida dominante, similar al patrón del CIF-1001022 registrados en la base de datos cristalográficas (COD).

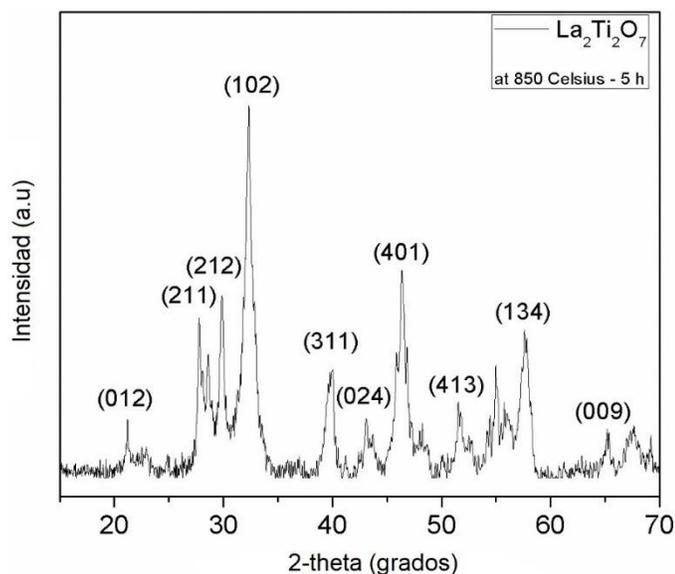


Figura 4.6 Patrón de XRD de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

El patrón presenta picos marcadamente nítidos con alta intensidad. Como se podría sospechar, de acuerdo con el sitio del catión, se mostró una variación en el parámetro de red, pero no se observó cambio notable. La ampliación de los picos, especialmente el pico (102), se atribuye a defectos estructurales en la muestra. Las vacantes de oxígeno se identifican en la muestra con la presencia de deficiencia de cationes en la fase de perovskita. Con la ayuda de del refinamiento Rietveld (ver Anexo 2), fue posible la determinación de los parámetros de red. En la Tabla 4.3 se muestran los parámetros obtenidos.

Tabla 4.3 Parámetros de red obtenidos por refinamiento Rietveld ($\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$)

Tipo de estructura $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ Rwp = 4.1 %			
Monoclínica – Grupo espacial P21:c			
Parámetros de red			
A (Å)	B(Å)	C(Å)	Gamma (Grados)
7.8262	12.8914	5.49	98.081°

La estructura resultante por medio del análisis fue del tipo monoclinico de grupo espacial p21. Los parámetros de red encontrados son: $a = 7.8262 \text{ \AA}$, $b = 12.8914 \text{ \AA}$, $c = 5.49 \text{ \AA}$ y $\beta = 98.081^\circ$, y el valor del refinamiento fue de 4.1%, que de acuerdo a la técnica se encuentra dentro de un rango aceptable ($R_{wp} < 5\%$) (Toby, 2006). Con los parámetros de red obtenidos es posible simular la celda unitaria y el crecimiento con el software de uso libre JSmol. En la Figura 4.7 podemos observar que la celda unitaria está conformada por 26 átomos de O_2 , 8 de La y 8 de Ti. Cuando conforman una multicelda, esta será de forma alargada, sin muchas variaciones. Al observar los radios iónicos, podemos notar que se acomodan en series de 4 Ti, 2 La, 2 Ti y así consecutivamente, mientras tanto el oxígeno se ubica en grupos de 6. El crecimiento molecular es aleatorio se da en capas y probablemente dispersado aglomeradamente.

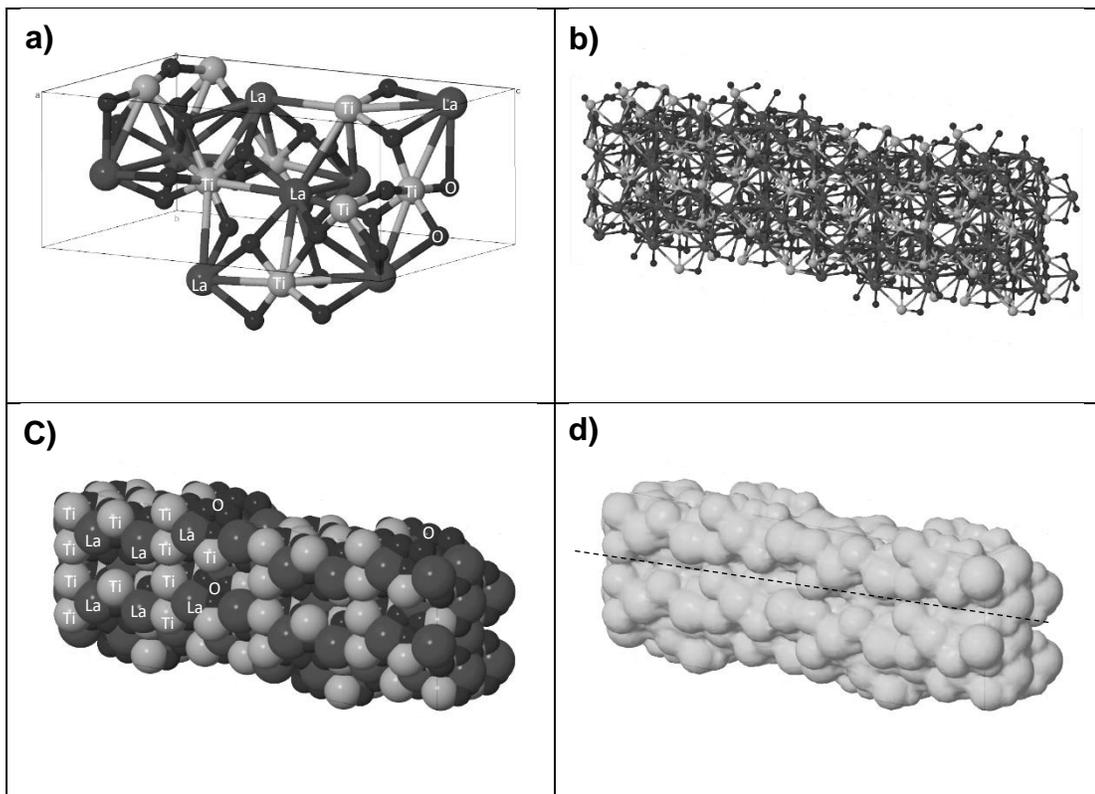


Figura 4.7 Simulación molecular de $La_2Ti_2O_7$: a) Celda unitaria, b) Múltiples celdas, c) Radios iónicos y d) Crecimiento molecular.

En la Figura 4.8 se muestran micrografías SEM a varias ampliaciones (3000, 7000, 11000 y 30000 X). Se observa que el crecimiento de los cristales fue aglomerado y de forma esférica, la superficie de cada partícula es semi-compacta, conformada por otras más pequeñas difíciles de ver con SEM.

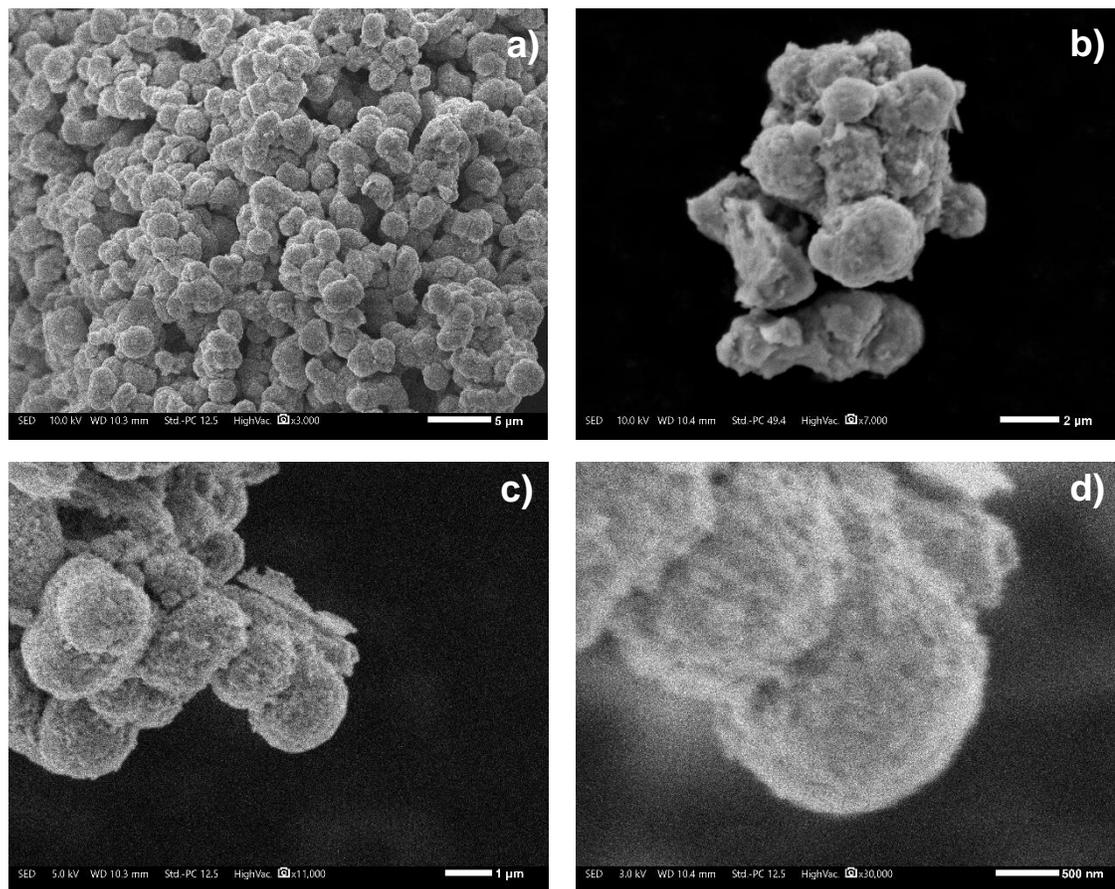


Figura 4.8 Micrografías de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ a diferentes ampliaciones.

Al igual que con las partículas de los óxidos iniciales, se midieron y analizaron con el software ImageJ. En la Tabla 4.4 se enlistan los parámetros encontrados, para un conteo de 100 partículas.

Tabla 4.4 Análisis de tamaño de partícula aglomerada de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

Parámetro	Oxido de Lantano
Promedio	0.918 μm
Desviación estándar	2.559
Min	0.779 μm
Max	1.528 μm

Con la finalidad de conocer las propiedades en dispersión, polvo de titanato de lantano (1 miligramo) fue diluido en una mezcla de etanol y agua (1 mililitro), en proporción 70/30 respectivamente. La solución fue agitada en un equipo ultrasónico Cole-Parmer® durante 30 minutos y fueron tomadas 4 muestras para los análisis.

La primera prueba realizada fue la determinación del tamaño de partículas en dispersión, mediante dispersión de luz dinámica (DLS). En la Figura 4.9 a, se observa una gráfica de porcentaje de intensidad vs diámetro de partícula. La fidelidad de la muestra demostró excelentes intensidades (95-99.5%), y disminución de tamaño de partículas aglomeradas (288 nm en promedio) respecto a las imágenes SEM, esto se debe a que se desprenden durante la dispersión.

En el caso del análisis de espectrofotometría Uv-vis (Figura 4.9 b), las 4 muestras revelaron la misma tendencia, una longitud de onda a frecuencias altas, pero de baja intensidad ($\lambda < 200$ nm), específicamente de 192 nm. Dentro del espectro electromagnético este es ubicado en el ultravioleta de vacío, lo cual le da cualidades excepcionales para otras aplicaciones conocidas, como lo son paneles de plasma (PDPs), lámparas sin mercurio, etc.

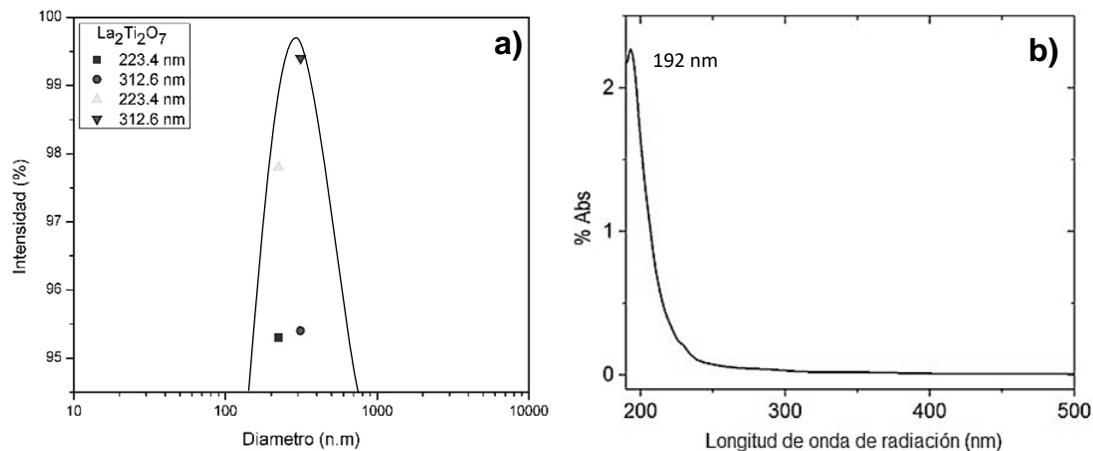


Figura 4.9 Análisis de dispersión ($\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$): a) DLS y b) Uv-vis

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) nos revela los detalles de las partículas aglomeradas, porque el SEM y DLS solo dan información de la superficie. La muestra es preparada en dispersión, como en las pruebas anteriores y es depositada en una rendija circular de cobre, de ~2 mm de diámetro y secada en aire durante 30 minutos a 80 °C para vaporizar el etanol.

La Figura 4.10 a muestra pequeños granos esféricos, es certero que estas conformen las partículas aglomeradas vistas superficialmente en SEM. Al realizar una amplificación se nota la existencia de cientos de nanopartículas que tienden a concentrarse; estas nanopartículas conforman los granos (Figura 4.10 b).

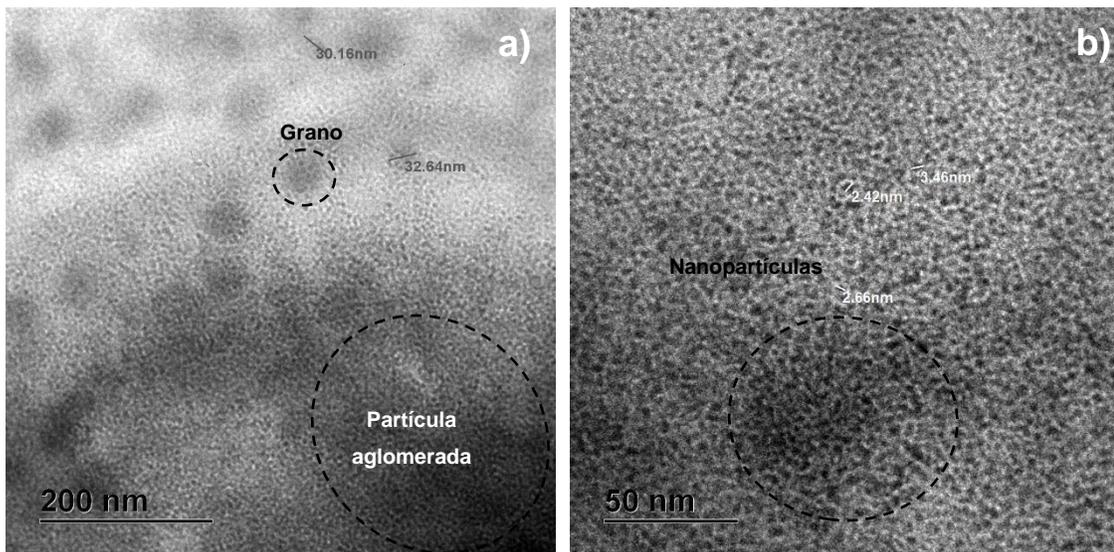


Figura 4.10 Imágenes TEM de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ a diferentes amplificaciones

Se analizó cada imagen con ImageJ (Tabla 4.5), la amplificación de 200 nm reveló que estas zonas miden en promedio 34.513 nm, conformadas a su vez por nanopartículas de 2.516 nm en promedio.

Tabla 4.5 Análisis de tamaño de partícula nanométrica de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

Parámetro	200 nanómetros (granos)	50 nanómetros (nanopartículas)
Promedio	34.513 nm	2.516 nm
Desviación estándar	5.319	0.708
Min	22.5 nm	1.205 nm
Max	41.928 nm	5.252 nm

4.2.2 Caracterización electroquímica

Se prepararon electrodos de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ y de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ como se describió en el capítulo 3. Los pesos de la malla de esponja de níquel fueron registrados antes de ser prensados y después de haberlos prensado (en el caso de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, no es necesario). La diferencia de los pesos es la cantidad de material depositado en los electrodos. Después se determina la corriente (j) a partir del peso del material (g) y la densidad de corriente (I), esto es un parámetro fundamental para las pruebas. Como comentamos en la sección de técnicas electroquímicas, las densidades de corrientes elegidas fueron 10, 30, 60 y 125 mA, respectivamente. En la Tabla 4.6 se resumen los datos obtenidos antes y después del prensado, así como la corriente calculada.

Tabla 4.6 Detalles de electrodos de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

Parámetro	Electrodo 1	Electrodo 2	Electrodo 3	Electrodo 4
Peso esponja de níquel	0.1556 g	.1491 g	0.1577 g	.1585 g
Peso después de prensado	0.2269 g	.2323 g	.1971 g	.2070 g
Cantidad de material (g)	0.0713 g	0.159 g	.0394 g	0.0485g
Densidad de corriente (I)	10 mA/g	30 mA/g	60 mA/g	125 mA/g
Corriente (j)= $(I)(g)$	0.713 mA	4.77 mA	23.64 mA	60.625 mA

Se prepara 1000 ml de solución de KOH 6 molar (Sigma-Aldrich), con PM de 56.11 g/mol. El cálculo de los gramos necesarios para la solución, son descritas por la siguiente ecuación.

$$\frac{g}{L} = \text{Molaridad}(PM) \quad (4.1)$$

Sustituyendo

$$\left(6 \frac{M}{L}\right) \left(56.11 \frac{g}{mol}\right) = 336.66 \text{ g/L}$$

Antes de realizar las pruebas se aplica un potencial a circuito abierto (OCP) durante 12 horas para conocer el comportamiento del material en el medio. La estabilización se dio a -163.5 mV aproximadamente.

Experimentos de voltametría cíclica se llevaron a cabo para revelar las reacciones electroquímicas de reducción-oxidación del electrodo $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ en una solución acuosa de 6 M KOH. La Figura 4.11, muestra el voltamograma cíclico del electrodo negativo (sin material no existen variaciones de la curva).

El pico de oxidación anódico del hidrogeno está en un rango de potenciales entre -0.65 y -0.75 V vs. el electrodo de referencia de Hg/HgO, y el pico de absorción catódica del hidrógeno se observa alrededor de -0.75 y 0.85 V. Estos picos aparecen en valores potenciales similares a los de los electrodos de hidruro metálico (Mohamedi *et al.*, 2002).

El pico de desorción del hidrógeno aparece antes del pico de oxidación electroquímica del hidrógeno, lo que sugiere la posible existencia de una fuerte quimisorción del hidrógeno. Además, el pico de reducción se define con el aumento del número de ciclos, indicando que el electrodo $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, a diferencia de la mayoría de los óxidos de perovskitas ABO_3 registrados hasta la fecha (Henao & Martínez-Gomez, 2017), debe activarse antes de alcanzar su capacidad máxima.

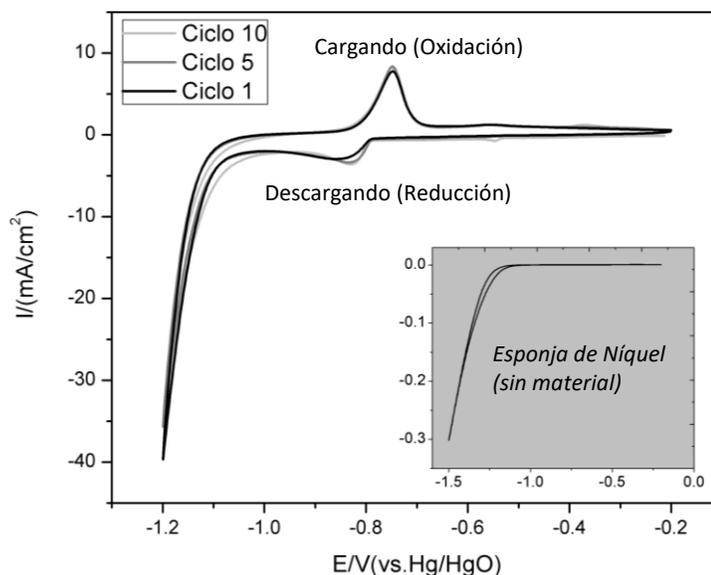


Figura 4.11 Voltamograma cíclico de electrodo de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

La Figura 4.12 muestra el rendimiento cíclico del electrodo a varias densidades de corriente y la Tabla 4.7 resume las capacidades máximas obtenidas.

Tabla 4.7 Capacidades máximas de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

Densidad de corriente (I)	Capacidad máxima
10 mA/g	379 mAh/g
30 mA/g	228 mAh/g
60 mA/g	112.64 mAh/g
125 mA/g	60.23 mAh/g

Sin embargo, a pesar de que la prueba “a” (10 mA/g) muestra gran capacidad, esta no es estable y tiende a caer rápidamente. De la misma manera sucede con las pruebas a 60 (“c”) y 125 mA/g (“d”). La muestra “b”, es la única que presenta buena capacidad de retención.

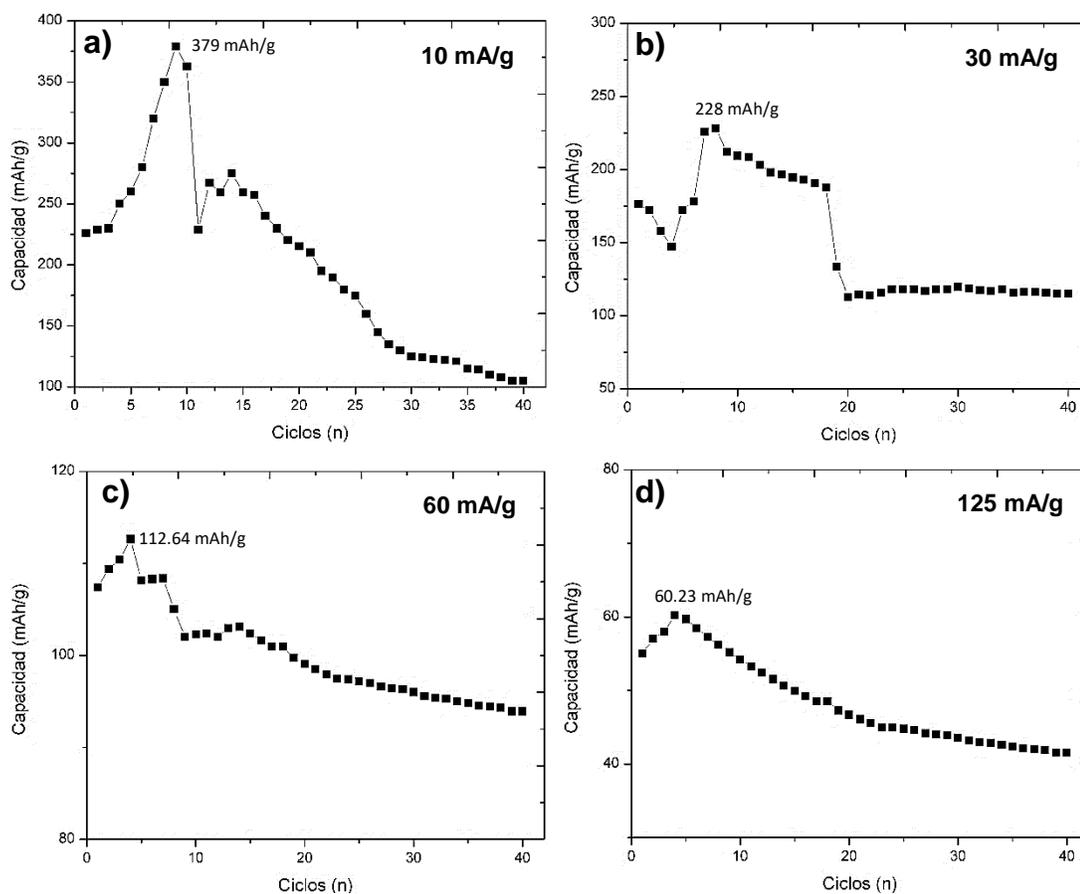


Figura 4.12 Rendimiento cíclico del electrodo de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$: a)10 mA/g b)30 mA/g c)60 mA/g d)125mA/g

En la prueba a 30 mA/g la capacidad inicial de descarga electroquímica fue de 178 mAh/g, representando aproximadamente al 0.66% en peso de hidrógeno. Durante el 4º al 7º ciclo, las capacidades de descarga aumentaron hasta alcanzar un valor máximo de 224 mAh/g en el 8º ciclo (~0.84% peso de hidrogeno), se observa 47 % de decaimiento (53% de retención de capacidad), las cuales son estables a partir del ciclo 20 en ~114 mAh/g. resultado confirma que los electrodos deben de ser activados. Las curvas de carga-descarga son comparables a las de las aleaciones de almacenamiento de hidrógeno convencionales (Feng *et al.*, 2001) y a las de lo de perovskitas ABO_3 (Kaabi *et al.*, 2016). La curva de carga (Figura 4.13) muestra un plateau de potencial largo y plano, posiblemente debido a la formación de enlaces químicos estables entre los átomos de hidrógeno y el oxígeno en la estructura del óxido. Es interesante ver que el plateau de potencial de descarga comienza aproximadamente a -0.75 V, que es significativamente más baja que en los electrodos tipo perovskita ABO_3 (~-1.2 V). Esta diferencia entre las estructuras perovskitas ABO_3 y $A_2B_2O_7$ podría ser causada por la presencia de sitios de almacenamiento en la estructura $La_2Ti_2O_7$ con fuerzas repulsivas más fuertes del ambiente local, resultando en un aumento del sitio intersticial.

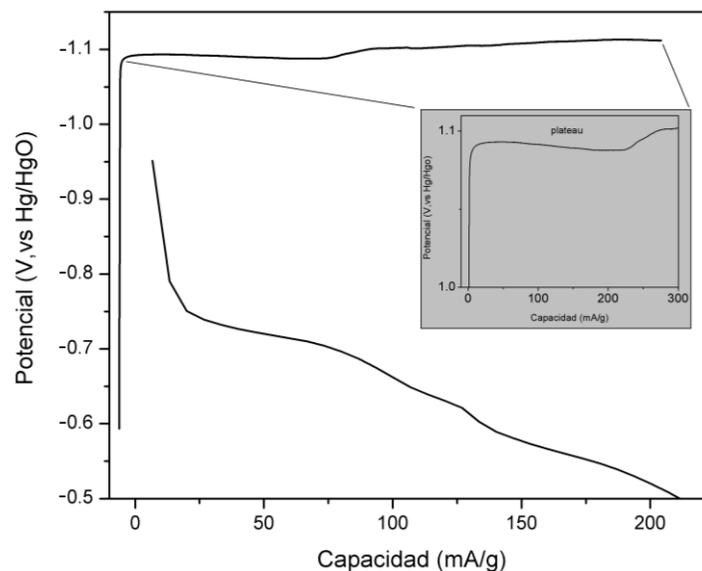


Figura 4.13 Curva carga-descarga del electrodo $La_2Ti_2O_7$

Para comparar el rendimiento del electrodo a diferentes corrientes de descarga, se evaluó la alta tasa de descargabilidad (%HRD). %HRD es un parámetro que refleja la capacidad de descarga a diferentes densidades de corriente y puede estar dominado por la velocidad de transferencia de carga y la velocidad de difusión de los átomos de hidrógeno en la superficie del electrodo (Liao *et al.*, 2004). El %HRD puede calcularse mediante la siguiente ecuación (Yuan *et al.*, 2017):

$$\%HRD = \frac{C_n}{C_{max}} * 100\% \quad (4.2)$$

Donde, C_n es la capacidad con una densidad de corriente de descarga “n” (mA/g), y C_{max} es la capacidad con una densidad de corriente máxima.

La curva HRD (Figura 4.14) revela que el rendimiento de los electrodos de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ experimenta una disminución progresiva de la capacidad cuando la densidad de corriente de descarga aumenta. La capacidad máxima es de 379 mAh/g a una densidad de corriente de 10 mA/g, sin embargo, su capacidad de descarga se reduce sólo a 60.23 mAh/g a 125 mA/g (%HRD ~ 16%).

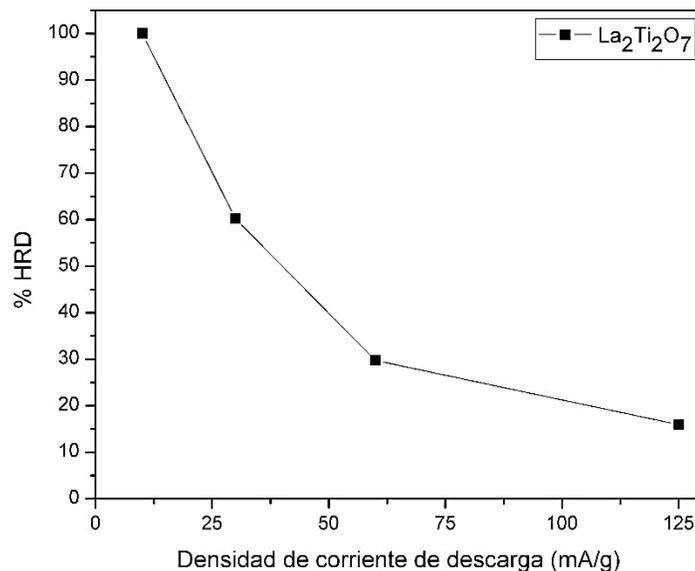


Figura 4.14 Tasa de descargabilidad (% HRD) de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

Este comportamiento también se observó en una perovskita de $\text{LaFeO}_3\text{-rGO}$ (Yuan *et al.*, 2017), lo que se ha atribuido al aumento de la cinética de reacción electroquímica en la superficie del electrodo cuando aumenta la tasa de descarga. En términos de capacidad de descarga, el electrodo $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ presenta valores cercanos a los valores de capacidad en óxidos tipo perovskitas ABO_3 , por ejemplo, LaFeO_3 (Deng *et al.*, 2010).

En la Figura 4.15 se observa la curva de corriente-tiempo obtenida a partir de la cronoamperometría, para el electrodo de 30 mAh/g en 2 estados de carga (50 y 100 %SOC), la curva se divide en 2 regiones (Nishina *et al.*, 1997). En la primera región la corriente experimenta una rápida disminución debido al rápido consumo de hidrógeno en la superficie del electrodo. Esta región está fuertemente gobernada por la cinética de transferencia de carga y la difusión (cinética mixta). Sin embargo, en la segunda región, la corriente disminuye gradualmente de manera lineal con el tiempo y es controlada por la difusión de hidrógeno. La respuesta de tiempo actual del electrodo $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ presenta ambas regiones (mezcladas y controladas por difusión) que se separan entre sí debido al efecto de los estados de carga (SOC).

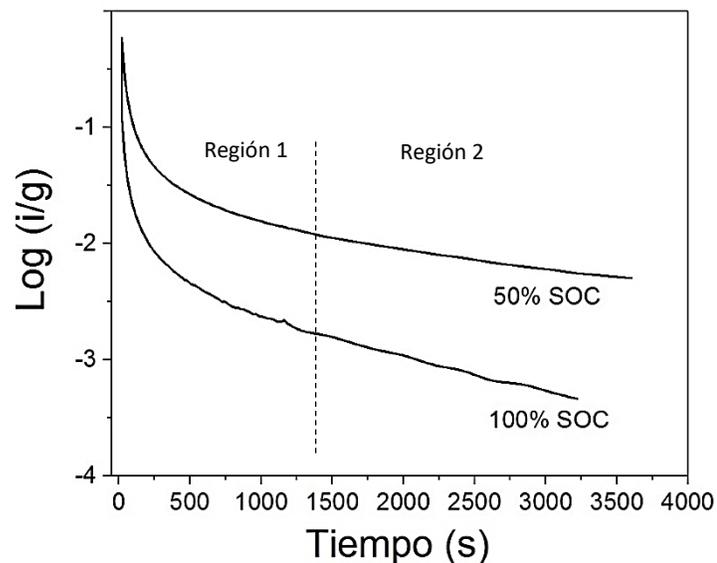


Figura 4.15 Curva de corriente-tiempo del electrodo $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

Según el modelo propuesto por (Zheng *et al.*, 1995), el coeficiente de difusión de hidrógeno puede determinarse con la ecuación 2.8, descrita en técnicas electroquímicas. En el anexo 3, se realiza un ejemplo del cálculo de la pendiente y coeficiente de difusión de hidrogeno.

El coeficiente de difusión (DH), se estimó para los dos estados de carga, tomando como de radio de partícula .959 μm . En la Tabla 4.8 se muestran los resultados a partir del valor de las pendientes. DH disminuye con los estados de carga. Esto se atribuye a que las vías de difusión están asociadas a las posiciones de oxígeno dentro de la estructura de perovskita. Cuando el electrodo se carga, las posiciones de oxígeno son ocupadas por hidrógeno en enlaces O-H bien establecidos. Sin embargo, cuando el número de iones H^+ , insertados en la celda unitaria aumenta, el enlace O-H reduce su fuerza y en consecuencia la energía de activación necesaria para romper el enlace O-H, facilitando el transporte de iones de hidrógeno (Wang *et al.*, 2012). Los electrodos de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, presentan valores de DH similares a otros óxidos tipo perovskita pero inferiores a los intermetálicos ($< \text{DH } 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$), esto se debe a su naturaleza de inserción y transporte de iones (Kaabi *et al.*, 2016).

Tabla 4.8 Coeficientes de hidrógeno de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

Lantano	Pendiente	DH (cm^2/s)
100 SOC	-8.08E-04	4.33E-13
50 SOC	-4.48E-04	2.20E-13

Graficas de resistencia a la polarización lineal fueron obtenidas para revelar más información sobre la cinética del proceso. La técnica de polarización lineal implica reacciones de reducción/oxidación de hidrógeno en la capa superficial del electrodo de óxido y, como resultado, la tasa de transferencia de carga en la superficie del electrodo puede ser evaluada por la densidad de corriente de intercambio (I_0) de acuerdo con la ecuación descrita en las técnicas electroquímicas.

En la Figura 4.16 muestra la curva de polarización lineal. Se puede ver que la corriente de polarización tenía una relación lineal en el rango de sobrepotencial de -6 a 6 V.

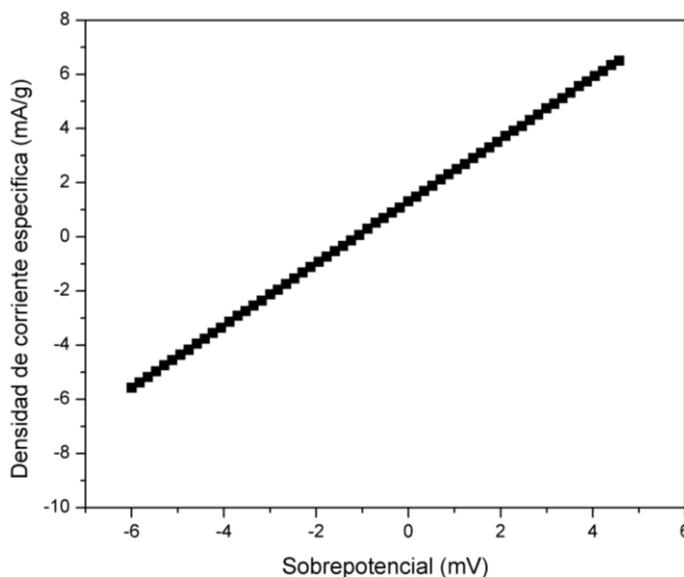


Figura 4.16 Curva de resistencia a polarización lineal del $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

La densidad de corriente de intercambio calculada fue de 29.42 mA/g (anexo 3) con pendiente de 1.14477. Este valor está en el mismo orden que los valores de óxidos de perovskita estudiados anteriormente, por ejemplo, un electrodo tipo perovskita elaborado con polvo nanométrico LaFeO_3 tiene un valor de i_0 de 28 mA/g y un coeficiente de difusión de 10^{-14} a temperatura ambiente, muy cercano a los valores obtenidos con los electrodos de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Estos resultados sugieren que tanto las propiedades cinéticas como de transporte son bastantes similares a las reportadas para los óxidos tipos perovskita ABO_3 .

Se realizó micrografías para comparar lo sucedido en la superficie de un electrodo de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ después de las técnicas electroquímicas. En la Figura 4.17 a, podemos ver que la morfología antes de usar es uniformemente consistente, debido al prensado. La tonalidad que se observada es de un color claro. Obviamente la morfología del electrodo cambia después del uso como por ejemplo la perovskita LaGaO_3 (Kaabi *et al.*, 2016).

Podemos apreciar que la zona compacta se pulveriza y consume debido a la acción de los ciclos de carga/descarga, formando estructuras semiesféricas irregulares (algunas aglomeradas) de superficie compacta con tamaños desde 1.3 -40 μm (Figura 4.17 b) muy coherentes con últimos estudios (Kaabi *et al.*, 2018). Al momento de analizar otros sitios del electrodo, específicamente en la periferia, se observó que las partículas semiesféricas desarrollaron crecimiento de estructuras en forma de espinas aleatorias con un tamaño desde 1.021-10.073 μm (Figura 4.17 c). Sin embargo, al analizar el centro del electrodo, las estructuras en forma de espinas disminuyen de tamaño (como si se enrollaran), a tal punto de formar microesferas que se alojan en las partículas semiesféricas con un tamaño de 0.175-2.928 μm , estas son producto de la oxidación del electrodo en las descargas realizadas.

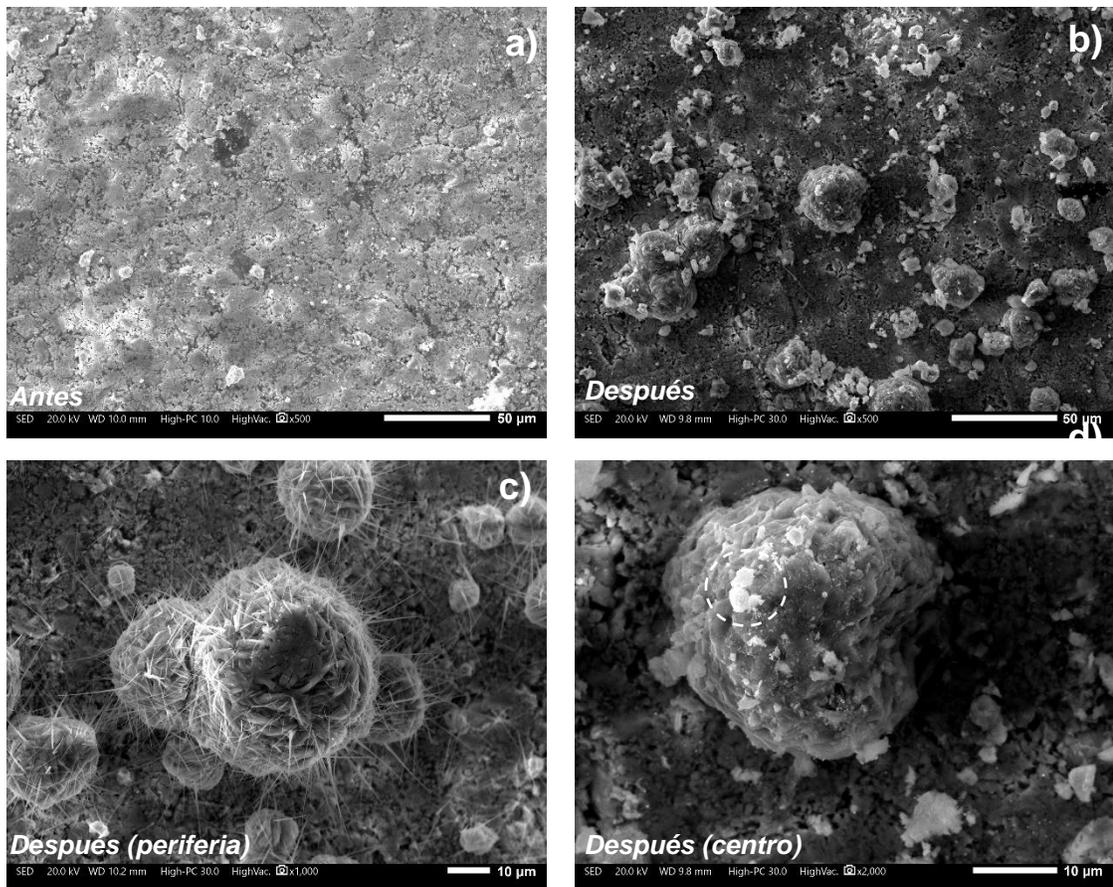


Figura 4.17 Micrografías de electrodos $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ a diferentes ampliaciones.

4.3 Titanato de neodimio ($\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$)

Mediante el método Pechini, el titanato de neodimio fue preparado 5 veces igual que titanato de lantano. Se agrega ácido nítrico gota a gota al polvo de óxido de neodimio previamente depositado en un matraz. El polvo de color púrpura se disuelve y la solución se vuelve transparente, mientras que se observa generación de vapor al igual que el titanato de lantano. Seguido de esto, se procede a añadir la solución de ácido acético. Durante 30 minutos la solución es agitada a 60 °C con una velocidad de 100 rpm. Al cabo del tiempo, se añade el tetrabutyl-titanato y se coloca el condensador con reflujo (en la entrada se registra 7.5 y en la salida 8.3 °C). La temperatura se aumenta hasta llegar a 130 °C. En los rangos de 126-128 °C, se vuelve a observar un cambio en la coloración de la solución, pasando de la fase transparente a rosa pastel, a diferencia de gel precursor de lantano, el color es instantáneo en toda la solución. La agitación es ajustada a 250 rpm.

Después de 2 horas la coloración de la solución cambia nuevamente, de rosa pastel se vuelve a púrpura. Finalmente, después del tiempo de agitación (5 horas) se procede con el desmontaje del condensador y se observa que preservo la coloración púrpura en toda la solución, además vuelve a obtenerse alta viscosidad como fue el caso del gel precursor de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. En la Tabla 4.9 se describen algunas observaciones durante el proceso de síntesis. La pérdida de volumen fue de ~19-20%, suponiendo que 14 ml es el 100%

Tabla 4.9 Observaciones de una síntesis de gel precursor ($\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$)

Etapas	Volumen (ml)	Observaciones
+Nitrato de Neodimio	6.60	La solución se vuelve transparente, genera gran cantidad de vapor de agua y genera calor.
+Ácido Acético	5	La solución permanece transparente, no genera calor, y se mantiene estable.
+Tetrabutyl Titanato	3.40	La solución se vuelve rosa pastel y es muy reactiva.
Formación de gel (total)	14	La viscosidad es muy baja, la solución cambia de color rosa pastel a púrpura.
Gel obtenido (final)	11.20	La viscosidad es alta, el color es púrpura.

4.3.1 Temperatura óptima de calcinación, morfología y estructura

Se realizó un análisis DSC/TGA para encontrar la temperatura óptima de calcinación. En la Figura 4.18 se observa cinco picos importantes que corresponden a la gráfica de flujo de calor. El primer pico es exotérmico (75.87°C) está asociado a la evaporación de productos acuosos con una pérdida en peso de ~27%. El segundo pico endotérmico (125.95°C) se atribuye a la evaporación y combustión de la sustancia orgánica. El tercer pico endotérmico (360.80°C) causada por la combustión de carbonatos y el cuarto pico endotérmico (514.93°C) relacionado con la con la formación de la red cristalina. El último pico exotérmico es asociado a la formación de titanatos (815.92 °C). La pérdida en peso total fue de 57.39% e indica la eliminación completa de todos los componentes orgánicos. Se observa además pérdida en peso constante desde 800 °C-1000 °C. En este rango puede calcinarse con éxito; de manera que se elige a 850 °C (por encima del ultimo pico exotérmico). Se puede asegurar que esta temperatura es óptima para otros titanatos de tierras raras ($A_2B_2O_7$) sintetizadas por el método Pechini.

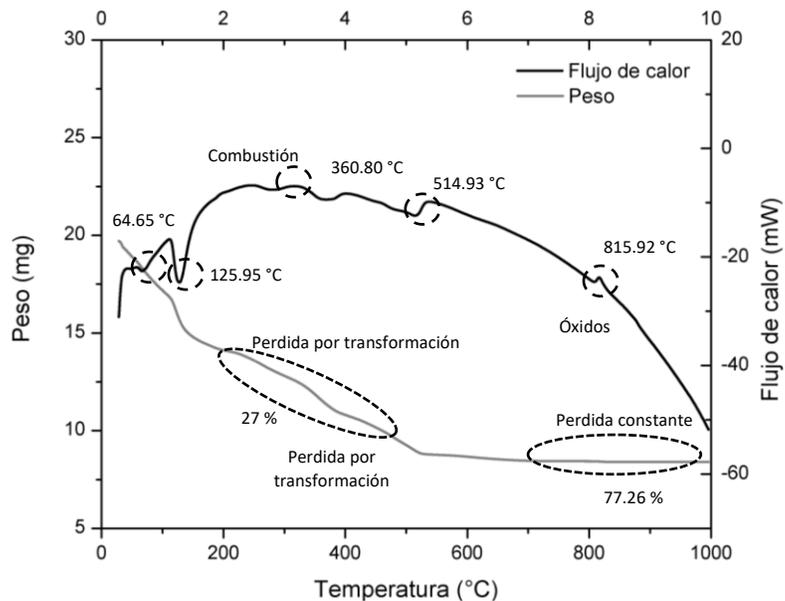


Figura 4.18 Análisis TGA/DSC de gel precursor ($Nd_2Ti_2O_7$)

La calcinación fue hecha de la misma manera que la del gel precursor de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. En la Figura 4.19 se observa el patrón XRD obtenido del polvo $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Se obtiene una estructura tipo perovskita policristalina.

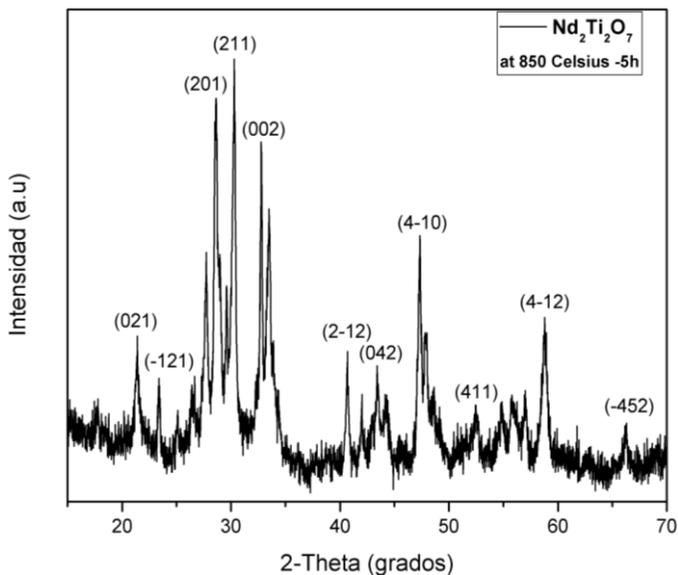


Figura 4.19 Patrón de XRD de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

El ensanchamiento de los picos, especialmente el pico (211), se atribuye a defectos estructurales en el polvo. Los defectos estructurales se identificaron con la presencia de perovskita catiónica $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$. Cuando se analizó con el CIF-2002197 (1975) se observó gran parte de esta fase, pero al analizarla con el nuevo CIF 2237725 (2013) se encontró que el ensanchamiento de los picos se debe a que la estructura se desplaza desde los centros geométricos de los respectivos poliedros de coordinación para que se produzca una polarización neta en el cristal, por lo que se descarta la formación de la fase $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$. En la Tabla 4.10 se enlistan los parámetros obtenidos para $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

Tabla 4.10 Parámetros de red obtenidos por refinamiento Rietveld ($\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$)

Tipo de estructura $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ Rwp = 4.73 %			
Monoclínica – Grupo espacial P21:c			
Parámetros de red			
A (Å)	B(Å)	C(Å)	Gamma (Grados)
7.6951	13.0444	5.4716	98.9102°

Por medio del análisis de Rietveld se determinó la estructura. Esta fue del tipo monoclinico del grupo espacial p21. Los parámetros de red encontrados son: $a = 7.6951494 \text{ \AA}$, $b = 13.044494 \text{ \AA}$, $c = 5.4716635 \text{ \AA}$ y $\beta = 98.91025^\circ$ y un valor de refinamiento de 4.73%, esto es un rango aceptable ($R_{wp} < 5\%$) (Toby, 2006). Mediante el software Jsmol y los parámetros de red, se simuló la celda unitaria y el crecimiento de partícula. En la Figura 4.20 vemos que la celda unitaria es análoga a la de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (formada por 26 átomos de O, 8 de Nd y 8 de Ti), sin embargo, la forma de multicelda será desfasada en dos regiones y compacta. También el reordenamiento de los átomos es distinto. Al observar la distribución de los radios iónicos se aprecia que el acomodamiento inicia en series 4 Ti, ligados a 4 O, seguidos de 2 Nd, luego 2 Ti ligados a 2 O que a su vez están unidos a 2 Nd. Después la misma serie se vuelve a repetir. Se puede observar que el crecimiento molecular es en capas, pero compacto.

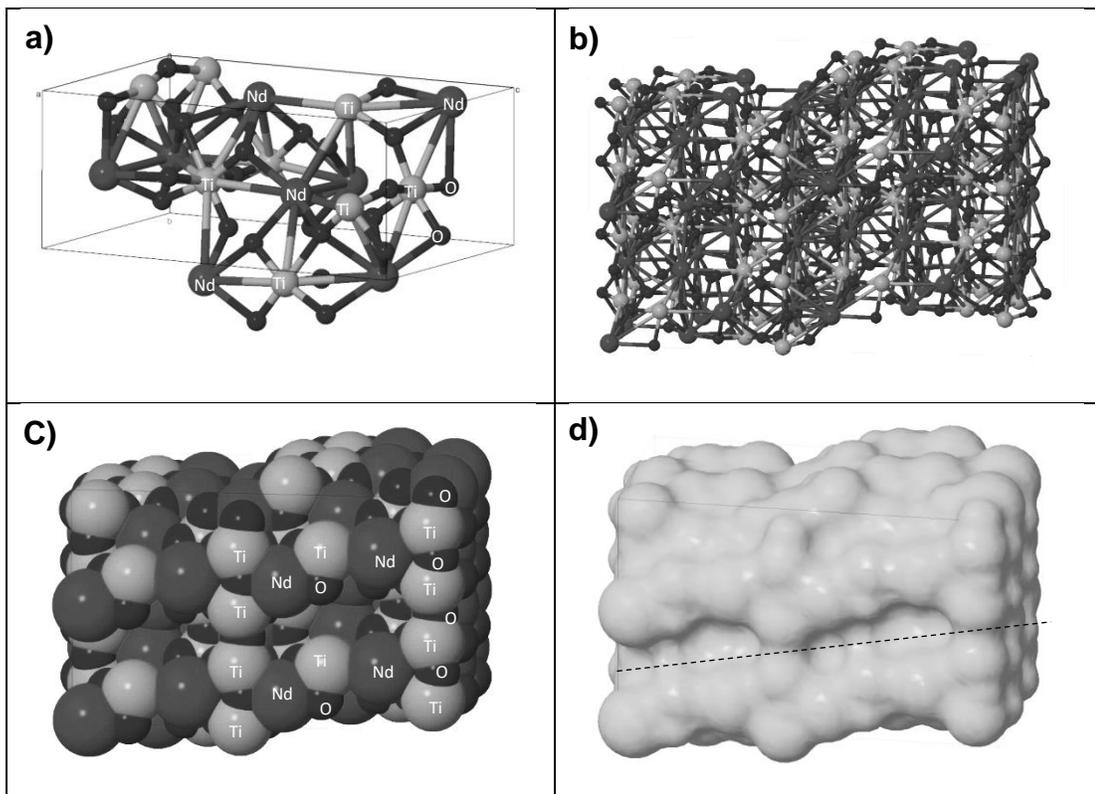


Figura 4.20 Simulación molecular de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$: a) Celda unitaria, b) Múltiples celdas, c) Radios iónicos y d) Crecimiento molecular.

En la Figura 4.21 se pueden observar las micrografías a diferentes ampliaciones. El crecimiento fue compacto y de estructuras aleatorias y de estructuras superiores, que en la superficie estaban compuestas por aglomeraciones menores a 500 nm, pero muy ordenadas.

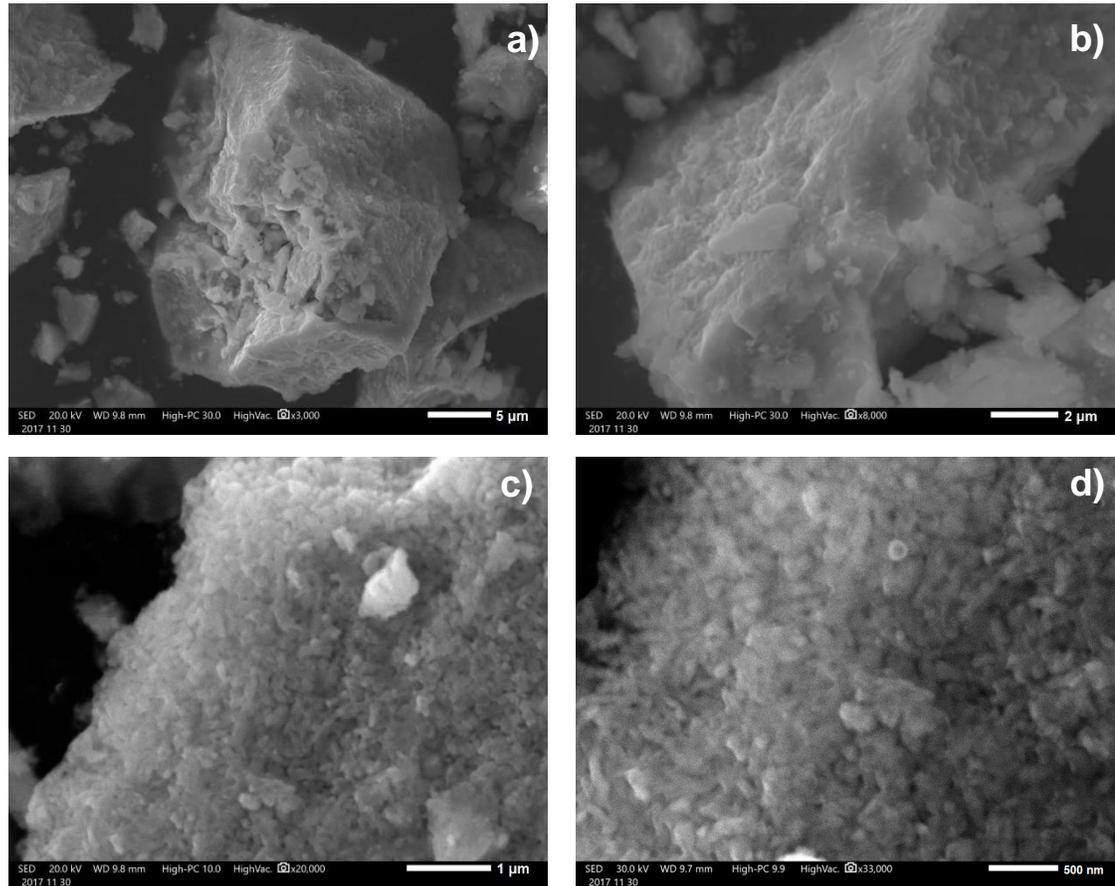


Figura 4.21 Micrografías de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ a diferentes ampliaciones.

Las estructuras fueron medidas evitando las aglomeraciones, para después ser analizarlos por TEM. En la Tabla 4.4 se enlistan los parámetros encontrados para un análisis de 100 partículas.

Tabla 4.11 Análisis de tamaño de partícula aglomerada de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

Parámetro	Oxido de Lantano
Promedio	3.601 μm
Desviación estándar	1.427
Min	1.115 μm
Max	6.537 μm

El polvo obtenido de titanato de neodimio (1 miligramo) fue disperso en una mezcla de etanol y agua (1 mililitro), con la misma proporción que titanato de lantano (70/30). Al igual que en la prueba anterior, el tiempo de agitación ultrasónica en el equipo Cole-Parmer® fue de 30 minutos, y 4 muestras fueron analizadas.

La determinación del tamaño de partículas en dispersión fue hecha en el equipo de dispersión de luz dinámica (DLS). En la Figura 4.22 a, podemos observar la gráfica correspondiente al porcentaje de intensidad vs diámetro de partícula (nm). En este caso el valor de las intensidades fue muy buena (96-98.5%), e igual que en la perovskita de lantano, el polvo sufre de disminución de tamaño de partículas (1032 nm en promedio), respecto a los datos obtenidos de las imágenes SEM, esto se debe a que se desprenden durante la dispersión.

Durante la espectrofotometría Uv-vis (Figura 4.22 b), las muestras nuevamente presentaron similitud, longitud de onda a altas frecuencias, pero de baja intensidad. En esta ocasión no se pudo observar la cumbre del pico de absorción. Sin embargo, se puede asegurar que se encuentra por debajo de intensidades bajas dentro del rango de ultravioleta de vacío ($\lambda < 200$ nm). Es importante ver, que los dos titanatos son similares en esta prueba.

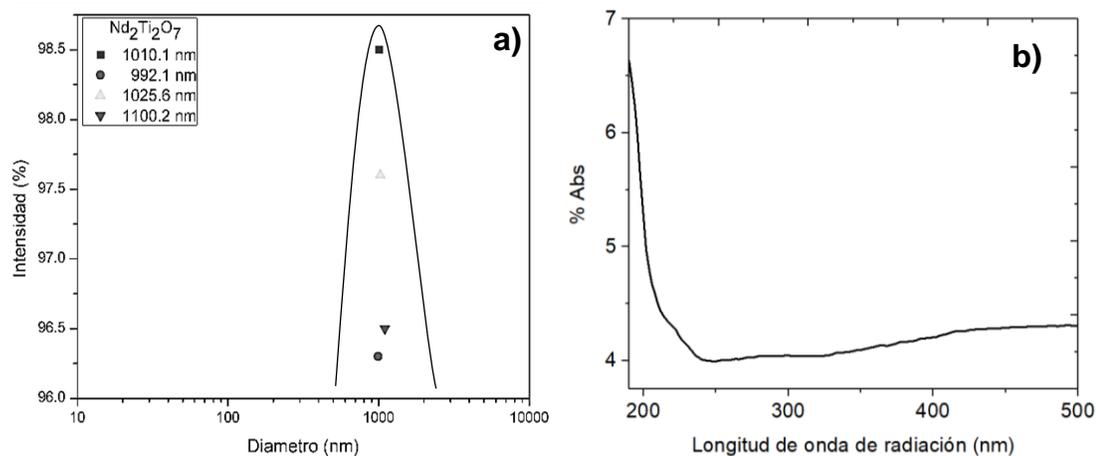


Figura 4.22 Análisis de dispersión ($\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$): a) DLS y b) Uv-vis

De la misma manera que el titanato de lantano, el titanato de neodimio fue preparado en dispersión y depositado en una rendija circular de cobre de ~2 mm de diámetro y secada en aire durante 30 minutos a 80 °C para vaporizar el etanol.

Se forman granos con alto contenido de nanopartículas atribuidas al ordenamiento de las celdas unitarias (Figura 4.23 b), estas se agrupan en cúmulos mayores que forman las partículas aglomeradas observadas en SEM. Sin embargo, como dato curioso las nanopartículas de titanato de neodimio parecen concentrarse aún más que la de la perovskita de lantano, formando incluso granos gemelos (Figura 4.23 a).

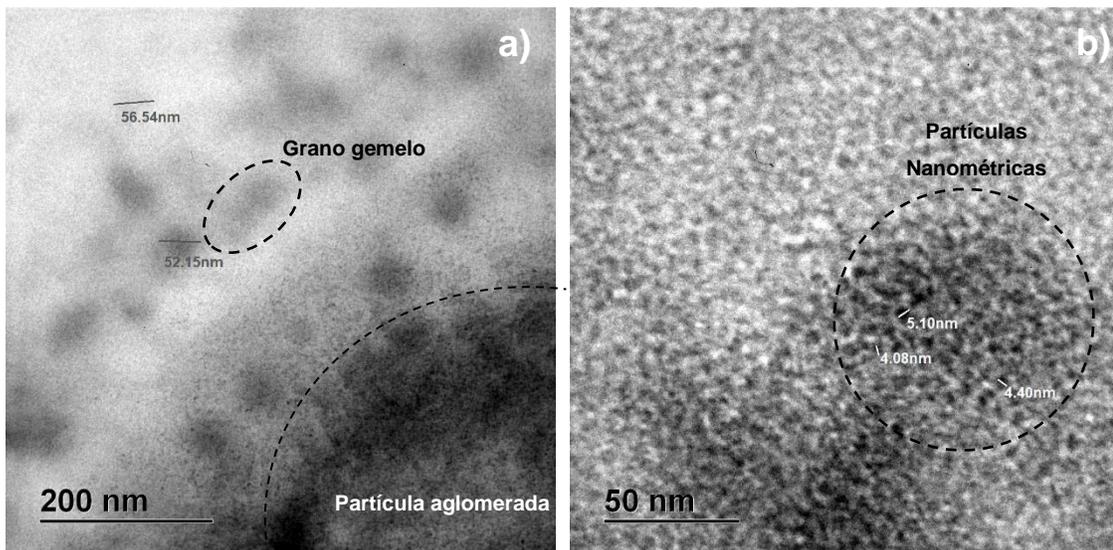


Figura 4.23 Imágenes TEM de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ a diferentes ampliaciones.

En la Tabla 4.5 se presenta un resumen del análisis realizado a las nanopartículas y los granos formados de titanato de neodimio. Como era de esperarse el tamaño en ambos casos son mayores a los de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

Tabla 4.12 Análisis de tamaño de partícula nanométrica de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

Parámetro	200 nanómetros (granos)	50 nanómetros (nanopartículas)
Promedio	52.806 nm	5.655 nm
Desviación estándar	7.184	1.074
Min	39.42 nm	3.324 nm
Max	65.946 nm	8.977 nm

4.3.2 Caracterización electroquímica

Electrodos de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ fueron preparados de la misma manera que el compuesto de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Los pesos de las mallas antes y después de ser prensados fueron registrados. La diferencia de los pesos da la cantidad de material depositado en los electros de Ni/Óxido. Se determina la corriente (j) para las diferentes densidades de corriente como fue el caso de los electrodos construidos anteriormente. En la Tabla 4.13 se resumen los datos obtenidos de los electrodos de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

Tabla 4.13 Detalles de electrodos de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

Parámetro	Electrodo 1	Electrodo 2	Electrodo 3	Electrodo 4
Peso esponja de níquel	0.1343 g	.1203 g	0.1316 g	.1344 g
Peso después de prensado	.2359 g	.2197 g	0.2240 g	.2392 g
Cantidad de material (g)	.1016 g	0.0994 g	0.0924 g	0.1048g
Densidad de corriente (I)	10 mA/g	30 mA/g	60 mA/g	125 mA/g
Corriente (j)=(I)(g)	1.016 mA	2.82 mA	5.544 mA	13.1 mA

Al igual que en las pruebas de la perovskita de lantano, se puso a prueba el potencial a circuito abierto (OCP) del montaje de la celda durante 12 horas y esta se estabilizó alrededor de -287 mV aproximadamente.

Nuevamente se llevaron a cabo experimentos de voltametría cíclica para verificar que reacciones electroquímicas de oxidación-reducción se lleven a cabo para los electrodos de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ en la solución acuosa de 6 M de KOH, previamente preparado.

En la Figura 4.24 podemos observar el voltamograma cíclico del electrodo negativo de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. En este caso podemos ver que el pico de oxidación anódico del hidrogeno se encuentra ubicado en un rango de potenciales entre -0.52 y -0.67 V vs. el electrodo de referencia de Hg/HgO, mientras tanto el pico de absorción catódico se ubica en valores de -0.84 y -0.96 V. Estos valores son muy cercanos a compuestos del tipo AB_5 (Young *et al.*, 2016).

Nuevamente el pico electroquímico de reducción del hidrogeno aparece antes del pico de oxidación. Esto quiere decir que existe fuerte quimisorción del hidrogeno en la superficie del electrodo. Se puede observar que conforme incrementan el número de ciclos, tanto el pico como de oxidación como de reducción se definen mejor, que como se discutió anteriormente con la voltametría de la perovskita de lantano, quiere decir que los electrodos deben ser activados antes de alcanzar su máxima capacidad. Podemos afirmar que en el caso de las perovskitas en capas base titanio $A_2B_2O_7$, probablemente desarrollan este tipo de comportamiento, otro ejemplo para reafirmar es $Er_2Ti_2O_7$ (Zhang et al., 2009), que tiene valores muy parecidos.

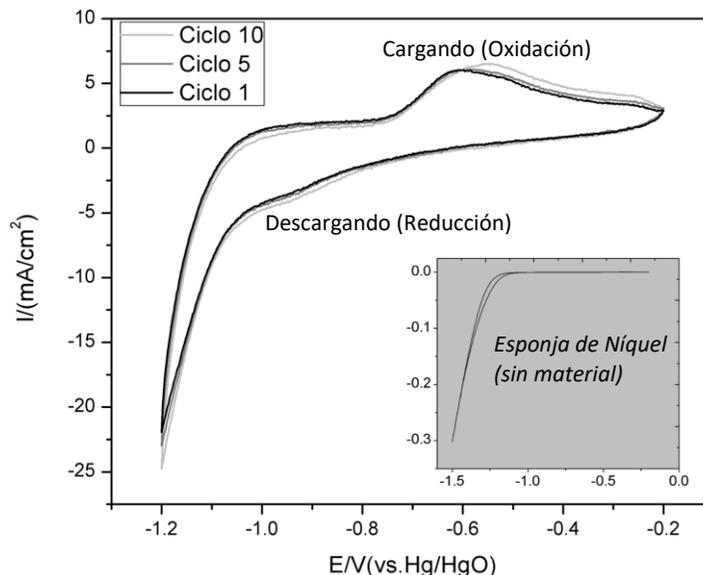


Figura 4.24 Voltamograma cíclico de electrodo de $Nd_2Ti_2O_7$

En la Tabla 4.14 se resumen las capacidades máximas obtenidas del rendimiento cíclico de los electrodos a varias densidades de corriente. La Figura 4.25 muestra gráficamente los rendimientos cíclicos.

Tabla 4.14 Capacidades máximas de $Nd_2Ti_2O_7$

Densidad de corriente (I)	Capacidad máxima
10 mA/g	356.13 mAh/g
30 mA/g	291.83 mAh/g
60 mA/g	123.59 mAh/g
125 mA/g	59.76 mAh/g

Como era de esperarse en los experimentos de voltametría cíclica, para alcanzar las capacidades máximas de cada electrodo es necesario realizar algunos ciclos de activación. A diferencia de los rendimientos cíclicos en los electrodos de titanato de lantano, los electrodos de titanato de neodimio mostraron buena retención de capacidad sin muchas caídas bruscas.

La prueba "a" (10 mA/g) mostró una buena capacidad máxima (356.13 mAh/g al 3° ciclo) a su vez la capacidad de retención desciende en buenos rangos de capacidad. Esta misma tendencia se dan en las pruebas a 60 ("c") y 125 ("d") mA/g. En específico las muestras que mostraron mejores capacidades máximas en contraste con las de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ fueron la prueba b y c.

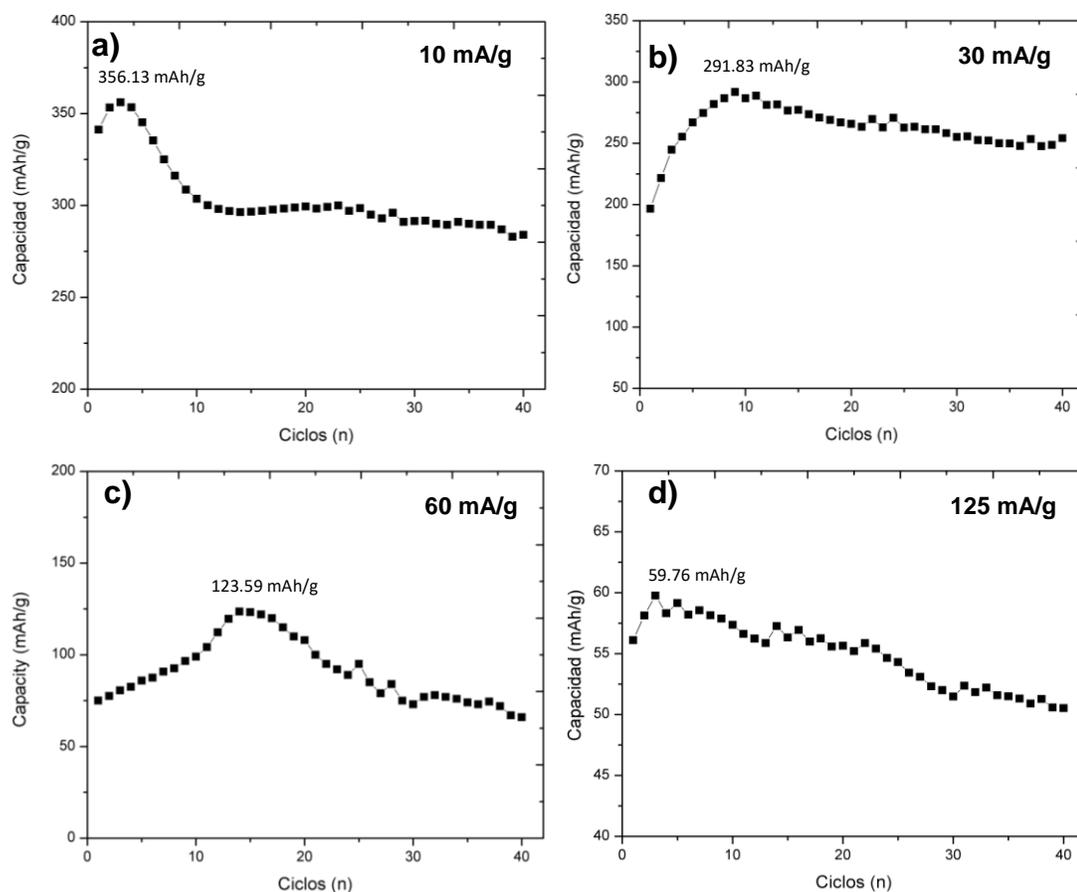


Figura 4.25 Rendimiento cíclico del electrodo de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$: a)10 mA/g b)30 mA/g c)60 mA/g d)125mA/g

La muestra "b" (30 mA/g) en esta ocasión también obtuvo mejores resultados. Su capacidad inicial se dio a 196 mAh/g, que corresponde a ~0.64% en peso de hidrógeno. Desde el 2° al 8° ciclo se observa un incremento de las capacidades hasta llegar al valor máximo de 291.83 mAh/g en el 9° ciclo (~0.95% peso de hidrogeno). El decaimiento que se da desde el ciclo 9° hasta el 20°, representa apenas 9.72 % que corresponde a 90.28% de retención de su capacidad. Estas son presentan valores estables a ~269 mAh/g. Como vimos anteriormente con los resultados de titanato de lantano, las curvas de carga y descarga son comparables con aleaciones convencionales de almacenamiento de hidrogeno y con otras perovskitas de la familia de titanatos, por ejemplo $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Zhang et al., 2009). La curva de carga por su parte (Figura 4.26), muestra un plateau que es plano en toda su fase. Esto puede explicarse por la formación de los enlaces químicos entre los átomos de hidrogeno y oxígeno en la estructura de la perovskita (O-H). Mientras tanto el plateau de la curva de descarga empieza alrededor de -0.8 V, más bajo que los electrodos de tipo perovskita ABO_3 . Es importante observar que la región óhmica se resalta a potenciales bajos en este caso a -0.4 V.

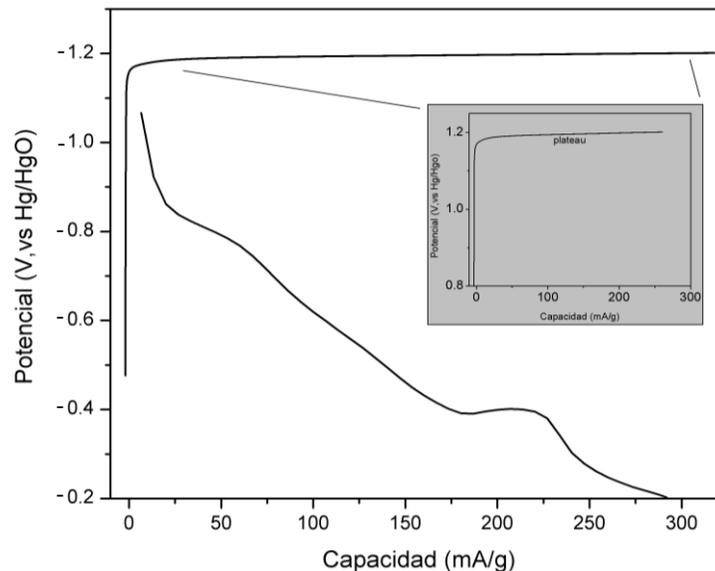


Figura 4.26 Curva carga-descarga del electrodo $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

Se calcula nuevamente la alta tasa de descargabilidad (%HRD), para los electrodos de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. En la Figura 4.27 podemos observar el rendimiento de los electrodos. Al igual que sucede con los electrodos de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, experimentan una disminución progresiva de la capacidad cuando la densidad de corriente aumenta. La capacidad máxima de descarga es de 356.13 mAh/g y corresponde a una densidad de corriente de 10 mA/g, pero la capacidad de descarga se reduce a 59.76 mAh/g que corresponde a una densidad de corriente de 125 mA/g (%HRD ~17%).

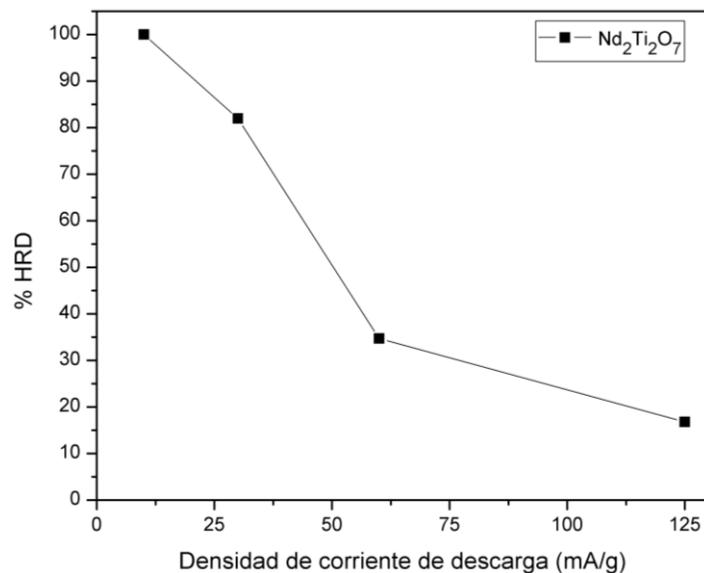


Figura 4.27 Tasa de descargabilidad (% HRD) de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

A pesar de ello, la tasa de descargabilidad a una densidad de corriente de 30 mA/g es de 83%, muy por encima del 61% mostrado por los electrodos de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Como se discutió anteriormente el comportamiento de la tasa de descargabilidad es producto del aumento de la cinética de reacción en la interfaz del electrodo y se encuentra en valores cercanos a perovskitas nanométricas como por ejemplo LaFeO_3 -rGO (Yuan *et al.*, 2017).

Con los datos obtenidos de experimentos de cronoamperometría para los electrodos, se elabora una curva semilogarítmica a dos estados de carga 50 y 100 % SOC y se calcula DH para radio de partícula de 1.8005 μm .

La Figura 4.28 muestra la curva de corriente-tiempo obtenida. La región 1 muestra que la corriente desarrolla una disminución rápida por que el hidrogeno tiende consumirse en la superficie del electrodo; en esta zona se da lugar a una mezcla de la cinética de transferencia de carga y la difusión. La región 2 muestra que la corriente disminuye de manera gradual en forma lineal; esta zona está controlada por la difusión de hidrógeno.

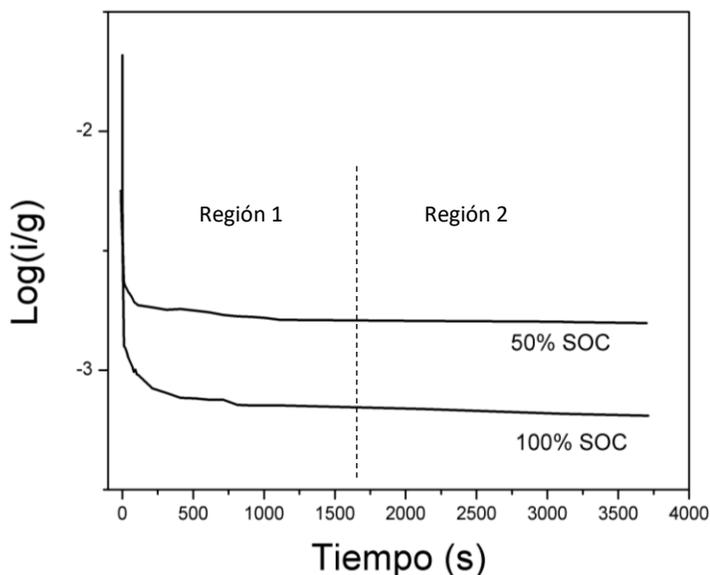


Figura 4.28 Curva de corriente-tiempo del electrodo $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

Como era de esperarse, los coeficientes de difusión (DH) disminuyen con los estados de carga (Tabla 4.15). En la carga se forman enlaces O-H bien establecidos, pero si se sobrepasa la inserción de iones H^+ en la celda unitaria, el enlace pierde fuerza y también la energía de activación para romper la ligadura O-H, facilitando el transporte de iones de hidrogeno (Wang *et al.*, 2012). Los valores DH son similares a los reportados para algunos óxidos tipo perovskitas por ejemplo LaGaO_3 ($\text{DH}=5.42 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) (Kaabi *et al.*, 2018).

Tabla 4.15 Coeficientes de hidrógeno de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

Lantano	Pendiente	DH ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$)
100 SOC	-7.52447E-05	5.6918E-13
50 SOC	-6.41099E-05	4.8496E-13

Con la finalidad de revelar información sobre la cinética del proceso, se realizaron experimentos de polarización lineal. En la Figura 4.29 se observa la curva de polarización lineal correspondiente a los electrodos de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. La densidad de corriente de intercambio fue calculada de igual manera que para los electrodos de la perovskita de lantano (ver anexo 4). El valor de la pendiente fue de 1.19031, el cual dio como resultado una densidad de corriente de intercambio de 30.58 mA/g. Estos valores son característicos de las perovskitas tipo ABO_3 , como fue discutido con la polarización lineal de los electrodos de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

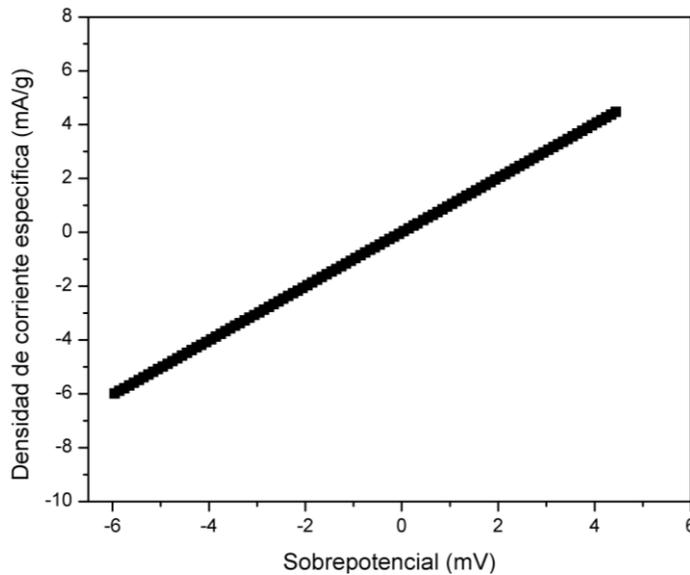


Figura 4.29 Curva de resistencia a la polarización lineal de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

Micrografías fueron hechas para revelar lo que pasó en la superficie de los electrodos de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ después de haber realizado las técnicas electroquímicas. En la Figura 4.30 a (antes de realizar técnicas electroquímicas) podemos ver que a pesar de haber realizado el prensado a 40 MPa aun existen zonas que no quedaron compactadas del todo, esto es por su naturaleza. En la Figura 4.30 b, vemos que la superficie del electrodo cambia por la acción del desgaste durante el proceso de carga/descarga.

Estos desgastes son clásicos para las perovskitas, por ejemplo LaGaO_3 (Kaabi *et al.*, 2016). Las partículas que se forman son de geometría irregular y aleatorias, de superficie compacta ampliamente distribuidas, con tamaños que van desde $0.4\text{-}6.5\ \mu\text{m}$ (menor a los de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$). En la periferia del electrodo (Figura 4.30 c), se encontraron algunas zonas que no mostraban desgaste todavía, a diferencia de las espigas que se formaron en los electrodos de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Al observar en todo electrodo, se puede notar la formación de microesferas que se alojan en las partículas irregulares, estas se desarrollan en forma de racimos aleatorios sin ninguna preferencia, los tamaños van de $0.020\text{-}0.250\ \mu\text{m}$ (Figura 4.30 d). Esto se atribuye principalmente a la oxidación del electrodo en los ciclos de carga/descarga.

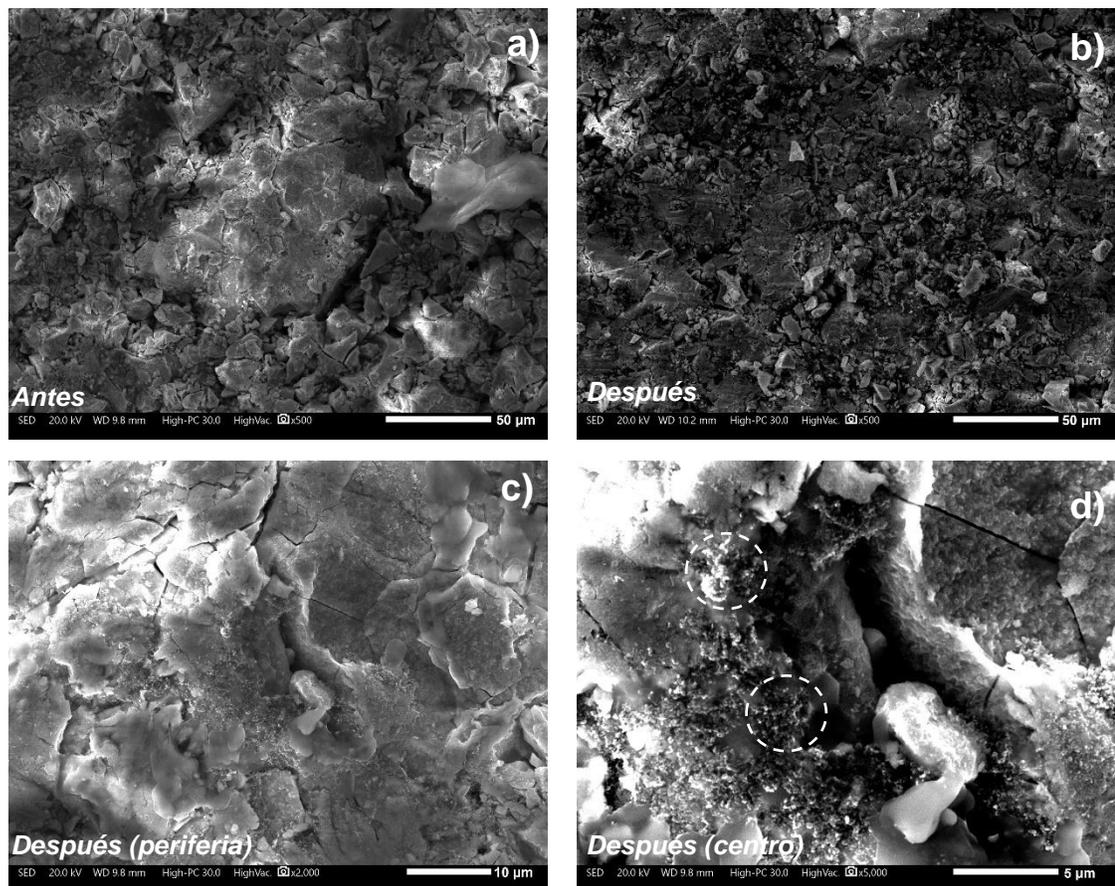


Figura 4.30 Micrografías de electrodos $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ a diferentes ampliaciones.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- Los geles precursores de titanato de neodimio y de lantano fueron preparados por medio de síntesis sol-gel (método Pechini), una técnica adecuada para reducir el consumo de energía y contaminación ambiental respecto a otras vías de síntesis. Se encontró que las perovskitas se forman entre 815-830 °C, pero para asegurar la buena transformación de toda la fase se eligió 850 °C. Esta temperatura puede ser ideal para calcinar geles precursores de titanatos de tierras raras a partir del método Sol-gel.
- El polvo de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, presenta buena transformación de fase corroborada con el CIF-1001022. Mientras tanto la morfología de los cristales fue esférica aleatoria y aglomerada con tamaño promedio de 0.918 μm . En dispersión las partículas disminuyen de tamaño a 0.192 μm . Las aglomeraciones a su vez están formadas por granos nanométricos de 34.51 nm.
- Por su parte $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ tiene una buena fase corroborada con el CIF-2237725. Su estructura mostró morfologías más compactas y aleatorias. El tamaño de partícula fue mayor, en este caso de 3.601 μm , en dispersión se reducen a tan solo .1032 μm ; estas están conformadas por granos nanométricos de 52.806 nm.
- En la espectroscopia Uv-vis ambos óxidos de perovskita se ubicaron en el rango de ultravioleta de vacío ($\lambda < 200 \text{ nm}$), lo que le provee de características excepcionales como paneles de plasma (PDPs), lámparas sin mercurio, etc. Lo que da pie para futuras investigaciones en este campo.
- $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ y $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ presentaron propiedades de almacenamiento de hidrogeno en solución alcalina a temperatura ambiente. Esto fue corroborado con las voltametrías cíclicas, lo cual indica que las perovskita de óxidos de tierras raras de base titanio desarrollan capacidad de absorción y desorción en ambientes alcalinos, requisito para construir baterías Ni/Óxido recargables.
- $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ tiene una prometedora capacidad de absorción de hidrógeno con capacidad máxima de 224 mAh/g que decae a 47%, lo que representa 53% de retención de capacidad y corresponde a 114 mAh/g, después de 40 ciclos a temperatura ambiente, con un coeficiente de difusión de $4.33 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ y una densidad de corriente de intercambio de 29.42 mA/g.

- Por otro lado, la capacidad de absorción máxima de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ fue de 291.83 mAh/g que decae a 9.72% y representa 90.28% de retención de su capacidad correspondiente a 269 mAh/g después de 40 ciclos, con un coeficiente de difusión de $5.6918 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ y una densidad de corriente de intercambio de 30.58 mA/g; valores por encima del titanato lantano, sin embargo en ambos casos es necesario realizar algunos ciclos de activación para llegar a las capacidades máximas de descarga
- Ambas perovskitas son notablemente mejor que las características de almacenamiento de hidrógeno de algunos óxidos tipo perovskita ABO_3 a temperatura ambiente. Por lo tanto, pueden ser consideradas como candidatos para ser utilizados como material de electrodo negativo para baterías recargable de Ni/Óxido.
- Este estudio presenta una primera aproximación al desarrollo de óxidos tipo perovskita $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$, como material de electrodo negativo para baterías Ni/Óxido, por lo que se anima a realizar investigaciones adicionales para analizar más profundamente los mecanismos de absorción de hidrógeno y sus diferencias con respecto a los óxidos de perovskita ABO_3 convencionales, así como probar en diferentes tipos de pH o temperaturas, que son algunos de los parámetros que últimamente han generado gran interés.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abdullah, N. A., Hasan, S. & Osman, N., (2013). Role of CA-EDTA on the Synthesizing Process of Cerate-Zirconate Ceramics Electrolyte. *J. Chem.*, 2013(1), pp. 1-7.
- Athayde, D. D., Souza, D. F., Silva, A. M. & Vasconcelos, D., (2016). Review of perovskite ceramic synthesis and membrane preparation methods. *Ceram. Int.*, 42(6), p. 6555–6571.
- Atta, N. F., Galal, A. & Ekram, H., (2016). Perovskite Nanomaterials – Synthesis, Characterization, and Applications. En: L. Pan & G. Zhu, edits. *Perovskite Materials - Synthesis, Characterisation, Properties, and Applications*. United States: ExLi4EvA, pp. 107-151.
- Atuchin, V., Gavrilova, T., Grivel, J.-C. & Kesler, V., (2008). Electronic structure of layered titanate Nd₂Ti₂O₇. *Surf. Sci.*, 602(19), pp. 3095-3099.
- Baeza, A. & García, A., (2011). Principios de electroquímica analítica. *Colección de documentos de apoyo*, pp. 5-80.
- Bangruwa, J. S., Vashisth, B. K., Singh, N. & Singh, N., (2018). A systematic study of structural, magnetic and electric properties of perovskite-spinel composites prepared by sol-gel technique. *J. Alloys Compd.*, Volumen 739, pp. 319-326.
- Barré, A., Denguilhem, B., Grolleau, S. & Suard, F., (2013). A review on lithium-ion battery ageing mechanisms and estimations for automotive applications. *J. Power Source*, Volumen 241, pp. 680-689.
- Borowski, M., (2011). *Perovskites: Structure, Properties and Uses*. 1° ed. New York: Nova Science Publishers, Inc., pp. 463-474.
- Canova, M., (2015). *Charge and Discharge Characterization of Lithium*, United States: The Ohio State University., pp. 4-8.
- Chang, S., Nei, J. & Fierro, C., (2016). Reviews on the U.S. Patents Regarding Nickel/Metal Hydride Batteries. *Batteries*, 2(2), pp. 1-29.
- Chen, J., Takeshita, H., Kuriyama, N. & Sakai, T., (2000). Hydriding properties of LaNi₃ and CaNi₃ and their substitutes with PuNi₃-type structure. *J. Alloys Compd.*, 302 (2), pp. 304-313.
- Chen, Z., Gong, W. P., Chen, T. F. & Li, S. L., (2011). Synthesis and characterization of pyrochlore-type yttrium titanate nanoparticles by modified sol–gel method. *Bull. Mater. Sci.*, 34(3), pp. 429-434.
- Cimino, S., Pirone, R. & Russo, G., (2000). Thermal Stability of Perovskite-Based Monolithic Reactors in the Catalytic Combustion of Methane. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40(1), pp. 80-85.
- Cushing, B., Kolesnichenko, V. & O'Connor, C. J., (2004). Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles. *Chem. Rev.*, 104(9), p. 3893–3946.
- Deganello, F., Marci, G. & Deganello, G., (2009). Citrate–nitrate auto-combustion synthesis of perovskite-type nanopowders: A systematic approach. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 29(3), pp. 439-450.

- Deng, G., Chen, Y., Tao, M. & Wu, C., (2009). Electrochemical properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0.2, 0.4$) as negative electrode of Ni–MH batteries. *Electrochim. Acta*, 54(15), pp. 3910-3914.
- Deng, G. y otros, (2009). Preparation and electrochemical properties of $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_3$ as negative electrode of Ni/MH batteries. *Int. J. Hydrog. Energy*, 34(13), pp. 5568-5573.
- Deng, G., Chen, Y., Tao, M. & Wu, C., (2010). Electrochemical properties and hydrogen storage mechanism of perovskite-type oxide LaFeO_3 as a negative electrode for Ni/MH batteries. *Electrochim. Acta*, 55(3), pp. 1120-1124.
- Deng, G., Chen, Y., Tao, M. & Wu, C., (2010). Study of the electrochemical hydrogen storage properties of the proton-conductive perovskite-type oxide LaCrO_3 as negative electrode for Ni/MH batteries. *Electrochim. Acta*, 55(3), pp. 884-886.
- Derakhshi, Z., Tamizifar, M., Arzani, K. & Baghshahi, S., (2016). Synthesis and Characterization of $\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) Nano-Crystal Powders by Pechini Type Sol–Gel Method. *Synth. React. Inorg. Metal-Org. nano-Met Chem.*, 46(1), pp. 25-30.
- Energizer Brands, (2017). *Energizer Technical Information "Nickel Metal Hydride (NiMH)"*. [En línea] Available at: http://data.energizer.com/pdfs/nickelmetalhydride_appman.pdf [Último acceso: marzo 6 2018].
- Esaka, T., Sakaguchi, H. & Kobayashi, S., (2004). Hydrogen storage in proton-conductive perovskite-type oxides and their application to nickel–hydrogen batteries. *Solid State Ionics*, 166(3), pp. 351-357.
- Fang, C. Y., Wang, C., Polotai, A. V. & Agrawal, D. K., (2008). Microwave synthesis of nano-sized barium titanate. *Mater. Lett.*, 62(17), pp. 2551-2553.
- Feng, F., Geng, M. & Northwood, D., (2001). Electrochemical behaviour of intermetallic-based metal hydrides used in Ni/metal hydride (MH) batteries: a review. *Int. J. Hydrog. Energy*, 26(7), pp. 725-734.
- Fetcenko, M., Ovshinsky, S., Reichman, B. & Young, K., (2007). Recent advances in NiMH battery technology. *J. Power Source*, 165(2), pp. 544-551.
- Funes Guerra, C., Almanza Rodríguez, E. & Fuentes Herrera, D., (2010). El Hidrogeno: vector energético del futuro. *Energía & Minas.*, 1(8), pp. 20-27.
- Gao, M., Miao, H., Liu, Y. & Zhao, Y., (2009). Effects of rare earth elements substitution for Ti on the structure and electrochemical properties of a Fe-doped Ti–V-based hydrogen storage alloy. *J. Alloys Compd.*, 484(2), pp. 249-255.
- Gao, Z., (2012). *Perovskite-Like Layered Structure $A_2B_2O_7$ Ferroelectrics and Solid Solutions*, Londres, Inglaterra: Queen Mary, University of London., pp. 9-49.
- Gao, Z., Wu, L., Lu, C. L. & Gu, W., (2017). The anisotropic conductivity of ferroelectric $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 37(1), pp. 137-143.
- Grabowska, E., (2016). Selected perovskite oxides: Characterization, preparation and photocatalytic properties—A review. *Appl. Catal., B: Environ.*, 186(1), pp. 97-126.
- Granger, P., Vasile, I., Parvulescu & Kaliaguine, S., (2016). *Perovskites and Mixed Oxides*. 1° ed. Weinheim, Germany: Wiley-VCH.
- Guo, H., Xing, H., Tong, J. & Tao, Q., (2014). Possible spin frustration in $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ probed by muon spin relaxation. *J. of Phys. Condes. Matter*, 26(43), pp. 1-5.

- Habermeier, H.-U., (2007). Thin films of perovskite-type complex oxides. *Mater. Today*, 10(10), pp. 34-43.
- Hasa, I., (2016). *ResearchGate*. [En línea] Available at: https://www.researchgate.net/post/How_do_I_calculate_the_theoretical_capacity_of_a_cathode_material_LiMn15Ni05O4_for_lithium_ion_battery [Último acceso: 3 Marzo 2018].
- Henao, J. & Martínez-Gomez, L., (2017). Review: on rare-earth perovskite-type negative electrodes in nickel–hydride (Ni/H) secondary batteries. *Mater. Renew. Sustain. Energy*, 6(2), pp. 1-14.
- Henao, J., Sotelo, O., Casales, M. & Martínez-Gomez, L., (2017). Electrochemical performance of the rare-earth perovskite-type oxide $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ as negative electrode material for Ni/oxide rechargeable batteries. *Mater. Renew. Sustain. Energy*, 6(4), pp. 1-8.
- Ishizawa, N., Ninomiya, K., Sakakura, T. & Wang, J., (2013). Redetermination of $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$: a non-centrosymmetric structure with perovskite-type slabs. *Inorg. Compd.*, 69(4), pp. 1-10.
- Jung, D., Hong, S., Cho, J. & Kang, Y., (2008). Nano-sized barium titanate powders with tetragonal crystal structure prepared by flame spray pyrolysis. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 28(1), pp. 109-115.
- Kaabi, A., Tliha, M., Dhahri, A. & Khaldi, C., (2016). *Electrochemical properties of the LaGaO_3 perovskite-type oxide used as negative electrode in Ni/MH accumulators*. s.l., Renewable Energy Congress (IREC), 7th International IEE., pp. 1-5.
- Kaabi, A., Tliha, M., Dhahri, A. & Khaldi, C., (2016). Study of electrochemical performances of perovskite-type oxide LaGaO_3 for application as a novel anode material for Ni-MH secondary batteries. *Ceram. Int.*, 42(10), pp. 11682-11686.
- Kaabi, A., Tliha, M., Dhahri, A. & Khaldi, C., (2018). Effect of temperature on behavior of perovskite-type oxide LaGaO_3 used as a novel anode material for Ni-MH secondary batteries. *Int. J. Energy Res.*, 0(0), pp. 1-8.
- Kammampata, S. P. & Thangadurai, V., (2017). Cruising in ceramics—discovering new structures for all-solid-state batteries—fundamentals, materials, and performances. *Int. J. Ion.*, pp. 639-660.
- Kim, W. S., Ha, S.-M., Yang, J.-K. & Park, H.-H., (2001). Ferroelectric-gate field effect transistors using $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Si}$ structures. *Thin Solid Films*, Volumen 398, pp. 663-667.
- Kleperis, J., Wójcik, G., Czerwinski, A. & Skowronski, J., (2001). Electrochemical behavior of metal hydrides. *J. Solid State Electrochem.*, 5(4), p. 229–249.
- Kwo Hsiung, Y., (2016). Research in Nickel/Metal Hydride Batteries. *Batteries*, 2(4), pp. 2-5.
- Lee, Y., Lago, R., Fierro, J. L. & González, J., (2001). Hydrogen peroxide decomposition over $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (Ln = La or Nd and A = K or Sr) perovskites. *Appl. Catal. A: General*, 215(2), p. 2001.
- Lepe, F., Fernández-Urbán, J., Mestres, L. & Martínez-Sarrion, M., (2005). Synthesis and electrical properties of new rare-earth titanium perovskites for SOFC anode applications. *J. Power Sources*, Volumen 151, pp. 74-78.

- Liao, B., Lei, Y., Chen, L. & Lu, G., (2004). A study on the structure and electrochemical properties of $\text{La}_2\text{Mg}(\text{Ni}_{0.95}\text{M}_{0.05})_9$ (M = Co, Mn, Fe, Al, Cu, Sn) hydrogen storage electrode alloys. *J. Alloys Compd.*, 376(2), pp. 186-195.
- Li, A.-D., Wang, Y.-J., Huang, S. & Cheng, J.-B., (2004). Effect of in situ applied electric field on the growth of $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ thin films by chemical solution deposition. *J. Cryst. Growth*, 268(2), pp. 198-203.
- Lichtenberg, F., Herrnberger, A. & Wiedenmann, K., (2008). Synthesis, structural, magnetic and transport properties of layered perovskite-related titanates, niobates and tantalates of the type $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$, $\text{A}'\text{A}_{k-1}\text{B}_k\text{O}_{3k+1}$ and $\text{A}_m\text{B}_{m-1}\text{O}_{3m}$. *Prog. Solid State Chem.*, 36(4), pp. 253-387.
- Li, C.-q., Zuo, H.-b., Zhang, M.-f. & Han, J.-c., (2007). Fabrication of transparent YAG ceramics by traditional solid-state-reaction method. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 17(1), pp. 148-153.
- Li, Z., Wu, W., Liu, F. & Li, Y., (2014). Microwave dielectric properties of $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics. *Mater. Lett.*, Volumen 118, p. 24–26.
- Macovei, Ş.-C., Ilaş, T. A., Drobotă, M. & Darko, B., (2016). *Electrochemical techniques used to characterize electrochemical cells*. Orlando, Florida, In Electrical and Power Engineering (EPE) International Conference and Exposition on . IEEE., pp. 545-550.
- Ma, H., Cheng, F. & Chen, J., (2012). Nickel-Metal Hydride (Ni-MH) Rechargeable Batteries. En: J. Zhang, L. Zhang, X. Sun & H. Liu, edits. *Electrochemical Technologies for Energy Storage and Conversion*. United States: Wiley-VCH, pp. 175-237.
- Ma, L., (2014). *Design, Fabrication and Characterization of an Electrochemical Microfluidic Chip for Drug Screening*, s.l.: BIOS. Lab on chip group. University of Twente, pp. 20-54.
- Mali, A. & Ataie, A., (2004). Influence of the metal nitrates to citric acid molar ratio on the combustion process and phase constitution of barium hexaferrite particles prepared by sol-gel combustion method. *Ceram. Int.*, 30(7), pp. 1979-1983.
- Manaf, N. S., Bistamam, M. S. & Azam, M. A., (2013). Development of High Performance Electrochemical Capacitor: A Systematic Review of Electrode Fabrication Technique Based on Different Carbon Materials. *ECS J. Solid State Sci. Technol*, 2(10), pp. 3101-3119.
- Marina, O. A., Canfield, N. L. & Stevenson, J. W., (2002). Thermal, electrical, and electrocatalytical properties of lanthanum-doped strontium titanate. *Solid State Ionics*, 149(2), pp. 21-28.
- Mitchell, R. H., Welch, M. D. & Chakhmouradian, A. R., (2017). Nomenclature of the perovskite supergroup: A hierarchical system of classification based on crystal structure and composition. *Mineral. Mag.*, 81(4), pp. 411-461.
- Mohamedi, M., Sato, T., Itoh, T. & Umeda, M., (2002). Cyclic Voltammetry and AC Impedance of $\text{MmNi}_{3.55}\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}$ Alloy Single-Particle Electrode for Rechargeable Ni/MH Battery. *J. Electrochem. Soc.*, 149 (8), pp. A983-A987.
- Motlagh, M. K., Noroozifar, M., Yousefi, M. & Jahani, S., (2013). Chemical synthesis and characterization of perovskite NdFeO_3 nanocrystals via Co-precipitation Method. *Int. J. Nanosci. Nanotechnol.*, 149(8), pp. 7-14.

- Nishina, T., Ura, H. & Uchida, I., (1997). Determination of Chemical Diffusion Coefficients in Metal Hydride Particles with a Microelectrode Technique. *Anal. Chem.*, 144(4), pp. 1273-1277.
- Onozuka, K., Kawakami, Y., Imai, H. & Yokoi, T., (2012). Perovskite-type La₂Ti₂O₇ mesoporous photocatalyst. *J. Solid State Chem.*, Volumen 192, pp. 87-92.
- Ouyang, L., Huang, J., Wang, H. & Liu, J., (2017). Progress of hydrogen storage alloys for Ni-MH rechargeable power batteries in electric vehicles: A review. *Mater. Chem. Phys.*, Volumen 200, pp. 164-178.
- Park, J.-G., Hwan-Young, J., Han, S.-C. & Lee, P. S., (2002). Hydrogen storage properties of TiMn₂-based alloys for metal hydride heat pump. *Mater. Sci. Eng.*, Volumen 329, pp. 351-355.
- Park, J., Kim, C., Choi, K. & Park, H., (2001). Photoluminescence behavior of Al³⁺, Pr³⁺ doped perovskite La_{2/3}TiO₃ and pyrochlore La₂Ti₂O₇. *J. Mater. Res.*, 16(9), pp. 2568-2571.
- Peña, M. & Fierro, J., (2001). Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides. *Chem. Rev.*, 101(7), p. 1981–2018.
- Petrick, S. & Castillo, R., (2004). Método de Rietveld para el estudio de estructuras cristalinas. *Rev. Facultad de Ciencias UNI*, Volumen 9, pp. 1-5.
- Prabhakar Aditya, J. & Ferdowsi, M., (2008). *Comparison of NiMH and Li-ion Batteries in Automotive Applications*. Harbin, China, Power and Propulsion Conference, IEEE, pp. 1-6.
- Pudmich, G., Boukamp, B., Gonzalez-Cuenca, M. & Jungen, W., (2000). Chromite / titanate based perovskites for application as anodes in solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*, 135(4), pp. 433-438.
- Pyun, S.-I., Shin, H.-C., Lee, J.-W. & Go, J.-Y., (2012). *Electrochemistry of Insertion Materials for Hydrogen and Lithium*. New York: Springer.
- Qi, T., Grinberg, I., Bennett, J. W. & Shin, Y.-H., (2010). Studies of Perovskite Materials for High-Performance Storage Media, Piezoelectric, and Solar Energy Conversion Devices. *High Performance Computing Modernization Program Users Group Conference*, pp. 249-258.
- Rahman, A., Wang, X. & Wen, C., (2015). Enhanced electrochemical performance of Li-ion batteries with nanoporous titania as negative electrodes., *J. Energy Chem.*, 24(2), pp. 157-170.
- Ruiz, F., Martínez, P., Castro, E. & Humana, R., (2013). Effect of electrolyte concentration on the electrochemical properties of an AB₅-type alloy for Ni/MH batteries. *Int. J. Hydrogen Energy*, 38(1), pp. 240-245.
- Saitzek, S., Shao, Z., Bayart, A. & Roussel, P., (2016). Microstructure and Nanoscale Piezoelectric/Ferroelectric Properties in Ln₂Ti₂O₇ (Ln = Lanthanide) Thin Films with Layered Perovskite Structure. En: L. Pan & G. Zhu, edits. *Perovskite Materials - Synthesis, Characterisations, Properties, and Applications*. United States: ExLi4EvA, pp. 233-257.
- Sakaguchi, H., Hatakeyama, K., Kobayashi, S.-s. & Esaka, T., (2002). Hydrogenation characteristics of the proton conducting oxide–hydrogen storage alloy composite. *Mater. Res. Bull.*, 37(9), pp. 1547-1556.

- Sakai, T., Oguro, K., Miyamura, H. & Kuriyama, N., (1990). Some factors affecting the cycle lives of LaNi₅-based alloy electrodes of hydrogen batteries. *J. Less Common Met.*, 161(2), pp. 193-202.
- Sardar, K., Lees, M. R., Kashtiban, R. J. & Sloan, J., (2011). Direct Hydrothermal Synthesis and Physical Properties of Rare-Earth and Yttrium Orthochromite Perovskites. *Chem. of Mater.*, 23(1), p. 48–56.
- Segal, D., (1997). Chemical synthesis of ceramic materials. *J. Mater. Chem.*, 7(8), pp. 1097-1305.
- Sharaf, O. Z. & Orhan, M. F., (2014). An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, Volumen 32, pp. 810-853.
- Shi, J. & Guo, L., (2012). ABO₃-based photocatalysts for water splitting. *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.*, 22(6), pp. 592-615.
- Shin Ko, H., Han Kim, J., Wang, J. & Dae Lee, J., (2017). Co/Ti co-substituted layered LiNiO₂ prepared using a concentration gradient method as an effective cathode material for Li-ion batteries. *J. Power Sources*, Volumen 372, pp. 107-115.
- Singhal, S., (2002). Solid oxide fuel cells for stationary, mobile, and military applications. *Solid State Ionics*, Volumen 152, pp. 405-410.
- Snaith, H., (2013). Perovskites: The Emergence of a New Era for Low-Cost, High-Efficiency Solar Cells. *J. Phys. Chem. Lett.*, 4(21), pp. 3623-3630.
- Song, M., Chen, Y., Tao, M. & Wu, C., (2010). Some factors affecting the electrochemical performances of LaCrO₃ as negative electrodes for Ni/MH batteries. *Electrochim. Acta*, 55(9), pp. 3103-3108.
- Stern, M. & Geary, A., (1957). A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves. *J. Electrochem. Soc.*, 1(56), pp. 56-63.
- Sunarso, J., Baumann, S., Serra, J. & Meulenberg, W., (2008). Mixed ionic–electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation. *J. Membrane Sci.*, 320(2), pp. 13-41.
- Sunil Kumar, P., Anchal, S. & O.N., S., (2007). Improvement in hydrogen storage capacity in LaNi₅ through substitution of Ni by Fe. *Int. J. Hydrogen Energ.*, 32(12), pp. 2461-2465.
- Tanaka, H. & Misono, M., (2001). Advances in designing perovskite catalysts. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 5(5), pp. 381-387.
- Tijare, S., Joshi, M., Padole, P. & Mangrulkar, P., (2012). Photocatalytic hydrogen generation through water splitting on nano-crystalline LaFeO₃ perovskite. *Int. J. Hydrogen Energ.*, 37(13), pp. 10451-10456.
- Titov, Y., Sych, A., Markiv, V. & Belyavina, N., (2001). Synthesis, structure and ferroelectric properties of heteroblock slab phases in La₂Ti₂O₇–LaTaO₄ system. *J. Alloy. Compd.*, 316(2), pp. 309-315.
- Tliha, M., Khaldi, C., Boussami, S. & Fenineche, N., (2014). Kinetic and thermodynamic studies of hydrogen storage alloys as negative electrode materials for Ni/MH batteries: a review. *J. Solid State Electrochem.*, 18(3), p. 577–593.

- Tliha, M., Mathlouthi, H., Lamloumi, J. & Percheron-Guegan, J., (2007). AB₅-type hydrogen storage alloy used as anodic materials in Ni-MH batteries. *J. Alloy. Compd.*, 436(2), pp. 221-225.
- Toby, B. H., (2006). R factors in Rietveld analysis: How good is good enough?. *Powder Diffraction*, 21(1), pp. 67-70.
- Traina, K., Steil, M., Pirard, J. & Henrist, C., (2007). Synthesis of La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.85} by successive freeze-drying and self-ignition of a hydroxypropylmethyl cellulose solution. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27(12), pp. 3469-3474.
- Van der Ven, A., Puchala, B. & Nagase, T., (2013). Ti- and Zr-based metal-air batteries. *J. Power Sources*, Volumen 242, pp. 400-404.
- Vega, L., Leiva, D., Leal Neto, R. & Silva, W., (2018). Mechanical activation of TiFe for hydrogen storage by cold rolling under inert atmosphere. *Int. J. Hydrogen Energy*, pp. 2913-2918.
- Wang, Q., Chen, Z., Chen, Y. & Cheng, N., (2012). Hydrogen Storage in Perovskite-Type Oxides ABO₃ for Ni/MH Battery Applications: A Density Functional Investigation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51(37), p. 11821–11827.
- Wang, Q., Deng, G., Chen, Z. & Chen, Y., (2013). Electrochemical hydrogen property improved in nano-structured perovskite oxide LaFeO₃ for Ni/MH battery. *J. Appl. Phys.*, 113(5), pp. 1-6.
- Wei, C., Mingrui, W., Zhongsheng, S. & Yangkang, O., (2018). Perovskite LaNiO_{3-δ} oxide as an anion-intercalated pseudocapacitor electrode. *J. Alloy. Compd*, Volumen 731, pp. 381-388.
- Weiss, B. & Obi, M., (2016). Clean Energy Technology: Investment and Investment Financing in Renewable Energy, Batteries, Energy Supply and Storage. *Environmental Risk Mitigation*, pp. 1-7.
- Woo Sik, K., Soon-Mok, H., Sook, Y. & Hyung-Ho, P., (2002). Microstructure and electrical properties of Ln₂Ti₂O₇ (Ln=La, Nd). *Thin Solid Films*, Volumen 420, pp. 575-578.
- Wronski, Z., (2013). Materials for rechargeable batteries and clean hydrogen energy sources. *Int. Mater. Rev.*, 46(1), pp. 1-49.
- Wu, C., Zhang, Y., Li, S. & Zheng, H., (2011). Synthesis and photocatalytic properties of the graphene–La₂Ti₂O₇ nanocomposites. *Chem. Eng. J.*, Volumen 178, pp. 468-474.
- Yongfeng, L., Hongge, P., Mingxia, G. & Gao, W., (2011). Advanced hydrogen storage alloys for Ni/MH rechargeable batteries. *Royal Soc. Chem.*, 21(13), pp. 4743-4755.
- Young, K.-h. & Nei, J., (2013). The Current Status of Hydrogen Storage Alloy Development for Electrochemical Applications. *Materials*, 6(10), pp. 4574-4608.
- Young, K.-h., Ng, K. Y. S. & Bendersky, L. A., (2016). A Technical Report of the Robust Affordable Next Generation Energy Storage System-BASF Program. *Batteries*, 2(1), pp. 1-15.
- Young, K.-h. & Yasuoka, S., 2016. Capacity Degradation Mechanisms in Nickel/Metal Hydride Batteries. *Batteries*, 2(1), pp. 1-28.
- Yuan, Y., Dong, Z., Li, Y. & Zhang, L., (2017). Electrochemical properties of LaFeO₃-rGO composite. *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.*, 27(1), pp. 88-92.

- Zhang, J., Zhou, D., He, L. & Peng, P., (2009). First-principles investigation of Mg₂Ni phase and high/low temperature Mg₂NiH₄ complex hydride. *J. Phy. Chem. Solids.*, 70(1), pp. 32-39.
- Zhang, L., Zhang, W., Zhu, J. & Hao, Q., (2009). Synthesis of Er₂Ti₂O₇ nanocrystals and its electrochemical hydrogen storage behavior. *J. Alloy. Compd.*, 480(2), pp. L45-L48.
- Zhang, W., Cheng, Y., Li, Y. & Duan, Z., (2015). Effect of LaFeO₃ on hydrogenation/dehydrogenation properties of MgH₂. *J. Rare Earth.*, 33(3), pp. 334-338.
- Zhang, W., Zhang, L., Zhong, H. & Lu, L., (2010). Synthesis and characterization of ultrafine Ln₂Ti₂O₇ (Ln=Sm, Gd, Dy, Er) pyrochlore oxides by stearic acid method. *Mater. Charact.*, 61(2), pp. 154-158.
- Zhang, X., Chai, Y., Yin, W. & Zhao, M., (2004). Crystal structure and electrochemical properties of rare earth non-stoichiometric AB₅-type alloy as negative electrode material in Ni-MH battery. *Journal of Solid State Chemistry*, 177(7), pp. 2373-2377.
- Zheng, G., Popov, N. & White, R., (1995). Electrochemical Determination of the Diffusion Coefficient of Hydrogen Through an LaNi_{4.25}Al_{0.75} Electrode in Alkaline Aqueous Solution. *J. Electrochem. Soc.*, 142(8), pp. 2695-2698.
- Zhu, J., Li, H., Zhong, L. & Xiao, P., (2014). Perovskite Oxides: Preparation, Characterizations, and Applications in Heterogeneous Catalysis. *ACS Catal.*, 4(9), pp. 2917-2940.

ANEXOS

Anexo 1. Secuencia de cálculo de la síntesis Sol-gel

- **Ácido Cítrico (PM = 210.14 g/mol)**

Se necesita 5ml de solución a concentración 0.04 mol/L

$$5ml \left(\frac{1L}{1000ml} \right) = 5 \times 10^{-3}L$$

Gramos del compuesto por litro = N° moles (Peso molecular) = (210.1383g/mol) (0.04mol/L)
= 8.405532 g/L

Gramos= (8.405532 g/L) (5x10⁻³L) = **0.042027gramos**

- **Ácido Nítrico (PM=63.012 g/mol):**

Se necesitan 5ml

Densidad= 1413.7 g/L

$$5ml \left(\frac{1L}{1000ml} \right) = 5 \times 10^{-3}L$$

Masa=volumen(densidad)= (5x10⁻³L) (1413.7 g/L) = 7.0685 gr

$$\begin{aligned} \text{Masa de soluto} &= \frac{\text{masa de solución}(70\%)}{100\%} \\ \text{Masa de soluto} &= \frac{7.0685(70\%)}{100\%} = 4.946442 \text{ g} \\ \text{N}^\circ \text{ moles de soluto} &= \frac{\text{masa}}{\text{masa molar}} = \frac{4.946442 \text{ g}}{63.012 \text{ g/mol}} = \mathbf{0.0785 \text{ moles}} \end{aligned}$$

- **Oxido de Lantano (PM=325.81 g/mol):**

Se necesitan 0.005 mol

Gramos del compuesto= N° moles (Peso molecular) = (325.81 g/mol) (0.005mol) = **1.62905 g**

- **Oxido de Neodimio (PM=336.48 g/mol):**

Se necesitan 0.005 mol

Gramos del compuesto= N° moles (Peso molecular) = (336.48 g/mol) (0.005mol) = **1.68249 g**

- **Tetrabutyl-titanato (340.32 g/mol)**

Se necesitan 0.01 mol

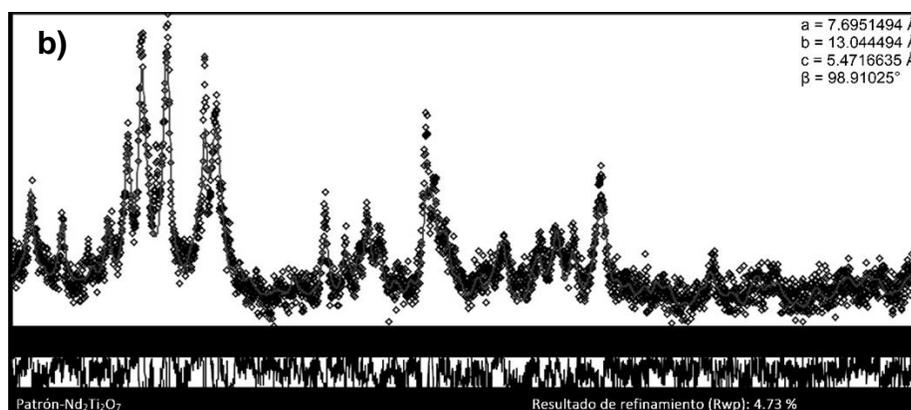
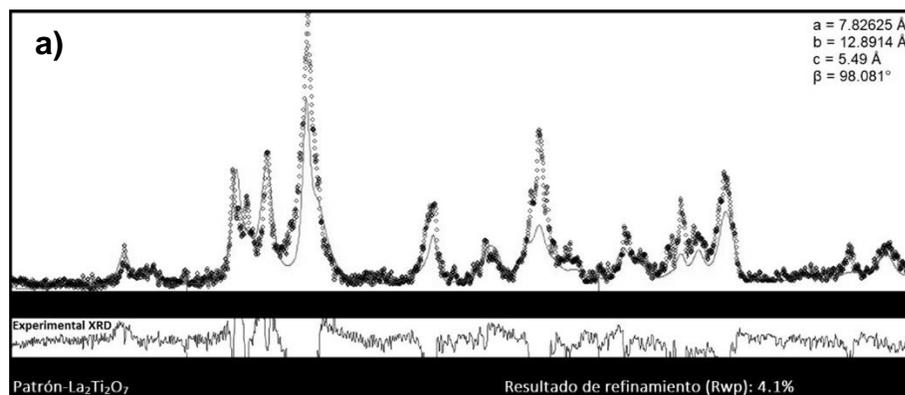
Gramos del compuesto= N° moles (Peso molecular) = (340.32 g/mol) (0.1mol) =3.4032g

Como se tiene una densidad de 1 g/ml

$$\frac{3.4032g}{1gr/ml} = \mathbf{3.4032ml}$$

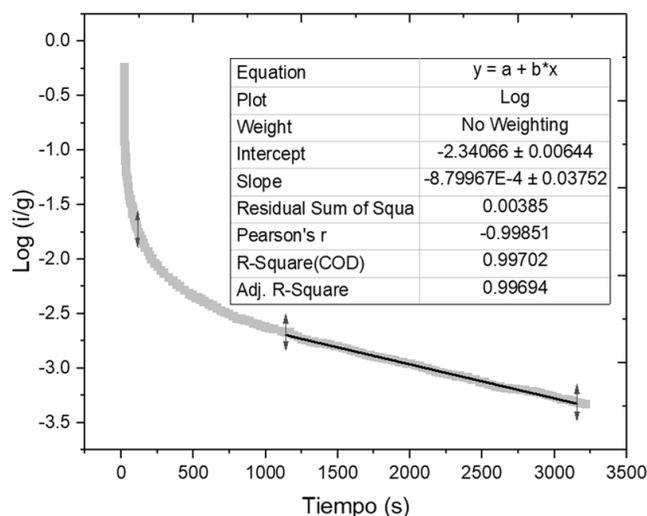
Anexo 2. Refinamiento Rietveld de los titanatos

Se llevaron a cabo refinamientos Rietveld para determinar los parámetros de red de cada uno de los titanatos, con el software de uso libre MAUD de Luca Lutteroti. La técnica es un modelo que incluye aspectos estructurales (grupo espacial, átomos en la unidad asimétrica, factores térmicos, etc), microestructurales (concentración, tamaño de cristal, micro-deformaciones). Rwp refleja la evolución del refinamiento, un valor $3 < Rwp < 6$, es un valor aceptable y se basa en el método de mínimos cuadrados por Pseudo – Voigt que considera una mezcla de función gaussiana y lorentziana usados comúnmente para encontrar los valores de parámetros de red. (Petrick & Castillo, 2004). En la Figura a, se observa el patrón analizado para $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Rwp:4.1%) y la Figura b, $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (4.73%).



Anexo 3. Cálculo de coeficiente de hidrógeno (DH)

Por ejemplo, para los datos obtenidos de la cronoamperometría a 100 %SOC de un electrodo de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$



Se calcula la pendiente de la zona controlada por transferencia de electrones. En este caso el valor fue de $-8.79967\text{E-}4$

$$\log i = \log\left[\frac{6FD_H}{da^2}(C_0 - C_s)\right] - \frac{\Pi^2 D_H(t)}{2.303 a^2}$$

Derivando y despejando D_H a partir de valor de la pendiente.

$$-\left(\frac{d\log i}{dt}\right) = \frac{\Pi^2 D_H}{2.303 a^2} \quad \text{pero} \quad m = \frac{d\log i}{dt}$$

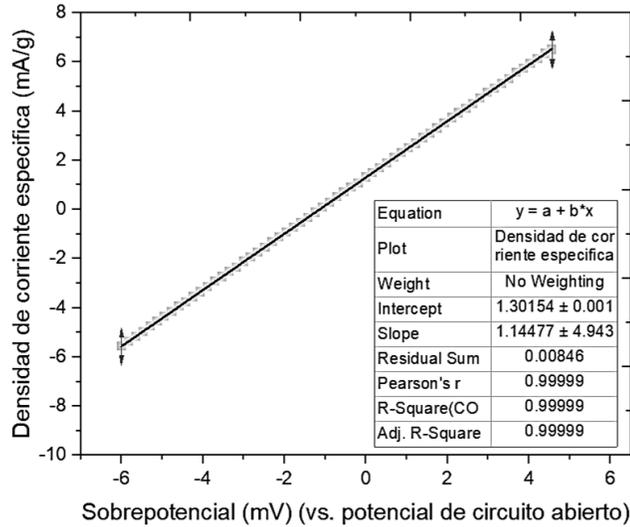
$$D_H = -\frac{2.303 a^2}{\Pi^2}(m)$$

Tomando en cuenta que el radio al cuadrado es igual al diámetro. Se sustituye el valor encontrado en SEM, en este caso $.918 \mu\text{m}$, un radio de $.459 \mu\text{m}$.

$$D_H = -\frac{2.303 (4.59^{-5} \text{cm}^2)}{\Pi^2} (-8.79967^{-4}) = 4.33 \times 10^{-13} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Anexo 4. Cálculo de la densidad de corriente de intercambio (I_0)

Por ejemplo, para los datos de resistencia a la polarización lineal de un electrodo de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$



Se calcula la pendiente a partir de la gráfica semilogarítmica. En este caso el valor fue de 1.14477.

$$I_0 = \frac{RT}{FR_p}$$

Y Como la pendiente es

$$m = \frac{1}{R_p} \quad \longrightarrow \quad R_p = \frac{1}{m}$$

$$R_p = \frac{1}{1.14477} = 0.873537916\Omega$$

Sustituyendo y convirtiendo

$$I_0 = \frac{8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}(298.15 \text{ K})}{96485 \text{ C mol}^{-1} \cdot 0.873537916\Omega} = 0.02849423 \text{ A/g}$$

$$0.02849423 \frac{\text{A}}{\text{g}} \left(\frac{1000\text{mA}}{1\text{A}} \right) = \mathbf{29.4122282 \text{ mA/g}}$$