



industriales  
etsii

Escuela Técnica  
Superior  
de Ingeniería  
Industrial

# UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial

## Nanopartículas de óxido de zinc para la mejora de dispositivos de almacenamiento de energía

TRABAJO FIN DE MÁSTER

MÁSTER EN ENERGÍAS RENOVABLES

**Autor:** Alejandro Sanz Serrano  
**Director:** Salvador Ángel Gómez Lopera  
**Codirector:** Antonio Jesús Fernández Romero



Universidad  
Politécnica  
de Cartagena

Cartagena, 6 de octubre de 2016

---

## Índice

<b>Capítulo 1: Objetivos</b> .....	1
<b>Capítulo 2: Introducción bibliográfica</b> .....	3
2.1.- Introducción a la nanotecnología .....	4
2.1.1.- Historia de la nanotecnología.....	4
2.1.2.- Definición y características .....	6
2.1.3.- Clasificación .....	7
2.1.4.- Técnicas de síntesis .....	8
2.1.5.- Aplicaciones .....	13
2.2.- Introducción a los dispositivos de almacenamiento de energía .....	14
2.2.1.- Definición y principios básicos .....	14
2.2.2.- Historia de las baterías .....	16
2.2.3.- Clasificación de las baterías.....	17
<b>Capítulo 3: Metodología experimental</b> .....	24
3.1.- Síntesis de nanopartículas .....	25
3.1.1.- Materiales.....	25
3.1.2.- Preparación.....	25
3.1.3.- Caracterización .....	26
3.2.- Fabricación y caracterización de los electrodos en baterías de zinc/aire .....	27
3.2.1.- Materiales empleados .....	27
3.2.2.- Preparación.....	27
3.2.3.- Caracterización .....	27
<b>Capítulo 4: Resultados</b> .....	29
4.1.- Síntesis de nanopartículas .....	30
4.2.- Electrodos de zinc/óxido de zinc en baterías de zinc/aire .....	32
<b>Capítulo 5: Conclusiones</b> .....	35
<b>Bibliografía y referencias</b> .....	37

# Capítulo 1: Objetivos

## 1.- Objetivos

El tema principal de este trabajo es la síntesis de nanopartículas de óxido de zinc y su posterior aplicación en los electrodos de un dispositivo de almacenamiento de energía. Dado el carácter experimental e interdisciplinar de este trabajo, los objetivos a cumplir son varios.

El primer objetivo será realizar un estudio del estado del arte en los campos de la nanotecnología y de los dispositivos de almacenamiento de energía, que nos servirá como base teórica para el resto del trabajo. A continuación, debemos realizar la síntesis de las nanopartículas de óxido de zinc, lo que constituye el eje principal de este trabajo. Seguiremos para ello una ruta de precipitación (Ghorbani, Mehr, Pazoki, & Rahmani, 2015). Una vez obtenidas las nanopartículas, esperamos realizar una caracterización de las mismas.

Uno de los objetivos del desarrollo de las baterías de zinc/aire es el de incrementar el rendimiento del ánodo, que es lo que se pretende conseguir en la segunda parte del trabajo, cuyo objetivo será la fabricación de un electrodo para una batería de zinc/aire empleando el óxido de zinc sintetizado como aditivo.

En resumen, los objetivos que se pretenden alcanzar son:

1. Estudio del estado del arte en los campos de la nanotecnología y en los dispositivos de almacenamiento de energía.
2. Síntesis y caracterización de nanopartículas de óxido de zinc.
3. Fabricación de electrodos a partir de nanopartículas de óxido de zinc.
4. Estudio de los electrodos en una pila zinc/aire.
5. Análisis y discusión de los resultados.

## Capítulo 2: Introducción bibliográfica

## 2.- Introducción bibliográfica

### 2.1.- Introducción a la nanotecnología

La nanotecnología y nanociencia, ciencia básica y ciencia aplicada respectivamente, se definen como el estudio de la manipulación de la materia a escala atómica y molecular. En general, la nanotecnología trata con estructuras cuyos tamaños varían desde 1 hasta 100 nanómetros (el prefijo *nano* significa una millonésima ( $1 \times 10^{-9}$ )) en al menos una dimensión, e incluye el desarrollo de nuevos materiales compuestos por dichas estructuras. Es un campo interdisciplinario y emergente en el cual se combinan la física, la biología, la química y la ingeniería. Gracias a su estudio se han creado numerosos nuevos materiales con un vasto rango de aplicaciones, tales como la medicina, biomateriales, electrónica o producción de energía.

#### 2.1.1.- Historia de la nanotecnología

Pese a que la palabra nanotecnología es relativamente nueva, la existencia de materiales de dimensiones nanométricas no es algo novedoso. De hecho, estas estructuras han existido en la Tierra durante tanto tiempo como la vida. Por ejemplo, un molusco conocido como abalone construye su caparazón ordenando bloques nanoestructurados de carbonato cálcico unidos entre sí por una mezcla de carbohidratos y proteínas. Gracias a que su caparazón está estructurado de esta manera, las grietas que se originan en la superficie del caparazón no pueden continuar penetrando [\[1\]](#). Por lo tanto, este caparazón constituye un ejemplo de cómo un material nanoestructurado puede ofrecer propiedades mejoradas respecto a su homólogo no nanoestructurado.

De hecho, pese a que el interés por la nanotecnología ha crecido de manera espectacular en las últimas décadas, las nanopartículas han sido aprovechadas por el ser humano desde hace más de 17.000 años, ya que los alfareros han trabajado con nanomateriales: la mayoría de las propiedades de la cerámica tradicional se deben a que la materia prima empleada (arcillas naturales) son nanométricas [\[2\]](#).

No se conoce el momento exacto en el que el ser humano comenzó a utilizar nanopartículas metálicas, no obstante, sí que sabemos que han sido utilizadas desde la antigüedad. Por ejemplo, sabemos que civilización egipcia se valía de una pasta que contenía nanopartículas de PbS para oscurecerse el cabello [\[3\]](#). Además, los egipcios, al igual que la civilización china e india, utilizaban nanopartículas de oro para tratar enfermedades como la

viruela, úlceras en la piel, sífilis o rubeola [4]. Durante la Edad Media se siguieron empleando para dar color a vidrieras [5].

Otro ejemplo digno de mención, es la copa Lycurgus. Esta copa, de origen romano, y de unos 1.600 años de antigüedad, está impregnada con partículas de oro y plata de unos 50 nm de diámetro. Este recubrimiento provoca que la copa cambie de color cuando es iluminada, pasando de un tono verde a un rojo intenso.

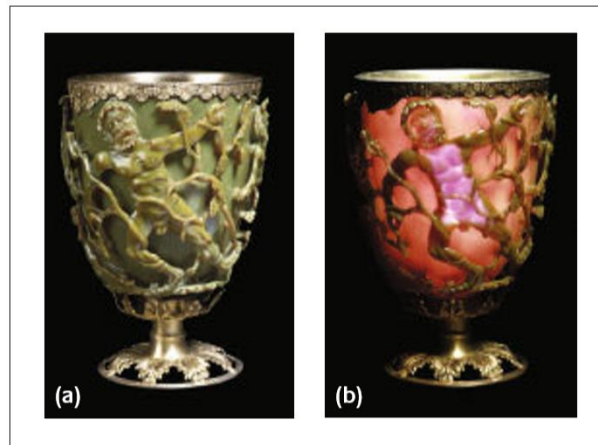


Figura 1 [6] – copa Lycurgus vista con luz reflejada (a) y luz transmitida (b)

No obstante, ha sido en los últimos años cuando la nanotecnología ha experimentado un crecimiento importante. Este desarrollo se ha visto motivado por una serie de hitos científicos y avances tecnológicos que han permitido el estudio de los fenómenos que se desarrollan a tan pequeña escala. Algunos autores consideran la invención del ultramicroscopio de inmersión, con el cual Richard Zsigmondy fue capaz de observar y medir el tamaño de nanopartículas de oro en suspensión, como el nacimiento de la nanotecnología moderna [7]. No obstante, muchos otros piensan que la conferencia de Richard Feynman titulada “There is plenty of room at the bottom” supuso el verdadero comienzo de la nanotecnología tal y como la conocemos ahora. En esta conferencia, que tuvo lugar en la reunión de la American Physical Society en 1959, Feynman hablaba por primera vez de la idea de manipular la materia a nivel atómico.

Pero no fue hasta casi 15 años después de la conferencia de Feynman, cuando se utilizó por primera vez el término “nanotecnología”. El primero en emplearlo fue Norio Taniguchi y lo hizo para describir los procesos de semiconducción que ocurrían en el orden de un nanómetro. Su definición fue: “La nanotecnología consiste principalmente en el tratamiento, separación, consolidación y deformación de los materiales átomo a átomo o molécula a molécula [8].

En la década de 1980 cuando Eric Drexler de MIT combinó las ideas propuestas por Feynman en su conferencia "There is plenty of room at the bottom" con la idea de

nanotecnología de Taniguchi en su libro “Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology”. Drexler propuso la idea de un ensamblador nanométrico capaz de copiarse a sí mismo u a otros objetos de diversa complejidad [9]. Esta visión de la nanotecnología se conoce como nanotecnología molecular.

Desde entonces, la nanotecnología ha sufrido un crecimiento exponencial, convirtiéndose en numerosas aplicaciones industriales y científicas. La nanotecnología moderna trata de crear nuevas nanoestructuras, tanto químicas como biológicas, descubrir y entender sus propiedades para finalmente aprender cómo construir con estas nuevas estructuras materiales avanzados, nanodispositivos o miniaturizar dispositivos electrónicos. Por ejemplo, la aplicación de la nanotecnología en la medicina ha supuesto la creación de nuevos métodos de administrar medicamentos o de diagnóstico por imagen.

### 2.1.2.- Definición y características

Los nanomateriales son en muchos aspectos distintos a un sólido másico (“bulk material” en inglés), y esas diferencias son el motivo por el cual se ha creado y desarrollado un nuevo campo que estudia y explica estas diferencias, así como busca una aplicación práctica: la nanociencia y nanotecnología. Para que un material posea estas propiedades, distintas a las de su homólogo macroscópico, al menos una de sus dimensiones debe ser medible en la nanoescala.

Los nanomateriales representan una transición entre moléculas y átomos, y un sólido másico. El rango de tamaños de los nanomateriales se encuentra entre 1 y 100 nm. Por debajo de 1 nm encontramos moléculas, átomos o partículas elementales. Aunque el límite entre molécula y nanomaterial no está completamente definido, ya que por ejemplo el C<sub>60</sub> o fullereno es considerado como molécula o nanomaterial según el autor.

A su vez, por debajo de los 100 nm podemos considerar que un material se comporta de manera distinta a un material macroscópico. Una muestra de ello lo encontramos en las propiedades ópticas, las cuales dependen fuertemente del tamaño y de la forma de la partícula. Por ejemplo, el oro másico es de color amarillento con luz reflejada, sin embargo, las nanopartículas de oro pueden variar su color desde el rojo hasta el azul, dependiendo del tamaño de la nanopartícula [10].



### 2.1.3.- Clasificación

Como se ha dicho anteriormente, al menos una dimensión de los nanomateriales se puede medir en la nanoescala. Esto quiere decir que pueden organizarse a esta escala en una dimensión (capas superficiales), dos dimensiones (filamentos o fibras) o en tres dimensiones (nanopartículas). Pueden presentarse de manera individual, agregados o aglomerados y con formas muy diversas: esferas, tubulares, formas irregulares, ...

En las últimas décadas se han obtenido cientos de nuevos nanomateriales, que pueden presentarse en forma de agregados, coloides individuales, aglomerados, ... y en multitud de formas: cilindros, tubos, formas irregulares, ... Por ello, es necesario establecer una clasificación. El primer intento de clasificación fue llevado a cabo por Gleiter en 1995 y fue detallado por más adelante por Skorokhod en el año 2000 [11]. No obstante, este sistema se descartó porque no incluía los materiales 0D, 1D, 2D o 3D, así como tampoco consideraba estructuras como el fullenero, los nanotubos o las nanoflores. Pokropivny y Skorokhod propusieron un sistema de clasificación que si incluía los materiales anteriormente citados, el cual se basa en el número de direcciones del espacio que se encuentran fuera de la nanoescala [12].

- Materiales de dimensión cero (0D): en este tipo de materiales las tres dimensiones se ubican en el régimen nanométrico, como es el caso de las nanopartículas. Se han desarrollado multitud de métodos físicos y químicos que permiten la síntesis controlada de nanomateriales 0D, lo que ha permitido que numerosos equipos de investigación hayan obtenido nanomateriales tales como puntos cuánticos, matrices de partículas heterogéneas o puntos cuánticos “*core shell*” [12-15].
- Materiales de una dimensión (1D): estos materiales conservan dos direcciones del espacio en el régimen nanométrico. En esta categoría se incluyen nanotubos, nanocables, nanovarillas... El campo de estudio de estos materiales, como los nanotubos, ha atraído gran atención después del trabajo de lijima [16]. Los nanomateriales 1D han tenido un profundo impacto en la nanoelectrónica, nanodispositivos y sistemas, nanocomposites y fuentes de energía alternativa [17].
- Materiales de dos dimensiones (2D): conservan una sola dimensión en el orden de 1 a 100 nm. Aquí se incluyen nanodiscos, nano prismas, nanoparedes, etc. Este tipo de materiales se han convertido en un punto importante de la investigación de materiales, ya que algunos nanomateriales 2D con geometrías específicas presentan propiedades que los hacen ideales para constituir bloques de construcción de nanodispositivos [18-19].

- *Materiales de tres dimensiones (3D)*: todas las direcciones están fuera del rango de los nanómetros, pero son materiales formados por unidades nanométricas. El interés por estos materiales viene dado por su alta superficie específica y sus propiedades, superiores a sus homólogos másicos. Su rango de aplicaciones es muy alto, abarcando desde celdas de combustibles y baterías hasta catalizadores y materiales magnéticos [\[20-23\]](#).

#### 2.1.4.- Técnicas de síntesis

Los nanomateriales han atraído gran interés tanto desde el punto de vista puramente científico como de su aplicación tecnológica debido a que sus propiedades físicas, químicas electrónicas y magnéticas son en muchos casos radicalmente distintas a sus homólogos no nanoestructurados. Por ello, se han desarrollado multitud de métodos para sintetizar y fabricar estos materiales controlando su tamaño, forma y estructura. En la bibliografía disponible estos métodos se clasifican a menudo en dos categorías: métodos físicos y métodos químicos. A continuación, repasaremos y describiremos brevemente a algunas de las principales técnicas de síntesis.

##### 2.1.4.1.- Métodos físicos

Los métodos físicos proporcionan rutas de síntesis respetuosas con el medio ambiente para fabricar materiales nanoestructurados. Actualmente, estos son algunos de los métodos y técnicas empleadas:

Técnicas basadas en la evaporación: la evaporación es un método común para obtener mediante deposición, delgadas capas de un material. Varias técnicas de evaporación se emplean en la fabricación y síntesis de nanomateriales, como por ejemplo la evaporación térmica o la deposición asistida mediante haces de iones. Una de las técnicas más comunes implica la síntesis de metales monofásicos y óxidos cerámicos mediante su evaporación en gas inerte. En este método, los átomos o moléculas evaporados pierden energía mediante choques con los átomos del gas inerte, produciéndose una condensación homogénea por la cual se crean clústeres en una superficie de recolección [\[24-25\]](#).

Spray pirolisis: los métodos de spray-pirolisis consiste básicamente en un proceso de disolución en el cual las nanopartículas se obtienen directamente al pulverizar una disolución sobre una superficie-sustrato previamente calentada, donde los reactivos reaccionan para

formar un compuesto químico. Dichos reactivos químicos son seleccionados de modo que todos los productos que no sean el compuesto deseado sean volátiles a la temperatura de deposición. Este método representa una alternativa simple y económica (especialmente en relación al equipamiento necesario) en comparación con otros métodos “thin-film” dado que no requiere sustratos de alta calidad, equipos de vacío o gases caros [26-27]. Un sistema de spray-pirólisis consiste básicamente de un atomizador, una disolución/precursor, un calentador para el sustrato y un termostato. Se pueden emplear varios atomizadores, como de aire, ultrasonidos o electrostáticos [28].

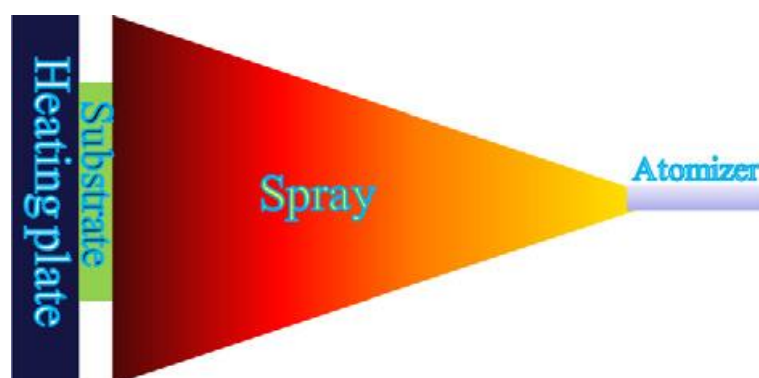


Figura 2 - Esquema de una síntesis spray-pirólisis [30].

Condensación en gas inerte (*inert gas phase condensation*): esta técnica consiste en la evaporación de un cierto material en el seno de un gas frío e inerte, generalmente el helio o el argón, en condiciones de baja presión. Los átomos o moléculas evaporados sufren una condensación al perder energía en los choques con los átomos del gas inerte. De este modo, un flujo convectivo de gas inerte pasa sobre la fuente de evaporación y transporta las nanopartículas formadas en su seno hacia un soporte cuya superficie está refrigerada [29].

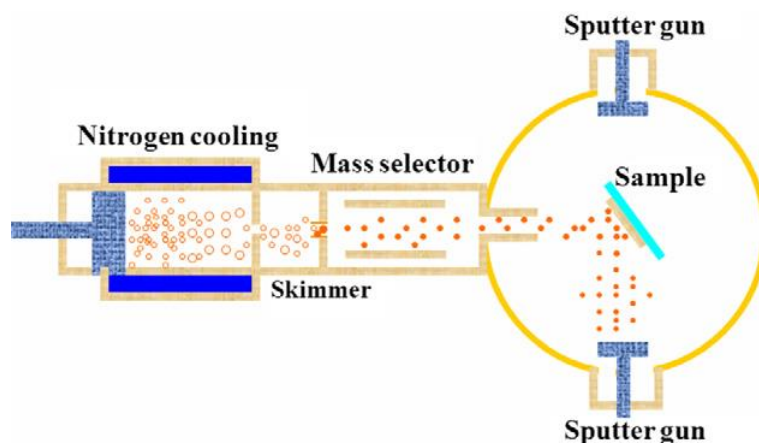


Figura 3 - Esquema del equipo empleado en la síntesis IGC [30].

Reducción sonoquímica (*sonochemical reduction*): la reducción sonoquímica es una técnica ampliamente utilizada para obtener diferentes tipos de nanomateriales y consiste en la sonificación de una disolución. Un esquema típico sería el presentado en la figura. La muestra se coloca en un recipiente cerrado que a su vez se sitúa en un baño de agua de temperatura controla, a través del cual se aplican los ultrasonidos [31].

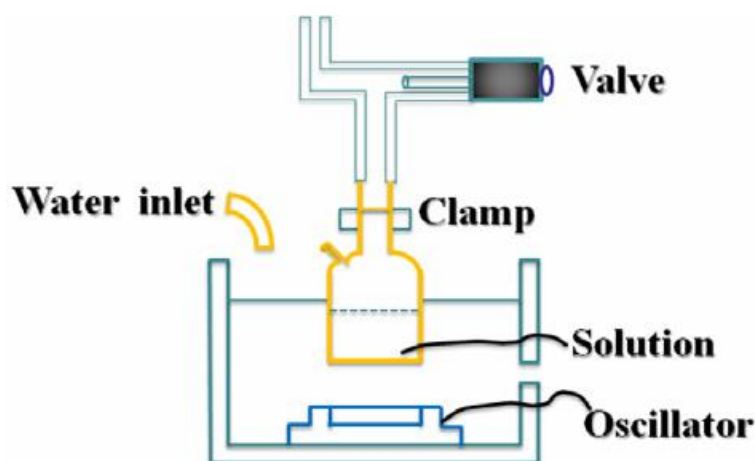


Figura 4 - Esquema de una síntesis por reducción sonoquímica [30].

Molienda de nanopartículas: Esta técnica se desarrolla por medio de molinos de alta eficiencia; las partículas resultantes son clasificadas por medios físicos, recuperándose las de tamaño nanométrico [32].

#### 2.1.4.2.- Métodos químicos

Los métodos químicos ofrecen gran versatilidad en el diseño y la síntesis de nuevos materiales. Además, los materiales obtenidos son más homogéneos químicamente, ya que estos métodos ofrecen mezcla a nivel molecular [33]. No obstante, a menudo se producen compuestos secundarios durante la formación de las nanopartículas que hacen necesario la purificación del producto tras su síntesis. Por otro lado, es frecuente que los métodos químicos hagan uso de reactivos y disolventes tóxicos, cuyo tratamiento y gestión pueden suponer problemas medioambientales [34].

Síntesis electroquímica (*electrochemical deposition*): la preparación de nanopartículas mono y bimetalicas de metales de transición mediante síntesis electroquímica fue desarrollada por Reetz y colaboradores en 1994. Esta técnica hace uso de un sistema electroquímico, de dos

o tres electrodos, para sintetizar nanopartículas. El proceso se puede dividir en los siguientes pasos:

1. Disolución oxidativa del metal del ánodo.
2. Migración de iones  $Mn^{+}$  hacia el cátodo.
3. Reducción y formación de átomos de metal cerovalentes en el cátodo.
4. Formación de partículas metálicas por nucleación y crecimiento.
5. Proceso de crecimiento y estabilización de las partículas.
6. Precipitación de coloides metálicos.

La figura 6 muestra la disposición de un sistema de deposición electroquímica.

Con esta técnica no existe la contaminación por productos secundarios, lo que supone una ventaja frente a otros métodos como la reducción química. Existen además varios factores experimentales cuya variación permite obtener un elevado control sobre el tamaño de las nanopartículas, como la densidad de corriente, distancia entre electrodos, la temperatura y tiempo de reacción y la polaridad del disolvente [34-36].

Reducción química (*quemical reduction*): la reducción química es uno de los métodos más comunes para la obtención de nanopartículas. Esta ruta consiste con la preparación de una disolución de una sal metálica junto a agentes estabilizantes. La mezcla resultante es calentada hasta una temperatura dada bajo agitación, en ocasiones llegándose a formar un proceso de reflujo. Las nanopartículas formadas son separadas de la disolución mediante filtración o centrifugación y posteriormente lavadas [37-39].

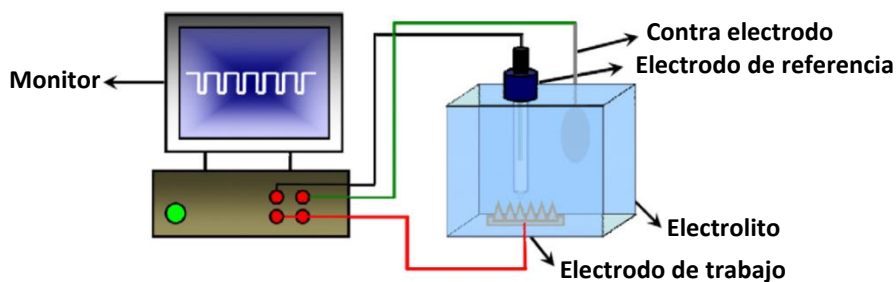


Figura 5 - Esquema típico de un equipo de reducción electroquímica [30].

Síntesis solvotermal e hidrotermal: los métodos solvotermales/hidrototermales se definen como una reacción química en un recipiente sellado en los cuales la temperatura de los disolventes puede ascender hasta valores próximos al punto crítico mediante calentamiento y efecto de la presión [40]. La variación de ciertos factores permite controlar el tamaño, la forma y la cristalinidad del producto, como la adición de aditivos [41], el precursor elegido [42] o el

tiempo de reacción [43]. Cuando el disolvente empleado es el agua, esta técnica es conocida como “síntesis hidrotermal”.

Métodos sol-gel (*sol-gel technique*): los métodos sol-gel, también conocidos como “*chemical solution deposition*” son una serie de procesos químicos en fase húmeda empleados para obtener nanopartículas por congelación, precipitación o tratamiento hidrotermal [44]. En esta ruta se parte de una solución química (o sol) que actúa como precursor de una red de materia sólida (o gel), que puede estar constituida de partículas discretas o de una red de polímeros.

Síntesis por pirolisis láser (*laser pyrolysis*): este método consiste en el calentamiento de un flujo de gases con un láser continuo de CO<sub>2</sub>, el cual inicia y mantiene una reacción química cuyo producto serán las nanopartículas. La mezcla de gases suele ser un precursor metálico, aunque en ocasiones también se emplean gases sensibilizantes como el SF<sub>6</sub> [45].

La intersección entre el flujo de gas y el haz láser recibe el nombre de zona de reacción, en ella el gas se calienta rápidamente y sus moléculas se disocian por vibración. En esta masa de gas supersaturado comienza el crecimiento de pequeños núcleos, cuya concentración alcanza valores críticos para una cierta presión y potencia de láser, lo que resulta en la nucleación de las nanopartículas que serán transportadas posteriormente por un gas inerte.

Como no hay interacción con las paredes de la cámara, la pureza de las nanopartículas producidas depende de la de los reactivos. Además, el tamaño de las partículas se puede manipular variando el flujo de gas y, por tanto, el tiempo que este permanece en la zona de reacción. No obstante, por lo general las nanopartículas obtenidas por este método se caracterizan por su pequeño tamaño la estrecha distribución de tamaños y la ausencia de agregación [46].

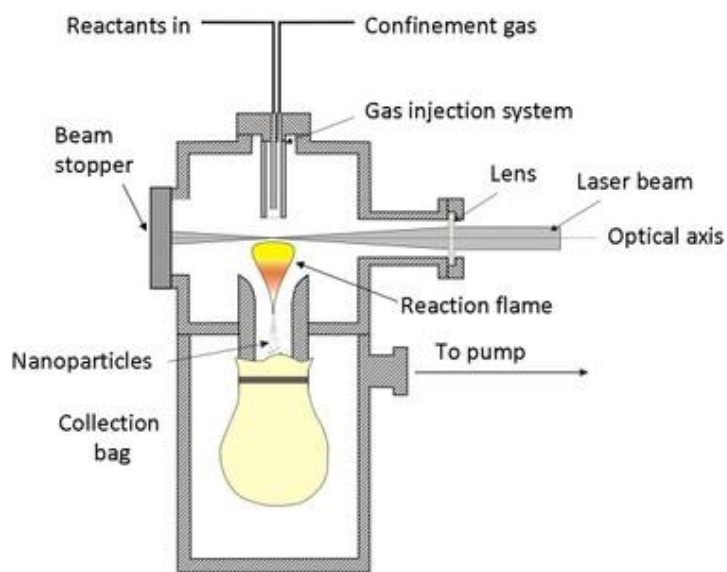


Figura 6 - Esquema pirólisis láser [39]

### 2.1.5.- Aplicaciones

El conocimiento de sus propiedades y características ha hecho posible aplicar nanopartículas en diversas tecnologías, en áreas como la electrónica o la medicina. A pesar de ser un campo de estudio tan reciente, en la actualidad ya podemos encontrar nanomateriales formando parte de productos, equipos y sistemas de uso común para la población, aunque en múltiples ocasiones esto no sea tan evidente. Dada la cantidad de nanomateriales de distintas composiciones y propiedades disponible, con sus respectivas aplicaciones, vamos a centrar este apartado en las aplicaciones del óxido de zinc.

El óxido de zinc, con sus propiedades físicas y químicas únicas tales como alta estabilidad química, alta afinidad electrónica, alto rango de absorción de radiación y alta fotoestabilidad, es un candidato ideal para multitud de aplicaciones.

Actualmente están siendo desarrollados catalizadores basados en nanopartículas de óxido de zinc [47-48], se investigan sus propiedades en medicina y farmacia para la marcación de células y en la administración de medicamentos [49-50], así como por las propiedades antibacterianas de suspensiones de nanopartículas de óxido de zinc [51]. Productos tan comunes como protectores solares o en pañales contienen nanopartículas de óxido de zinc [52]. En el campo de la energía las podemos encontrar se emplean en célula solares tintadas [53] y en baterías [54]. También en detectores de gas [55].

## 2.2.- Introducción a los dispositivos de almacenamiento de energía

La energía puede presentarse en muchas formas, incluyendo radiación, química, potencial gravitatoria, potencial eléctrico, electricidad, cinética, etc. El almacenamiento de energía hace referencia a la transformación desde formas difíciles de almacenar hacia formas más fáciles o económicas de acumular. En este trabajo, nos centraremos en las baterías, que son sistemas capaces de convertir la energía química contenida en sus materiales activos directamente en energía eléctrica. La ciencia encargada de estudiar estos procesos y dispositivos es la electroquímica.

### 2.2.1.- Definición y principios básicos

Aunque el término más ampliamente utilizada es el de “batería”, la unidad electroquímica básica es la celda. Una batería está formada por varias celdas conectadas entre sí (en serie, paralelo o serie/paralelo) para obtener el voltaje e intensidad deseados. La celda consiste de tres componentes básicos: dos electrodos (ánodo y cátodo) y un electrolito. Ambos electrodos actúan como conductores electrónicos e iónicos, mientras que el electrolito es un conductor iónico.

La energía química es transformada en electricidad a través de los procesos de oxidación y reducción, conocidos como una reacción “redox”, en la que se produce una transferencia de electrones. Cuando un componente de la celda se oxida se liberan electrones, que son transferidos a un circuito externo, produciendo trabajo, y vuelven a incorporarse a la celda a través del otro extremo, reduciendo el material del electrodo opuesto.

El ánodo, o electrodo negativo, cede los electrones que serán transferidos al circuito externo y se oxida durante la reacción electroquímica. El cátodo por su parte es el electrodo que recibe los electrones procedentes del circuito, reduciéndose durante la reacción. Las combinaciones de materiales para el ánodo y el cátodo han sido ampliamente estudiadas con el objetivo de obtener baterías con el mayor voltaje y capacidad posibles, a la vez que ligeras. Las combinaciones ideales pueden presentar problemas, como reactividad con otros componentes de la celda o alto coste, y por ello no resultar prácticas. En general, el material del ánodo debe tener una elevada eficiencia como agente reductor, buena conductividad, estabilidad, fácil fabricación y bajo coste. Los ánodos más comunes son casi exclusivamente metálicos, entre los que cabe destacar el zinc y el litio. Por otra parte, el cátodo debe ser un agente oxidante eficaz, estable al contacto con el electrolito y tener un voltaje de trabajo útil. La mayoría de cátodos



son óxidos metálicos, con la excepción del oxígeno en las baterías zinc-aire y otros compuestos como halógenos o sulfuros que se emplean en baterías especiales.

El electrolito constituye el medio de transferencia de carga entre ambos electrodos, debe tener una Buena conductividad iónica pero no ser conductor eléctrico para evitar cortocircuitos. Es igualmente importante que el electrolito no reaccione en contacto con los electrodos, así como que sea estable con cambios de temperatura, seguro de manipular y de bajo coste. La mayoría de electrolitos son soluciones acuosas de sales, ácidos o bases que mejoran la conductividad iónica, pero hay excepciones como los electrolitos de sal fundida en las baterías de ánodo de litio o los electrolitos de geles poliméricos (GPE) [56].

En el caso de las baterías recargables, los términos ánodo y cátodo no pueden ser definidos tan fácilmente. Acorde con la definición que hemos dado, el ánodo se identifica con el electrodo que proporciona electrones al circuito externo, y el cátodo, el electrodo que recibe electrones del circuito externo. Por ello, en función de si la batería se encuentra en carga o descarga, ambos electrodos actuarán como ánodos o cátodos.

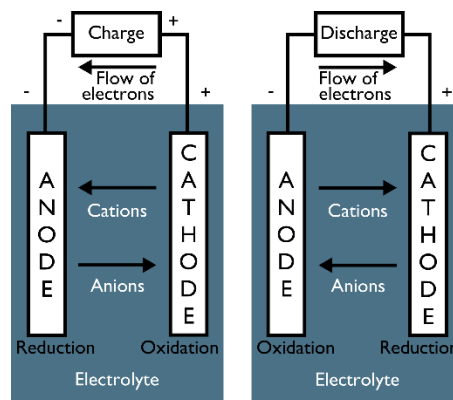


Figura 7 - Esquema de una batería.

En la práctica, además de los tres elementos básicos mencionados anteriormente, se emplea también un cuarto componente, conocido como puente salino, para separar mecánicamente ambos electrodos. Este separador debe ser permeable al electrolito para que se mantenga la conductividad iónica.

Las celdas se pueden fabricar en multitud de formas y configuraciones, adaptando en cada caso los elementos que componen la celda. Las celdas deben estar debidamente selladas para evitar fugas, aunque algunas cuenten con sistemas para evacuar los gases que se puedan producir en su interior.

### 2.2.2.- Historia de las baterías

Aunque el término “batería” fue acuñado por primera vez por Benjamin Franklin en 1748 para describir una matriz de condensadores [57], es posible que para encontrar la primera batería haya que remontarse mucho tiempo atrás. En 1936 un grupo de arqueólogos descubrieron una serie de vasijas de terracota en cuyo interior se podía encontrar una varilla de hierro rodeada por una tubería hecha de cobre. Al llenarse la vasija con vinagre, la vasija produce una tensión de 1,1 V. Pese a que no existen registros sobre su verdadera función, algunos autores sostienen que se trata de la primera batería y que era empleada para depositar capas de un metal sobre otros [58].

En 1780, Luigi Galvani observó cómo la pierna de una rana que estaba diseccionando sufría contracciones al tocarla con dos instrumentos fabricados de metales diferentes. Galvani pensó que este fenómeno estaba relacionado con alguna propiedad de los tejidos de la rana, y lo describió como “electricidad animal” [59].

Sin embargo, Alessandro Volta pensaba que dicho fenómeno se debía a la conexión de dos metales distintos a través de una conexión húmeda. Comprobó su hipótesis experimentalmente, y su desarrollo le llevo a inventar la primera pila capaz de generar una corriente mantenida en el tiempo, y por ello es conocida como la pila voltaica. Su pila consistía en columnas en las que se alternaba discos de cobre y de zinc separados por tejidos empapados en salmuera [60].

La pila de Volta no era capaz de producir corriente eléctrica durante largos periodos de tiempo debido a ciertos fallos técnicos como la fuga del electrolito, que ocasionaba cortocircuitos, o la electrolisis del agua, que ocasionaba la acumulación de burbujas de hidrógeno entorno al electrodo de cobre. En 1820 el químico británico John Frederick Daniell desarrolló una nueva pila para solventar estos problemas. Su esquema consistía en una vasija de cobre llena de sulfato de cobre, dentro de la cual se disponía otra vasija de barro porosa llena de ácido sulfúrico sobre la cual se sumergía un electrodo de zinc [61].

En 1859 Raymond Gaston Planté inventó la primera batería recargable: la batería de plomo-ácido. El primer diseño consistía en dos láminas enrolladas de plomo separadas por bandas de goma e inmersas en ácido sulfúrico diluido [62]. En 1881, Camille Alphonse Faure presentó un diseño mejorado de la batería de plomo-ácido que consistía en una celosía o rejilla de plomo en la que se apelmazó una pasta de dióxido de plomo, formando una placa. Varias planchas podían apilarse para obtener un mayor rendimiento. Este diseño fue más fácil de producir en masa.

Las primaras celdas desarrolladas por George Leclanché en 1866 consistían en un ánodo de zinc y un cátodo de dióxido de manganeso sumergidos en un electrolito de cloruro de amonio [63]. 11 años más tarde, en 1887 Carl Gassner presentó diseño alternativo a la celda de Leclanché, en la cual sustituyó el electrodo líquido de cloruro de amonio por una mezcla de yeso y cloruro de amonio [64]. Este diseño fue la primera pila seca, más sólida y libre de mantenimiento.

Desde entonces y hasta hoy, han surgido multitud de tipos de pilas: níquel-cadmio en 1899, pilas alcalinas en 1955, pilas de mercurio, de óxido de plata, de litio, metal/aire... Además, en los últimos años se ha producido un gran incremento en el uso de dispositivos electrónicos como teléfonos móviles, tabletas, ordenadores portátiles... y la aparición de nuevas tecnologías como los vehículos eléctricos, que han generado una alta demanda de baterías que proporcionen mayores capacidades y rendimientos, que se adapten mejor a estos los nuevos usos.

### 2.2.3.- Clasificación de las baterías

Las celdas electroquímicas y baterías se clasifican como primarias o secundarias, dependiendo de si tienen o no la capacidad de ser recargadas eléctricamente. No obstante, dentro de esta clasificación podemos hacer diferencias según sus diseños. La clasificación propuesta es la siguiente:

#### 2.2.3.1.- Baterías primarias

A este tipo de baterías también se las conoce como pilas. Son aquellas en las que la reacción electroquímica que produce energía es irreversible, de modo que una vez agotadas los materiales de partida han reaccionado por completo— no pueden ser recargadas y utilizadas de nuevo. Las pilas son una fuente económica, ligera y cómoda de energía para dispositivos portátiles, iluminación, juguetes, memorias de ordenador, cámaras fotográficas y otras muchas aplicaciones. Sus principales ventajas son su buena vida útil, alta densidad energética, baja autodescarga y escaso mantenimiento.

En la actualidad existen varios tipos de baterías primarias en el mercado, muchas de las cuales emplean un electrodo de cinc mientras que en el otro electrodo se emplea dióxido de manganeso<sub>4</sub>, óxido de plata, óxido de mercurio e incluso aire. Otros tipos de baterías primarias son las que emplean metales más ligeros como ánodos, por ejemplo, las baterías primarias de magnesio o de litio (las últimas serán descritas más adelante). En la Tabla se recogen algunas de las características más importantes de las baterías primarias actuales.

A continuación, se describen algunas de las baterías primarias más importantes.

---

### Pila seca o de zinc carbón

Esta pila es de las más conocidas y ha sido la más utilizadas en los últimos 100 años, aunque poco a poco está siendo reemplazada por otro tipo de baterías. Está formada por un electrolito de cloruro de amonio, un cátodo de carbono y un ánodo de zinc. El electrodo negativo es de la forma del recipiente y en su interior contiene el resto de los elementos de la pila; el elemento positivo tiene una forma similar a una varilla de carbón que se encuentra situada en el centro de la pila. El electrolito es una pasta de cloruro de zinc y cloruro de amonio disuelto en agua. Alrededor del electrodo de carbón se coloca una capa de dióxido de manganeso que actúa como despolarizador.

Su funcionamiento está basado en la oxidación del zinc en medio ligeramente ácido. La cubierta de zinc atrae electrones y se carga negativamente mientras que el carbón pierde electrones y se carga positivamente. Es utilizada en dispositivos sencillos como mandos a distancia o relojes de pared.

### Pilas alcalinas

Esta pila fue introducida en la década de los 60 y desde entonces ha sido la batería primaria más empleada, desbancando a la pila de zinc-carbón. Frente a estas, presentan muchas ventajas como una mayor densidad energética, mayor resistencia a fugas, mejor rendimiento en todas las condiciones y menor resistencia interna. La única desventaja clara era su mayor coste inicial, que ha ido reduciéndose desde su irrupción en el mercado gracias a la economía de escala.

Constructivamente es muy parecida a la pila de zinc-carbón. El cátodo está formado por una mezcla de óxido de manganeso y carbón en bajas proporciones (2-10%) y al igual que en la pila de zinc/carbón el ánodo es de zinc, pero en este caso en polvo. La principal diferencia es que el electrolito empleado es hidróxido de potasio.

Sus aplicaciones son prácticamente las mismas que para las pilas de zinc/carbón, incluyendo también dispositivos que requieren mayor potencia y uso prolongado, como por ejemplo cámaras de fotos.

### Pilas de óxido de mercurio

Las pilas de óxido de mercurio destacan por su gran capacidad específica y voltaje constante de descarga. El cátodo de estas baterías es siempre óxido de mercurio, mientras que hay dos ánodos que han sido utilizados: zinc y cadmio. El electrolito puede ser de hidróxido de sodio o hidróxido de potasio.

Este sistema se ha conocida durante más de un siglo, pero su uso comenzó a partir de la segunda guerra mundial, cuando surgió la necesidad de baterías capaces de soportar su almacenamiento en condiciones tropicales. A partir de entonces se extendió su uso a relojes, cámaras, etc. No obstante, hoy día su uso es anecdótico, debido principalmente a los problemas medioambientales que conlleva la manipulación y gestión del mercurio.

#### Pilas de óxido de plata

La celda de una pila de óxido de plata se compone de tres elementos activos: un ánodo de zinc en polvo, un cátodo de óxido de plata comprimido y un electrolito de hidróxido de potasio o de sodio en solución acuosa junto a óxido de zinc para controlar la gasificación.

La densidad energética de estas pilas está entre las más altas, haciéndolas perfectas para su uso en configuraciones tipo botón. Las pilas de óxido de plata mantienen un potencial constante durante de la descarga, tanto a altas como bajas intensidades. Su vida media es muy alta, conservando más del 95% de la carga tras un año a temperatura ambiente.

Estas características permiten a estas pilas posicionarse como buenas candidatas para alimentar a pequeños dispositivos electrónicos. Su uso en mayores tamaños está limitado por su alto coste.

#### Pilas Zinc/Aire – Configuración de botón

Las baterías primarias de zinc/aire captan oxígeno del ambiente para producir energía electroquímica. El aire pasa a través de la superficie activa del cátodo, en contacto con el electrolito, y en ella se produce la reducción del oxígeno. Durante este proceso, el cátodo no se consume ni sufre cambio alguno. De este modo, en la celda se contienen solo dos de los tres elementos activos de una pila: el electrolito y el ánodo. El electrolito está compuesto por una solución acuosa de alcalina y para el ánodo se emplea zinc. Por ello, las pilas de zinc/aire ofrecen una de las densidades energéticas más altas entre las pilas primarias. Otras ventajas de estos sistemas son su curva de descarga plana, gran vida media y bajo coste energético.

Las primeras pilas de zinc/aire estuvieron centradas en aplicaciones militares. Tras un periodo de desarrollo, esta tecnología comenzó a comercializarse en la configuración tipo botón que conocemos hoy. Las aplicaciones más exitosas de estas baterías han sido en el campo de las telecomunicaciones y en medicina. Podemos citar su aplicación en audífonos y en receptores de comunicación. También existen baterías secundarias de zinc/aire, que serán descritas más adelante.

### Pilas de litio

El litio es un material atractivo para ánodo debido a su bajo peso atómico, alto potencial, buena conductividad y alta equivalencia electroquímica. Por estas propiedades, el desarrollo de pilas de litio primarias y secundarias de alto rendimiento ha atraído gran atención.

Estas investigaciones comenzaron en los años 60 y se centraban en baterías de ánodo de litio no acuosas. En los años 70 se comenzaron utilizar las primeras baterías de litio en aplicaciones militares, pero aún tenían problemas de seguridad y sus aplicaciones eran limitadas. Desde entonces se han diseñado multitud de baterías primarias de litio.

La reactividad del litio con el agua hace necesario que este tipo de baterías empleen electrolitos no acuosos. Deben cumplir ciertas propiedades: no deben tener átomos de hidrógeno capaces de reaccionar, no debe ser reactivo con el litio, buena conductividad iónica, debe ser líquido en un amplio rango de temperaturas y debe tener características físicas favorables (baja presión de vapor, estabilidad, no toxicidad, no inflamable). Los líquidos orgánicos polares son los más comunes para las celdas primarias.

Se han probado numerosos cátodos orgánicos e inorgánicos para su aplicación en las baterías de litio. El material empleado debe tener alto potencial, buena densidad energética y ser compatible con el electrolito. Algunos de los cátodos empleados son el  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , ...

Se emplean pilas de litio en gran variedad de aplicaciones, incluyendo cámaras, dispositivos de seguridad, calculadores, etc. aunque no alcanzan grandes cuotas de mercado, debido a los problemas de seguridad y su alto coste.

#### *2.2.3.2.- Baterías secundarias*

Se conoce indistintamente como baterías secundarias a todo el conjunto de pilas y baterías recargables. Presentan como principal característica la de poder ser recargadas, es decir, la energía liberada puede ser restituida de manera reversible mediante el uso de una fuente externa de electricidad. Como ya se comentó brevemente en la introducción, los términos ánodo y cátodo no pueden ser definidos con precisión para las baterías secundarias. Según si la reacción se está produciendo de manera espontánea (es decir, la batería se está descargando) o no, el sentido de la corriente de electrones se invierte y por tanto el papel de los electrodos se intercambia.

De manera general, hablaremos de las baterías recargables de plomo-ácido, las baterías de níquel (Ni/Cd y Ni/MH), las baterías zinc/aire y baterías de litio.

### Baterías de plomo- ácido

Las baterías de plomo-acido son un éxito comercial desde hace más de un siglo, puesto que sus ventas globales representan en torno al 40-45% de todas las baterías. Se pueden encontrar como baterías de emergencia, en vehículos eléctricos e híbridos, junto a motores de combustión a los que proporcionan energía para arrancar, etc.

Este tipo de baterías presentan ciertas ventajas como su bajo coste, tecnología probada, eficiencia, celdas con alto potencial (mayores a 2 V), ... Por el contrario, tienen una baja vida útil (50-500 ciclos), son potencialmente peligrosas para el medio ambiente, baja densidad energética, sulfatación de los electrodos, etc.

Las baterías de plomo-ácido emplean dióxido de plomo como electrodo positivo y plomo poroso, de gran superficie específica, como electrodo negativo. El electrolito es una disolución de ácido sulfúrico que suele rondar valores de 37% en peso cuando la batería está totalmente cargada.

En la descarga se produce separación del ácido sulfúrico de manera que el dióxido de plomo y el plomo se transforman gradualmente en sulfato de plomo. Es decir, a medida que la batería se descarga el ácido sulfúrico se va consumiendo, produciéndose agua, pudiendo llegar a ser el factor limitante de la capacidad en algunas baterías.

Durante la carga, el paso de la corriente hace que en las placas se produzca la separación del sulfato de plomo, mientras que en el electrolito se produce la electrólisis del agua conduciendo la liberación de hidrógeno y oxígeno, y la disminución de la cantidad de agua, por lo que el sulfato de plomo de la placa positiva se transforma en dióxido de plomo y el de la placa negativa en plomo.

### Baterías de plomo – ácido controladas por válvulas

Durante la carga en una batería de plomo-ácido convencional, a medida que la celda se aproxima a su estado de carga máximo, el potencial de la celda puede superar el valor a partir del cual el agua se descompondrá en hidrógeno y oxígeno. Si estos gases se escapan, habrá que añadir agua cada cierto tiempo para mantener estable el nivel de electrolito.

Existen ciertos diseños de baterías plomo-ácido que no requieren la adición de agua y reciben el nombre de “baterías de plomo controladas por válvulas”. En estas baterías los gases se mantienen en el interior (siempre bajo condiciones de presión seguras) y se recombinan para formar de nuevo agua. Para facilitar el proceso, es frecuente la adición de catalizadores.

### Baterías de níquel cadmio (Ni/Cd)

Estos sistemas se componen de un electrodo positivo de hidróxido de níquel, un electrodo negativo de cadmio y un electrolito alcalino, generalmente hidróxido de potasio. Presentan una vida útil de 2.000 ciclos, pero la tensión nominal de la celda es algo bajo (1,2 V). Presentan problemas de efecto memoria por lo que de vez en cuando deben ser descargadas por completo de vez en cuando para recuperar la carga total. Además, el cadmio es un metal contaminante. Su uso está disminuyendo en función de las baterías de níquel/hidruro metálico, pese a que posee mayor capacidad de corriente que estas.

### Baterías de níquel-hidruro metálico (Ni/MH)

Las baterías de Ni/MH son una tecnología relativamente moderna y similar a las de níquel/cadmio. Las primeras pilas recargables de Ni/MH de venta al consumidor para pequeños usos aparecieron en el mercado en 1989. La principal diferencia con las baterías de Ni/Cd es que usa hidrógeno, en forma de hidruro metálico, como material de electrodo negativo.

Los hidruros metálicos empleados poseen mayor densidad energética que el cadmio, y la reducción en el material del electrodo negativo necesario permite incluir en la celda mayor volumen de electrodo positivo para obtener mayores capacidades. Además, son mucho más respetuosas con el medio ambiente, puesto que ya no contienen cadmio. Por otro lado, presentan los mismos problemas de efecto memoria.

### Baterías de metal-aire

La combinación electroquímica de un ánodo reactivo a un cátodo de aire proporciona una batería con un material de cátodo inagotable y, dependiendo del material del ánodo, una alta densidad energética y energía específica. La capacidad límite de estos sistemas está determinada por la capacidad de corriente del ánodo y la manera de gestionar y almacenar los productos de reacción. Debido a su gran potencial, este tipo de baterías suscitan gran interés.

Por ello, se han desarrollado baterías meta/aire de todos los tipos: primarias, de reserva y secundarias recargables eléctrica o mecánicamente. Las baterías secundarias mecánicamente recargables funcionan en realidad como baterías primarias puesto que cuando el ánodo se agota, este es reemplazado por otro nuevo. Las recargables eléctricamente necesitan, o bien de un tercer electrodo, o bien de un electrodo bifuncional.

### Baterías de ion-litio

Como ya se indicó anteriormente, el litio es un candidato ideal para su uso en baterías. Los primeros intentos de crear una batería de litio metálico fallaron debido a problemas de seguridad, consecuencia de la inestabilidad del litio. Los investigadores decidieron utilizar una



forma química del litio que no fuera metálico para mejorar la seguridad en las baterías y en 1991 la compañía Sony comercializó la primera batería de ion-Litio.

En las baterías de ion-litio el ánodo no está formado por litio metálico sino por otro material más seguro, como el grafito, capaz de intercalar iones de litio en una forma menos reactiva, sin que sufra una relativa caída de su densidad energética. Durante toda la descarga el voltaje de la batería apenas varía. Tienen tasa de autodescarga del 6% frente al 20% de las baterías Ni/Cd. La formación de una película de cloruro de litio sobre el ánodo, conocida como pasivación, contribuye a la disminución de la autodescarga, pero también produce una disminución del voltaje. Aunque conforme la batería es utilizada esta capa desaparece, puede ocasionar problemas puntuales, en función de la potencia requerida.

Cuando la batería se encuentra completamente cargada, los iones de litio se encuentran en el ánodo. A medida que se produce la descarga, los electrones pasan al circuito externo y los iones de litio van desplazándose hacia el cátodo. Durante la carga, el sentido de movimiento de los iones se revierte, circulando desde el cátodo hasta el ánodo.

## Capítulo 3: Metodología experimental

### 3.- Metodología experimental

#### 3.1.- Síntesis de nanopartículas

Para la síntesis de las nanopartículas de óxido de zinc seguiremos una ruta de precipitación directa. Varios autores han reportado la síntesis de óxido de zinc por precipitación empleando diversos métodos: a partir de acetato de zinc ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) y carbonato de amonio ( $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ) [66], nitrato de zinc ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ) e hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ) [67], o bicarbonato de amonio ( $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ) y sulfato de zinc heptahidratado ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) [68].

Para este trabajo hemos seguido la ruta presentada por Ghorbani *et al.*, en la cual se utiliza nitrato de zinc hexahidratado ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) e hidróxido de potasio ( $\text{KOH}$ ) [69].

##### 3.1.1.- Materiales

Los reactivos empleados, nitrato de zinc como precursor e hidróxido de potasio como agente precipitante, fueron elegidos por su alta pureza y comprados en Sigma Aldrich.

Para la calcinación se empleó una mufla del fabricante Carbolite, modelo HTF 1800.

##### 3.1.2.- Preparación

Se sintetizaron nanopartículas de ZnO por precipitación directa empleando nitrato de zinc e hidróxido de potasio. En primer lugar, se prepararon dos disoluciones: una de nitrato de zinc (0,2 M) y otra de KOH (0,4 M) empleando agua tipo I como solvente.

##### *Cálculo de reactivos empleados*

Partiendo de la masa molar del nitrato de zinc y del hidróxido de zinc (297,49 y 56,11 respectivamente) así como de los volúmenes a emplear (200 ml de ambas disoluciones), se ha calculado la masa de cada reactivo necesaria. La fórmula empleada fue la de la concentración molar:

$$M = \frac{n}{V} = \frac{m}{PM} \cdot \frac{1}{V} \rightarrow m = M \cdot V \cdot PM$$

Se determinó que eran necesarios 11,90 gramos de nitrato de zinc y 4,99 de hidróxido de potasio. Dichas cantidades se midieron con una balanza de precisión.

A continuación, a la disolución de nitrato de zinc se le añadió lentamente la solución de KOH bajo agitación y a temperatura ambiente, lo que resultó en la formación de una suspensión blanca.

Esta suspensión fue centrifugada (5.000 rpm, 20 minutos) y lavada dos veces con agua destilada y finalmente con etanol. El producto obtenido se dejó secar en el horno a 100°C durante la noche y, finalmente, el polvo blanco resultante fue calcinado a 500°C en aire atmosférico durante 3 horas.

Se obtuvieron 1,2 gramos de producto, que fue almacenado en un recipiente debidamente sellado y protegido para su posterior caracterización.

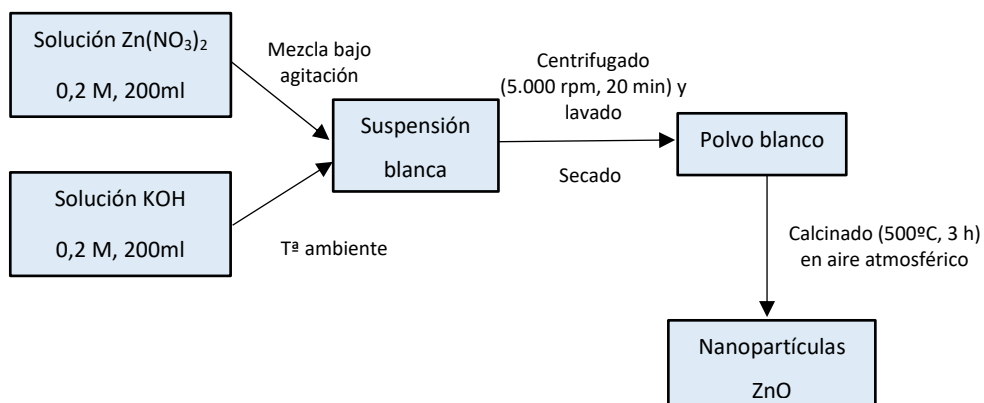
### 3.1.3.- Caracterización

La muestra se caracterizó mediante un difractograma de rayos X. El equipo utilizado fue BRUKER AXS, modelo "D8-Advance" con fuente de radiación de Cu ( $\lambda = 0,15406$  nm).

También se ha realizado una estimación preliminar del tamaño de cristalito empleando la evaluación de Scherrer, que ha sido llevada a cabo con el software DIFFRAC.EVA. Esta evaluación relaciona el tamaño de cristalito con el ancho de los picos de un difractograma de rayos X.

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta_{hkl} \cdot \cos\theta}$$

Donde D es el tamaño de cristalito, K es una constante cuyo valor es 0.9,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X incidentes,  $\beta_{hkl}$  es la anchura a media altura del pico (*full width half maximum* o FWHM) y  $\theta$  es el ángulo de Bragg [70][71].



## 3.2.- Fabricación y caracterización de los electrodos en baterías de zinc/aire

Una vez sintetizadas las nanopartículas y verificada su composición mediante el difractograma de rayos X, se comenzó con la segunda parte del trabajo. A menudo, los ánodos de zinc de las baterías zinc/aire contienen aditivos, como óxido de plomo, celulosa o PTFE [72]. En nuestro caso, vamos a emplear óxido de zinc como aditivo, y vamos a estudiar su efecto en la capacidad de las baterías para varias proporciones de zinc/óxido de zinc.

### 3.2.1.- Materiales empleados

Para la fabricación de los electrodos se utilizó zinc (Goodfellow, 98,8% pureza), óxido de zinc comercial (Sigma Aldrich, pureza  $\geq 99.0\%$ ) y óxido de zinc nanométrico. En las pilas de zinc/aire se utilizaron cátodos de aire comerciales E4B de Electric Fuel Ltd.

### 3.2.2.- Preparación

Se confeccionaron 5 electrodos empleando el óxido de zinc nanométrico sintetizado y otros 5 con el óxido de zinc comercial. En ambos casos, cada electrodo contenía una proporción distinta de Zn/ZnO. Los porcentajes en peso de óxido de zinc fueron de 1%, 2%, 10%, 25% y 50% sobre un peso total de 0,5 gramos.

Cada mezcla Zn/ZnO en polvo se introdujo en una capsula. En contacto con ellas se pusieron dos membranas de PVA y KOH (1 gramo en total); y se completaron las pilas con un cátodo de MnO<sub>2</sub> comercial.

### 3.2.3.- Caracterización

Las baterías fueron caracterizadas empleando un potencióstato Biologic VSP modular de 5 canales controlado por conexión Ethernet directa desde ordenador PC mediante software EC-Lab de BioLogic (versión 11.02). Todas las pilas fueron sometidas a una cronopotenciometría, que en esencia consiste en medir la variación de potencial al aplicar una intensidad de corriente constante. Si esta intensidad es positiva se realiza una carga de la batería, mientras que, si es negativa como en nuestro caso, se lleva a cabo una descarga. La intensidad aplicada a todas las baterías fue de -20 mA. Antes de comenzar los ensayos las baterías permanecieron en reposo hasta que su potencial se estabilizó.

También se ha estimado el rendimiento de la batería a partir de la capacidad teórica. Partiendo del peso molecular del zinc, el número de culombios en un mol y en un mAh:

- $PM_{Zn} = 65,39 \text{ g/mol}$
- $96.500 \text{ C/mol}$
- $3,6 \text{ C/mAh}$

Y teniendo en cuenta que la oxidación de un mol de zinc produce dos moles de electrones:

$$mAh \text{ por mol de carga} = \frac{96.500 \cdot 2}{3,6} = 53.611 \text{ mAh/mol}$$

$$mAh \text{ por gramo de zinc} = \frac{53.611}{65,39} = 820 \text{ mAh/g}$$

Para cada una de las proporciones Zn/ZnO, la capacidad teórica es:

% ZnO	$W_{ZnO} \text{ (g)}$	$W_{Zn} \text{ (g)}$	$C_{teorica} \text{ (mAh)}$
1%	0,005	0,495	405,90
2%	0,010	0,490	401,80
10%	0,050	0,450	369,00
25%	0,125	0,375	307,50
50%	0,250	0,250	205,00

Tabla 1 - Capacidades teóricas

## Capítulo 4: Resultados

## 4.- Resultados

### 4.1.- Síntesis de nanopartículas

Las nanopartículas fueron sintetizadas y su composición fue confirmada por el difractograma de rayos X (Figura 8) que, como se puede observar, coincide con el patrón del ZnO. Además, los picos están bien definidos y son estrechos, lo que indica la buena cristalinidad de las nanopartículas preparadas.

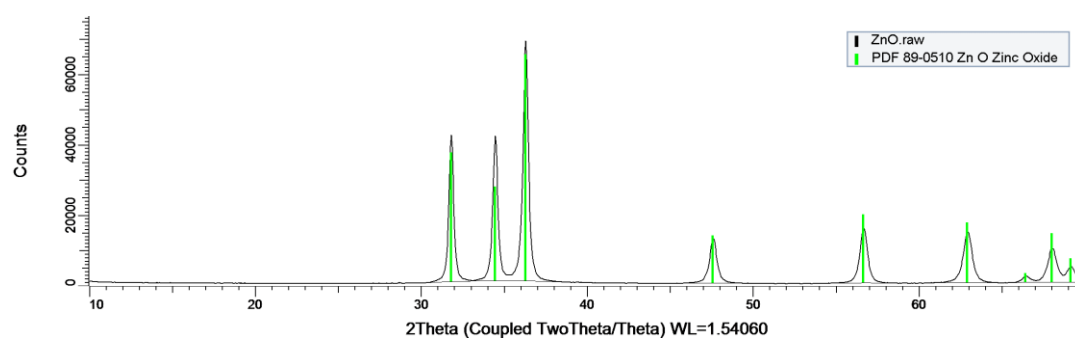


Figura 8 - Difractograma de rayos X de ZnO

Según el autor del artículo seguido para la síntesis de las nanopartículas, el tamaño de las mismas se encuentra en el rango de los 20-40 nm [69].

La evaluación de Scherrer se llevó a cabo para los primeros picos del difractograma de rayos X. Se presentan en la siguiente tabla.

$2\theta$ ( $^{\circ}$ )	$\beta_{hkl}$ ( $^{\circ}$ )	$D$ (nm)
31,8060	0,3142	29,2157
34,4639	0,3252	28,4202
36,2939	0,3526	26,3466
47,5946	0,4738	20,3605
56,6616	0,4920	20,3824

Tabla 2 - Evaluación de Scherrer

El tamaño medio obtenido es de 24,9551 nanómetros. Hay que tener en cuenta que los resultados obtenidos constituyen una mera aproximación al tamaño de cristalito.



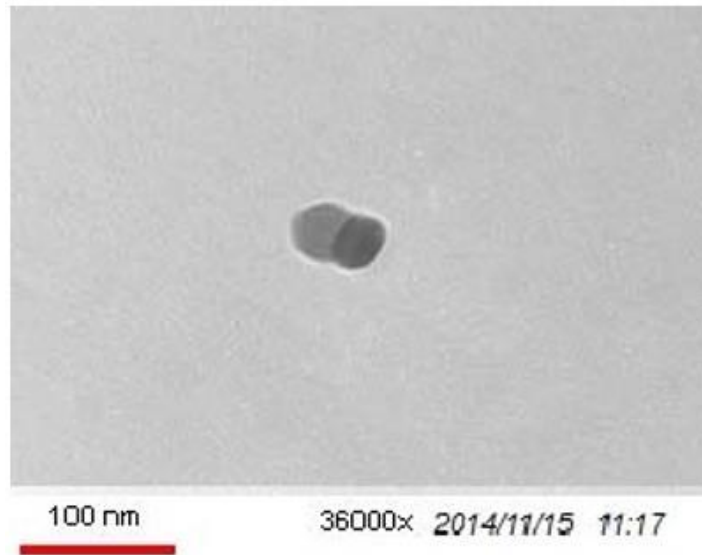


Figura 9 - Micrografía de las nanopartículas obtenida mediante TEM [\[69\]](#)

#### 4.2.- Electrodo de zinc/óxido de zinc en baterías de zinc/aire

Los electrodos fueron correctamente caracterizados en baterías de zinc/aire, empleando membranas de PVA-KOH como electrolito, mediante la cronopotenciometría. Los resultados obtenidos para todas las proporciones de zinc/óxido de zinc se muestran en la Tabla 3 y en la Figura 10.

Cómo se puede observar, para las concentraciones de 2%, 10% y 25% el uso de las nanopartículas de óxido de zinc sintetizadas supuso una mejora frente a su homólogo comercial no nanométrico, obteniéndose capacidades en los tres casos superiores a 200 mAh. No obstante, para 1% y 50% el óxido de zinc comercial obtuvo mejores capacidades.

% ZnO	Comercial			Nanométrico		
	$W_{membr.} (g)$	$C (mAh)$	$E_{oc} (V)$	$W_{membr.} (g)$	$C (mAh)$	$E_{oc} (V)$
1%	1,05	194	1,467	1,01	166	1,398
2%	1,06	157	1,300	1,09	215	1,409
10%	1,00	178	1,386	1,07	215	1,400
25%	1,14	192	1,423	1,10	208	1,425
50%	1,13	150	1,490	1,10	120	1,457

Tabla 3 - Resultados obtenidos en la caracterización de los electrodos

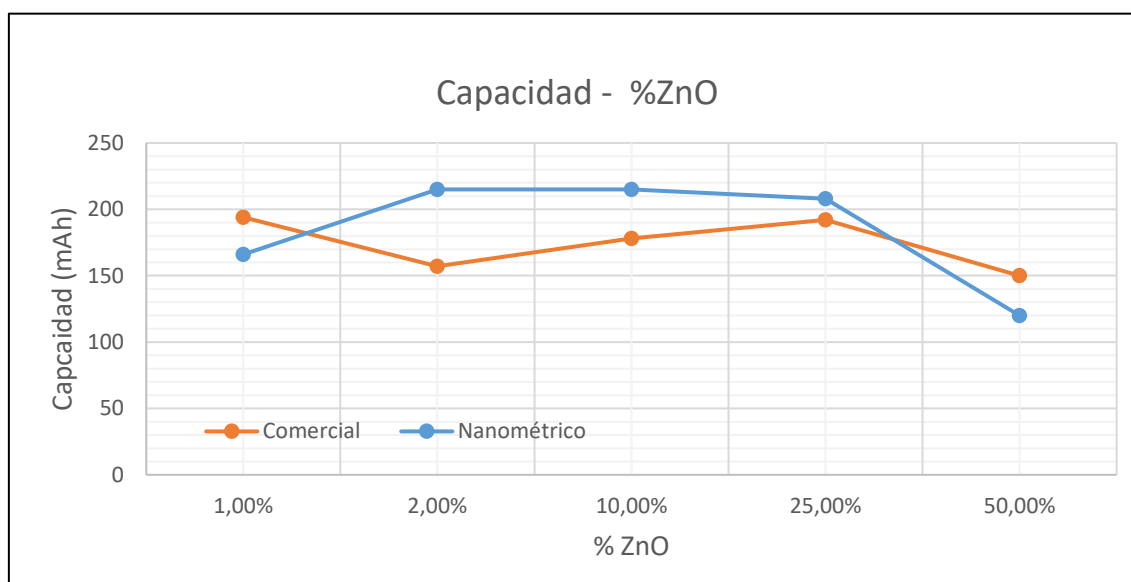


Figura 10 - Capacidad frente a contenido de ZnO

En las figuras 11, 12 y 13 se muestran las curvas de descarga potencial frente a capacidad.

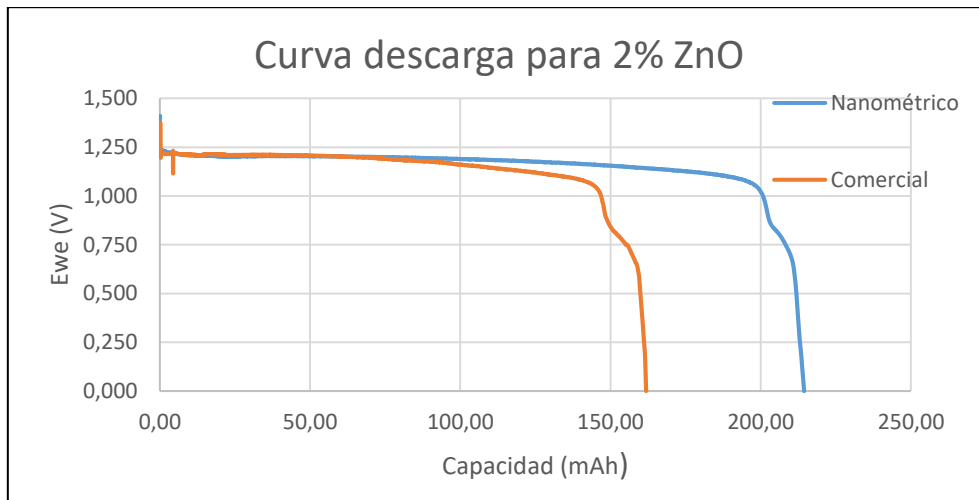


Figura 11 – Curva de descarga electrodo 2% ZnO

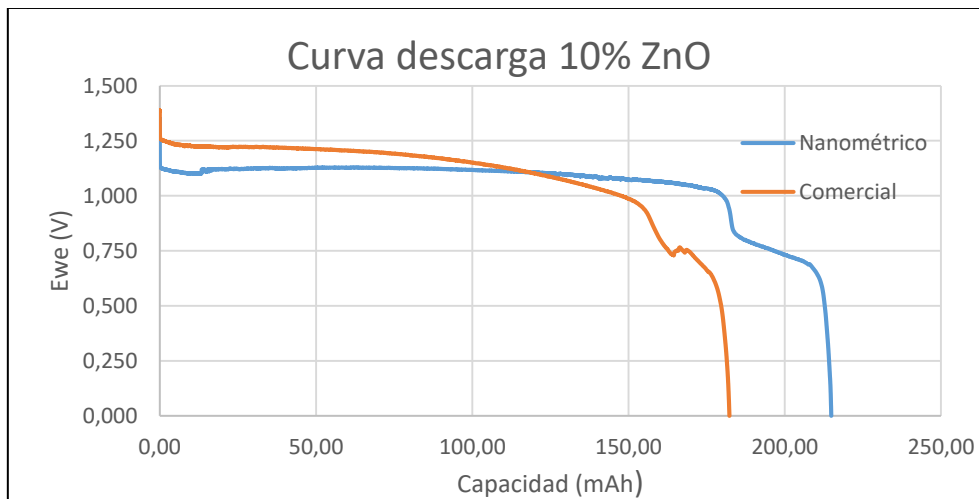


Figura 12 - Curva de descarga electrodo 10% ZnO

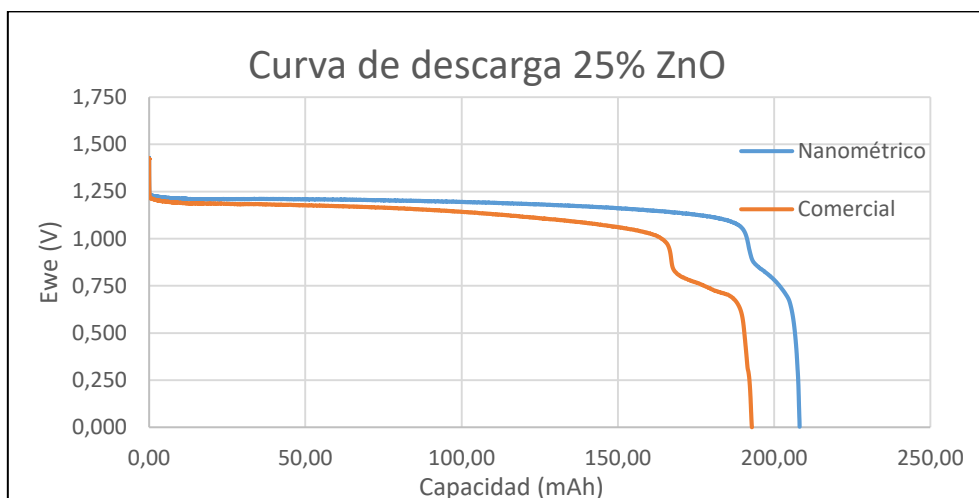


Figura 13 - Curva de descarga electrodo 25% ZnO

Con las capacidades obtenidas, se calcularon los rendimientos:

% ZnO	$C_{teorica}$ (mAh)	Rendimiento (%)	
		Nanométrico	Comercial
1%	405,90	40,90%	47,80%
2%	401,80	53,51%	39,07%
10%	369,00	58,27%	48,24%
25%	307,50	67,64%	62,44%
50%	205,00	58,54%	73,17%

Tabla 4 - Rendimientos de las baterías

Como se ha podido comprobar, en el caso de los electrodos que contenían óxido de zinc nanométrico la capacidad se ha mantenido constante y por encima de 200 mAh para las tres proporciones anteriormente mencionadas, pese a que a medida que aumenta la relación ZnO/Zn se reduce la cantidad de material activo.

## Capítulo 5: Conclusiones

## 5.- Conclusiones

En este trabajo se han sintetizado con éxito nanopartículas de óxido de zinc mediante precipitación directa. La ruta seguida ha sido la propuesta por Ghorbani *et al.* [69], que permite una síntesis sencilla y rápida a partir de nitrato de zinc (precursor metálico) e hidróxido de sodio (agente precipitador) en disolución acuosa.

Las nanopartículas, cuyo tamaño se encuentran en el rango de 20 a 40 nm según el autor, fueron caracterizadas mediante un difractograma de rayos X que permitió confirmar su composición. Además, partiendo de el se realizó una estimación preliminar del tamaño de cristalito.

Empleando el óxido de zinc sintetizado y zinc comercial, se confeccionaron electrodos con distintas proporciones de zinc/óxido de zinc. Se procedió de manera análoga con óxido de zinc comercial (Sigma Aldrich). Los electrodos fueron dispuestos en baterías de zinc/aire con membranas de PVA KOH como electrolito y dichas baterías fueron caracterizadas mediante cronopotenciometría, obteniéndose las correspondientes curvas de descarga.

Los resultados obtenidos indican que el uso de nanopartículas de óxido de zinc en proporciones ZnO/Zn comprendidas entre el 2 y el 25% suponen una mejora en los valores de capacidad con respecto al uso de óxido de zinc comercial, obteniéndose valores de capacidad máximos de 215 mAh. En las proporciones fuera de dicho rango, el óxido de zinc comercial reportó mejores valores de capacidad.

Este comportamiento se puede explicar por el aumento en la porosidad del electrodo, y por tanto en el área superficial, que se produce al emplear las nanopartículas de óxido de zinc. De este modo, la superficie de contacto electrodo-electrolito es mayor y la reacción se produce de manera más eficiente. Este fenómeno permite obtener mayores capacidades sin aumentar el volumen de material activo. Sin embargo, con proporciones demasiado altas de óxido de zinc se puede producir una disminución en la conductividad, reduciéndose el valor de la capacidad de la batería.

Finalmente, consideramos interesante la realización de estudios posteriores en los que se estudie la superficie y posibles cambios estructurales de los electrodos utilizados, con el objetivo de comprobar la efectividad del ZnO para evitar la pasivación en los electrodos de las baterías Zn/Aire.

# Bibliografía y referencias

---

## Bibliografía y referencias

- [1] P. Poole, C., Owens, F.J. (2003) Introduction. *Introduction to nanotechnology* (pp. 1-7). Nueva Jersey: John Wiley & Sons, Inc
- [2] Colomban, P. (2009) The Use of Metal Nanoparticles to Produce Yellow, Red and Iridescent Colour, from Bronze Age to Present Times in Lustre Pottery and Glass. *Journal of Nano Research, Vol. 8*, 109-132.
- [3] Walter, P., Welcomme, E., Hallégot, P., Zazulec, N.J., Deeb, C., Castain, J., ... Tsoucaris, G. (2006) Early use of PbS Nanotechnology for an Ancient Hair Dyeing Formula. *Nano let., Vol. 6 nº 10*, 2215-2219
- [4] Po C, C., Mwakwari, S., Oyelere, A. (2008) Gold nanoparticles: From nanomedicine to nanosensing. *Nanotechnology, Science and Applications, Vol. 1*, 45-65
- [5] Hulla, J.E., Sahu, S.C., Hayes, A.W. (2015) Nanotechnology: History and future. *Hum Exp Toxicology, vol 34 nº12*, 1318-1321
- [6] Freestone, I., Meeks, N., Sax, M., Higgitt, C. (2007) The Lycurgus Cup: A Roman *Nanotechnology. Gold Bulletin, Vol. 40*, 270.
- [7] Zsigmondy, R. (1914). *Colloids and the Ultramicroscope*. New York: J.Wiley and Sons
- [8] Taniguchi, Norio (1974). "On the Basic Concept of 'Nano-Technology'". Proceedings of the International Conference on Production Engineering, Tokyo, 1974, Part II (Japan Society of Precision Engineering)
- [9] Drexler, K. E., & Minsky, M. (1990). *Engines Of Creation: The coming Era of Technology*. Nanotechnology.
- [10] McFarland, A. D., Haynes, C. L., Mirkin, C. a., Van Duyne, R. P., & Godwin, H. a. (2004). Color My Nanoworld. *Journal of Chemical Education*, 81(4), 544A
- [11] Gleiter, H. (2000). Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. *Acta Materialia*, 48(1), 1-29
- [12] Pokropivny, V. V., & Skorokhod, V. V. (2007). Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterial science. *Materials Science and Engineering C*, 27(5-8 SPEC. ISS.), 990-993
- [13] Kim, Y. T., Han, J. H., Hong, B. H., & Kwon, Y. U. (2010). Electrochemical Synthesis of CdSe quantum-Dot arrays on a graphene basal plane using mesoporous silica thin-film templates. *Advanced Materials*, 22(4), 515-518.
- [14] Xu, S., Wei, Y., Kirkham, M., Liu, J., Mai, W., Davidovic, D., ... Zhong, L. W. (2008). Patterned growth of vertically aligned ZnO nanowire arrays on inorganic substrates at low temperature without catalyst. *Journal of the American Chemical Society*, 130(45), 14958-14959
- [15] Wang, J., Lin, M., Yan, Y., Wang, Z., Ho, P. C., & Kian, P. L. (2009). CdSe/AsS core-shell quantum dots: Preparation and two-photon fluorescence. *Journal of the American Chemical Society*, 131(32), 11300-11301
- [16] Iijima, S. (1991). Nature Publishing Group. *Nature*, 354, 56-58.
- [17] Kuchibhatla, S. V. N. T., Karakoti, A. S., Bera, D., & Seal, S. (2007). One dimensional nanostructured materials. *Progress in Materials Science*.



- [18] Kim, K. S., Zhao, Y., Jang, H., Lee, S. Y., Kim, J. M., Kim, K. S., ... Hong, B. H. (2009). Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature*, 457(7230), 706-710.
- [19] Bae, S., Kim, H., Lee, Y., Xu, X., Park, J.-S., Zheng, Y., ... Iijima, S. (2010). Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nature Nanotechnology*, 5(8), 574-578.
- [20] Ren, X., Zelenay, P., Thomas, S., Davey, J., & Gottesfeld, S. (2000). Recent advances in direct methanol fuel cells at Los Alamos National Laboratory. *Journal of Power Sources*, 86(1-2), 111-116.
- [21] Folgado, M. A., Daza, L., & Ferreira-Aparicio, P. (2009). High surface area graphite as alternative support for proton exchange membrane fuel cell catalysts. *Journal of Power Sources*, 192(1), 57-62.
- [22] Armand, M., & Tarascon, J.-M. (2008). Building better batteries. *Nature*, 451(7179), 652-657.
- [23] Hu, C. C., Chang, K. H., Lin, M. C., & Wu, Y. T. (2006). Design and tailoring of the nanotubular arrayed architecture of hydrous RuO<sub>2</sub> for next generation supercapacitors. *Nano Letters*, 6(12), 2690-2695.
- [24] Nalwa HS. Nanostructured materials and nanotechnology, vol. 1, no. 1. USA: Academic Press; 2000
- [25] Siegel, R. W., Ramasamy, S., Hahn, H., Li, Z., Ting, L., & Gronsky, R. (2011). Synthesis, Characterization, and Properties of Nanophase Ceramics. *MRS Proceedings*, 132(6), 3.
- [26] Montavon, G., Sampath, S., Berndt, C. C., Herman, H., & Coddet, C. (1997). Effects of the spray angle on splat morphology during thermal spraying. *Surface and Coatings Technology*, 91(1-2), 107-115.
- [27] Senthilnathan, V., & Ganesan, S. (2010). Novel spray pyrolysis for dye-sensitized solar cell. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 2(6).
- [28] Perednis, D., Wilhelm, O., Pratsinis, S. E., & Gauckler, L. J. (2005). Morphology and deposition of thin yttria-stabilized zirconia films using spray pyrolysis. *Thin Solid Films*, 474(1-2), 84-95.
- [29] Siegel, R. W. (1991). Cluster-assembled nanophase materials. *Annual Review of Materials Science*, 21, 559-578.
- [30] Tiwari, J. N., Tiwari, R. N., & Kim, K. S. (2012). Zero-dimensional, one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional nanostructured materials for advanced electrochemical energy devices. *Progress in Materials Science*, 57(4), 724-803.
- [31] Hu, X. L., Zhu, Y. J., & Wang, S. W. (2004). Sonochemical and microwave-assisted synthesis of linked single-crystalline ZnO rods. *Materials Chemistry and Physics*, 88(2-3), 421-426.
- [32] Gao, J. (2015). Fabricación de nanopartículas hierro por molienda mecánica. Barcelona: Universidad Politécnica de Cataluña
- [33] Ward, M., & Billington, J. C. (1979). Effect of zinc stearate on apparent density, mixing, and compaction/ejection of iron powder compacts. *Powder Metall.*, 22, 201-207.
- [34] Dahl, J. A., Maddux, B. L. S., & Hutchison, J. E. (2007). Toward greener nanosynthesis. *Chemical Reviews*.
- [35] Tang, S. C., Tang, Y. F., Gao, F., Liu, Z. G., & Meng, X. K. (2007). Ultrasonic electrodeposition of silver nanoparticles on dielectric silica spheres. *Nanotechnology*, 18(29), 295607-295612.

- [36] She, G., Mu, L., & Shi, W. (2009). Electrodeposition of one-dimensional nanostructures. *Recent Patents on Nanotechnology*, 3(3), 182-91.
- [37] Chandra, S., & Kumar, A. (2012). Modulation of synthetic parameters of cobalt nanoparticles: TEM, EDS, spectral and thermal studies. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 98, 23–26.
- [38] Chandra, S., & Kumar, A. (2012). Modulation of synthetic parameters of novel zinc nanoparticles and reducing agent: Powder X-ray diffraction, transmission electron microscopy and spectral studies. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 97, 935–941.
- [39] Chandra, S., Kumar, A., & Tomar, P. K. (2014). Synthesis and characterization of copper nanoparticles by reducing agent. *Journal of Saudi Chemical Society*, 18(2), 149–153.
- [40] Byrappa, K., & Yoshimura, M. (2001). Handbook of Hydrothermal Technology. Noyes publications.
- [41] Gao, Y., Fan, M., Fang, Q., Han, W. (2013). Controllable synthesis, morphology evolution and luminescence properties of YbVO<sub>4</sub> microcrystals. *New J. Chem.* 37, 670-678.
- [42] Yuan, Z. Y., & Su, B. L. (2004). Titanium oxide nanotubes, nanofibers and nanowires. In *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects (Vol. 241)*, pp. 173–183.
- [43] R. Lu, J. Yuan, H. Shi, B. Li, W. Wang, D. Wang, M. Cao (2013). Morphology-controlled synthesis and growth mechanism of lead-free bismuth sodium titanate nanostructures via the hydrothermal route. *CrystEngComm*. 15. 3984-3991
- [44] Koza, J. A., Hill, J. C., Demster, A. C., & Switzer, J. A. (2016). Epitaxial Electrodeposition of Methylammonium Lead Iodide Perovskites. *Chemistry of Materials*, 28(1), 399-405.
- [45] Barth, M., Hess, P., Mollekopf, G., & Stafast, H. (1994). SF<sub>6</sub> sensitized CO<sub>2</sub>-laser chemical vapor deposition of a-Ge: H. *Thin Solid Films*, 241(1-2), 61-66.
- [46] Borsella, E., D'Amato, R., Fabbri, F., Falconieri, M., & Terranova, G. (October de 2011). Synthesis of nanoparticles by laser pyrolysis: from research to applications. Obtenido de ENEA magazine: <http://www.enea.it/>
- [47] Tamaddon, F., Sabeti, M. R., Jafari, A. A., Tirgir, F., & Keshavarz, E. (2011). ZnO and ZnO-nanoparticles: Efficient and reusable heterogeneous catalysts for one-pot synthesis of N-acylsulfonamides and sulfonate esters. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 351, 41–45.
- [48] Kumar, B. V., Naik, H. S. B., Girija, D., & Kumar, B. V. (2011). ZnO nanoparticle as catalyst for efficient green one-pot synthesis of coumarins through Knoevenagel condensation. *J. Chem. Sci.*, 123(5), 615–621.
- [49] Tang, X., Choo, E. S. G., Li, L., Ding, J., & Xue, J. (2010). Synthesis of zno nanoparticles with tunable emission colors and their cell labeling applications. *Chemistry of Materials*, 22(11), 3383–3388.
- [50] Li, J., Guo, D., Wang, X., Wang, H., Jiang, H., & Chen, B. (2010). The photodynamic effect of different size ZnO nanoparticles on cancer cell proliferation in vitro. *Nanoscale Research Letters*, 5(6), 1063–1071.
- [51] Zhang, L., Jiang, Y., Ding, Y., Povey, M., & York, D. (2007). Investigation into the antibacterial behaviour of suspensions of ZnO nanoparticles (ZnO nanofluids). *Journal of Nanoparticle Research*, 9(3), 479–489.

- [52] Cave, H. (2014). The nanotechnology in your sunscreen. Retrieved from [www.theguardian.com](http://www.theguardian.com)
- [53] Elkhidir Suliman, A., Tang, Y., & Xu, L. (2007). Preparation of ZnO nanoparticles and nanosheets and their application to dye-sensitized solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, *91*(18), 1658–1662.
- [54] Hsieh, C.-T., Lin, C.-Y., Chen, Y.-F., & Lin, J.-S. (2013). Synthesis of ZnO@Graphene composites as anode materials for lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*, *111*, 359–365.
- [55] Gong, H., Hu, J. Q., Wang, J. H., Ong, C. H., & Zhu, F. R. (2006). Nano-crystalline Cu-doped ZnO thin film gas sensor for CO. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, *115*(1), 247–251.
- [56] Guisao, J. P. T., & Romero, A. J. F. (2015). Interaction between Zn<sup>2+</sup> cations and n-methyl-2-pyrrolidone in ionic liquid-based Gel Polymer Electrolytes for Zn batteries. *Electrochimica Acta*, *176*, 1447–1453.
- [57] Franklin, B., & Labaree, L. (2006). To Peter Collinson. Obtenido de The Papers of Benjamin Franklin: [www.franklinpapers.org](http://www.franklinpapers.org)
- [58] Chitsaz, M. R. (n.d.). Parthian Battery
- [59] Goldensohn, E. S. (1998). Animal electricity from Bologna to Boston. *Electroencephalography and Clinical Neurophysiology*.
- [60] Pancaldi, G. (1990). Electricity and Life. Volta's Path to the Battery. Historical Studies in the *Physical and Biological Sciences*, *21*(1), 123-160
- [61] Walter, J. H. (1965). Standard Cells: Their Construction, Maintenance, and Characteristics. National Bureau of Standards Monograph. US National Bureau of Standards
- [62] Kurzweil, P. (2010). Gaston Planté and his invention of the lead-acid battery-The genesis of the first practical rechargeable battery. *Journal of Power Sources*, *195*(14), 4424–4434.
- [63] Kordesch, K., & Taucher-Mautner, W. (2009). PRIMARY BATTERIES – AQUEOUS SYSTEMS | Leclanché and Zinc–Carbon. *Electrochemical Power Sources* (pp. 43–54).
- [64] Gassier, G. (1887, November 15). Gael gassier. GEN, Google Patents. Retrieved from <https://www.google.com/patents/US373064>
- [65] D.Lundien, T.B. Reddy, (2011) Handbook of Batteries, 4th ed., McGraw-Hill, N.Y, EEUU
- [66] Hong, R., Pan, T., Qian, J., & Li, H. (2006). Synthesis and surface modification of ZnO nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, *119*(2–3), 71–81.
- [67] Lanje, A. S., Sharma, S. J., Ningthoujam, R. S., Ahn, J.-S., & Pode, R. B. (2013). Low temperature dielectric studies of zinc oxide (ZnO) nanoparticles prepared by precipitation method. *Advanced Powder Technology*, *24*(1), 331–335.
- [68] Wang, Y., Zhang, C., Bi, S., & Luo, G. (2010). Preparation of ZnO nanoparticles using the direct precipitation method in a membrane dispersion micro-structured reactor. *Powder Technology*, *202*(1–3), 130–136.
- [69] Ghorbani, H. R., & Mehr, F. P. (2015). Synthesis of ZnO Nanoparticles by Precipitation Method, *Oriental Journal of Chemistry Vol 31* nº2 , 1219-1221.
- [70] Bindu, P., & Thomas, S. (2014). Estimation of lattice strain in ZnO nanoparticles: X-ray peak profile analysis. *Journal of Theoretical and Applied Physics*, *8*(4), 123–134.

[71] M. Saleem. (2012). Effect of zinc acetate concentration on the structural and optical properties of ZnO thin films deposited by Sol-Gel method. *International Journal of the Physical Sciences*, 7(23), 2971–2979.

[72] Lee, C. W., Sathiyarayanan, K., Eom, S. W., Kim, H. S., & Yun, M. S. (2006). Effect of additives on the electrochemical behaviour of zinc anodes for zinc/air fuel cells. *Journal of Power Sources*, 160(1), 161–164.