Facultad de Metalurgia y Electromecánica
Departamento de Metalurgia Química
Carrera de Ingeniería en Metalurgia y Materiales

Evaluación electroquímica del hidróxido de níquel(II) dopado con manganeso

AUTOR(S): Daynel Calzadilla Torres

TUTOR(ES): Ms. C. Orleidy Loyola Breffe
Dr. C. Edelio Dangullecourt Alvarez
Ing. Elvira Leyva Navarro

Evaluación electroquímica del hidróxido de níquel(II) dopado con manganeso

AUTOR(S): Daynel Calzadilla Torres

TUTOR(ES): Ms. C. Orleidy Loyola Breffe
Dr. C. Edelio Dangullecourt Alvarez
Ing. Elvira Leyva Navarro

Moa 2023

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer primeramente a Dios por permitirme alcanzar este gran logro, que aun cuando por momentos parecía imposible, finalmente pude realizarlo. Gracias también por darme ésta oportunidad.

La realización de esta tesis no hubiera sido posible sin la ayuda de muchas personas con las que he pasado un tiempo maravilloso y a las cuales quiero dedicarles unas breves palabras:

En primer lugar, quiero agradecer a mi familia, en espacial a mi madre y a mi hermana por todo su apoyo durante toda la universidad, por enseñarme los valores del respeto, amabilidad, y saber pedir ayuda cuando se necesita.

Quiero darle un enorme agradecimiento a mi Tutor Orleidy Loyola Breffe por la oportunidad ofrecida para realizar este trabajo en su grupo de investigación. Gracias por la confianza depositada en mí, por transmitirme sus conocimientos y por su paciencia.

De igual modo quiero agradecer de manera excepcional al profesor Daniel Alberto García Torres que me ayudó muchísimo con este trabajo, a mis compañeros de cuarto, a mis demás amigos, a Andy, Daniela, a Marisneisis y un agradecimiento gigante a Caridad Hernández (Cari) que incondicionalmente me ha apoyado y ayudado muchísimo. A todos muchas gracias.

DEDICATORIA

Dedicado a mi madre Liliagnis Torres Montero

y a mi Hermana

RESUMEN

El presente trabajo tiene como propósito evaluar desde el punto de vista químico y electroquímico el hidróxido de níquel dopado con manganeso, obtenido a partir del licor industrial (sulfato de níquel) procedente de la disolución del sulfuro de níquel de la empresa "Comandante Ernesto Che Guevara", con vista a su uso como cátodo en las baterías recargables de Ni/Fe. Para ello se utilizó el método de síntesis de precipitación química para la obtención de los hidróxidos de Ni/Mn a valores de pH 11 y 13, y condiciones prefijadas de temperatura, tiempo de reacción y velocidad de agitación. Los productos obtenidos fueron caracterizados químicamente a partir de los métodos de absorción atómica, difracción de rayos X e infrarrojo; y electroquímicamente por voltammetría cíclica y prueba de carga/descarga para el producto que contiene 10% de Mn. Como resultado se pudo obtener un material tipo $Ni_xMn_{1-x}(OH)_2$ en su fase β para ambos valores de pH y condiciones tecnológicas prefijadas, con contenidos de manganeso que varían entre 10% y 50%, sin que se formara otra fase diferente de manera conjunta. Se pudo concluir que la evaluación electroquímica realizada a la muestra de hidróxido de Ni/Mn analizada, arrojó bajas capacidades gravimétricas (comparadas con los valores teóricos), mostrando valores máximos de 112,49 mAh/g y 66,50 mAh/g por ambos métodos respectivamente.

Palabras clave: energías renovables, hidróxidos doble laminar, precipitación química, propiedades electroquímicas.

SUMMARY

The purpose of this work is to evaluate from the chemical and electrochemical point of view the nickel hydroxide doped with manganese, obtained from the industrial liquor (nickel sulfate) coming from the dissolution of nickel sulfide of the company "Comandante Ernesto Che Guevara", with a view to its use as cathode in Ni/Fe rechargeable batteries. For this purpose, the chemical precipitation synthesis method was used to obtain Ni/Mn hydroxides at pH 11 and 13, and prefixed conditions of temperature, reaction time and agitation speed. The products obtained were characterized chemically by atomic absorption, X-ray diffraction and infrared methods; and electrochemically by cyclic voltammetry and charge/discharge test for the product containing 10% Mn. As a result, it was possible to obtain a NixMn1-x(OH)2 type material in its β-phase for both pH values and pre-set technological conditions, with manganese contents varying between 10% and 50%, without the formation of another different phase jointly. It could be concluded that the electrochemical evaluation performed on the Ni/Mn hydroxide sample analyzed, yielded low gravimetric capacities (compared to the theoretical values), showing maximum values of 112.49 mAh/g and 66.50 mAh/g for both methods respectively.

***Keywords**: renewable energies, double lamellar hydroxides, chemical precipitation, electrochemical properties.*

INDICE

INTRODUCCIÓN 1

CAPÍTULO 1: MARCO TEÓRICO DE LA INVESTIGACIÓN 4

1. Dispositivos de almacenamiento de energía 4

1.1. Supercondensadores 4

1.2. Baterías recargables 4

1.2.1 Estructura interna de las baterías 5

1.2.2. Baterías de Níquel hierro 6

1.3. Aspectos teóricos 9

1.3.1. Método de síntesis 9

1.4. Precipitación alcalina 11

1.4.1. Ventajas de la precipitación alcalina 11

1.4.2. Desventajas de la precipitación alcalina 11

1.5. Elementos teóricos de la coprecipitación 12

1.6. Formación del hidróxido de níquel 12

1.6.1. Formación del hidróxido de manganeso 13

1.7. Trabajos relacionados con la síntesis, precipitación y coprecipitación del hidróxido de níquel. 13

1.8. Trabajos relacionados con la obtención de hidróxidos dobles laminares de níquel y Manganeso. 14

1.9. Características estructurales del hidróxido y oxi-hidróxidos de níquel 16

1.10. Métodos para la caracterización electroquímica de las baterías recargables 17

1.10.1. Voltammetría cíclica 17

1.10.2. Análisis Galvanostático. Curvas de carga/descarga. 18

1.11. Conclusiones del capítulo 1 19

CAPITULO 2: MATERIALES Y METODOS 20

2.1. Instalación experimental usada 20

2.2. Características de los materiales y metodología que se llevan a cabo 20

2.2.1. Características de la materia prima 20
2.2.2. Reactivos Utilizados 21
2.3. Descripción de la Metodología utilizada 21
2.4. Características y condiciones de operación de las técnicas analíticas empleadas 22
2.5. Caracterización electroquímica. 24
2.5.1. Preparación del electrodo para su evaluación electroquímica. 24
2.6. Construcción de la celda electroquímica 24
2.7. Condiciones para realizar la voltammetría cíclica 24
2.7.1. Condiciones para realizar la carga/descarga 25
2.8. Conclusiones del capítulo 2 25
CAPITULO 3: RESULTADOS Y DISCUSIÓN 27
3.1. Procedimiento propuesto para la síntesis de hidróxido de níquel(II) funcionalizado con manganeso a partir de los licores industriales 27
3.2. Análisis de resultados químicos y de fases 27
3.3. Voltammetría Cíclica 32
3.4. Curvas de Carga y Descarga. 34
3.5. Conclusiones del Capítulo 3 36
Conclusiones Generales 37
Recomendaciones 38
Referencias bibliográficas 39

INTRODUCCIÓN

A los comienzos del siglo XXI se hace necesario un cambio radical en el panorama energético mundial. De la abundancia creciente de fuentes de energías baratas que caracterizó el siglo XX se está pasando progresivamente a una situación de energía más cara y más escasa. El petróleo es la primera fuente de energía que ha dado signos de escasez, y de acuerdo con la Agencia Internacional de la Energía (AIE), el periodo expansivo de 130 años de producción de petróleo crudo en el que cada año se producía más que el anterior ha finalizado, a partir de ahora sólo se espera una reducción progresiva. Los sustitutos del petróleo provenientes de diversas fuentes pueden compensar esta caída, pero estas alternativas presentan un menor contenido energético, por lo que no sustituyen todos los usos del petróleo. El uso de energías renovables, en su concepción actual, depende mucho de los combustibles fósiles para su instalación y mantenimiento, y tampoco pueden asumir toda la demanda energética actual [1]. En un futuro cercano, aunque los hidrocarburos seguirán dominando el panorama energético, las energías renovables comenzarán a ascender a la categoría de segunda mayor fuente de recursos.

La sociedad de hoy en día con el objetivo de implementar nuevos recursos y métodos de obtención de energía sin producir daños al medio ambiente, se ha propuesto elaborar una serie de medidas con el objetivo de contribuir a la reducción de gases al medio ambiente; por lo que, diversos investigadores estudian y desarrollan sistemas de almacenamiento de energía, como son las baterías recargables alcalinas con diferentes componentes químicos. Por lo tanto, la utilización de baterías recargables disminuiría en gran medida las emanaciones de gases tóxicos provenientes de autos y otros medios de transporte. Por eso, la necesidad de crear nuevos sistemas de energía que sustituyan en gran medida los actuales, evitando así el deterioro del ecosistema [2].

Con el objetivo de aumentar el desarrollo de baterías, condensadores, supercondensadores, celdas combustibles, que son dispositivos utilizados para la generación y acumulación de energía renovables y vehículos se ha tenido en cuenta nuevos electrodos con capacidad de mejorar el rendimiento de estos sistemas de almacenamiento de energía. Por lo que, el hidróxido de níquel como electrodo positivo en las baterías recargables muestra gran confiabilidad [3], considerando algunos resultados obtenidos, además del posible dopaje con otros elementos como es el caso del manganeso [4-9].

Las vías para la producción del hidróxido de níquel son diversas: precipitación química, electroquímica, síntesis sol-gel, envejecimiento químico, síntesis hidrotermal, solvotermal, síntesis asistida por microondas o ultrasonido, nanohojas coloidales, electrooxidación,

polimerización facial in situ [10]. Estas pueden aplicarse de manera independiente o combinada, siendo las dos primeras las más empleadas. A partir de la reacción de una sal de níquel con un hidróxido de metal alcalino también se pudieron cuantificar algunos resultados.

Un método para preparar el hidróxido de níquel a partir del suministro continuo de una solución de sulfato de níquel y otra de hidróxido del amonio a un reactor para formar un complejo níquel-amonio, adicionando además a la mezcla ya formada, una solución del hidróxido de sodio, bajo condiciones específicas de temperatura, pH y tiempo de retención. También incluye en el proceso, la adición a la solución de sulfato de níquel de uno o más elementos seleccionados, que pueden ser Co, Zn y Cd en un rango de concentración de 0,05-0,3 mol/L. Con este procedimiento puede obtenerse un hidróxido de níquel de alta densidad útil para las baterías recargables alcalinas [11, 12].

Otros trabajos proponen métodos mediante la cual se obtienen partículas de hidróxido de níquel, proporcionando una solución acuosa de este metal, que contiene al mismo tiempo una solución acuosa de un aminoácido o sal, las cuales se adicionan a un reactor con suministro continuo de solución acuosa de un hidróxido de metal alcalino para mantener el pH de la mezcla en el reactor, en un valor constante. Refiere además que, para obtener un hidróxido de níquel de mayor actividad electroquímica, a la solución acuosa puede adicionarse por lo menos, una sal de otros metales tales como: cobalto, cadmio y zinc, en forma de sulfatos, nitratos y cloruros, en una cantidad, por ejemplo, aproximadamente de 1 al 5 % en peso, del contenido de níquel presente en la solución

Ambos trabajos ofrecen alternativas relativamente sencillas para la obtención del hidróxido de níquel, las cuales pudieran ser implementadas para una producción comercial, sin embargo, no brindan información que permita establecer la influencia que tienen las variables principales del proceso sobre la eficiencia de recuperación del níquel y demás elementos adicionados a la solución, lo que constituye un aspecto que pudiera limitar la posibilidad de determinar la factibilidad técnico-económica para una producción a nivel industrial.

Vamos a tener en cuenta nuevos regímenes de trabajo, esto significa nuevos rangos de temperatura, agitación y pH del análisis. Además de tener en cuenta el comportamiento frente a sustancias de mayor y menor pureza lo cual pueda traer consigo irregularidades o simplemente el equilibrio en la síntesis que es lo que se desea obtener.

A partir de los métodos de evaluación y los resultados obtenidos podremos estimar un modelo de trabajo por lo menos a escala de laboratorio. A partir de ahí se podrá seguir

escalando hasta llevarlo a escala industrial. Por lo antes expuesto podemos partir de la siguiente **situación problémica**: Existen diversos licores con alto contenido de níquel que pueden ser usados para la obtención de hidróxidos de níquel para utilizarlo como cátodo en baterías recargables de Ni-Fe, con este objetivo en el mundo se usan reactivos químicamente puros, sin embargo tales licores además del níquel poseen una serie de iones metálicos que pudieran influir positiva o negativamente tanto en el proceso de síntesis del hidróxido de níquel como en sus propiedades electroquímicas.

Problema de la investigación: Insuficiente conocimiento sobre el comportamiento electroquímico del hidróxido de níquel dopado con manganeso, obtenido a partir de Licores Industriales para su utilización como electrodo en sistemas de almacenamiento de energía.

Objeto de estudio: Hidróxido de níquel dopado con manganeso.

Campo de acción: Comportamiento electroquímico del hidróxido de níquel dopado con manganeso, obtenido a partir del licor industrial (sulfato de níquel) procedente de la disolución el sulfuro de níquel de la empresa "Comandante Ernesto Che Guevara".

Objetivo general:

Evaluar desde el punto de vista químico y electroquímico el hidróxido de níquel dopado con manganeso obtenido a partir del licor industrial (sulfato de níquel) procedente de la disolución del sulfuro de níquel de la empresa "Comandante Ernesto Che Guevara", con vista a su uso como cátodo en las baterías recargables de Ni/Fe.

Hipótesis: Si se logra obtener el hidróxido de níquel dopado con manganeso a partir del licor industrial (sulfato de níquel) procedente de la disolución del sulfuro de níquel de la empresa "Comandante Ernesto Che Guevara", entonces se podrá evaluar desde el punto de vista químico y electroquímico para su posterior uso como cátodo en las baterías recargables de Ni/Fe.

Objetivos específicos:

- Obtener el hidróxido de níquel dopado con manganeso a partir del licor industrial sulfato de níquel proveniente de la Empresa Comandante Che Guevara.
- Caracterizar químicamente el hidróxido de níquel.
- Evaluar el hidróxido de níquel como electrodo para su utilización en baterías recargables.

CAPÍTULO 1: MARCO TEÓRICO DE LA INVESTIGACIÓN

1. Dispositivos de almacenamiento de energía

1.1. Supercondensadores

Los supercondensadores, también conocidos como condensadores electroquímicos de doble capa, pseudocapacitores, ultracapacitores o simplemente EDLC por sus siglas en inglés, son dispositivos electroquímicos capaces de sustentar una densidad de energía inusualmente alta en comparación con los condensadores normales, presentando una capacidad miles de veces mayor que la de los condensadores electrolíticos de alta capacidad. El primer supercondensador fue patentado por el ingeniero eléctrico H. E. Becker para la General Electric en 1957, y se basaba en el principio de aumento del área de las placas sustituyendo la interfaz cerámica o polimérica entre las placas por un material poroso de carbono en una disolución electrolítica, produciendo un aumento en el área de las placas y por tanto en la capacidad [12, 13].

1.2. Baterías recargables

Una batería es un dispositivo que almacena energía y luego la descarga convirtiendo la energía química en electricidad. Las baterías típicas suelen producir electricidad por medios químicos mediante el uso de una o más celdas electroquímicas. Se pueden utilizar y se han utilizado muchos materiales diferentes en las baterías, pero los tipos de baterías más comunes son las alcalinas, las de iones de litio, las de polímero de litio y las de hidruro metálico de níquel. En el año 1859 nace la primera pila recargable. Este año fue para el francés Gaston Platé con la creación de la primera pila recargable. La principal diferencia con otros inventos era la utilización de electrodos de plomo. Estaba constituida por dos planchas de plomo enrolladas en forma de espiral separadas por medios mecánicos en ácido sulfúrico [14].

En el año 1899 se creó la batería de Níquel y Cadmio. Fue el sueco Waldemar Jungner quien creó la batería níquel cadmio. En este invento el níquel hacía de electrodo positivo, mientras que el cadmio de negativo. Era una batería recargable donde sus electrodos de níquel y cadmio estaban en una disolución de hidróxido de potasio. Sobre la base del trabajo del inventor sueco Ernst Waldemar Jungner, quien patentó por primera vez una batería de níquel-hierro en 1899, Edison buscó refinarla para su uso en autos. El creador estadounidense afirmó que la batería de níquel-hierro era increíblemente resistente y podía cargarse dos veces más rápido que las baterías de plomo y ácido.

En 1960 llega la pila alcalina. Es la empresa Unión Carbide la encargada de crear la pila alcalina. Estas pilas poseen densidad de energía más alta, así como mayor vida útil, pero,

generan la misma cantidad de voltaje. Debe su nombre a que está compuesta por un electrolito alcalino de hidróxido de potasio. Para 1970 surge la batería de níquel e hidruro metálico, de la mano de Standford Ovshinky. Posee una reacción química en el electrodo parecido a la de níquel-cadmio. Pero, son los electrodos negativos los que producen una aleación para absorber hidrógeno.

1.2.1 Estructura interna de las baterías

Una celda galvánica es una unidad que produce electricidad mediante algún método (0). En general, las celdas generan potencia a través de un proceso térmico, químico u óptico. Una celda típica tiene dos terminales (denominados electrodos) sumergidos en una sustancia química (denominada electrolito). Los dos electrodos están separados por una pared porosa o puente que permite que la carga eléctrica pase de un lado a otro a través del electrolito. El ánodo, la terminal negativa, gana electrones y el cátodo, la terminal positiva, los pierde. Este intercambio de electrones permite que se desarrolle una diferencia de potencial o de voltaje entre las dos terminales, lo que permite que fluya la electricidad. Generalmente los metales son los candidatos ideales para reducirse y oxidarse.

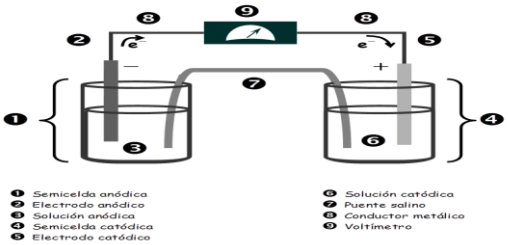


Figura 1.1. Celda galvánica

Celdas primarias ("secas")

En estas celdas, una acción química entre los electrodos y el electrolito provoca un cambio permanente, lo que significa que no son recargables. Estas baterías son de un solo uso, lo que da lugar a más residuos por el uso de estas baterías, ya que se desechan después de un período de tiempo relativamente corto.

Celdas secundarias ("húmedas")

Este tipo de batería (denominada húmeda debido a que utiliza un electrolito líquido) genera una corriente a través de una celda secundaria en la dirección opuesta a la celda primera o normal. Esto hace que la acción química vaya en sentido contrario, restaurándose de forma efectiva, lo que significa que son recargables. Estas baterías pueden ser más caras de adquirir, pero generan menos residuos al poder utilizarse varias veces.

Dentro de los dispositivos de almacenamiento de energía, en los últimos años las baterías de litio destacan como el sistema más eficaz para su aplicación en dispositivos electrónicos y vehículos eléctricos lo que no quiere decir que las baterías de níquel hierro no sean de importancia**.** El desarrollo de la ciencia y la tecnología en el campo de las baterías**,** es por lo tanto un punto clave en la transición en el uso de energía proveniente de combustibles fósiles a fuentes de energía alternativas [15].

1.2.2. Baterías de Níquel hierro

La batería Ni-Fe se basa en el uso de oxi-hidróxido de níquel (NiOOH) en el electrodo positivo y hierro en el electrodo negativo. Las reacciones de carga-descarga de la batería son:

$$2\mathrm{NiOOH} + 2\mathrm{H_2O} + \mathrm{Fe} \underset{\text{carga}}{\overset{\text{descar}}{\longleftrightarrow}} \mathrm{Ni(OH)_2} + \mathrm{Fe(OH)_2} \qquad (1)$$

$$\mathrm{E_{Rev}} = 1.37\ \mathrm{V}$$

Bajo descarga profunda, una celda de Ni-Fe con una configuración limitada negativa experimentará una reacción de descarga adicional a un potencial menor que el primer paso representado por la reacción (1), es decir

$$\mathrm{NiOOH} + \mathrm{Fe(OH)_2} \underset{\text{carga}}{\overset{\text{descar}}{\longleftrightarrow}} \mathrm{Ni(OH)_2} + \mathrm{FeOOH} \qquad (2)$$

$$\mathrm{E_{Rev}} = 1.05\ \mathrm{V}$$

Las reacciones de la celda son altamente reversibles en el electrolito alcalino, particularmente si la descarga se limita al primer paso. La reversibilidad en los dos electrodos confiere un largo ciclo de vida de carga-descarga de la batería. Los dos conjuntos de electrodos están dispuestos alternativamente y entrelazados con separadores porosos, generalmente de cloruro de polivinilo, polietileno, poliamida o polipropileno. Toda la pila de electrodos se mantiene sumergida en una solución de electrolito alcalino (30% en peso de KOH acuoso). Los terminales de celda y los enlaces generalmente están hechos de acero dulce niquelado. Las celdas están provistas de venteos, que pueden ser de diferentes diseños, para evitar derrames y carbonatación mientras permiten el escape de los gases producidos en la celda. Las células de Ni-Fe limitadas en positivo producen un mejor ciclo de vida [16]. Las reacciones de carga-descarga en el electrodo negativo de la celda de Ni-Fe ocurren en dos pasos representados como

$$\mathrm{Fe} + 2\mathrm{OH^-} \underset{\text{carga}}{\overset{\text{descar}}{\longleftrightarrow}} \mathrm{Fe(OH)_2} + 2\mathrm{e^-} \qquad (3)$$

$$\mathrm{E^0} = -0.88\ \mathrm{V}$$

$$Fe(OH)_2 + OH^- \underset{\text{carga}}{\overset{\text{descar}}{\longleftrightarrow}} FeOOH + H_2O + e^- \qquad (4)$$

$$E^0 = -0.56\ V$$

El mecanismo de reacción del electrodo (3) involucra tanto fases sólidas como líquidas (mecanismo heterogéneo) con HFe_2^- como el ion intermedio disuelto que, en una descarga adicional, se convierte en $Fe(OH)_2$. Por lo tanto, el curso real de la reacción del electrodo (3) es

$$Fe + 3OH^- \underset{\text{carga}}{\overset{\text{descar}}{\longleftrightarrow}} HFeO_2^- + H_2O + 2e^- \qquad (5)$$

Seguido por

$$HFeO_2^- + H_2O \underset{\text{carga}}{\overset{\text{descar}}{\longleftrightarrow}} Fe(OH)_2 + OH^- \qquad (6)$$

Durante la descarga prolongada del electrodo de hierro, hay un cambio continuo en la composición del $Fe(OH)_2$ activo a $\delta - FeOOH$ y, similar al electrodo positivo de níquel, el mecanismo de la reacción del electrodo implica la difusión de protones entre las redes sólidas de $Fe(OH)_2$ y $\delta - FeOOH$.

Como la transformación de $Fe(OH)_2$ a $\delta - FeOOH$ es una característica masiva, el mecanismo involucrado durante el segundo paso de descarga es de naturaleza homogénea. El potencial de circuito abierto del electrodo de hierro alcalino cargado es siempre más catódico que la reacción del electrodo de hidrógeno en la misma solución. En consecuencia, el hierro es termodinámicamente inestable y sufre corrosión según [17], a través de células locales con reacción de evolución de hidrógeno

$$H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^- \qquad (7)$$

$$E^0 = -0.83\ V$$

como reacción conjugada.

Además, el oxígeno disuelto en una solución alcalina también puede provocar una reacción de reducción de oxígeno.

$$O_2 + H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^- \qquad (8)$$

$$E^0 = 0.41\ V$$

como reacción conjugada durante la corrosión del electrodo de hierro.

Debido a estas reacciones de corrosión, los electrodos de hierro alcalino experimentan una autodescarga de aproximadamente 1 a 2% de su capacidad nominal por día a 25°C. El desprendimiento de hidrógeno también ocurre concomitantemente mientras se cargan los electrodos de hierro alcalino y produce una disminución en la aceptación de carga. El grado de utilización (o eficiencia Farádica) del electrodo de hierro, basado en la reacción (3), varía

desde alrededor del 30% para electrodos de hierro comercialmente puro hasta el 60 % para electrodos que comprenden hierro de alta pureza [17].

El perfil de autodescarga de una celda de Ni-Fe (6) indica que la tasa de autodescarga podría llegar al 8-10% de la capacidad nominal por día a una temperatura operativa de aproximadamente 40°C. Por lo tanto, a altas temperaturas ambientales, la batería de Ni-Fe es útil solo para aplicaciones donde el programa de trabajo permite una recarga al menos en aproximadamente en días alternos, a fin de que durante la descarga esté disponible un mínimo del 80% de la capacidad nominal. A las 20°C y por debajo, la tasa de autodescarga de la celda de Ni-Fe es, sin embargo, considerablemente menor. A estas temperaturas operativas, el intervalo entre recargas podría ser de un mes o más para que la batería pueda entregar al menos el 80% de su capacidad nominal en cualquier momento.

A temperaturas operativas <30°C el ciclo de vida de carga-descarga de las baterías de Ni-Fe es del orden de 3000 ciclos en condiciones normales de uso en vehículos de tracción industrial y servicio de vagones de ferrocarril que involucran descargas profundas entre ciclos, vibraciones moderadas y choques con bastantes horarios regulares de trabajo. En condiciones de uso similares, se ha logrado una vida útil de unos 20 años para las baterías de Ni-Fe. Pero a temperaturas operativas de alrededor de 45°C, la vida útil de la batería de Ni-Fe es de casi 1500 ciclos de carga y descarga con alrededor de 8 años de vida útil. La vida útil húmeda de las baterías de Ni-Fe en estado descargado supera los 2 años. La batería proporciona el ciclo de vida normal de carga y descarga incluso después de un período continuo de almacenamiento húmedo en su estado descargado. La vida útil en húmedo se puede extender a 10 años o más con un ciclo de reacondicionamiento cada 6 meses aproximadamente. Por lo tanto, incluso con programas de trabajo irregulares o períodos de negligencia en condiciones de campo, la vida útil real de las baterías de Ni-Fe no se ve afectada. La única operación de mantenimiento de rutina para las baterías en servicio es la adición de agua para compensar las pérdidas durante la sobrecarga. Las baterías de Ni-Fe generalmente se cargan galavanostáticamente y la carga generalmente se realiza durante 7 h. Las cargas a menores tiempo están permitidas siempre que la temperatura del electrolito al final de la descarga no exceda los 45°C.

Por tanto, las baterías Ni-Fe tienen una larga vida útil, son resistente a la corrosión y pueden soportar altas temperaturas, lo que las hace ideales para su uso en sistemas de energía solar, eólicos y otros equipos que tengan sensibilidad por estas. En cuanto al medio ambiente son más respetuosas, ya que no emiten gases tóxicos durante su uso y no contienen ácido

sulfúrico. Por lo que, son una opción atractiva para aquellos que buscan una fuente de energía sostenible y segura para sus necesidades de energía de respaldo o almacenamiento de energía renovable.

1.3. Aspectos teóricos

En este punto se realizará un análisis teórico de lo que es la síntesis y la precipitación alcalina, así como también conocer las características de esta, ya que existe la necesidad de conocer el comportamiento químico y electroquímico del oxi-hidróxido de níquel dopado con manganeso y el beneficio de estos como electrodo en baterías recargables.

1.3.1. Método de síntesis

Síntesis con reactivos puros

Existen diversos métodos que permiten la preparación y síntesis de estos compuestos laminares, adecuados según sus aplicaciones, de una manera sencilla y con un bajo costo. Algunos de los métodos empleados en la síntesis de hidróxidos dobles laminares (LDH) son: coprecipitación, electrosíntesis, métodos asistidos con tratamiento hidrotermal, ultrasonido y microondas. El método por el que se va hacer referencia se explica a continuación.

Independientemente del método que se utilice, el principal problema para preparar hidróxidos dobles laminares de alta pureza viene de la facilidad con la que éstos compuestos se contaminan con carbonatos, lo cual debe de prevenirse usando unas condiciones que eviten la presencia de éste anión lo máximo posible. Para ello, es imprescindible utilizar agua libre de carbonato (agua destilada) y atmósfera inerte. Esta última especialmente cuando se pretende introducir en el espacio interlaminar aniones diferentes al CO^{2-}_3 para evitar la presencia de CO_2 en la disolución. Uno de los métodos más empleados para la producción de hidróxido de níquel (II) a escala comercial es la precipitación química que se realiza a partir de una solución de sulfato de este metal, con el uso de un ión donador de amonio e hidróxido de sodio [11, 15, 18].

Con frecuencia se utiliza la solución de sulfato de níquel porque los iones sulfato facilitan la precipitación y reducen la cantidad de impurezas absorbidas en la superficie de las partículas de hidróxido de níquel [19]. El proceso puede efectuarse mediante coprecipitación del níquel y otras especies metálicas tales como: cobalto, manganeso y zinc, empleando soluciones de alta pureza. El pH y el tiempo de envejecimiento suelen ser decisivos en la fase mineralógica del compuesto que se obtiene, pudiendo precipitar el hidróxido de níquel(II) en algunos de sus polimorfos más importantes [20]: alfa, de fórmula química $3Ni(OH)_2 \cdot 2H_2O$ y beta de fórmula $Ni(OH)_2$ [21].

Se ha reportado, además, que la temperatura y la velocidad de agitación influyen en la forma de la superficie, el tamaño de partículas y la densidad compactada del hidróxido obtenido y estas, a su vez, determinan el área superficial específica.

La concentración de amoníaco en el reactor tiene importante influencia en la cristalinidad, la forma y las densidades aparente y compactada del polvo resultante [22]. Con el amoníaco, se logra que la reacción de formación del hidróxido de níquel sea más lenta. Inicialmente se forma un complejo amoniacal de níquel, que luego se descompone gradualmente en la reacción con el hidróxido de sodio.

Las interrelaciones entre las condiciones de síntesis y las características de calidad descritas en los trabajos referidos anteriormente fueron obtenidas empleando reactivos y soluciones de alta pureza. El comportamiento con otros materiales de menor pureza pudiera ser diferente, en dependencia de sus características específicas.

Síntesis con reactivos de alta impureza

El uso de materiales generados en etapas intermedias o residuales de procesos metalúrgicos para obtener hidróxido de níquel para baterías recargables no está muy extendido, pero adquiere cada vez más importancia ante la necesidad de contar con materias primas más baratas y reducir el impacto medio ambiental de los procesos. La composición química de estos materiales puede ser compleja, con altas concentraciones de impurezas, que pudieran modificar las interrelaciones entre las condiciones de síntesis y las características del producto, con potenciales perjuicios para desempeño electroquímico.

Varios estudios reportan la obtención de hidróxido de níquel a partir de soluciones residuales de procesos de electrólisis [22, 23] y utilizando las soluciones generadas a partir de baterías y catalizadores gastados. En estos casos, se realizó la separación de las impurezas hasta los niveles requeridos y luego se aprovecharon métodos de síntesis ya establecidos, tales como la precipitación química a partir de soluciones de sulfato de níquel (II), con la utilización de un ión donador de amonio e hidróxido de sodio [24]. El producto obtenido como resultado de estos procesos tuvo un desempeño electroquímico comparable con los alcanzados a partir de materiales de alta pureza, pero las condiciones de síntesis de cada uno de ellos fueron ajustadas en dependencia de las características específicas del material de partida empleado [18, 24-26]. Un tratamiento similar pudiera ser aplicado al sulfuro de níquel, obtenido en una etapa intermedia del proceso de lixiviación carbonato amoniacal de minerales lateríticos, realizado en la Fábrica Ernesto Che Guevara, ubicada en Moa, Cuba; donde, el referido sulfuro es secado y parcialmente oxidado, luego se lixivia a presión atmosférica hasta lograr una solución de sulfato de níquel (II), que contiene menores cantidades de cobalto, hierro,

cobre, manganeso, calcio, magnesio y amoníaco. La solución obtenida fue empleada por Cisneros, Leyva y Capote [24] para evaluar, de manera preliminar, la obtención de hidróxido de níquel, con vistas a su posible uso en la producción de baterías recargables. Se determinó la influencia de parámetros tales como: temperatura, tiempo y pH en la eficiencia de precipitación de níquel, cobalto y manganeso, pero no se estableció la dependencia entre estos parámetros y las características físicas del hidróxido, de modo tal que permitiera seleccionar las relaciones más favorables para efectuar el proceso [27].

1.4. Precipitación alcalina

La precipitación es un proceso físico-químico en el cual las especies metálicas solubles e inorgánicos son convertidos en sales inorgánicas relativamente insolubles al adicionar un agente precipitante. Comúnmente se utiliza un reactivo alcalino para poder aumentar el pH de la solución y así disminuir la solubilidad del compuesto insoluble obtenido para inducir la precipitación.

La precipitación alcalina es un proceso controlado por una solución de pH básico. Al aumentar el valor del pH con una solución común alcalina como el hidróxido de sodio. El hidróxido metálico correspondiente se vuelve insoluble y se precipita en la solución. Al poner en contacto este agente precipitante con la solución que contiene la especie metálica disuelta, se llevan a cabo las reacciones como la siguiente:

$$\mathrm{Me^{2+}} + 2\mathrm{NaOH} \rightarrow \mathrm{Me(OH)_{2(s)}} + 2\mathrm{Na^{2+}} \qquad (9)$$

1.4.1. Ventajas de la precipitación alcalina

La precipitación alcalina tiene sus ventajas por lo que es muy utilizada en la industria lo que se puede ver a continuación:

Dentro de las ventajas están:

1. Fácil control del pH de la solución
2. Método aprobado y aceptado en la mayoría de las industrias
3. Operación relativamente simple
4. Costo de precipitante relativamente bajo

1.4.2. Desventajas de la precipitación alcalina

1. Los hidróxidos precipitantes tienden a resolubilizarse si el pH de la solución varía. La remoción de mezclas de especies metálicas por este método no siempre es efectiva porque la mínima solubilidad de los diferentes metales ocurre a diferentes condiciones de pH.
2. La presencia de compuestos complejos tiene efectos adversos en la remoción de especies metálicas.

3. Las cantidades del lodo alcalino (resultante) pueden ser sustanciales y generalmente son difíciles de desaguar por su estructura de partícula amorfa.
4. No hay gran precipitación alcalina cuando el pH es menor a 6 unidades.

1.5. Elementos teóricos de la coprecipitación

La coprecipitación es el método tradicional más usado. Consiste en la adición de disoluciones que contengan los cationes M^{2+} y M^{3+}deseados, a una disolución que contenga el anión que se desea ubicar entre las láminas del LDH, el proceso se lleva a cabo mediante agitación constante en presencia de una disolución alcalina encargada de regular el pH de la disolución por medio de la velocidad de adición de esta solución a la mezcla a condiciones de sobresaturación. De acuerdo a la manera en la que se le añade cada una de las soluciones, este método se puede dividir en dos sub-métodos: coprecipitación a baja sobresaturación y coprecipitación a alta sobresaturación.

La coprecipitación a baja sobresaturación se basa en añadir lentamente una disolución que contengan sales de metales en proporción adecuadas que formaran las láminas, éstas sales serán habitualmente cloruros o nitratos, a una disolución acuosa del anión que se desee incorporar en el espacio interlaminar. El control del pH en este método es fundamental ya que, evita la coprecipitación de otras fases como impurezas de hidróxidos puros de cada uno de los metales presentes. Para mantener el pH idóneo se adiciona al mismo tiempo una disolución alcalina.

La coprecipitación a alta sobresaturación requiere la adición de las disoluciones de sales metálicas a una disolución alcalina que contiene el anión interlaminar. Esta condición da lugar a compuestos menos cristalinos debido a la formación de un gran número de núcleos de cristalización.

La principal diferencia entre ambos sub-métodos reside en la formación de los cristales obtenidos, de donde la coprecipitación a alta sobresaturación se forman materiales menos cristalinos que aquellos formados con bajas sobresaturación. Esto es debido a la formación de un gran número de núcleos de cristalización en este último.

Las variables de síntesis más importantes que determinan las propiedades de estos materiales son el tiempo de envejecimiento o de maduración, la temperatura de reacción y la concentración de los iones metálicos.

1.6. Formación del hidróxido de níquel

El hidróxido de níquel es un compuesto sólido de color verde pálido que tiene una baja solubilidad en agua. Es un importante precursor para la producción de otros compuestos de

níquel, como el sulfato de níquel y el óxido de níquel. La ecuación química para esta reacción es la siguiente:

$$Ni^{2+} + 2OH^{-} \leftrightarrow Ni(OH)_2 \qquad (10)$$

Según Cisnero [24] la precipitación química de hidróxido de níquel (II) es un método, en el que una solución básica de (hidróxido de sodio y amoniaco) es, normalmente agregada, a una solución de sal de níquel, nitrato de níquel (II) y dicloro de níquel (II) o viceversa. A pH suficientemente alto, la concentración de anión hidróxido excede el límite de solubilidad y el hidróxido de níquel (II) se forma como un precipitado, equivalente a la ecuación (10).

De acuerdo a estos estudios se puede afirmar y plantear las reacciones que tienen lugar en el proceso de precipitación del hidróxido de níquel (II) a partir de los sulfatos obtenidos de la empresa productora de níquel y cobalto "Comandante Ernesto Che Guevara", que posteriormente permite realizar un estudio termodinámico, así como también las variables que se tienen en cuenta para dicho proceso.

$$NiSO_4(ac) + 2NaOH(ac) \leftrightarrow Ni(OH)_2(s) + Na_2SO_4(ac) \qquad (11)$$

$$CoSO_4(ac) + 2NaOH(ac) \leftrightarrow Co(OH)_2(s) + Na_2SO_4(ac) \qquad (12)$$

$$ZnSO_4(ac) + 2NaOH(ac) \leftrightarrow Zn(OH)_2(s) + Na_2SO_4(ac) \qquad (13)$$

$$MnSO_4(ac) + 2NaOH(ac) \leftrightarrow Mn(OH)_2(s) + Na_2SO_4(ac) \qquad (14)$$

1.6.1. Formación del hidróxido de manganeso

El hidróxido de manganeso ($Mn(OH)_2$) se puede obtener mediante la reacción de un compuesto soluble de manganeso con una base fuerte, como el hidróxido de sodio (NaOH) o el hidróxido de potasio (KOH).

$MnSO_4 + 2NaOH \rightarrow Mn(OH)_2 + Na_2SO_4$

Esta reacción produce hidróxido de manganeso como un precipitado sólido que se puede separar del agua y otros productos químicos.

El dopaje del hidróxido de níquel con manganeso es una estrategia importante en la mejora de sus propiedades para su uso en baterías recargables de níquel y hierro. Por ejemplo:

1. Mejora de la conductividad eléctrica facilitando el flujo de electrones durante la carga y descarga de la batería.
2. Mayor capacidad de almacenamiento de energía.
3. Mejora su calidad aumentando así la vida útil de las baterías.

1.7. Trabajos relacionados con la síntesis, precipitación y coprecipitación del hidróxido de níquel.

La precipitación química del hidróxido de níquel ha sido estudiada por diferentes investigadores. Uno de los procesos más utilizados consiste en hacer reaccionar una solución

de una sal de níquel, (sulfato, nitrato u otra) con un donador del ión amonio para formar un complejo de níquel, que luego, se pone en contacto con una base alcalina fuerte (preferiblemente hidróxido de sodio), bajo condiciones controladas de temperatura, pH, tiempo de residencia. Algunos de estos procesos, con la finalidad de mejorar las propiedades electroquímicas del hidróxido de níquel para su utilización en el electrodo positivo de las baterías recargables, incluyen la adición de diferentes elementos metálicos a la solución de níquel, tales como: cobalto, manganeso, zinc, entre otros, cuyas cantidades deben mantenerse dentro de valores límites que no reduzcan la capacidad de la celda, específicamente, la energía por peso del electrodo [18].

En la Enciclopedia química aparece que el hidróxido de níquel, $Ni(OH)_2$, es normalmente obtenido por la reacción de una sal de níquel con un hidróxido de metal alcalino. Este método presenta una lenta filtración y la formación de sales neutras, lo que hace que sea poco efectivo industrialmente.

Leyva Navarro [15] y colaboradores utilizaron como reactivos un sulfato de níquel sintético hexahidratado, $NiSO_4 \cdot 6H_2O$, hidróxido de sodio (NaOH) grado reactivo, hidróxido de amonio (NH_4OH) y un sulfato de cobalto obtenido en el área de extracción por solventes del Centro de Investigaciones del Níquel, todos en solución.

Emplearon cuatro métodos de obtención de hidróxido de níquel:

Método 1: Precipitación de una sal de níquel con un hidróxido metálico alcalino y un donador de ión amonio (hidróxido de amonio).

Método 2: Precipitación de una sal de níquel con un hidróxido metálico alcalino y un donador de ión amonio (hidróxido de amonio) adicionando sulfato de cobalto durante la formación de este.

Método 3: Recubrimiento de las partículas de hidróxido de níquel con hidróxido de cobalto a pH alcalino.

Método 4: Recubrimiento de las partículas de hidróxido de níquel con hidróxido de cobalto a pH neutro.

1.8. Trabajos relacionados con la obtención de hidróxidos dobles laminares de níquel y Manganeso.

Muchos investigadores a lo largo de la historia han realizado trabajos relacionados con la obtención del hidróxido de níquel funcionalizado con manganeso. A continuación, se muestran algunos de estos trabajos.

Zhou y colaboradores [28] en su trabajo aplicaron cuatro rutas de coprecipitación distintas para la preparación de hidróxidos mixtos de $Ni_xMn_{1-x}(OH)_2$ con x=1, 5/6, 2/3, 1/2, 1/3 y 0;

en la que la variación más importante fue la adición de aire. En este sentido afirman que cuando el aire está presente en la co-precipitación se crean fases de hidróxido doble laminar (LDH) para x=5/6, fases LDH y Mn_3O_4 coexistentes para 5/6>x>0, y Mn_3O_4 para x=0; tal aspecto se atribuye a la relativa facilidad de oxidación del Mn^{2+} a Mn^{3+}. Cuando se excluyó el aire de la reacción de coprecipitación y se añadió amoníaco, se obtuvieron excelentes muestras de $Ni_xMn_{1-x}(OH)_2$ monofásicas para todos los x; obteniendo partículas esféricas y densas.

Anandan y colaboradores [29] prepararon nanopartículas del hidróxido doble laminar de manganeso y níquel ($MnNi(OH)_2$) con un tamaño de ~100 nm mediante el método de irradiación sonoquímica, usando la adición de polivinilpirrolidona (PVP) para el control del tamaño y la morfología. Las nanopartículas se probaron como material para supercondensadores, debido a los resultados de voltamperometría y la prueba carga/descarga; con lo que se mostró una capacitancia específica de 160 F/g a una densidad de corriente de 1 mA/cm^2 en el rango de potencial desde 0,0 hasta 1,0 V en una solución de Na_2SO_4.

En el trabajo de Jayashree [30] se preparan hidróxidos dobles laminares de Ni/Cr en relación 0,8/0,2 y Ni/Mn en dos proporciones (0,8/0,2 y 0,9/0,1). Los resultados publicados muestran que los LDH de Ni con Cr y Mn son electroquímicamente activos, y proporcionan capacidades de 500 mAh/g (Ni/Cr), 400 mAh/g (Ni/Mn, x=0,2) y 430 mAh/g (Ni/Mn, x=0,1), respectivamente, lo que equivale a un mayor valor respecto a los electrodos de control de hidróxido de níquel, fabricado bajo las mismas condiciones, que proporcionan 335 mAh/g.

En el trabajo de Sumboja [31] se estudia la utilización del hidróxido doble de NiMn como catalizador en la reacción de evolución de oxígeno (OER) en las baterías de Zn-aire. La preparación del hidróxido doble laminar de NiMn se realizó mediante una síntesis hidrotermal con la relación de alimentación molar Ni/Mn optimizada. Obtuvieron que los hidróxidos dobles de NiMn tienen una buena cristalinidad, un gran espacio entre capas, una gran área superficial y morfología porosa similar a la de las nanohojas para todas las muestras con distintas proporciones de Ni/Mn, lo que es beneficioso para mejorar su actividad catalítica. Son muy activos y estables durante la OER, mostrando un sobrepotencial de 0,35 V, una pendiente de Tafel de 40 $mV \cdot dec^{-1}$, y una notable estabilidad durante 16 h de ensayo de cronopotenciometría. Sin embargo, la relación Ni_3Mn_1 indica la mayor área superficial (≈61,4 m^2/g), incluso el mayor valor publicado hasta ese momento para los LDH de NiMn (45,5- 53 m^2/g) y NiFe (55,1- 60 m^2/g). La elevada superficie y el

gran volumen de poros del Ni_3Mn_1 indican su favorable estructura abierta. Esta característica beneficia su rendimiento catalítico debido a la mayor superficie catalíticamente activa y a la buena accesibilidad de los iones del electrolito. En este trabajo se obtienen por primera vez baterías recargables de Zn-aire con LDHs de NiMn como catalizador de OER, mostrando un bajo voltaje de carga de ≈2 V y un rendimiento estable hasta 200 ciclos.

En los trabajos de Kosova [32] se ha demostrado que, variando las condiciones de los procesos de coprecipitación, se pueden preparar dos tipos de hidróxidos mixtos de Ni-Mn-Co: bien brucita, bien hidrotalcita (LDHs), con diferente relación Ni/Mn/Co. Demuestran además, que los iones de Ni están en estado de oxidación 2^+, mientras que los de Mn y Co están en estado $3^+/4^+$ y $2^+/3^+$, respectivamente; su estado de oxidación aumenta con el incremento de su contenido en los hidróxidos. En todos los casos no se evidencia la formación de otra fase diferente al hidróxido.

1.9. Características estructurales del hidróxido y oxi-hidróxidos de níquel

Debido a las excelentes propiedades electroquímica que presentan los electrodos de hidróxido de níquel en su uso como componente de baterías alcalinas, este ha sido ampliamente estudiado. Existe un gran interés en caracterizar las fases del hidróxido de níquel presente en los procesos de carga y descarga de estos electrodos ya que, en la medida que se aumenta la comprensión de las estructuras y propiedades de estos solidos de cada fase, será posible mejorar el rendimiento electroquímico.

Existen diferentes formas del hidróxido de níquel, cada una con diferentes estructuras cristalinas y composición. Las variantes de mayor importancia en este tipo de compuestos se han denominado como α-$Ni(OH)_2$, β-$Ni(OH)_2$, γ-NiOOH y β-NiOOH [33]

El tipo α-$Ni(OH)_2$ consisten en capas tipo brucita, altamente ordenadas en la fase β y apiladas azarosamente en la fase α. El espacio interlaminar de la fase β es de 4,6 Å mientras que en la fase α es alrededor de 7,5 Å, lo que provoca que moléculas de agua y especies aniónicas puedan penetrar en la entre capa de este arreglo cristalino [34]

En la búsqueda por simplificar el estudio y la descripción de los oxihidroxidos de níquel (NiOOH), dos tipos de oxihidroxidos de níquel han sido establecidos en relación a la diferencia en sus espacios interlaminares. Las distancias interlaminares que hay entre el β-$Ni(OH)_2$ y γ-NiOOH son mayores que las existentes para β-$Ni(OH)_2$ y α-$Ni(OH)_2$ respectivamente debido a la repulsión entre las capas de oxígeno adyacentes a las láminas de NiO_2 dentro de la red cristalina de estos compuestos, una vez que los protones han sido removido durante el proceso de carga/descarga. Mientras que el β-NiOOH es un material con una estructura definida donde el estado de oxidación del átomo de níquel presenta un

valor de 3, el γ-NiOOH representa a una serie de compuestos que exhiben distancias interlaminares mayores. Los estados de oxidación que presentan el níquel dentro de los compuestos denominados como γ-NiOOH se encuentran en el intervalo de 3 a 3,7 [35].

Se ha demostrado que el β-$Ni(OH)_2$ posee una mayor estabilidad termodinámica que α-$Ni(OH)_2$ en medios alcalinos. Song y colaboradores, al estudiar una serie de hidróxidos de níquel en fase β obtenidos mediante precipitación química, señalaron que el tamaño y orientación del cristal, además el grado de desorden de la red cristalina, se encuentran estrechamente relacionados al pH bajo el cual la precipitación química es llevada a cabo; demostrando que al precipitar hidróxido de níquel en valor de pH superiores a 7,5, es posible sintetizar hidróxido de níquel con un tamaño de cristal pequeño, bajo la estabilidad térmica y con presencia de defectos cristalinos; características que mejoran la estabilidad electroquímica del hidróxido de níquel en el proceso de carga/descarga [35]

1.10. Métodos para la caracterización electroquímica de las baterías recargables

Para la medición y caracterización electroquímica de las baterías recargables se realizan dos análisis, que son una voltammetría cíclica y un análisis galvanostático de ciclos de carga y descarga.

1.10.1. Voltammetría cíclica

La voltammetría (o Voltamperometría) cíclica es una de las técnicas más comunes en el estudio electroquímico de sistemas que pueden involucrar reacciones electroquímicas consecutivas, o reacciones en fase homogénea de especies electroactivas.

La voltamperometría cíclica (CV) es un tipo de medida electroquímica potenciodinámica. En éste análisis, el potencial del electrodo de trabajo aumenta linealmente en función del tiempo (0 a). A diferencia de la voltamperometría de barrido lineal, después de que se alcanza el potencial establecido en un experimento CV, el potencial del electrodo de trabajo aumenta en la dirección opuesta para volver al potencial inicial. Estos ciclos de rampas de potencial pueden repetirse tantas veces como sea necesario. La corriente en el electrodo de trabajo se grafica frente al voltaje aplicado (es decir, el potencial del electrodo de trabajo) para dar la traza del voltamperograma cíclico (0 b). La voltamperometría cíclica se utiliza generalmente para estudiar las propiedades electroquímicas de un analito en disolución o de una molécula que se adsorbe en el electrodo.

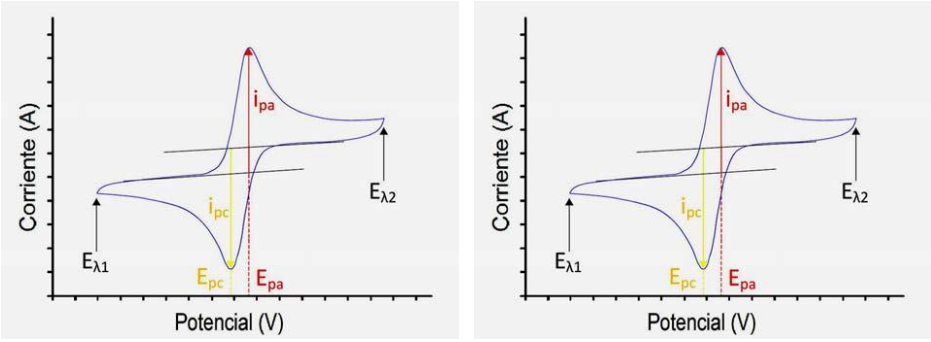


Figura 1.2. (a) Voltamperograma cíclico, (b) forma de onda de la voltamperometría cíclica.

En la voltamperometría cíclica (CV), el potencial del electrodo aumenta linealmente en función del tiempo en las fases cíclicas (0 b). La velocidad de cambio de voltaje a lo largo del tiempo durante cada una de estas fases se conoce como velocidad de barrido del experimento (V/s). El potencial se mide entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia, mientras que la corriente se mide entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo. Estos datos se representan como corriente (i) versus potencial aplicado (*E*, a menudo denominado simplemente 'potencial'). En la 0 (b), durante la exploración directa inicial (de t_0 a t_1) se aplica un potencial de reducción creciente; por tanto, la corriente catódica aumentará, al menos inicialmente, durante este período de tiempo, suponiendo que haya analitos reducibles en el sistema.

1.10.2. Análisis Galvanostático. Curvas de carga/descarga.

El método galvanostático es una técnica de medición electroquímica para el análisis electroquímico o para la determinación de la cinética y el mecanismo de las reacciones de los electrodos basado en el control de la corriente que fluye a través del sistema (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**). La técnica de carga/descarga galvanostática permite conocer el tiempo que tarda en almacenar cierta cantidad de energía y el tiempo que invierte en la liberación de la misma [2]. Esta técnica consiste en aplicar una intensidad de corriente constante al sistema durante un intervalo de tiempo hasta que se alcance el límite de potencial fijado para la carga, de modo que los iones migren hacia la superficie de los electrodos quedando almacenados en la superficie, decimos entonces que el sistema se está cargando.

Si en un momento determinado, se invierte la corriente aplicada durante un tiempo, el sistema procede a descargarse, liberando energía. La representación de los valores de potencial frente al tiempo muestra el proceso de carga y descarga del sistema, como se muestra en la figura 1.3. Se denomina ciclo de carga-descarga a una carga y descarga

completa [1, 2]. Se mide la capacidad de descarga electroquímica expresada en mili ampere hora por gramo de aleación (mAh/g).

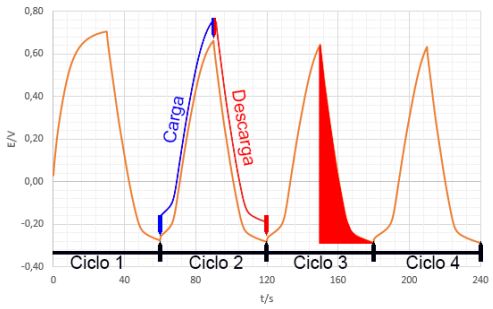


Figura 1.3. Representación de un proceso de carga/descarga galvanostática.

Esta técnica se utiliza para mediciones de polarización lineal, y sus aplicaciones incluyen la medición de la velocidad de corrosión. La polarización galvanostática es una alternativa a la polarización potenciostática. La curva de polarización potenciostática proporciona mucha más información sobre la pasividad que la curva galvanostática, en el enfoque galvanostático para medir la resistencia de polarización lineal; se aplica una pequeña corriente, el potencial del electrodo cambia, se mide el cambio potencial y luego se traza la sobretensión frente a la corriente y se calcula la pendiente.

1.11. Conclusiones del capítulo 1

De acuerdo a lo planteado en el primer capítulo se llega a las siguientes conclusiones:

- Las baterías de Ni-Fe se basan en el uso de hidróxido de níquel, como electrodo positivo y hierro como electrodo negativo. Estas baterías tienen una larga vida útil, soportan altas temperatura por lo que brindan una alta prestación en sistemas de energía solar, eólica y otras.
- El dopaje del hidróxido de níquel con manganeso debe mejora las propiedades electroquímicas del material, ya que incrementa la conductividad eléctrica, ofrece mayor capacidad de almacenamiento de energía.
- La obtención del hidróxido de níquel dopado con manganeso a partir de licores industriales no tiene precedentes en el mundo.

CAPITULO 2: MATERIALES Y METODOS

En este capítulo se describen los materiales utilizados y los métodos empleados para llevar a cabo el estudio. Se detallan los procedimientos experimentales y las técnicas de análisis utilizadas para la recolección y análisis de datos. Además, se describen la valides de los resultados obtenidos.

2.1. Instalación experimental usada

Equipos Utilizados

La instalación empleada para la ejecución de las pruebas experimentales del proceso de precipitación del hidróxido de níquel (II) dopado con manganeso, se muestra en la 0. Está compuesta por un reactor de 1 L de capacidad (3) provisto de camisa de calentamiento, un agitador de velocidad variable (1), impelente (2), termostato (6), medidor de pH (7) y dos bombas peristálticas de flujo regulable (4) y (5).

Figura 2.1. Instalación experimental utilizada para la realización de las pruebas

Observaciones que tuvimos en cuenta

El procedimiento antes descrito se realiza en los diferentes experimentos propuestos solo se tiene en cuenta nuevas concentraciones, relaciones molares de reactivos y se utiliza en todas las pruebas experimentales de los acápites que se presentan más adelante, los cuales incluyen la evaluación de aspectos mineralógicos y las características físico químicas del hidróxido.

2.2. Características de los materiales y metodología que se llevan a cabo

En este punto vamos a tener en cuenta las principales características de los materiales utilizados para llevar a cabo el proceso de síntesis del hidróxido de níquel, así como la metodología que se siguió o que se tuvo en cuenta en cada experimento.

2.2.1. Características de la materia prima

Para la síntesis del hidróxido de níquel se tuvo en cuenta como materia prima el licor industrial sulfato de níquel con un pH inicial de 4,13 (0), procedentes de la lixiviación del sulfuro de níquel de la empresa “Comandante Ernesto Che Guevara”.

Figura 2.2. Solución de sulfato de níquel hexahidratado.

En la tabla 2.1 se muestra la composición química del licor utilizado.

Tabla 2.1. Composición química del sulfato de níquel.

$NiSO_4$	**Ni**	**Co**	**Fe**	**Cu**	**Zn**	**Mn**	**Mg**	**Ca**	**Na**
Concentración, g/L	57,8	1,63	0,11	0,06	0,02	0,19	0,13	0,04	0,05

2.2.2. Reactivos Utilizados

Los reactivos que se utilizan en todos los experimentos fueron:

- ✓ Hidróxido de amonio (concentración del 25% en peso, Merck, Alemania)
- ✓ Hidróxido de sodio (98% de pureza, Merck, Alemania)
- ✓ Sulfato de Manganeso monohidratado $MnSO_4 \cdot H_2O$ (0) (98% de pureza, Merck, Alemania).

Figura 2.3. Sulfato de manganeso monohidratado

2.3. Descripción de la Metodología utilizada

El procedimiento en este acápite constituye los primeros pasos de la propuesta de tratamiento de las disoluciones multicomponentes, generadas en la lixiviación del sulfuro de níquel de la ECG, para las baterías recargables Ni/Fe. Los pasos seguidos para la ejecución del trabajo se ilustran en el diagrama de bloques que se muestra en la figura 2.4

Descripción del proceso de síntesis.

1. Se pone a calentar a 70°C en el reactor el licor industrial de $NiSO_4$.
2. Se pesa la cantidad de $MnSO_4$, y se añade al reactor a la temperatura de trabajo y se agita la mezcla.
3. Luego se le añade al reactor hidróxido de amonio (NH_4OH) hasta neutralizar a pH neutro.
4. Se añade NaOH (hidróxido de sodio) hasta pH requerido según las recomendaciones de trabajo (pH= 11 o pH= 13), se continúa agitando la mezcla durante el tiempo previsto para la prueba, una vez alcanzado el pH de trabajo.
5. Luego de 3 h se filtra, se lava y se seca el producto final.
6. Se muele el hidróxido de níquel (II) seco hasta alcanzar la granulometría requerida.

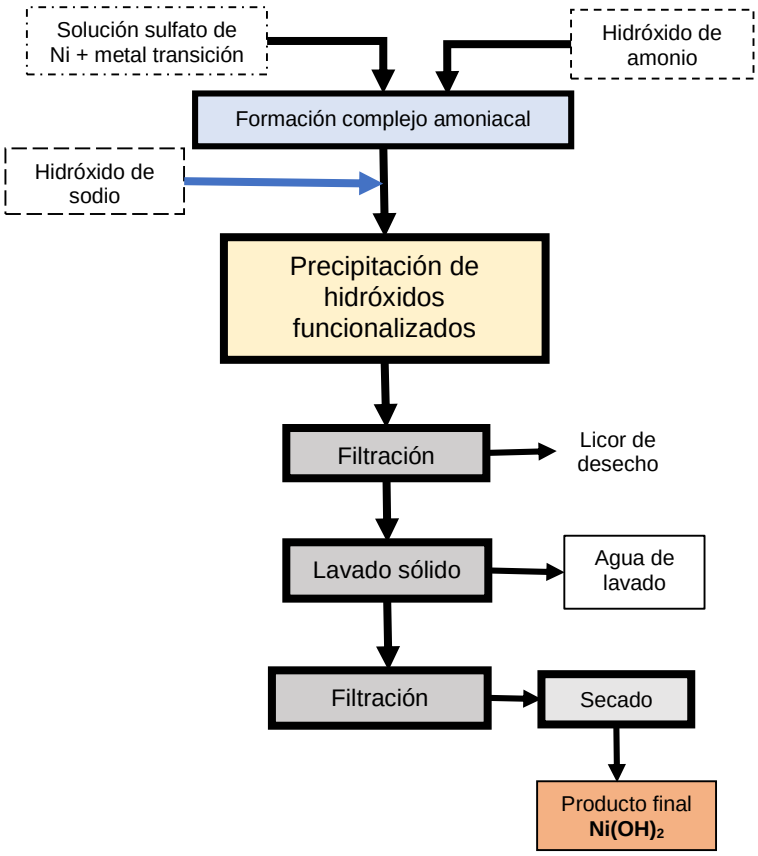


Figura 2.4. Diagrama de bloques de los pasos seguidos en la ejecución del trabajo,

2.4. Características y condiciones de operación de las técnicas analíticas empleadas

En este acápite se muestran las características y condiciones de las técnicas de análisis empleadas para la caracterización de las materias primas y los productos obtenidos en la investigación; así como los equipos utilizados.

Difracción de Rayos X

La determinación de las fases mineralógicas presentes en el producto precipitado, se realiza por difracción de rayos x, mediante el método de polvo en un difractómetro X'PERT3 de PANalytical (0) con las siguientes condiciones: Barrido tipo Gonio en [°2θ] registro angular desde 4,0042 hasta 79,99 con distancia de paso en °2θ de 0,008 con radiación de Cu y filtro de níquel. La diferencia de potencial es de 40 kV y corriente de 30 mA. La calibración del equipo se chequea con patrón externo de silicio. El análisis cualitativo de fases se realiza con la utilización del programa Crystallographica Search-Match.

Figura 2.5. Difractómetro de rayos X

La difracción de rayos x permite obtener información de manera precisa y no destructiva, como la composición química, la estructura cristalina, el tamaño de los cristales, la deformación de redes, la orientación preferida y el espesor de las capas.

Espectrofotometría de adsorción atómica

Para la determinación de la composición química de los principales elementos durante las distintas etapas de la investigación, se emplea el espectrofotómetro de Absorción Atómica (EAA), modelo SOLAR 929, UNYCAM (0) perteneciente al laboratorio Analítico del Centro de Investigaciones del Níquel CEDINIQ).

Esta técnica se utiliza para determinar la concentración de un elemento particular en una muestra y puede determinar más de 70 elementos diferentes en solución o directamente en muestras sólidas utilizadas en diversas pruebas.

Figura 2.6. Espectrofotómetro de Absorción Atómica (EAA)

Análisis espectroscópico de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)

El análisis espectroscópico de infrarrojo con trasformada de Fourier se realiza en un espectrofotómetro de IR de la marca Perkin-Elmer, Spectrum RXI en la región de 4000-500 cm^{-1} (0).

Figura 2.7. Espectrofotómetro de IR con trasformada de Fourier de la marca Perkin-Elmer.

Esta técnica permite obtener información de la estructura de las moléculas y los enlaces que conforman una muestra dada.

2.5. Caracterización electroquímica.

Para evaluar el comportamiento de los materiales sintetizados, como electrodos para baterías, se aplicaron dos técnicas de evaluación electroquímica: La voltammetría cíclica y los procesos de Carga/Descarga, las que se describen a continuación.

2.5.1. Preparación del electrodo para su evaluación electroquímica.

Para realizar el estudio electroquímico y evaluar la capacidad electroquímica del hidróxido funcionalizado con manganeso, el electrodo de trabajo se preparó mezclando el hidróxido de níquel/manganeso, grafito superconductor, y un aglutinante de politetrafluoroetileno (PTFE) en la proporción en peso de 85:10:5. Se mezclan en un mortero y se añade gota a gota una pequeña cantidad de etanol hasta lograr una dispersión homogénea. Luego se confecciona una pequeña pastilla haciendo uso de un troquel y se deposita sobre una pequeña lámina de espuma de níquel como se muestra en la figura 2.8. Luego se seca a 80 ºC durante 24 h y se determina la masa del material activo.

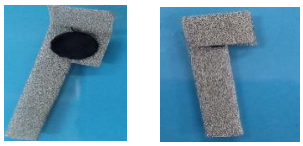


Figura 2.8. Electrodo para la realización de las pruebas electroquímicas

2.6. Construcción de la celda electroquímica

Para evaluar la capacidad específica del hidróxido funcionalizado es necesario ensamblar una celda electroquímica de tres electrodos. La celda fue preparada con el electrodo del material de trabajo, previamente conformado, un electrodo de referencia (Ag/AgCl) y un contra electrodo inerte (grafito). Como electrolito fue empleada una solución de K(OH) al 30%.

2.7. Condiciones para realizar la voltammetría cíclica

La caracterización electroquímica se realizó con ayuda de la voltammetría cíclica (CV); la cual brinda información de los parámetros electroquímicos como la capacidad específica gravimétrica y los picos redox. La voltammetría cíclica (CV) se realizó en un Potenciostato/Galvanostato Autolab Serie Compact (AUT4/AUT5) (figura 2.9) en el rango de potencial de 0 a 0,56 V (Ag/AgCl), para minimizar la evolución de oxígeno, el cual se dirige desde una computadora por el software Nova 2.1.4. Para realizar la evaluación electroquímica mediante la voltammetría cíclica (CV) se realizaron 5 ciclos a cada velocidad de barrido, desde 1mV/s hasta 100 mV/s.

La capacidad gravimétrica del electrodo se evaluó a partir de la curva CV, la cuales fueron obtenidas a diferentes velocidades de barrido y se calcula mediante la integración del área bajo la curva CV, según la ecuación (1):

$$Q = \frac{\int I\mathrm{d}V}{m \cdot v} \qquad (1)$$

donde Q es la capacidad específica (expresada en mAh/g), I la corriente durante el proceso de descarga (A), $\int I\mathrm{d}V$ es el área bajo la curva CV, m es la masa del material activo del electrodo de trabajo (g) y ν es la velocidad de barrido (mV/s).

Figura 2.9. Potenciostato/Galvanostato Autolab Serie Compact (AUT4/AUT5) y Celda electroquímica de tres electrodos.

2.7.1. Condiciones para realizar la carga/descarga

La evaluación del comportamiento electroquímico de los electrodos mediante la carga/descarga galvanostática se le realizó a la muestra 5 ciclos de carga/descarga, en el intervalo desde 0 V hasta 0,55 V, con la aplicación de una corriente de intensidad conocida. Primeramente, se realiza el proceso de carga, aplicando una corriente positiva, hasta alcanzar el voltaje de corte, luego se invierte el sentido de la corriente, para que se produzca la descarga del material hasta el voltaje inicial.

La capacidad de carga del material se determinó a partir de la ecuación 2

$$Q = \frac{I \cdot \Delta t}{m \cdot 3600} \qquad (2)$$

donde:

Q: capacidad de carga (mAh/g);

I: corriente aplicada (mA);

Δt: diferencia del tiempo de descarga del material (s).

2.8. Conclusiones del capítulo 2

Luego de lo planteado en el capítulo 2 hemos llegado a las siguientes conclusiones:

- La metodología utilizada para sintetizar el material se corresponde con uno de los métodos utilizados en el mundo con este fin.

- La caracterización química y electroquímica de la muestra se realizó en equipos y técnicas confiables y certificadas por laboratorios de centros de investigaciones de referencia en el país; lo que demuestran la confiabilidad de los resultados.

CAPITULO 3: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos y su discusión, así como condiciones de operación de las técnicas analíticas empleadas.

3.1. Procedimiento propuesto para la síntesis de hidróxido de níquel(II) funcionalizado con manganeso a partir de los licores industriales

El hidróxido de níquel se obtiene, mediante precipitación química, a partir de una solución industrial de sulfato de níquel, previamente obtenida durante la lixiviación del sulfuro de este metal. La referida solución reacciona primeramente con hidróxido de amonio para formar un complejo de níquel-amonio, poniéndose luego en contacto con una solución de hidróxido de sodio para obtener finalmente el hidróxido de níquel que contiene en menor cuantía otras especies metálicas tales como: cobalto, hierro, cobre y magnesio. El proceso tiene lugar bajo condiciones controladas de temperatura, pH, concentraciones de reactivos e intensidad de agitación, para lograr el producto con las características físicas y químicas deseadas. Este mismo procedimiento se emplea para obtener los hidróxidos de níquel funcionalizados, utilizando como dopante el Mn. La relación molar Mn/Ni empleada fue de 10/90, 20/80, 30/70, 40/60 y 50/50. Esta relación se logra mezclando las cantidades específicas de sulfato de níquel y sulfato de manganeso en disolución como licor inicial para los experimentos. En la síntesis del hidróxido de níquel funcionalizado con manganeso, se mantuvieron constantes los parámetros: temperatura, agitación, velocidad de adicción de los reactivos y tiempo de reacción, se modificó el pH de la reacción, por lo que se trabajó a dos valores: 11 y 13.

Se realizaron corridas experimentales con vista a obtener el hidróxido de manganeso, con el objetivo de utilizarlo como referencia para analizar los productos de la síntesis del material funcionalizado, bajo las mismas condiciones de síntesis. Para tal efecto se disuelve el sulfato de manganeso reactivo en agua destilada en el reactor y se procede a la precipitación incrementando el pH de la solución.

3.2. Análisis de resultados químicos y de fases

Como resultado de las síntesis realizadas para obtener hidróxido de manganeso se pudo comprobar, a través del análisis de difracción de rayos X (DRX), que bajo las condiciones establecidas para la síntesis no se obtiene el hidróxido de manganeso. El análisis de los patrones de difracción de los productos obtenidos para la síntesis del hidróxido de manganeso (figura 3.1), se observa que el compuesto obtenido en las cuatro corridas realizadas es la Hausmannite (Mn_3O_4), o sea, se logra formar un óxido de manganeso tipo espinela, según lo reportado en el JCPDS pdf: 24-0734.

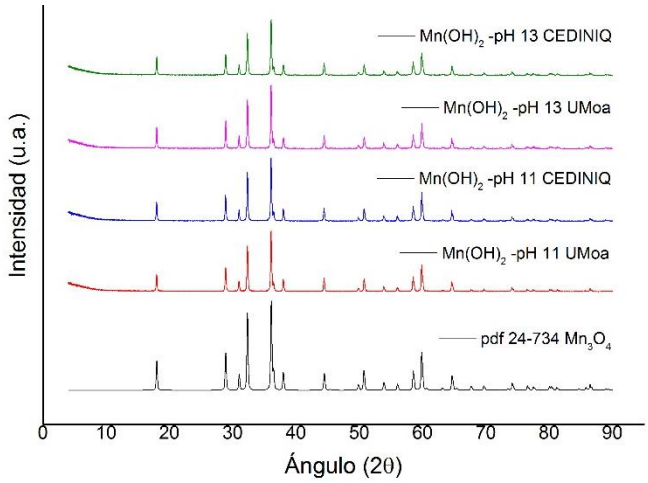


Figura 3.1. Difractograma de los productos en la síntesis con el sulfato de manganeso (II).

Para evaluar la funcionalización del hidróxido de níquel con manganeso, se realizaron diferentes corridas experimentales, siguiendo el procedimiento propuesto en el acápite 3.1, previa preparación de las condiciones de trabajo. Para la síntesis del hidróxido funcionalizado, los parámetros, temperatura, agitación mecánica, y tiempo de reacción se mantienen constantes para todos los experimentos, 70°C, 1000 rpm y 3 horas respectivamente, variando el pH de precipitación.

Como producto final de la síntesis se obtiene un sólido marrón que varía desde más claro hasta marrón oscuro a medida que se incrementa el contenido de manganeso en la síntesis. Este producto presenta una contextura extremadamente fina, lo que dificulta el proceso de filtrado y separación de los licores madres. Otra característica a destacar de estos hidróxidos funcionalizados es su dureza al secarlo, lo que dificulta el proceso de trituración, por lo que fue necesario emplear un molino eléctrico para preparar el sólido para los análisis correspondientes. Estos productos presentan coloración oscura, que difiere de los hidróxidos funcionalizados con cromo y cobalto.

En la tabla 3.1 se muestran los resultados promedios de la composición química de las pruebas realizadas.

Tabla 3.1. Composición química (%) del hidróxido de níquel funcionalizado con manganeso.

Código	pH	Ni	Mn	Co	Fe	Cu	Zn	Mg	Na	Ca	SO_4^{2-}	Cr
$Mn_{0,1}Ni_{0,9}(OH)_2$	11	59,52	5,47	1,13	0,08	0,02	0,03	0,39	0,02	0,58	1,04	0,01
$Mn_{0,2}Ni_{0,8}(OH)_2$		55,14	10,19	1,12	0,08	0,02	0,03	0,38	0,02	0,58	1,43	0,01
$Mn_{0,3}Ni_{0,7}(OH)_2$		50,17	15,51	1,08	0,04	0,01	0,01	0,08	0,05	0,44	0,78	0,01
$Mn_{0,4}Ni_{0,6}(OH)_2$		38,76	21,02	0,93	0,02	0,01	0,01	0,07	0,03	0,56	0,75	0,01
$Mn_{0,5}Ni_{0,5}(OH)_2$		39,34	24,38	0,04	0,02	0,00	0,00	0,06	0,03	0,13	-	0,00
$Mn_{0,1}Ni_{0,9}(OH)_2$	13	57,14	5,51	1,29	0,05	0,02	0,02	0,10	0,14	0,50	0,70	0,01
$Mn_{0,2}Ni_{0,8}(OH)_2$		52,16	10,32	1,18	0,02	0,01	0,01	0,09	0,04	0,58	0,78	0,01
$Mn_{0,3}Ni_{0,7}(OH)_2$		42,36	15,92	1,07	0,04	0,01	0,01	0,08	0,05	0,43	0,71	0,01
$Mn_{0,4}Ni_{0,6}(OH)_2$		36,92	18,52	0,82	0,02	0,00	0,00	0,07	0,03	0,15	0,54	0,00
$Mn_{0,5}Ni_{0,5}(OH)_2$		31,82	28,20	0,71	0,02	0,00	0,00	0,10	0,02	0,16	0,63	0,01

En la figura 3.2 se puede observar que a medida que se incrementa la relación molar Mn/Ni se incrementa el contenido de Mn (desde 5,47% hasta 28,20%), y se reduce el contenido de níquel (desde 59,52% hasta 31,82%) en ambos valores de pH. Además, de los valores reportados en la tabla 3.1, se observa que el contenido de cobalto, muestra un comportamiento similar al del níquel, disminuye con el incremento de la relación Mn/Ni.

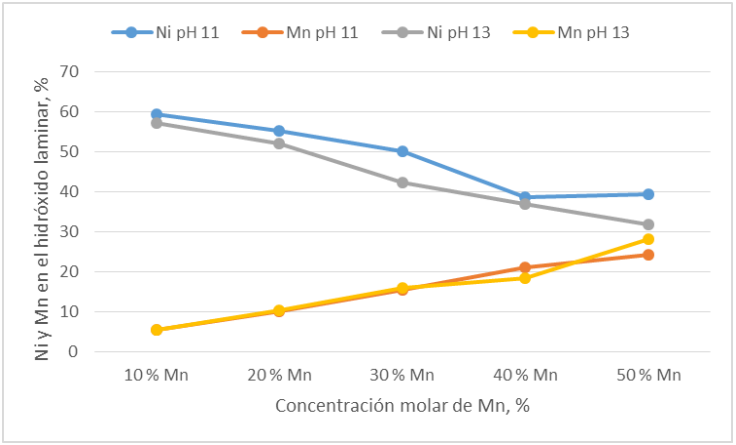


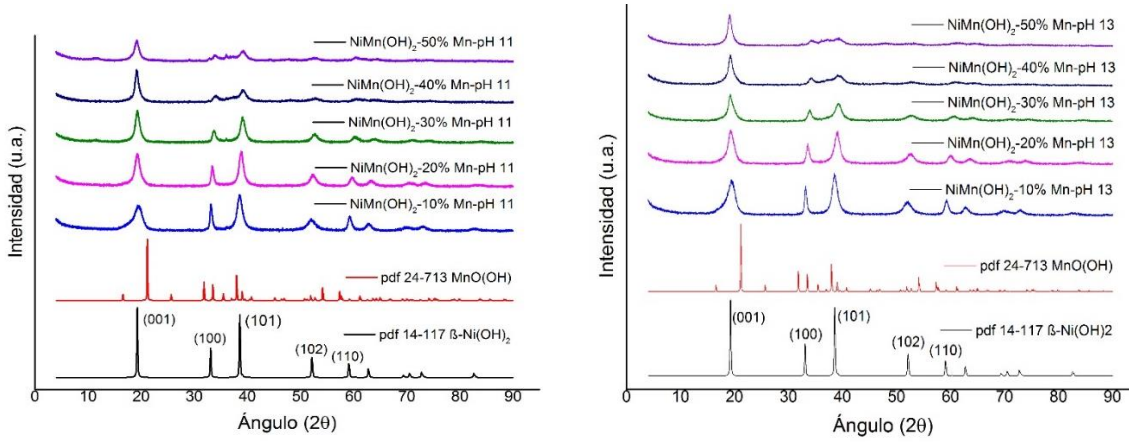
Figura 3.2. Comportamiento del Ni y el Mn en los hidróxidos funcionalizados con Mn a pH 11 y 13.

Este comportamiento sugiere que se ha producido la precipitación de ambos elementos conjuntamente con el manganeso, dando la posibilidad de la formación de un producto de hidróxido de níquel, dopado con manganeso, independientemente del pH de precipitación. Al analizar con más detalles el gráfico de la figura 3.2, se aprecia que tanto para pH 11 como a 13, la proporción de Mn/Ni es muy similar, lo que está en relación a lo esperado, a partir del método utilizado.

Los difractogramas representados en las figuras 3.3, para pH 11 y 13 respectivamente, muestran correspondencia con los hidróxidos de níquel β (JCPDS pdf: 14-0117).

Del análisis cualitativo de fases de las muestras, se pudo precisar que la fase principal corresponde al β-hidróxido de níquel. Las difracciones que se producen a valores de 2θ de 19,26º, 33,06º, 38,44º, 51,82º, 59,07º, 62,63º, 69,45º, 72,78º y 82,53º son típicas de la fase hexagonal del $Ni(OH)_2$ (PDF: 14-0117) y se refieren a los planos (001), (100), (101), (102), (110), (111), (200), (201) y (202) respectivamente, lo que confirma la formación de la fase β-$Ni(OH)_2$. La elevada intensidad y el ancho de los picos de difracción sugieren que el material es nanocristalino, lo que debe favorecer sus propiedades electroquímicas cuando se evalúen como electrodos para baterías de Ni/Fe.

Todos los difractogramas, tanto a pH 11 como a 13, muestran que los productos obtenidos, mediante el método de síntesis en las condiciones establecidas, presentan características cristalográficas similares entre ellas, respecto a la posición angular y la intensidad de los picos de difracción. Las intensidades relativas son variables, lo cual es consecuente con diferencias en la cristalinidad. Además, se observa que en la medida que se incrementa el contenido de Mn desde el 10% hasta el 50% en el hidróxido, se produce un corrimiento del pico (001) a ángulos más pequeños, cuando se comparan con el patrón de difracción de la PDF: 14-0117. Este comportamiento puede ser debido a la influencia del manganeso en la distancia interplanar en la dirección cristalográfica (001).



(a) (b)

Figura 3.3. Difractoramas del $Ni/Mn(OH)_2$ a: (a) pH 11 y (b) pH 13.

Un análisis más detallado en relación a la posición de los picos de difracción en los patrones que se muestran en la figuras 3.3, indica que a medida se incrementa el contenido de Mn, el pico que correspondiente al 2θ= 19,26º (plano 001) tiende a desplazarse ligeramente hacia la izquierda. Sin embargo, los demás picos correspondientes a los 2θ= 33,18º; 38,52º; 52,32º; y 59,11º se corren ligeramente hacia la derecha. Igualmente, la intensidad de los picos va disminuyendo a medida que se incrementa el contenido de manganeso. En ningún caso se evidencia la formación de otras fases relacionada con compuestos del manganeso

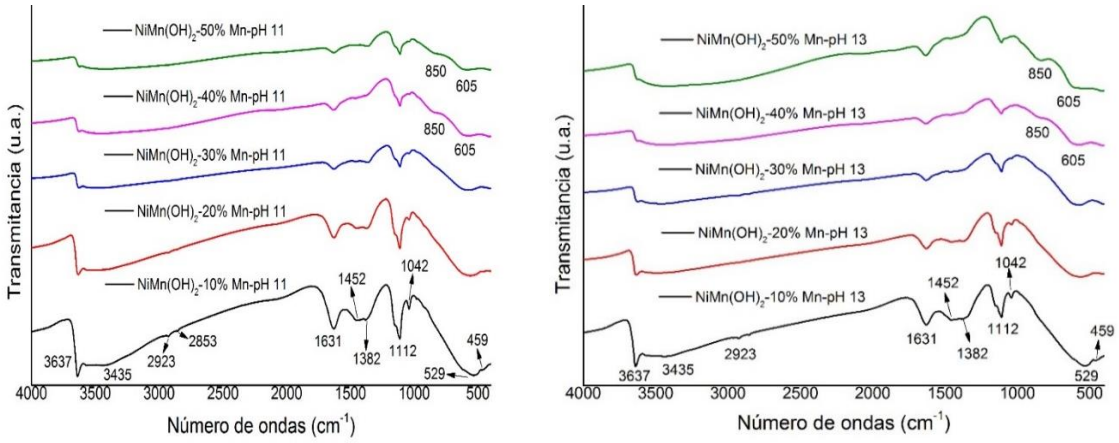
como el $Mn(OH)_2$, MnO(OH) o en Mn_2O_3 de forma independiente, confirmado a partir de la comparación con lo reportado en el JCPDS pdf: 24-0713 como fase de oxi-hidróxido de manganeso, en el que no existe coincidencia representativa de los picos en los diferentes ángulos.

Cuando se realiza la precipitación del manganeso bajo estas mismas condiciones, sin la presencia de níquel, se obtiene como producto una espinela de manganeso, como ya fue referido anteriormente. Sin embargo, cuando se realiza la precipitación del Níquel en forma de hidróxido, en presencia de manganeso, solo es posible la formación del hidróxido doble laminar (LDH) $Ni_xMn_{1-x}(OH)_2$. La baja intensidad de los picos, puede atribuirse a que con el incremento del contenido de Mn en el hidróxido ocurre una disminución en el grado de cristalinidad del β-$Ni(OH)_2$.

De las figuras anteriores se puede afirmar que, a pH 11 se forma el β-$Ni(OH)_2$ bajo las condiciones experimentales, cuando se emplea una solución industrial de sulfato de níquel, que se obtiene de la disolución del sulfuro de níquel industrial, como ha sido reportado por [24, 36, 37].

Las estructuras químicas de los hidróxidos de níquel dopados con manganeso fueron identificadas por FTIR. En las figuras 3.4 se muestra el espectro de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) de las muestras obtenidas a diferentes concentraciones molares de Mn/Ni a pH 11 y 13 respectivamente. Todas las muestras presentan bandas bien definidas a ~3637 cm^{-1}, que representan las vibraciones de estiramiento O-H del H_2O [38], muy característico en los β hidróxidos de níquel; las bandas de absorción a ~1631 cm^{-1} pertenecen al O-H del agua de absorción entre capas en Ni_xMn_{1-x}LDH.

Las bandas 529 y 459 cm^{-1} se atribuyen a los modos de vibración de los enlaces M-O-H y M-O, que es una propiedad típica del hidróxido de tipo β [39]. Mientras tanto, las bandas anchas en 3435 cm^{-1} se atribuyen a la vibración del agua intercalada situada en la estructura interlaminar. Las bandas representadas entre 1042 y 1112 cm^{-1} pueden corresponderse a los aniones SO_4^{2-} que quedan como impurezas en el sólido [32].



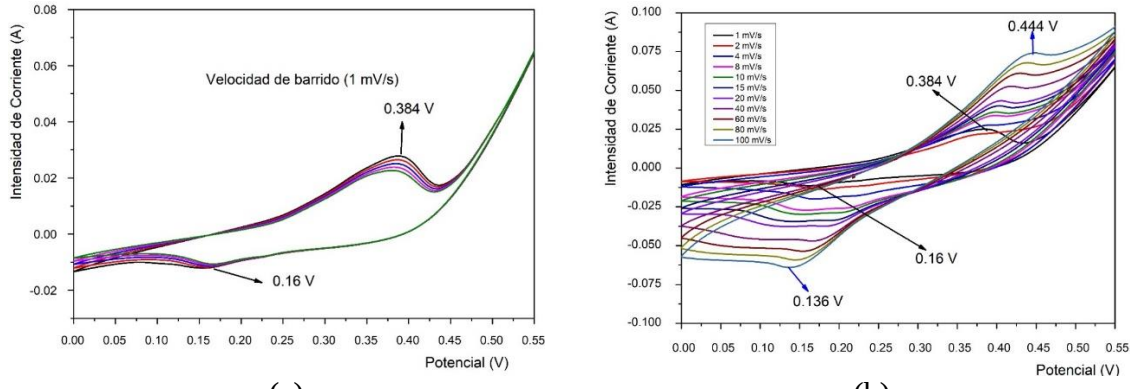
(a) (b)

Figura 3.4. FTIR del $Ni_xMn_{1-x}(OH)_2$ a diferentes valores de pH.

3.3. Voltammetría Cíclica

Las propiedades electroquímicas del hidróxido de Ni/Mn se evaluaron mediante la voltammetría cíclica (CV) a diferentes velocidades de barrido (entre 1 mV/s y 100 mV/s), empleando una celda de tres electrodos, en un intervalo de potencial (ventana electroquímica) desde 0 hasta 0,56 V frente a un electrodo de referencia de Ag/AgCl.

La figura 3.5 muestra las curvas CV obtenidas para la muestra de hidróxido funcionalizado con un 10 % de manganeso a diferentes velocidades de barrido, empleando la solución de KOH 6 mol/L como electrolito. Como se muestran en la figura 3.5(a), para una velocidad de barrido de 1 mV/s, que representan las curvas de CV típicos para el electrodo de hidróxido de níquel(II) funcionalizado con un 10% de Mn, se parecían los pares redox correspondiente al proceso de oxidación del níquel (Ni^{2+}/Ni^{3+}), y de reducción (Ni^{3+}/Ni^{2+}); lo que indica las características de la reacción redox farádica típicas de un electrodo tipo batería [40].



(a) (b)

Figura 3.5 Curvas de voltammetría cíclica de los materiales funcionalizados con 10 % de manganeso a diferentes velocidades de barrido.

Para el hidróxido de níquel funcionalizado β-$Ni_{0,9}Mn_{0,1}(OH)_2$ con 10 % de Mn, se pueden observar amplios picos redox (anódicos y catódicos) en el intervalo de potencial entre 0,0 y

0,56 V, que se corresponden con la transición del par redox $Ni(OH)_2$/NiOOH, como se muestra en la reacción siguiente:

$Ni(OH)_2$ (s) + OH^- (ac) ↔ NiOOH (s) + H_2O + e^-

Los picos de oxidación y reducción pueden observarse a 0,384 V (pico de oxidación) y 0,16 V (pico de reducción), para una velocidad de barrido de 1 mV/s. A medida que se incrementa la velocidad de barrido hasta 100 mV/s, los picos anódicos se desplazaron hacia un potencial positivo (desde 0,384 V hasta 0,444 V), y los picos catódicos hacia un potencial negativo (desde 0,16 V hasta 0,136 V. Tal comportamiento se puede asociar al efecto de polarización que sufren los electrodos a altas velocidades de barrido [41, 42] y la influencia de los procesos difusivos en el material.

Las Capacidades específicas basadas en el material activo del electrodo Ni/Mn-LDH se han calculado integrando el área de las curvas CV, a diferentes velocidades de barrido, según la ecuación 1. Los resultados se muestran en la tabla 3.2.

Tabla 3.2 Capacidades gravimétricas según la velocidad de barrido.

Muestra	**Área absoluta (A·V)**	**Velocidad de Barrido (mV/s)**	**Ventana de Potencial (V)**	**Masa (g)**	**Capacidad específica (mAh/g)**
$Ni_{0.9}Mn_{0.1}(OH)_2$	0,0057	1	0,56	0,01425	112,49
	0,0058	2			57,14
	0,0085	4			41,56
	0,0104	8			25,48
	0,0109	10			21,31
	0,0113	15			14,75
	0,0119	20			11,66
	0,0133	40			6,50
	0,0145	60			4,74
	0,0155	80			3,78
	0,0162	100			3,17

En la tabla 3.2 se puede observar que para 1 mV/s se obtiene la máxima capacidad específica del material de 112,49 mAh/g. La que se va reduciendo hasta 3,17 mAh/g a 100 mV/s. Tales resultados están muy por debajo de las capacidades específicas teóricas del $Ni(OH)_2$ (289 mAh/g).

En general, la dinámica de las capacidades electroquímicas de los materiales activos puede analizarse cualitativamente mediante la relación de la ley de potencia entre la corriente y la velocidad de barrido, que puede expresarse según la ecuación de Randles-Sevcik, a 298 K [2, 43]:

$$I_p = 2.69 \cdot 10^5 \cdot n^{\frac{3}{2}} \cdot A \cdot D^{0.5} \cdot v^{0.5} \cdot C$$

Donde:

I_p=corriente del pico en (A)

n = número de electrones transferidos

A = Área (cm^2)

D = coeficiente de difusión (cm^2/s)

ν = velocidad de barrido (V/s)

C = concentración de electrolito (mol/cm^3)

Esta relación se puede expresar de la siguiente ecuación: $I_p = a \cdot \nu^b$ o $\log i_p = b \cdot \log \nu + \log a$, donde Ip es la intensidad de corriente del pico (A), y ν es la velocidad de barrido (mV/s) y el coeficiente "a" y el exponente "b" son ajustables. En general, en el caso de que b =1, se produce un proceso capacitivo dominante, mientras que en el caso de que se cumpla que b=0,5, significa que el proceso de almacenamiento de carga está controlado por la difusión. La figura 3.6 muestra el ajuste lineal de la corriente de los picos anódicos y catódicos frente a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido para los electrodos de los hidróxidos de níquel funcionalizado con el 10% de Mn; el valor de b es 0,5 ya que la Ip frente a la raíz cuadrada de ν puede ajustarse bien linealmente, lo que sugiere que la oxidación está limitada por la difusión, lo que coincide con trabajos anteriores [4, 42]. Esto quiere decir que los procesos difusivos que ocurren en la superficie de los electrodos son los que determinan los procesos redox del hidróxido de níquel, esto puede ser la causa de lograr las bajas capacidades de carga de los materiales.

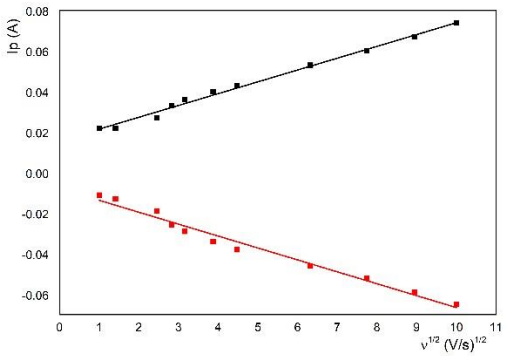


Figura 3.6. Relación entre la corriente del pico anódica y catódica y la raíz cuadrada de la velocidad de barrido del electrodo funcionalizado con 10 % de cromo.

3.4. Curvas de Carga y Descarga.

Las capacidades específicas de la muestra analizada a diferentes velocidades de barrido se muestran en la figura 3.7. Como se observa en la figura 3.7, la capacidad específica disminuye significativamente con el aumento de la velocidad de barrido. Cabe destacar que

se alcanzan valores muy por debajo de la capacidad específica esperada (289 mAh/g), en los electrodos funcionalizados con manganeso, pero se puede decir que, a bajas velocidades de barrido, se alcanzaron los mayores valores de capacidad.

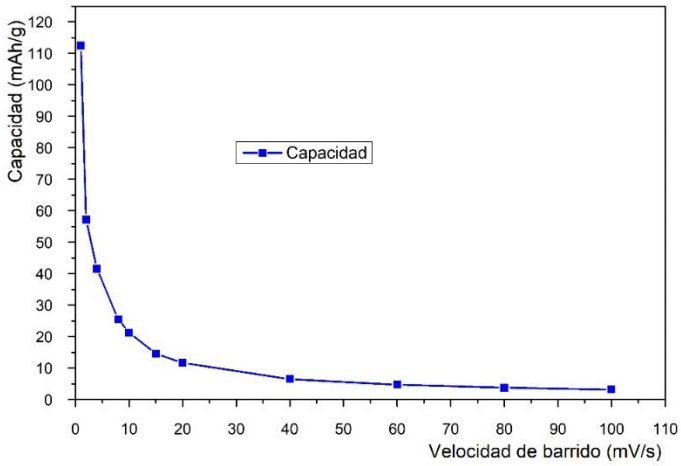


Figura 3.7. Curvas de capacidad específica en función de la velocidad de barrido de la muestra de hidróxido funcionalizado.

Tal resultado demuestra que el manganeso no influye directamente en el incremento de la capacidad gravimétrica del hidróxido de níquel, pero una mejora de la capacidad puede ser favorecido por incremento de la conductividad eléctrica, como se hace referencia en otros trabajos [44, 45].

Para los procesos de carga/descarga galvanostática se realizó a la muestra analizada 5 ciclos, comenzando el proceso de carga desde 0 V hasta 0,55V, con la aplicación de corriente positiva; luego aplicar la misma corriente, pero negativa; se realiza el proceso de descarga, desde 0,55 V hasta 0 V. En la figura 3.8 se puede observar el comportamiento del material ante la carga/descarga para una corriente de 5 mA.

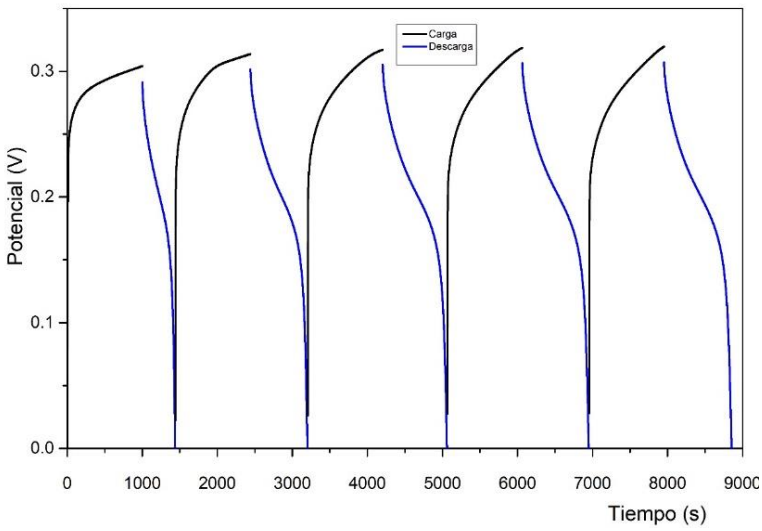


Figura 3.8. Curvas de Carga/descarga para la muestra de hidróxido funcionalizado con 10% de Mn a 5 mA.

En la tabla 3.3 se muestran los valores de la capacidad gravimétrica obtenidas para la muestra de hidróxido de níquel funcionalizado con 10% de Mn a diferentes valores de corriente. Se puede observar que para corriente de carga/descarga de 5 mA, la capacidad gravimétrica, calculada a partir de la ecuación 2, fue de 66,5 mAh/g, para 10 mA fue de 51,0 mAh/g y para 20 mA fue de 22,1 mAh/g. Es importante destacar que todas las capacidades gravimétricas obtenidas fueron bajas, comparadas con el valor teórico, debido a que las condiciones de trabajo no fueron las ideales y debido a esto en los experimentos realizados no se pudo llegar al voltaje de corte deseado que era 0,55 V.

Tabla 3.3. Capacidades gravimétricas calculadas para el $Ni_{0.9}Mn_{0.1}(OH)_2$ a diferentes valores de corriente.

Intensidad de corriente, I (A)	**Masa del electrodo, m (g)**	**Variación del tiempo, Δt (s)**	**Capacidad, Q (mAh/g)**
0,005	0,1425	682,8	66,5
0,01		261,6	51,0
0,02		56,8	22,1

3.5. Conclusiones del Capítulo 3

1. Se obtuvieron muestras de hidróxidos de níquel funcionalizados con manganeso que permitieron su caracterización química.
2. Los análisis de DRX y FTIR confirmaron la formación del hidróxido doble laminar de níquel y manganeso, sin que se forme otra fase diferente de manera conjunta.
3. Se evaluó desde el punto de vista electroquímico el $Ni_{0.9}Mn_{0.1}(OH)_2$.

Conclusiones Generales

- Bajo las condiciones tecnológicas prefijadas, fue posible la obtención de hidróxido de níquel dopado con manganeso a partir del licor industrial procedente de la disolución del sulfuro de níquel de la empresa “Comandante Ernesto Che Guevara”.
- Los análisis químicos, de difracción de rayos X e infrarrojo confirmaron la formación del hidróxido doble laminar de níquel y manganeso, sin que se forme otra fase diferente de manera conjunta.
- La evaluación electroquímica por los métodos de voltammetría cíclica y carga/descarga de la muestra de hidróxido de Ni/Mn analizada, arrojó bajas capacidades gravimétricas comparadas a las teóricas, con valores máximos de 112,49 mAh/g y 66,50 mAh/g por ambos métodos respectivamente.

Recomendaciones

- Recomendamos profundizar más y continuar el estudio del hidróxido de níquel dopado con manganeso a partir del licor industrial (sulfato de níquel) procedente de la disolución del sulfuro de níquel de la empresa “Comandante Ernesto Che Guevara”.

Referencias bibliográficas

1. Humana, R.M., *Desarrollo y evaluación de electrodos y prototipos de baterías recargables,* in *Facultad De Ciencias Exactas, Departamento de Química*. 2013, Universidad Nacional de La Plata: La Plata. p. 185.
2. Garvín Vidanes, L., *Electrodos de carbón activo para la fabricación de supercondensadores,* in *Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología*. 2009, Universidad Rey Juan Carlos: Móstoles, Madrid, España. p. 76.
3. Sánchez, D.C., *Procedimiento para la obtención de hidróxido de níquel(II) a partir de disoluciones de la lixiviación de sulfuro de la tecnología Caron*, in *Facultad de Ingeniería Química y Agronomía*. 2021, Universidad de Oriente Santiago de Cuba. p. 174.
4. Zhao, X., et al., *Hierarchical Nanocages Assembled by NiCo-Layered Double Hydroxide Nanosheets for a High-Performance Hybrid Supercapacitor.* ACS Applied Materials & Interfaces, 2022. **14**(30): p. 34781-34792.
5. Zhang, Y., et al., *Self-assembled Cobalt-doped NiMn-layered double hydroxide (LDH)/V_2CTx MXene hybrids for advanced aqueous electrochemical energy storage properties.* Chemical Engineering Journal, 2022. **430**: p. 132992-1-10.
6. Wang, X., et al., *High-loading and high-performance NiMn layered double hydroxide nanosheets supported on nickel foam for supercapacitor via sodium dodecyl sulfonate intercalation.* Journal of Energy Storage, 2022. **52**: p. 104834.
7. Soserov, L., et al., *Comparison of the Properties of Ni-Mn Hydroxides/Oxides with Ni-Mn Phosphates for the Purpose of Hybrid Supercapacitors.* Batteries, 2022. **8**(6): p. 51.
8. Sharma, V., M. Aman, and S. Omar, *NiMn-Layered Double Hydroxide Porous Nanoarchitectures as a Bifunctional Material for Accelerated p-Nitrophenol Reduction and Freestanding Supercapacitor Electrodes.* ACS Applied Nano Materials, 2022.
9. Sari, F.N.I., K.-C. Lin, and J.-M. Ting, *$Mn(OH)_2$-containing $Co(OH)_2$/$Ni(OH)_2$ Core-shelled structure for ultrahigh energy density asymmetric supercapacitor.* Applied Surface Science, 2022. **576**: p. 151805.
10. Hall, D.S., et al., *Nickel hydroxides and related materials: a review of their structures, synthesis and properties.* Proc. R. Soc. A, 2015. **471**: p. 1-65.
11. Dong-Yup, S., *Method for preparing high density nickel hydroxide used for alkali rechargeable batteries*. 1996: U.S.A. p. 12.
12. Afif, A., et al., *Advanced materials and technologies for hybrid supercapacitors for energy storage: A review.* Journal of Energy Storage, 2019. **25**: p. 100852.

13. Hernández, R.M., *Análisis, modelado e identificación de los condensadores electroquímicos de doble capa*, in *Departamento de Ingeniería Electrónica y Automática*. 2014, Universidad de Las Palmas de Gran Canaria: Palmas de Gran Canarias. p. 1779.
14. Bertran, J.M., *Métodos de estimación del estado de carga de baterías electroquímicas*, in *Ingeniería en Tecnologías Industriales*. 2017, Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona: Barcelona. p. 53.
15. Navarro, E.L., D.C. Sánchez, and N.C. Flores, *Estudio preliminar para la obtención de hidróxido de níquel para electrodos positivos de baterías recargables alcalinas*, in *IV CONGRESO CUBANO DE MINERIA (MINERIA´2011)*. 2011: La Habana.
16. Linden, D. and T.B. Reddy, *HANDBOOK OF BATTERIES*, ed. T. Edition. 1995, New York: McGraw-Hill.
17. Shukla, A.K., S. Venugopalan, and B. Hariprakash, *Nickel-based rechargeable batteries.* Journal of Power Sources, 2001. **100**(1-2): p. 125-148.
18. Cisneros-Sánchez, D., et al., *Obtención de hidróxido de níquel(II) para baterías recargables a partir de soluciones acuosas multicomponentes: efecto de las condiciones de síntesis.* Minería y Geología, 2020. **36**(1): p. 65-80.
19. Chen, J., et al., *Nickel Hydroxide as an Active Material for the Positive Electrode in Rechargeable Alkaline Battries.* Journal of The Electrochemical Society, 1999. **146**(10): p. 3606-3612.
20. Freitas, M., *Nickel hydroxide powder for NiOOH/Ni(OH)$_2$ electrodes of the alkaline batteries.* Journal of Power Sources, 2001. **93**(1-2): p. 163-173.
21. Kovalenko, V., V. Kotok, and A. Bolotin, *Definition of factors influencing on Ni(OH)$_2$ electrochemical characteristics for supercapacitors.* Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 2016. **5/6**(83): p. 17-22.
22. Fierro, C., et al., *Method of making a nickel hydroxide material*. 2002, U.S. Patent: United States. p. 18.
23. Benet, G.E., et al., *Method of making a nickel hydroxide material*. 2002: United States.
24. Cisneros-Sánchez, D., E. Leyva-Navarro, and N. Capote-Flores, *Obtención de hidróxido de níquel a escala de laboratorio.* Tecnología Química, 2015. **35**(3): p. 308-321.
25. Cisneros-Sánchez, D., et al., *Síntesis del hidróxido de níquel (II) con disolución multicomponente de la lixiviación de sulfuro de la tecnología Caron.* Revista Colombiana de Química, 2021. **50**(2): p. 49-57.

26. Leyva-Navarro, E., et al., *Caracterización y evaluación de propiedades físico-químicas y eléctricas del hidróxido de níquel (II), obtenido con licores industriales.* Revista Cubana de Química, 2023. **35**(2): p. 215-237.
27. Rill, M.R. and Y.C. Mariño, *Factores que influyen en la precipitación del Hidróxido de Niquel(II) a partir del Sulfato de Niquel(II) en la Empresa Ernesto Che Guevara* in *Departamento Metalurgia-Química, Facultad Metalurgia y Electromecánica*. 2018, Instituto Superior Minero Metalúrgico ¨Dr. Antonio Núñez Jiménez¨: Moa, Holguín. p. 73.
28. Zhou, F., et al., *Coprecipitation Synthesis of $Ni_xMn_{1-x}(OH)_2$ Mixed Hydroxides.* Chemistry of Materials, 2010. **22**(3): p. 1015-1021.
29. Anandan, S., C.-Y. Chen, and J.J. Wu, *Sonochemical Synthesis and Characterization of Turbostratic $MnNi(OH)_2$ Layered Double Hydroxide Nanoparticles for Supercapacitor Applications.* RSC Advances, 2014. **4**(98): p. 55519-55523.
30. Jayashree, R.S. and P.V. Kamath, *Layered double hydroxides of Ni with Cr and Mn as candidate electrode materials for alkaline secondary cells.* Journal of Power Sources, 2002. **107**: p. 120-124.
31. Sumboja, A., et al., *NiMn layered double hydroxides as efficient electrocatalysts for the oxygen evolution reaction and its application in rechargeable Zn–air batteries.* Nanoscale, 2016. **9**(2): p. 774-780.
32. Kosova, N.V., E.T. Devyatkina, and V.V. Kaichev, *Mixed layered Ni-Mn-Co hydroxides: Crystal structure, electronic state of ions, and thermal decomposition.* Journal of Power Sources, 2007. **174**: p. 735-740.
33. Van der Ven, M., Meng, *Phase estability of Niquel Hidroxides and oxihydroxides*. 2006.
34. Wang, L., Parthutik, *Studies the Performance of nanoestructured multiphase nickel hydroxide*. 2003.
35. Romero, M.A., *Síntesisn caracterización y estudio de la respuesta electroquimica del beta - hidroxido de niquel*. 2015: Puebla, Mexico.
36. Cisneros-Sánchez, D., et al., *Síntesis del hidróxido de níquel (II) con disolución multicomponente de la lixiviación de sulfuro de la tecnología Caron.* Rev. Colomb. Quim, 2021. **50**(2): p. 9.
37. Cisneros-Sánchez, D., et al., *Obtención de hidróxido de níquel(II) para baterías recargables a partir de soluciones acuosas multicomponentes: efecto de las condiciones de síntesis.* Minería y Geología, 2020. **36**(1): p. 16.

38. Yujin Guo, S.Z., Jiachen Wang, Zhiwei Liu , Youzhi Liu, *Facile preparation of high-performance cobaltemanganese layered double hydroxide/polypyrrole composite for battery-type asymmetric supercapacitors.* Journal of Alloys and Compounds, 2020. **832**.
39. Ye, L., et al., *Constructing efficient quasi-solid-state alkaline Ni-Fe battery based on Ni-Mn hydroxides/Ni_3S_2 and FeOOH@RGO electrodes.* Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2019. **30**(14): p. 13076-13089.
40. Song, Y., et al., *Morphology engineering of electro-deposited iron oxides for aqueous rechargeable Ni/Fe battery applications.* Chemical Engineering Journal, 2018. **354**: p. 672-679.
41. Dong, T., et al., *Hierarchical flower-like Ni-Co layered double hydroxide nanostructures: synthesis and super performance.* Inorganic Chemistry Frontiers, 2018. **5**(12): p. 3033-3041.
42. Xia, X.H., et al., *Three-dimentional porous nano-Ni/$Co(OH)_2$ nanoflake composite film: a pseudocapacitive material with superior performance.* The Journal of Physical Chemistry C, 2011. **115**(45): p. 22662-22668.
43. Shangguan, E., et al., *Comparative structural and electrochemical study of high density spherical and non-spherical $Ni(OH)_2$ as cathode materials for Ni-metal hydride batteries.* Journal of Power Sources, 2011. **196**(18): p. 7797-7805.
44. Khemii, O.M., et al., *Synthesis, morphology, electrical conductivity and electrochemical properties of α-$Ni(OH)_2$ and its composites with carbon.* Materials Science Poland, 2019. **37**(4): p. 547-553.
45. Yan, X., et al., *Hierarchical NiCr hydroxide nanospheres with tunable domain boundaries for highly efficient urea electro-oxidation.* Electrochimica Acta, 2021. **388**: p. 138633.