

Estudi de l'elèctrode positiu en bateries de níquel. Síntesi industrial, microestructura i rendiment electroquímic

Memòria presentada per **Montserrat Casas Cabanas**,
sota la direcció de la Dra. M. Rosa Palacín Peiró,
per a optar al títol de doctora en Ciència de Materials
per la Universitat Autònoma de Barcelona

Bellaterra, novembre de 2006



**Universitat
Autònoma
de Barcelona**

Institut de Ciència de Materials de Barcelona
Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Campus UAB
08193 Bellaterra (Barcelona)

Universitat Autònoma de Barcelona
Departament de Química
08193 Bellaterra (Barcelona)

EUROPEAN THESIS



Estudi de l'elèctrode positiu en bateries de níquel. Síntesi industrial, microestructura i rendiment electroquímic

Presented by Montserrat Casas Cabanas in the Institut de Ciència de Materials de Barcelona (Catalonia, Spain)

Reviewer: Paul Attfield

Centre for Materials Science and Engineering, Edimburgh (United Kingdom)

Reviewer: Jean Marie Tarascon

Laboratoire de Réactivité des Solides, Amiens (France)

President: José María González Calbet

Universidad Complutense de Madrid, Madrid (Spain)

Secretary: Teófilo Rojo Aparicio

Universidad del País Vasco, Bilbao (Spain)

Member: Claude Delmas

Institut de Chimie de la Matière Condensée, Bordeaux (France)

Member: Juan Rodríguez Carvajal

Institut Laue Languevin, Grenoble (France)

Member: M. Luisa Soria García-Ramos

Tudor, Azuqueca de Henares (Spain)

Dra. M^a Rosa Palacín Peiró, científica titular de l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB CSIC)

CERTIFICO:

Que Montserrat Casas Cabanas, llicenciada en Ciències Químiques, ha realitzat sota la meva direcció el treball que porta per títol "Estudi de l'elèctrode positiu en bateries de níquel. Síntesi industrial, microestructura i rendiment electroquímic", el qual queda recollit en aquesta memòria per a optar al grau de doctora en Ciència de Materials.

Bellaterra, 18 de setembre de 2006

Dra. M. Rosa Palacín Peiró.

Agraïments

Primerament voldria fer arribar el meu sincer agraïment a la meva directora de tesi, la Dra. M. Rosa Palacín. Amb una dedicació indiscutible ha sabut guiar-me en la difícil tasca d'elaborar una tesi i instruir-me en aquest ofici, a més d'oferir-me la seva amistat. Rosa, ha estat un gran plaer treballar al teu costat al llarg d'aquests anys! Em sento molt afortunada.

També voldria estendre el meu agraïment als Drs. Claude Delmas (Institut de Chimie de la Matière Condensée, Bordeus), José María González Calbet (Universidad Complutense de Madrid), Teófilo Rojo (Universidad del País Vasco, Bilbao), Juan Rodríguez Carvajal (Institute Laue Languevin, Grenoble), M^a Luisa Soria (Laboratorio de Investigación Tudor, Azuqueca de Henares), Amparo Fuertes (Institut de Ciència de Materials de Barcelona, Bellaterra) i Francesc Piniella (Universitat Autònoma de Barcelona, Bellaterra) per haver acceptat formar part del tribunal que avaluarà aquest treball. Als Drs. Paul Attfield (Centre for Materials Science and Engineering, Edimburgh) i Jean Marie Tarascon (Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides, Amiens) els agraeixo haver acceptat ésser avaluadors d'aquesta tesi per a la menció de doctor europeu.

M'agradaria també agrair al Dr. Juan Rodríguez Carvajal la seva tutela durant la meva profitosa estada al Laboratoire Léon Brillouin; per compartir amb mi un temps del qual no disposava, pel seu optimisme i la seva hospitalitat; per permetre'm haver pogut conèixer els mons de la difracció i de la programació de la seva mà, pels seus "toques mágicos". Mil gràcies!

Als Drs. Joaquín Chacón (Emisa, Torrejón de Ardoz) i Carlos Hernández (Emisa, Torrejón de Ardoz) i a la Dra. M^a Luisa Soria, de nou, que han seguit molt de prop part d'aquest treball, gràcies per les seves contribucions i la seva acollida. A la

Vanesa Gil (Emisa, Torrejón de Ardoz) per les síntesis a la planta pilot. A tots ells els he d'agrair també haver-me mostrat de prop l'interessant món de l'empresa.

Gràcies també als Drs. Walter Gaethe i Lluís Escriche (Universitat Autònoma de Barcelona, Bellaterra) per haver acceptat ésser tutors d'aquest treball.

Al Dr. Jesús Canales Vázquez i a la "quasi-Dra." Judith Oró (Institut de Ciència de Materials de Barcelona, Bellaterra) gràcies per les bones hores passades al TEM, perquè són uns grans microscopistes i millors persones. Al Pep Bassas (Serveis Científico-Tècnics de la Universitat de Barcelona, Barcelona) la seva disponibilitat i cura amb les mesures de raigs X. Merci au Dr. Gwenaëlle Rouse (Université Paris VI, Paris) pour son aide avec le diffractomètre D20. Merci au Dr. Françoise Damay (Laboratoire León Brillouin, Saclay) pour ses mesures de neutrons au 3T2. Merci au Dr. Fanny Bardé (Laboratoire de Réactivité des Solides, Amiens) pour partager l'hydroxide de nickel et son expertise avec moi. Merci à Julien Bréger (Stony Brook University, Stony Brook) pour être le premier utilisateur du programme FAULTS.

La correcció lingüística d'aquesta tesi, a càrrec de Josep Maria Nin, ha estat possible gràcies a l'ajut concedit per la comissió de Política Lingüística de la Universitat Autònoma de Barcelona i la col·laboració del Gabinet de Llengua Catalana de la UAB.

Gràcies també a tots els companys del Laboratori de Química de l'Estat Sòlid de l'ICMAB. A la Dra. Amparo Fuertes, per ser el meu primer contacte amb la química de l'estat sòlid; a la Dra. Nieves Casañ per la seva alegria i interessants converses (cuándo nos vamos de nuevo?) i també al Dr. Pedro Gómez Romero, que ja té una néta científica! A tots tres moltes gràcies per la seva ajuda i amistat. I a tots els companys i amics de grup, alguns ja esmentats, per ordre d'aparició: la Judith, l'Eva, el Juan Antonio, la meva bona amiga Karina, el David (gran company de viatges, sempre a punt!), el Gerardet, el meu gran amic Jordi, la sempre somrient Belén, el Roberto, la Mònica, la Corina, el Jesús, la Belencita, l'Ana, el Fred i el Francesc, a més de tots els que ens han visitat al llarg d'aquest temps com el Heiner i la Mihaela. Sense sortir de l'ICMAB m'agradaria donar les gràcies també a la meva Anneta (peccatrice!!), la Maria, la Mónica, la Cecilia, la Gemma, l'Emilio, el Martí, l'Adrián, el César (gràcies també per l'ajuda amb el Latex) i un mooolt llarg etcètera d'amics que deixo a l'ICMAB, sense oblidar els que ens han deixat abans,

l'Andrea (eeeh!), l'Oscar, l'Isaac. A tot el personal de serveis de l'institut gràcies per la seva ajuda, cafès i bon ambient. No se m'acut millor lloc per fer una tesi!

Gràcies també als amics que vaig fer al Laboratoire Léon Brillouin. A l'Adrián altra vegada per donar *vidilla* al CEA, un grand merci également à Maud pour son accueil (et à François!), son amitié et son aide avec la phase patate, a Daniel(·1) por su inestimable compañía en cafés, comidas y cenas, sin olvidar a Milton, Javi, Dacil, Susana, Horacio, Martin, Manu, Marcin, Ángela.

A la colla de la UAB, gràcies també pels bons moments compartits al llarg de la carrera i de la tesi: Maria, Erika, Sílvia, Úrsula, Ona, Manu, Marc. Als amics de tota la vida, per ser sempre allà: Bea, Ferran, Francesc, Judit, Sue (gràcies també per l'ajuda amb el disseny de la portada).

Finalment, vull fer arribar un agraïment molt especial a la meva família, sobretot a la meva mare, al meu pare, sense oblidar la meva estimada iaia, avis i tiets/es. Moltes gràcies a tots pel vostre suport, per creure en mi. Al Damien.

Resum

L'elèctrode d'oxihidròxid de níquel (NOE) s'ha emprat en dispositius d'emmagatzemament d'energia des de principis del segle XX i avui dia el seu domini d'aplicació és encara extremament extens, ja que comprèn des de les bateries per a aparells portàtils fins a les destinades a aplicacions aeronàutiques i espacials o el vehicle elèctric. Això no obstant, degut tant a la seva complexitat intrínseca com al fet que el seu desenvolupament ha estat fonamentalment basat en criteris empírics, encara no es té una total comprensió del seu mecanisme d'operació.

Aquest treball es centra en l'estudi del NOE, tant des d'un punt de vista aplicat com fonamental, a fi d'optimitzar el procés de fabricació industrial de la matèria activa i comprendre millor les seves característiques microestructurals i la influència d'aquestes en el rendiment electroquímic.

Primerament s'han estudiat individualment en una planta pilot les diferents etapes d'un procés de síntesi industrial real, comparant les característiques del producte final amb les d'altres matèries actives comercials. Els resultats obtinguts han permès de proposar modificacions en el procés industrial que resulten en una millora significativa del rendiment electroquímic de la matèria activa preparada.

En segon lloc s'ha dut a terme una recerca de caire més fonamental amb l'objectiu de realitzar un estudi microestructural rigorós de diverses mostres de β -Ni(OH)₂, tant industrials com preparades al laboratori, i establir correlacions entre les característiques microestructurals i el rendiment electroquímic. Per a assolir-ho, s'ha desenvolupat el nou programa d'afinament de dades de difracció de pols FAULTS el qual, igualment com el mètode Rietveld, s'ha emprat per a l'estudi de les mostres. Finalment, en la darrera etapa d'aquest treball, s'ha estudiat la transformació β -Ni(OH)₂/ β -NiOOH i l'estructura de la fase oxidada mitjançant la difracció de pols i la microscòpia electrònica de transmissió.

Resumen

El electrodo de oxohidróxido de níquel (NOE) se ha utilizado en dispositivos de almacenaje de energía desde principios del s.XX y actualmente su dominio de aplicación es todavía extremadamente vasto, abarcando desde las baterías para aparatos portátiles hasta las destinadas a aplicaciones aeronáuticas y espaciales o el vehículo eléctrico. Sin embargo, debido tanto a su complejidad intrínseca como al hecho que su desarrollo ha estado basado fundamentalmente en criterios empíricos, hoy día todavía no se tiene una total comprensión de su mecanismo de operación.

Este trabajo se centra en el estudio del NOE, tanto desde un punto de vista aplicado como fundamental, a fin de optimizar el proceso de fabricación industrial de la materia activa y comprender mejor sus características microestructurales y la influencia de éstas en el rendimiento electroquímico.

En primer lugar, se han estudiado individualmente en una planta piloto las diferentes etapas de un proceso de síntesis industrial real, comparando las características del producto final con las de otras materias activas comerciales. Los resultados obtenidos han permitido proponer modificaciones en el proceso de síntesis industrial que dan como resultado una mejora significativa en el rendimiento electroquímico de la materia activa preparada.

En segundo lugar se ha realizado una investigación de carácter más fundamental con el objetivo de realizar un estudio microestructural riguroso de distintas muestras de β -Ni(OH)₂, ya sean industriales como preparadas en el laboratorio, y establecer correlaciones entre las características microestructurales y el rendimiento electroquímico. Para ello se ha desarrollado el programa de refinamiento de datos de difracción de polvo FAULTS, el cual, junto con el método Rietveld, se ha utilizado para el estudio de las muestras. Finalmente, en la última etapa del presente trabajo se ha estudiado la transformación β -Ni(OH)₂/ β -NiOOH y la estructura de la fase oxidada mediante la difracción de polvo y la microscopía electrónica de transmisión.

Abstract

The nickel oxyhydroxide electrode (NOE) has been used in energy storage devices since the beginning of the 20th century and nowadays covers a large number of applications ranging from batteries for portable devices to those used in aeronautic and space applications or electric vehicles. Nevertheless, due both to its intrinsic complexity and to the fact that its development has been mainly based in empirical criteria, its operational mechanism is still not fully understood.

This work is focused in the study of the NOE from both an applied and fundamental point of view in order to optimise the industrial fabrication process of the active material and to achieve a better comprehension of the microstructural characteristics and their effect in the electrochemical performance.

First, the steps of a real industrial synthetic process have been studied individually, comparing the properties of the final product with those of other several commercial active materials. The results obtained have allowed the proposal of some modifications in the industrial process that may lead to an improvement of the electrochemical performances of the prepared active material.

After that, a more fundamental research has been carried out to achieve a thorough microstructural characterisation of several β -Ni(OH)₂ samples, both industrial and laboratory prepared, in order to establish some correlations between the microstructural features and the electrochemical performances. This has been achieved developing a new diffraction data refinement program, FAULTS, that, in combination with the Rietveld method, has been applied to the study of the samples. Finally, in the last step of this work, the transformation β -Ni(OH)₂/ β -NiOOH and the structure of the oxidised phase have been studied with both powder diffraction and transmission electron microscopy.

Llista d'acrònims

BSE Backscattered Electrons

CrysFML Crystallographic Fortran Modules Library

EDX Energy Dispersive X ray Analysis

EXAFS Extended X Ray Absorption Fine Structure

Fortran Formula Translation

DIFFaX Diffracted Intensities From Faulted X-tals

FFT Filtered Fourier Transform

FTIR Fourier Transform Infra Red Spectroscopy

FWHM Full Width at Half Maximum

HRTEM High Resolution Transmission Electron Microscopy

ICMAB Institut de Ciència de Materials de Barcelona

IFFT Inverse Fourier Filtered Transform

ILL Institut Laue Languevin

INS Inelastic Neutron Scattering

IRF Instrumental Resolution Function

LLB Laboratoire Léon Brillouin

ND Neutron Diffraction

NEE Number of Exchanged Electrons

NMR Nuclear Magnetic Resonance

NHE Normal Hydrogen Electrode

NOE Nickel Oxyhydroxide Electrode

OM Optical Microscopy

PTFE Polytetrafluoroethylene

SCT-UB Serveis Científico-Tècnics de la Universitat de Barcelona

SE Secondary Electrons

SEM Scanning Electron Microscopy

SME-UAB Servei de Microscòpia Electrònica de la Universitat Autònoma de Barcelona

SPH Spherical Harmonics

TCH Thompson, Cox & Hastings

TEM Transmission Electron Microscopy

XRD X Ray Diffraction

Índex

1	Introducció	1
1.1	Les bateries	1
1.1.1	Principis bàsics i evolució històrica	1
1.1.2	Les bateries de níquel	8
1.2	La difracció de pols	18
1.2.1	Principis bàsics	19
1.2.2	Consideracions experimentals	32
1.2.3	Estudi de la microestructura mitjançant la difracció de pols	35
1.3	Estudis previs de la microestructura de la fase β -Ni(OH) ₂	46
1.4	Objectius	50
2	Mètodes experimentals	53
2.1	Síntesi de les mostres	53
2.1.1	Síntesi de β -Ni(OH) ₂	53
2.1.2	Síntesi de β -NiOOH	54
2.2	Caracterització química	57
2.2.1	Anàlisi química	57
2.2.2	Espectroscòpia d'absorció infraroja de transformada de Fourier (FTIR)	58
2.3	Caracterització estructural i microestructural	58
2.3.1	Difracció de pols	58
2.3.2	Microscòpia	59
2.4	Caracterització electroquímica	61

3	Estudi i optimització de la matèria activa industrial	67
3.1	Estudi de mostres de procedència industrial diversa	68
3.1.1	Caracterització cristal·loquímica	68
3.1.2	Caracterització electroquímica	77
3.2	Estudi del procés industrial de síntesi	85
3.2.1	Descripció del procés industrial de síntesi	85
3.2.2	Adaptació de la síntesi industrial a la planta pilot	86
3.2.3	Estudi de l'etapa de reacció	89
3.2.4	Estudi de l'etapa d'addició del grafit	94
3.2.5	Estudi de l'etapa de sedimentació	97
3.2.6	Estudi de l'etapa de rentat	105
3.3	Optimització de la matèria activa mitjançant un procés de mòlta . .	107
3.4	Conclusions	110
4	Metodologia d'afinament microestructural	113
4.1	Desenvolupament del programa FAULTS	114
4.1.1	Eines per a la programació	114
4.1.2	El programa DIFFaX	115
4.1.3	Especificacions del programa FAULTS	118
4.1.4	Algoritmes d'optimització	119
4.1.5	Execució del programa FAULTS	122
4.1.6	Exemple d'aplicació al β -Ni(OH) ₂	136
4.2	Afinaments Rietveld mitjançant el programa FullProf	142
4.3	Conclusions	146
5	Caracterització microestructural de la fase β-Ni(OH)₂ i correlacions amb la capacitat electroquímica	147
5.1	Descripció de les mostres seleccionades per a l'estudi microestructural	148
5.2	Determinació de la metodologia més adient per a l'estudi microestructural	149
5.2.1	Afinaments de dades de difracció de pols	150
5.2.2	Microscòpia electrònica de transmissió	161

5.2.3	Els desplaçaments dels pics com a eina per a la determinació de quantitats relatives de defectes	168
5.3	Afinaments Rietveld de les mostres industrials	170
5.4	Correlacions microestructurals	173
5.5	Microestructura i capacitat electroquímica	176
5.5.1	Caracterització electroquímica de les mostres sintetitzades al laboratori	176
5.5.2	Efecte del grau de dopatge	179
5.5.3	Efecte de la microestructura	180
5.6	Conclusions	183
6	Estudi de la transformació β-Ni(OH)₂/β-NiOOH	185
6.1	La fase β -Ni(OH) ₂ inicial	186
6.2	La fase β -NiOOH	186
6.3	La fase β -Ni(OH) ₂ final	198
6.4	Conclusions	202
7	Conclusions	203
A	Fitxers de control dels afinaments FAULTS i Rietveld	205
	Bibliografia	223
	Índex alfabètic	232

Índex de figures

1.1	Esquema d'una pila Daniel on s'indiquen cadascun dels components d'una cel·la electroquímica.	2
1.2	a) Components de la cel·la de Bagdad (200 a. C.) i b) esquema de la secció transversal on s'indica la funció de cadascuna de les parts.	4
1.3	Representació gràfica de la pila de Volta (a), bateria de Planté (b), bateria de Leclanché (c) i bateria d'Edison (d). . . .	5
1.4	Les aplicacions com a motor del desenvolupament de les bateries: a) Secció de muntatge de l' <i>Edison Storage Battery Company</i> el 1915, b) màquina de cosir elèctrica connectada a tres bateries, data desconeguda, c) anunci publicitari de llanternes elèctriques i bateries, 1930 d) anunci publicitari de diferents tipus de llums domèstics elèctrics, 1950 i e) anunci publicitari de llanternes per a mines, anys 50.	7
1.5	Cel·la unitària de la fase β -Ni(OH) ₂ : a) representació atòmica i b) representació polièdrica.	10
1.6	a) Transició de l'empaquetament tipus <i>T1</i> a l'empaquetament tipus <i>P3</i> per lliscament de la segona i la tercera capa d'octàedres NiO ₆ , b) empaquetament tipus <i>T1</i> corresponent a β -Ni(OH) ₂ i c) empaquetament tipus <i>P3</i> corresponent a γ -NiOOH.	11

1.7	Diagrama de Bode i representació esquemàtica de l'estructura de les diferents fases on s'indica l'estat d'oxidació formal del níquel (E.O.) en cadascuna d'elles.	12
1.8	Esquema on s'il·lustren les diferents modificacions texturals que tenen lloc durant el ciclatge electroquímic de la fase β -Ni(OH) ₂	14
1.9	Diferents components d'una bateria constituïda d'elèctrodes embossats on es mostra el resultat final obtingut a partir de diferents làmines perforades enllaçades.	17
1.10	a) Micrografia de SEM de la pols de níquel emprada en la fabricació de les plaques sinteritzades i b) micrografia de SEM d'una placa sinteritzada on pot observar-se l'hidròxid de níquel al voltant dels nòduls de níquel sinteritzat.	17
1.11	a) Micrografia de SEM de l'espuma de níquel emprada com a suport dels elèctrodes empastats i b) micrografia de SEM de la matèria activa empastada sobre l'espuma de níquel.	18
1.12	Geometria de la difracció corresponent a dos àtoms, A i O.	21
1.13	Tipus de senyal obtingut en una mesura de difracció pel corindó a) cons de Bragg i b) pics de difracció obtinguts per integració de la zona assenyalada en a).	23
1.14	Diferents maneres de mesurar l'eixamplament dels pics de difracció: amplada a mitja alçada (FWHM) i amplada integral (β).	23
1.15	Representació gràfica de diferents funcions de perfil: gaussiana, lorentziana i pseudo-Voigt ($\eta=0,5$).	25
1.16	Funció de resolució instrumental dels quatre difractòmetres emprats en aquesta tesi: Siemens D-500 dels Serveis Científicotècnics de la UB (raigs X), Rigaku Rotaflex Ru-200 de l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona (raigs X), 3T2 del Laboratoire Léon Brillouin (neutrons, alta resolució) i D20 de l'Institute Laue Languévin (neutrons).	27

1.17	Esquema per a la interpretació de la mida aparent d'un gra particular: a) la difracció per part d'un grup de plans que constitueixen el domini de difracció i b) esquema d'una partícula difractant (espaiat interlaminar (d), longitud de la columna (D), mida del domini, mida de la partícula).	28
1.18	Esquema de l'eixamplament causat per a) la mida dels dominis de difracció coherent i b) tensions.	29
1.19	Factors de dispersió per a les interaccions nuclears i magnètiques de diversos tipus d'àtoms amb els neutrons.	31
1.20	Simulació del difractograma corresponent a la fase $\beta\text{Ni}(\text{OH})_2$ per a $\lambda = 0,5 \text{ \AA}$ i $\lambda = 2,0 \text{ \AA}$	33
1.21	Esquema de la geometria clàssica de Debye-Scherrer ($F =$ monocromador, $C =$ col·limador, $X =$ mostra, $P =$ detector).	34
1.22	Esquema de la geometria Bragg-Brentano ($S =$ mostra, $F =$ feix incident, $G =$ feix dispersat) en què el radi del cercle focalitzador varia a mesura que la mostra i el detector giren.	35
1.23	Esquema dels diferents tipus de defectes cristal·lins: vacants (L), impureses substitucionals (S), impureses intersticials (S'), àtoms intersticials (B), dislocacions (\perp), defectes d'apilament (P' , Z), fronteres de gra (G , K) i dominis d'antifase (A).	37
1.24	Esquema dels diferents tipus de dislocacions: d'aresta i de cargol.	37
1.25	a) Representació d'un cristall en termes de columnes de cel·les unitat en la direcció a_3 i b) representació del vector de difusió per a una reflexió $00l$ d'una cel·la ortoròmbica en l'espai recíproc.	41
2.1	Imatge (a) i esquema (b) del muntatge experimental emprat en l'oxidació de $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ a $\beta\text{-NiOOH}$ per via seca.	55
2.2	Evolució de l'espectre FTIR durant el procés d'oxidació de la fase $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ per ozonització.	56

2.3	a) Variació del potencial amb el temps i b) de la capacitat respecte de la intensitat en un assaig de potència.	62
2.4	Esquema de les parts constituents d'una cel·la Swagelok. . .	63
2.5	Imatges SEM de la secció transversal d'un elèctrode empastat corresponents als electrons secundaris (SE) i als electrons retrodispersats (BSE). Les tres imatges restants corresponen a l'anàlisi EDX dels elements que s'indiquen.	64
3.1	Imatges de microscòpia òptica de les mostres a) I1, b) I2 i c) I3.	70
3.2	Imatges de SEM, cadascuna de les quals és una ampliació de l'anterior, de la mostra I1.	70
3.3	Esquema dels diferents nivells d'organització dels agregats de les mostres estudiades.	71
3.4	Imatges de TEM corresponents a les mostres a) I1 i b) I4. .	72
3.5	Diagrames de DRX de totes les mostres industrials estudiades, on s'indexen els pics corresponents a β -Ni(OH) ₂ i on <i>C</i> indica les reflexions corresponents al grafit. Es mostra també un esquema dels dominis de difracció on s'indiquen les mides estimades a partir de les reflexions 100 i 001 mitjançant la fórmula de Scherrer.	74
3.6	Espectre IR de les mostres I1, I2, I3 i I4 on s'assenyalen les bandes més importants.	75
3.7	Representació de la capacitat de les mostres I1, I2, I3 i I4 respecte del nombre de cicles obtinguda emprant la tecnologia d'empastat.	80
3.8	Resultats dels assaigs de potència obtinguts emprant la tecnologia d'empastat de les mostres a) I1, b) I2, c) I3 i d) I4.	81
3.9	Representació de la capacitat de les mostres I1, I2 i I3 respecte del nombre de cicles obtinguda emprant la tecnologia d'embossat.	82

3.10 Resultats dels assaigs de potència emprant la tecnologia d'embossat de les mostres a) I1, b) I2 i c) I3.	83
3.11 Representació de la capacitat de la mostra I1 respecte del nombre de cicles obtinguda amb les dues tecnologies d'elèctrode.	84
3.12 Esquema de les etapes del procés industrial de síntesi i imatges de l'adaptació d'aquest a la planta pilot.	87
3.13 Variació amb el pH de la relació $[\text{OH}]/[\text{Ni}]$ en el producte resultant de la reacció del sulfat de níquel amb l'hidròxid sòdic.	89
3.14 Evolució del pH de reacció en la síntesi de la mostra PR1 en la qual s'ha addicionat la dissolució de sulfats sobre la de NaOH.	90
3.15 Representació de la capacitat respecte del nombre de cicles de les mostres sintetitzades a diferent pH obtinguda emprant la tecnologia a) d'empastat i b) d'embossat.	92
3.16 Resultats dels assaigs de potència de les mostres sintetitzades a diferent pH obtinguts emprant la tecnologia d'empastat. a) pH no constant (PR1) i b) pH constant (PR2).	93
3.17 Resultats dels assaigs de potència de les mostres sintetitzades a diferent pH obtinguts emprant la tecnologia d'embossat. a) pH no constant (PR1) i b) pH constant (PR2).	93
3.18 Imatges de microscòpia òptica dels dos tipus de grafit present en les mostres sintetitzades a Emisa a) en escames i b) en pols. c) Imatge de microscòpia òptica de la matèria activa un cop mòlta on pot apreciar-se la disminució de la mida de les partícules de grafit.	94
3.19 Etapes en què s'ha addicionat el grafit en la preparació de les mostres PG1, PG2 i PG3.	95

3.20	Representació de la capacitat respecte del nombre de cicles de les mostres sintetitzades addicionant els grafitos en diferents etapes del procés de síntesi obtinguda emprant la tecnologia d'embossat.	97
3.21	Resultats dels assaigs de potència de les mostres en què els grafitos s'han addicionat en diferents parts del procés de síntesi obtinguts emprant la tecnologia d'embossat a) PG1, b) PG2 i c) PG3.	98
3.22	Diagrames de DRX de les mostres sintetitzades a la planta pilot amb diferents temps de sedimentació i esquema dels dominis de difracció corresponents (on s'indiquen les mides aproximades calculades mitjançant la fórmula de Scherrer a partir de les reflexions 100 i 001). Les reflexions corresponents al grafit s'indiquen amb una <i>C</i>	100
3.23	Representació de la capacitat respecte del nombre de cicles de les mostres sintetitzades amb diferent temps de sedimentació obtinguda emprant la tecnologia a) d'empastat i b) d'embossat.	101
3.24	Resultats dels assaigs de potència de les mostres sintetitzades amb diferent temps de sedimentació obtinguts emprant la tecnologia d'empastat. a) 1 h (PS1), b) 3 h (PS2), c) 6 h (PS3) i d) 43 h (PS4).	102
3.25	Resultats dels assaigs de potència de les mostres sintetitzades amb diferent temps de sedimentació obtinguts emprant la tecnologia d'embossat. a) 1 h (PS1), b) 3 h (PS2), c) 6 h (PS3) i d) 43 h (PS4).	103
3.26	Diagrames de DRX inicial i final de la mostra tractada en medi NaOH 1M durant 115 h i esquema dels dominis de difracció corresponents (on s'indiquen les mides aproximades calculades mitjançant la fórmula de Scherrer a partir de les reflexions 100 i 001).	104

3.27	Diagrames de DRX en diferents moments del tractament en medi NaOH 5M i esquema dels dominis de difracció corresponents (on s'indiquen les mides aproximades calculades mitjançant la fórmula de Scherrer a partir de les reflexions 100 i 001).	105
3.28	Imatges de microscòpia òptica representatives de les partícules obtingudes en la síntesi a) emprant floculant (PW1) i b) sense floculant (PW2).	107
3.29	Representació de la capacitat respecte del nombre de cicles de les mostres rentades amb (PW1) i sense (PW2) floculant obtinguda emprant la tecnologia d'embossat.	108
3.30	Resultats dels assaigs de potència amb tecnologia d'embossat de les mostres rentades a) amb (PW1) i b) sense (PW2) floculant obtinguts emprant la tecnologia d'embossat.	108
3.31	Diagrames de DRX de les mostres abans i després de moldre (on C indica les reflexions corresponents al grafit i el símbol *, una impuresa provinent del grafit en pols).	110
3.32	Aspecte de les mostres a) abans de moldre (I3), b) després d'una hora de mòlta (I3H1) i c) després de tres dies (I3H5) de mòlta.	110
3.33	Representació de la capacitat respecte del nombre de cicles emprant la tecnologia d'embossat per a la mostra I3 abans i després d'1 h (I3H1), 5 h(I3H2), 10 h(I3H3), 1 dia (I3H4) i 3 dies (I3H5) de mòlta.	111
4.1	Diagrama on es mostren les relacions recursives en cristalls constituïts a partir de capes de tipus 1 (esquerra) i tipus 2 (dreta). A i B fan referència als dos tipus de seqüència que poden trobar-se integrades l'una dins l'altra.	116
4.2	Diagrama de flux del programa DIFFaX.	117
4.3	Diagrama de flux del programa FAULTS.	118

4.4	Evolució del símplex al llarg del procés de minimització aplicat a un triangle: reflexió, expansió i contracció.	122
4.5	Exemple de fitxer de control del programa FAULTS corresponent a un afinament de dades de difracció de raigs X. Les seccions s'assenyalen en vermell, els comentaris en cursiva i els codis d'afinament en color gris.	124
4.6	(continuació) Exemple de fitxer de control del programa FAULTS corresponent a un afinament de dades de difracció de raigs X. Les seccions s'assenyalen en vermell, els comentaris en cursiva i els codis d'afinament en color gris.	125
4.7	Transicions possibles entre les diferents capes que descriuen l'estructura i microestructura de la fase β -Ni(OH) ₂ amb defectes d'apilament. α_{ij} és la probabilitat de la transició de la capa i a la capa j i D i G indiquen el tipus de defecte, deformació i creixement respectivament.	137
4.8	Representació esquemàtica de les capes AB (a) i BC (b) vistes des del pla (110) i coordenades atòmiques corresponents als àtoms que les constitueixen. c) Representació gràfica vista també des del pla (110) de les diferents transicions possibles a partir de la capa 1 i corresponents vectors d'apilament.	138
4.9	Diffractograma experimental (corba vermella), diffractograma calculat (corba negra) i diferència entre tots dos (corba blava) per als afinaments de dades simulades realitzats amb els mètodes d'optimització a) <i>Simplex</i> i b) <i>Simulated Annealing</i>	139
4.10	Evolució de la funció de cost Rp i dels paràmetres afinats (en aquest cas els paràmetres de cel·la) respecte del nombre de cicles d'afinament mitjançant el mètode <i>Nelder-Mead Simplex</i>	140

4.11 a) Evolució de la funció de cost Rp i del percentatge de configuracions acceptades respecte del logaritme de la temperatura i b) evolució del valor dels paràmetres afinats (en aquest cas els paràmetres de cel·la) respecte del logaritme de la temperatura en l'afinament mitjançant el mètode <i>Simulated Annealing</i>	141
4.12 Representació gràfica de la funció de resolució instrumental corresponent als valors inicials de l'afinament de dades simulades, als de la simulació, als de l'afinament amb el mètode <i>Simplex</i> i als de l'afinament amb el mètode <i>Simulated Annealing</i>	142
5.1 Espectre IR de les mostres L1, L2, L3 i I4 on s'indiquen les bandes corresponents als ions hidroxil i als anions adsorbits.	149
5.2 Difractograma experimental (corba vermella), calculat (corba negra) i diferència (corba blava) corresponents a l'afinament FAULTS de les mostres a) L2, b) L3 i c) I4.	152
5.3 Difractograma de neutrons experimental (corba vermella), calculat (corba negra) i diferència (corba blava) corresponents a l'afinament Rietveld de les mostres a) L1, b) L2 i c) L3. També s'hi inclouen les representacions gràfiques de la morfologia aparent dels dominis de difracció i les mitjanes de la mida aparent obtingudes en les direccions indicades.	155
5.4 Difractograma de raigs X experimental (corba vermella), calculat (corba negra) i diferència (corba blava) corresponent a l'afinament Rietveld de les mostres a) L1, b) L2, c) L3 i d) I4. També s'hi inclouen les representacions gràfiques de la morfologia aparent dels dominis de difracció i les mitjanes de la mida aparent obtingudes en les direccions indicades. .	158
5.5 Comparació entre el perfil observat i calculat de les reflexions 100 i 101 de les mostres L2 i L3 emprant els programes FAULTS i FullProf.	161

5.6	Imatges de TEM i histograma de la mida de les partícules corresponents a les mostres a) L1, b) L2, c) L3 i d) I4. . . .	162
5.7	a) Imatge HRTEM d'un apilament de plaquetes de la mostra L1, amb els gruixos mesurats i b) evolució de la deshidratació de la mostra amb el temps d'exposició.	165
5.8	a) Visió del pla <i>ab</i> de dues partícules de la mostra L1. b) Ampliació de la primera imatge. c) La distància mesurada entre dos àtoms correspon als paràmetres de cel·la <i>a</i> i <i>b</i> i, per tant, a la distància entre dos àtoms de níquel.	166
5.9	a) Grup de cristalls de la mostra L3 i b) imatge filtrada on s'observa la presència de defectes d'apilament en la mostra L3.	166
5.10	Imatges de diverses partícules de la mostra L3 amb els corresponents perfils d'intensitat. La distància mesurada entre nou capes consecutives és menor si es consideren capes interiors del cristall (a sota) que no pas si es prenen les capes més superficials (a sobre).	167
5.11	Ampliació dels perfils de difracció de les reflexions 101 i 102 experimentals i calculats en l'afinament Rietveld de la mostra L3 on pot apreciar-se el desplaçament causat pels defectes d'apilament.	169
5.12	Difractograma de raigs X experimental (corba vermella), calculat (corba negra) i diferència (corba blava) corresponents als afinaments Rietveld de les mostres a) I1, b) I2, c) I3 i d) L4, amb les reflexions corresponents al β -Ni(OH) ₂ ampliades. També s'hi inclouen les representacions gràfiques de la morfologia aparent dels dominis de difracció i les mitjanes de la mida aparent obtingudes en les direccions indicades.	172
5.13	Evolució del paràmetre de cel·la <i>c</i> (a) i de la tensió màxima en la direcció 001 (b) respecte del gruix dels dominis de difracció.	175

5.14	Representació gràfica de la variació del valor de la tensió màxima en la direcció 001 respecte de $\delta = \Delta 2\theta_{102} - \Delta 2\theta_{101}$.	176
5.15	Representació gràfica de la variació de $\delta = \Delta 2\theta_{102} - \Delta 2\theta_{101}$ respecte de: a) el gruix dels dominis de difracció i b) el diàmetre dels dominis de difracció assumint una morfologia cilíndrica.	177
5.16	Representació del diàmetre respecte del gruix dels dominis que constitueixen les mostres estudiades on pot observar-se que, excloent la mostra L1, les dades s'ajusten a una línia recta que passa per l'origen.	178
5.17	Representació de la capacitat respecte del nombre de cicles per a totes les mostres estudiades.	179
5.18	Capacitat en el cicle 8 respecte del percentatge en pes de cobalt per a totes les mostres estudiades.	180
5.19	Representació de: a) el diàmetre dels dominis de difracció i b) $\delta = \Delta 2\theta_{102} - \Delta 2\theta_{101}$ respecte de la capacitat al cicle 8 per a totes les mostres estudiades.	181
6.1	a) Imatges HRTEM corresponents a la mostra I4 on s'indica el valor mesurat dels gruixos de les partícules (a) i el valor del paràmetre de cel·la c (b). A la segona imatge també s'indiquen alguns defectes en l'apilament de les capes (cercles).	187
6.2	Imatge HRTEM corresponent a diverses partícules de la mostra I4.	188

6.3	Imatge HRTEM de β -NiOOH on pot observar-se una partícula constituïda de diferents dominis de difracció lleugerament desorientats tal com es mostra a la FFT (Filetered Fourier Transform) de la zona indicada. A la IFFT (Inverse Filetered Fourier Transform) de la mateixa zona pot observar-se l'existència de fortes tensions intradomini. A la part inferior de la imatge s'observa la direcció de l'apilament de les capes i un paràmetre de cel·la c de 9,3 Å.	190
6.4	Imatges HRTEM de β -NiOOH on s'observa el doblament de la cel·la en la direcció de l'apilament (a) que desapareix sota el feix d'electrons (b).	192
6.5	Difractograma experimental (corba vermella), calculat (corba negra) i diferència (corba blava) corresponent a l'afinament Rietveld combinat de la fase β -NiOOH. a) Difracció de neutrons i b) Difracció de raigs X.	194
6.6	Cel·la unitat de la fase β -NiOOH: a) representació atòmica i b) representació polièdrica.	197
6.7	Esquema on es mostren els diferents canvis estructurals que tenen lloc durant el ciclatge electroquímic de l'hidròxid de níquel.	198
6.8	a) Imatge HRTEM de la mostra $I4_{oxred}$ on es mostra que el paràmetre de cel·la c pren un valor de 4,6 Å. b) Imatge HRTEM de la mostra $I4_{oxred}$ on s'observa la textura mosaic.	199
6.9	Difractograma experimental (corba vermella), calculat (corba negra) i diferència (corba blava) corresponent a l'afinament Rietveld de la mostra $I4_{oxred}$	200
A.1	Fitxer de control de l'afinament FAULTS del difractograma de raigs X de la mostra L2.	206
A.2	Fitxer de control de l'afinament FAULTS del difractograma de raigs X de la mostra L3.	207

A.3	Fitxer de control de l'afinament FAULTS del difractograma de raigs X de la mostra I4.	208
A.4	Fitxer pcr de l'afinament Rietveld del difractograma de neutrons de la mostra L1.	209
A.5	Fitxer pcr de l'afinament Rietveld del difractograma de neutrons de la mostra L2.	210
A.6	Fitxer pcr de l'afinament Rietveld del difractograma de neutrons de la mostra L3.	211
A.7	Fitxer pcr de l'afinament Rietveld del difractograma de raigs X de la mostra L1.	212
A.8	Fitxer pcr de l'afinament Rietveld del difractograma de raigs X de la mostra L2.	213
A.9	Fitxer pcr de l'afinament Rietveld del difractograma de raigs X de la mostra L3.	214
A.10	Fitxer pcr de l'afinament Rietveld del difractograma de raigs X de la mostra L4.	215
A.11	Fitxer pcr de l'afinament Rietveld del difractograma de raigs X de la mostra I1.	216
A.12	Fitxer pcr de l'afinament Rietveld del difractograma de raigs X de la mostra I2.	217
A.13	Fitxer pcr de l'afinament Rietveld del difractograma de raigs X de la mostra I3.	218
A.14	Fitxer pcr de l'afinament Rietveld del difractograma de raigs X de la mostra I4.	219
A.15	Fitxer pcr de l'afinament Rietveld combinat (raigs X/neutrons) de la fase β -NiOOH.	220
A.16	Fitxer pcr de l'afinament Rietveld del difractograma de raigs X de la mostra I4 _{oxred}	221

Índex de taules

3.1 Resultats de les anàlisis químiques de les matèries actives industrials.	69
3.2 Diàmetre mitjà de partícula de les mostres industrials mesurat a partir de les imatges de TEM amb la seva desviació estàndard entre parèntesis.	73
3.3 Freqüències de les principals bandes d'absorció observades en els espectres FTIR de les mostres industrials (cm^{-1}).	76
3.4 Característiques de les mostres industrials: diàmetre i gruix aproximats dels dominis de difracció calculats mitjançant la fórmula de Scherrer a partir de les reflexions 100 i 001, composició química, capacitats obtingudes en el vuitè i en el tretzè cicle emprant tecnologia d'empastat (C_p) i d'embossat (C_b) i capacitats obtingudes en el segon assaig de potència a un règim d'1,7 C per a ambdues tecnologies.	78
3.5 Principals característiques cristal·loquímiques d'una mostra industrial (I) i d'una mostra sintetitzada a la planta pilot (P): diàmetre i gruix aproximats dels dominis calculats mitjançant la fórmula de Scherrer a partir de les reflexions 100 i 001 i resultats de l'anàlisi química.	88

3.6	Característiques de les mostres sintetitzades variant el pH de reacció: diàmetre i gruix aproximats dels dominis de difracció calculats calculats mitjançant la fórmula de Scherrer a partir de les reflexions 100 i 001 i valors de capacitat obtinguts en el vuitè cicle emprant la tecnologia d'embossat (C_b) i d'empastat (C_p).	91
3.7	Característiques de les mostres sintetitzades variant l'etapa d'addició del grafit: diàmetre i gruix aproximats dels dominis de difracció calculats mitjançant la fórmula de Scherrer a partir de les reflexions 100 i 001 i valors de capacitat obtinguts en el vuitè cicle emprant la tecnologia d'embossat (C_b) i d'empastat (C_p).	96
3.8	Característiques de les mostres sintetitzades variant el temps de sedimentació: diàmetre i gruix aproximats dels dominis de difracció calculats mitjançant la fórmula de Scherrer a partir de les reflexions 100 i 001 i valors de capacitat obtinguts en el vuitè cicle emprant la tecnologia d'embossat (C_b) i d'empastat (C_p).	99
3.9	Característiques de les mostres sintetitzades amb (PW1) i sense (PW2) addició de floculant: diàmetre i gruix aproximats dels dominis de difracció calculats mitjançant la fórmula de Scherrer a partir de les reflexions 100 i 001 i valors de capacitat obtinguts en el vuitè cicle emprant la tecnologia d'embossat (C_b).	106
3.10	Capacitat de la mostra I3 en el cicle 8 i en el cicle 13 a un règim de C/5 abans i després d'1 h (I3H1), 5 h (I3H2), 10 h (I3H3), 1 dia (I3H4) i 3 dies (I3H5) de mòlta.	111

4.1	Llistat i descripció dels paràmetres emprats en l'anàlisi de dades simulades, valors d'aquests paràmetres emprats en la simulació d'un difractograma de raigs X corresponent al β -Ni(OH) ₂ , i valors inicials i finals del seu afinament emprant els mètodes <i>Simplex</i> (Rp = 1,09%) i <i>Simulated Annealing</i> (Rp = 1,97%).	143
5.1	Resultats de les anàlisis químiques de les mostres L1, L2, L3 i I4. El percentatge de cobalt s'ha analitzat per electrodeposició anòdica i dels ions sulfat i nitrat per cromatografia iònica.	148
5.2	Resultat de l'afinament del difractograma de raigs X de les mostres L2, L3 i I4 mitjançant el programa FAULTS: paràmetres de mida i de tensions, paràmetres de cel·la, posicions atòmiques, paràmetres de desplaçament atòmic, probabilitats d'apilament i factor d'ajust Rp.	153
5.3	Resultats de l'afinament Rietveld del difractograma de neutrons de les mostres L1, L2 i L3: paràmetres de cel·la, posicions atòmiques de l'oxigen i l'hidrogen, factors de desplaçament atòmic, diàmetre i gruix mitjans assumint una morfologia cilíndrica dels dominis de difracció, tensió màxima mitjana, tensió màxima en la direcció 001 i factors d'ajust Rwp, Rexp i R _B (desviacions estàndard entre parèntesis).	156
5.4	Resultats de l'afinament Rietveld del difractograma de raigs X de les mostres L1, L2, L3 i I4: paràmetres de cel·la, posicions atòmiques de l'oxigen, factors de desplaçament atòmic, diàmetre i gruix mitjans assumint una morfologia cilíndrica dels dominis de difracció, tensió màxima mitjana, tensió màxima en la direcció 001 i factors d'ajust Rwp, Rexp i R _B (desviacions estàndard entre parèntesis).	159

5.5	Diàmetre mitjà de partícula, amb la desviació estàndard entre parèntesis, i valors màxim i mínim mesurats a partir d'imatges de TEM per a les mostres L1, L2, L3 i I4.	163
5.6	Desplaçament de les reflexions $10l$ ($l \neq 0$) i valor de $\delta = \Delta 2\theta_{102} - \Delta 2\theta_{101}$ de les mostres L1, L2, L3 i L4.	170
5.7	Resultats de l'afinament Rietveld del difractograma de raigs X de les mostres I1, I2, I3 i L4: paràmetres de cel·la, posicions atòmiques de l'oxigen, factors de desplaçament atòmic, diàmetre i gruix mitjans assumint una morfologia cilíndrica dels dominis de difracció, tensió màxima mitjana, tensió màxima en la direcció 001, $\delta = \Delta 2\theta_{102} - \Delta 2\theta_{101}$ i factors d'ajust Rwp, Rexp i R_B (desviacions estàndard entre parèntesis). .	171
5.8	Valors de la capacitat de les mostres L1, L2, L3 i L4 als cicles 8 i 13 per a un règim de C/5 obtinguts emprant la tecnologia d'empastat. Desviacions estàndard entre experiments idèntics entre parèntesis.	178
6.1	Paràmetres cristal·logràfics i resultats de l'afinament del difractograma de raigs X i de neutrons de la fase β -NiOOH: paràmetres de cel·la, posicions atòmiques, paràmetres microestructurals i dades de l'afinament.	195
6.2	Resultats de l'afinament Rietveld del difractograma de raigs X de la mostra I4 _{oxred} : paràmetres de cel·la, posicions atòmiques de l'oxigen, factors de desplaçament atòmic, diàmetre i gruix mitjans assumint una morfologia cilíndrica dels dominis de difracció, tensió màxima mitjana, tensió màxima en la direcció 001, δ i factors d'ajust Rwp, Rexp i R_B (desviacions estàndard entre parèntesis).	201

Capítol 1

Introducció

1.1 Les bateries

1.1.1 Principis bàsics i evolució històrica

[1], [2], [3]

Una bateria és un dispositiu que emmagatzema l'energia implicada en reaccions espontànies d'oxidació-reducció per tal de poder produir corrent elèctric d'una forma directa. Consisteix en el muntatge de diverses cel·les electroquímiques connectades en sèrie o en paral·lel, tot i que una sola cel·la electroquímica també es designa sovint com a bateria. Cadascuna de les cel·les està constituïda per:

- **Elèctrode negatiu:** aquest és l'elèctrode en el qual, durant la descàrrega, té lloc l'oxidació que aporta els electrons al circuit extern.
- **Elèctrode positiu:** durant la descàrrega hi té lloc la reducció, en què es reben els electrons del circuit extern.
- **Electròlit:** generalment un líquid (tot i que també pot ser un polímer o una fase sòlida) que actua com a medi de transport dels ions entre els elèctrodes durant la reacció.

Una vegada els elèctrodes són connectats per un circuit extern, té lloc la descàrrega, una reacció redox espontània, i es produeix un pas d'electrons pel circuit en forma de corrent. A l'electròlit també té lloc una transferència de càrrega en forma

d'ions per mantenir l'electroneutralitat (vegeu la figura 1.1)¹. En alguns dissenys s'evita el contacte directe entre tots dos elèctrodes per mitjà d'un separador que, a la vegada, ha de permetre el pas dels ions.

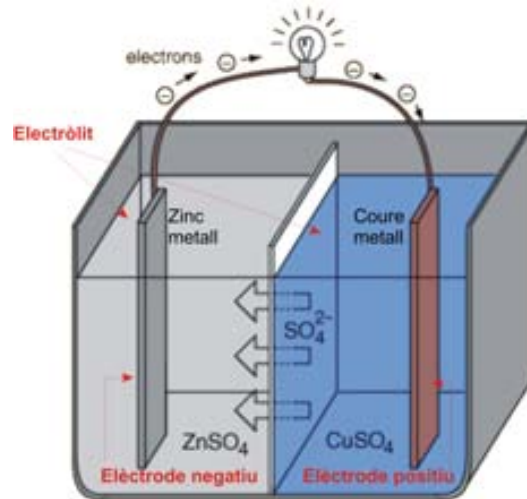


Figura 1.1: Esquema d'una pila Daniel on s'indiquen cadascun dels components d'una cel·la electroquímica.

El tipus de reacció química que té lloc a la bateria caracteritza el sistema i la quantitat d'energia que pot ser emmagatzemada i subministrada. Aquesta energia, que també depèn del disseny dels components del sistema, es pot quantificar de diverses formes, bé respecte del pes ($W \cdot h \cdot kg^{-1}$) o bé respecte del volum ($W \cdot h \cdot l^{-1}$), i és funció del potencial de treball de la bateria (V) i de la seva capacitat específica ($A \cdot h \cdot kg^{-1}$). La mescla dels compostos que s'oxiden o redueixen a cada elèctrode i dels additius que no participen directament en la reacció s'anomena *matèria activa*.

Es distingeixen dos tipus de bateries: les *primàries* o piles, que no poden ser recarregades perquè la reacció química és irreversible, i les *secundàries*, que poden ésser carregades i descarregades successives vegades i que també solen anomenar-se acumuladors. En les bateries secundàries, la designació d'ànode i càtode depèn de si s'està en règim de càrrega o descàrrega. A causa d'aquesta ambigüïtat, no solen utilitzar-se aquests termes i, en tot cas, es refereixen a la descàrrega.

¹Figura extreta de [4]

La diversitat de materials que es poden emprar tant d'elèctrode com d'electròlit permet disposar d'un ampli ventall de bateries, essent la seva versatilitat l'avantatge més destacat vers altres dispositius ja que hi ha bateries amb mides, costos, durada, potència i rendiments electroquímics ben diversos, adaptables a una gran varietat d'aplicacions. D'una banda actuen com a font d'energia elèctrica portàtil, com per exemple les cel·les botó que s'utilitzen en rellotges o les bateries de Pb/àcid que s'empren en l'arrencada i il·luminació de vehicles amb motor de combustió. D'altra banda, també es fan servir en l'emmagatzemament d'energia elèctrica proveïda per una font externa. Aquest tipus de bateries estacionàries pot emprar-se en dispositius d'emergència o com a part del subministrament d'energia en pics de demanda energètica. Així doncs, les bateries constitueixen el complement ideal a les fonts d'energia renovables (solar, biomassa, geotèrmica, eòlica, hidroelèctrica) que actualment es proposen com a alternativa als combustibles fòssils, sobretot tenint en compte que cap de les alternatives actuals podrà cobrir les necessitats energètiques del futur de manera individual.

Tot i que l'origen del desenvolupament de les bateries que utilitzem actualment data del s.XVIII, estudis arqueològics indiquen que les cel·les electroquímiques ja es feien servir als s.II-III a. C. Una gerra d'argila datada del 200 a. C. i trobada a Bagdad el 1936 ha estat descrita com la cel·la electroquímica més antiga coneguda fins ara (figura 1.2)². La gerra conté un tub de coure i una barra de ferro que es col·loca a l'interior del tub i es creu que podia ser utilitzada per dipositar-hi metalls amb una dissolució àcida com a electròlit [6].

Això no obstant, no fou fins gairebé 2.000 anys més tard que es redescobriren les bateries. Galvani, l'any 1780, observà en els seus experiments d'anatomia que en connectar dos metalls diferents als extrems d'un múscul de granota aquest es contraïa i va deduir que el múscul de la granota generava electricitat. Tot i que amb aquesta observació Galvani acabava d'establir les bases de la neurofisiologia, fou Volta qui explicà aquest fet correctament uns anys més tard quan desenvolupà la seva teoria de la producció del corrent electroquímic. El 1800 construí la primera bateria utilitzant apilaments (d'on deriva el popular nom de pila) de discs de parelles de metalls (Cu/Zn o Ag/Sn) col·locats alternativament i separats amb discs de pell

²Figura extreta de [5]

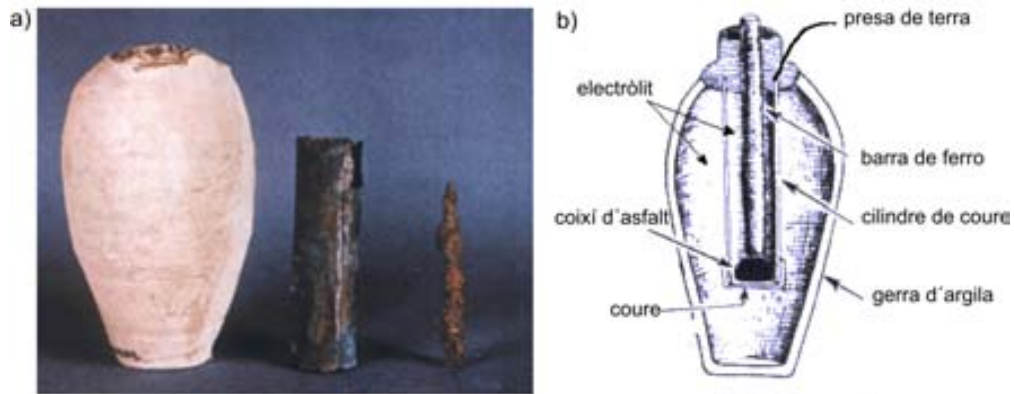


Figura 1.2: a) Components de la cel·la de Bagdad (200 a. C.) i b) esquema de la secció transversal on s'indica la funció de cadascuna de les parts.

impregnats d'aigua de mar (figura 1.3 a))³. Era la primera vegada que s'aconseguia generar un corrent continu.

Un any després, Davy completà els descobriments de Volta definint per primer cop els termes *força electromotriu*, *electroquímica* i *volt* (en honor al primer estudiós del tema). Altres termes com *electròlit*, *elèctrode*, *càtode* i *ànode*, els devem a Faraday qui, el 1834, desenvolupà els principis dels processos de les cel·les electroquímiques.

Un dels problemes de la pila de Volta era el desprendiment d'hidrogen al càtode, que augmentava la resistència interna de la pila i feia que se'n reduís el potencial efectiu. El 1836 Daniel resolgué aquest problema utilitzant per primera vegada dues solucions diferents: sulfat de coure com a electròlit en l'elèctrode de coure i sulfat de zinc en l'elèctrode de zinc (figura 1.1).

El 1859, Planté construí la primera bateria recarregable del tipus Pb/àcid usant dues plaques de plom separades per tires de franel·la i submergides en àcid sulfúric (figura 1.3 b)⁴). Observà que es produïa diòxid de plom a l'ànode i esponja de plom al càtode i aquest dispositiu, que començà a comercialitzar-se el 1880, és el que encara s'utilitza avui dia, tot i que optimitzat.

El desenvolupament més important després del sistema Pb/àcid fou patentat el

³Figura extreta de [7]

⁴Figura extreta de [8]

1866 per Leclanché, qui dissenyà una nova bateria amb un elèctrode positiu de diòxid de manganès i grafit i un elèctrode negatiu de zinc (figura 1.3 c))⁵ que es convertí en la precursora de les actuals piles seques de Zn/MnO₂, desenvolupades per Gassner el 1881. Aquestes foren les primeres bateries amb èxit comercial.

La primera bateria Ni/Cd fou construïda per Jungner, l'any 1901, i paral·lelament, Edison patentà la bateria Ni/Fe amb Fe en lloc de Cd en l'elèctrode negatiu (figura 1.3 d)⁶). Aquestes bateries també es comercialitzaren poc després de ser patentades ja que per la seva lleugeresa permetien múltiples aplicacions, tot i que l'ús de ferro com a elèctrode negatiu aviat fou desestimat perquè cal aplicar fortes sobrecàrregues per tal que la bateria treballi a plena capacitat i això deriva en un ràpid consum de l'electròlit i problemes de despreniment d'hidrogen.

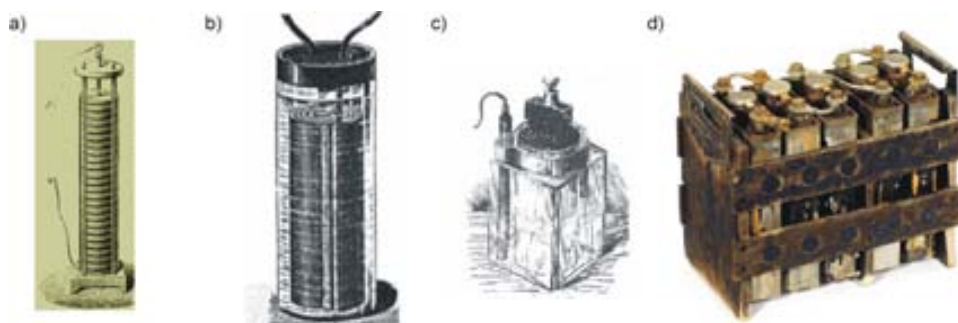


Figura 1.3: Representació gràfica de la pila de Volta (a), bateria de Planté (b), bateria de Leclanché (c) i bateria d'Edison (d).

Durant els anys següents la indústria de les bateries anà optimitzant els seus productes i la invenció del filament de tungstè va impulsar la fabricació massiva de bateries per utilitzar-les en llanternes. Aquestes, juntament amb les ràdios i els telègrafs, feren augmentar considerablement la producció de bateries durant la I Guerra Mundial, però fou durant els anys d'entreguerres que la selecció de millors materials i l'optimització dels mètodes de fabricació van millorar les tecnologies existents. Els tipus més importants de bateries que sorgiren durant aquests anys foren les d'AgO/Zn, que encara s'empren en determinades aplicacions, les de Ni/Zn, que degut a la mala ciclabilitat encara no s'han comercialitzat, i les de Zn/HgO que,

⁵Figura extreta de [9]

⁶Figura extreta de [10]

a més de ser altament contaminants, tenen un preu més elevat.

A la figura 1.4 poden observar-se imatges de la manufactura i algunes de les aplicacions que van impulsar el desenvolupament de les bateries i la seva comercialització durant la primera meitat del segle XX. La primera d'elles (1.4 a)) correspon a la secció de muntatge de l'*Edison Storage Battery Company* fundada per Edison el 1901 a fi de comercialitzar la recent patentada bateria Ni/Fe. A continuació (1.4 b)) es mostra una màquina de cosir que funcionava a base de bateries primàries, i les figures 1.4 c), d) i e) corresponen a anuncis publicitaris de llanternes i llums que funcionaven amb l'electricitat emmagatzemada en bateries⁷.

Les bateries alcalines en miniatura foren desenvolupades per Urry el 1959, amb Zn a l'elèctrode positiu, MnO₂ al negatiu i KOH com a electròlit. Aquesta invenció revolucionà el mercat ja que aquestes bateries duren més que les seves predecessores de Zn/MnO₂ i segueixen essent àmpliament emprades avui dia com a bateries primàries.

Als anys 70 es desenvoluparen les bateries Ni/H₂ per a ésser emprades en aplicacions espacials, en les quals es requereixen lleugeresa i llargs temps de vida. A finals de la mateixa dècada s'empraren en un vol experimental però no fou fins després de 20 anys de desenvolupament que aquestes bateries entraren en òrbita amb el telescopi Hubble.

L'últim gran esdeveniment en el món de les bateries ha estat l'aparició de la tecnologia d'ió/Li, les quals ofereixen molt bones prestacions de densitat energètica. Començaren a comercialitzar-se el 1992, s'empren àmpliament en aparells electrònics portàtils i són l'elecció per defecte en aplicacions en les quals el cost no és un factor determinant.

El 1992 començaren a comercialitzar-se també les bateries Ni/MH, en les quals se substitueix el cadmi emprat com a contraelèctrode, que és un agent contaminant, per un hidrur metàl·lic. A més, el contraelèctrode d'hidrur metàl·lic permet obtenir millors temps de vida, millors capacitats i millors prestacions de potència. Aquest tipus de bateries s'usen actualment en aparells fotogràfics i de vídeo, ordinadors portàtils i en aplicacions que requereixen sistemes amb prestacions d'elevada potèn-

⁷Figures extretes de [11](a i b), [12] (c i d) i del llibret commemoratiu del 50è aniversari d'Emisa(e)



Figura 1.4: Les aplicacions com a motor del desenvolupament de les bateries: a) Secció de muntatge de l'*Edison Storage Battery Company* el 1915, b) màquina de cosir elèctrica connectada a tres bateries, data desconeguda, c) anunci publicitari de llanternes elèctriques i bateries, 1930 d) anunci publicitari de diferents tipus de llums domèstics elèctrics, 1950 i e) anunci publicitari de llanternes per a mines, anys 50.

cia ja siguin industrials, aeronàutiques o espacials. A més, la bateria Ni/MH és el sistema més prometedor per al vehicle elèctric ja que ofereix millors densitats d'energia que el sistema Pb/àcid (tot i ser menys avantatjós en termes de cost) i millors densitats de potència que el sistema Li/ió. Pel que fa a les piles de combustible, les quals podrien ser una altra alternativa, presenten encara massa problemes de cost i d'emmagatzematge del combustible [13].

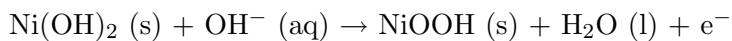
Al llarg de les últimes dècades, a causa dels avenços en la tecnologia de semiconductors, el consegüent desenvolupament de la indústria microelectrònica i l'anunci

de l'exhauriment progressiu del petroli, el nombre d'aplicacions pràctiques de les bateries ha anat augmentant considerablement. De fet, les bateries segueixen essent el tendó d'Aquil·les dels dispositius electrònics en miniatura i, si només tenim en compte aquest mercat, el volum de negoci en bateries d'elevada densitat energètica fou de 16 bilions de dòlars l'any 2001 [14]. Aquest fet explica els esforços actuals per obtenir millors bateries, ja sigui amb l'optimització de les densitats energètiques, l'eliminació agents contaminants o la seguretat, entre altres.

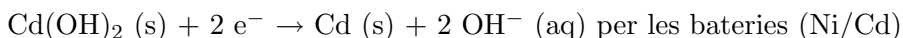
1.1.2 Les bateries de níquel

L'elèctrode de níquel (Nickel Oxyhydroxide Electrode, NOE) s'utilitza actualment com a elèctrode positiu en diversos sistemes com, per exemple, els ja esmentats Ni/Cd, Ni/H₂ i Ni/MH. En totes aquestes bateries l'electròlit és una dissolució d'hidròxid potàssic, i per aquest motiu es designen com a bateries alcalines.

La reacció de càrrega de la bateria que té lloc en l'elèctrode positiu consisteix en la transformació de Ni(OH)₂ en NiOOH segons la reacció següent que té lloc en l'estat sòlid:



Depenent del contraelèctrode, la reacció que tindrà lloc a l'elèctrode negatiu serà:



Els hidròxids i oxihidròxids de níquel

Els hidròxids de Ni(II) poden classificar-se en dos tipus. D'una banda, el β -Ni(OH)₂ correspon a un compost ben definit i isoestructural amb la brucita. D'altra banda, existeix un ventall de compostos de Ni(II) que contenen un excés variable d'aigua interlaminar i ions forans que no corresponen a un polimorf ben definit. Això no

obstant, les similituds en el comportament electroquímic d'aquestes fases permeten englobar-les en la denominació " α -Ni(OH)₂". En oxidar-se, β -Ni(OH)₂ i " α -Ni(OH)₂" donen lloc respectivament a β (III)-NiOOH, amb un estat d'oxidació formal del níquel de 3, i " γ -NiOOH", on l'estat d'oxidació formal del níquel és de 3,5. Paral·lelament a les fases reduïdes, β -NiOOH correspon a un material relativament ben definit mentre que " γ -NiOOH" representa tota una família de compostos de fórmula general A_xH_y(H₂O)_zNiO₂ (x, y ≤ 1), on A fa referència a ions alcalins, principalment Na⁺ i K⁺ [15].

L'estructura de totes aquestes fases consisteix de capes d'octaedres NiO₆ que comparteixen arestes, entre les quals protons, ions alcalins, molècules d'aigua i anions poden intercalar-se reversiblement durant els processos redox. La diferència entre cadascuna d'elles es troba en la diferent ordenació de les capes, la diferent separació entre aquestes i les espècies intercalades que s'hi poden trobar, tal com es descriu a continuació amb més detall.

- Estructura de la fase β -Ni(OH)₂: aquest compost és isoestructural amb la brucita, Mg(OH)₂ (grup espacial $P\bar{3}m1$), on els àtoms d'oxigen se situen alternadament en les posicions A i B d'una cel·la hexagonal. Els àtoms de níquel ocupen forats octaèdrics entre capes alternades d'àtoms d'oxigen (posició C) i els àtoms d'hidrogen es troben en els forats tetraèdrics de les capes restants (figura 1.5). Aquests no se situen en el centre del tetràedre sinó que es troben enllaçats a un dels quatre oxígens del seu entorn. Aquest tipus d'apilament es designa com a *T1*, on T fa referència al tipus de forat que els àtoms d'hidrogen ocupen i el número 1, al nombre de capes necessàries per descriure la cel·la unitat [16]. Les coordenades atòmiques són, per al níquel, 0, 0, 0 i, per a l'oxigen i l'hidrogen, 1/3, 2/3, z i 2/3, 1/3, \bar{z} ($z_O = 0,2221$, $z_H = 0,4275$). L'espai interlaminar *d* pren el mateix valor que el paràmetre de cel·la *c* ($c = 4,593$ Å) i el paràmetre *a* correspon a la distància Ni-Ni ($a = 3,126$ Å), essent la distància Ni-O de 2,073 Å [17]. Des que se n'inicià l'aplicació se sap que, per tal que el β -Ni(OH)₂ sigui electroquímicament actiu, cal que presenti una baixa cristal·linitat [15].

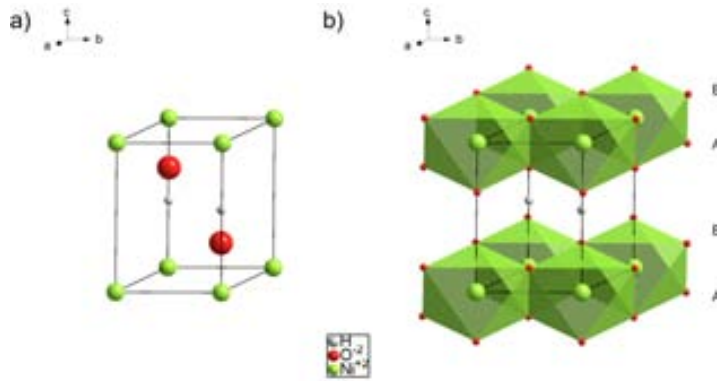


Figura 1.5: Cel·la unitària de la fase β -Ni(OH)₂: a) representació atòmica i b) representació polièdrica.

- Estructura de la fase " α -Ni(OH)₂": aquesta fase presenta una estructura similar a l'anterior, però en aquest cas les capes estan separades per molècules d'aigua intercalades i enllaçades als grups hidroxil per ponts d'hidrogen, provocant una expansió de l'eix c ($c = 8,05 \text{ \AA}$). Aquesta distància entre capes també permet la intercalació d'espècies iòniques presents en el medi. L'estructura és de tipus turbostràtic: els plans són equidistants i perpendiculars a l'eix c però desorientats els un respecte els altres [18], [19].
- Estructura de la fase β -NiOOH: tot i que el β -Ni(OH)₂ té una estructura cristal·lina ben definida, la completa caracterització estructural de la corresponent fase oxidada presenta grans dificultats a causa de la seva baixa cristal·linitat i del baix nombre de reflexions que apareixen al seu diagrama de difracció. Tanmateix, de manera general es considera que l'oxidació de β -Ni(OH)₂ a l'estat trivalent ocorre sense grans modificacions en l'estructura de tipus brucita i que cristal·litza, doncs, formant un empaquetament d'oxígens de tipus hexagonal (AB) amb paràmetres de cel·la $a = 2,81 \text{ \AA}$ i $c = 4,84 \text{ \AA}$ [20] tot i que també s'han proposat unes dimensions de la cel·la de $a = 2,81 \text{ \AA}$ i $c = 4,76 \text{ \AA}$ [21]. S'han suggerit també altres estructures relacionades com la boehmita (γ -AlOOH), de simetria ortoròmbica on els cations estan envoltats d'octàedres d'oxigen distorsionats [22] o un empaquetament de tipus $P3$ (ABBCCA), anàleg al de γ -NiOOH, amb els hidrògens en forats

prismàtics que implicaria un lliscament de les capes durant el procés electroquímic [23]. Estudis d'EXAFS proposen una coordinació del níquel octaèdrica distorsionada, amb 4 àtoms d'oxigen a una distància d'enllaç més curta i els dos restants a una distància lleugerament superior [24], [25].

- Estructura de la fase "γ-NiOOH": aquesta fase conté quantitats importants d'ions alcalins i molècules d'aigua intercalades entre les capes que fan que l'espaiat interlaminar prengui un valor de 7,2 Å. La cel·la unitària fou descrita per primera vegada com un sistema hexagonal en què els paràmetres de cel·la prenen els valors $a = 2,82$ Å i $c = 20,65$ Å [26]. Més endavant es preparà i es caracteritzà un monocristall de composició $\text{Na}_{0,33}(\text{H}_2\text{O})_{0,67}\text{NiO}_2$ [27]. Aquest presenta una estructura monoclínic amb paràmetres $a = 4,90$ Å, $b = 2,83$ Å, $c = 7,17$ Å i $\beta = 103,1^\circ$. La distorsió respecte d'una cel·la romboèdrica ideal és petita i els paràmetres pseudohexagonals ($a = 2,83$ Å i $c = 20,95$ Å) concorden amb la primera cel·la descrita [15]. Aquesta cel·la correspon a un empaquetament de tipus $P3$ (ABBCCA), de manera que la reacció directa $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2/\gamma\text{-NiOOH}$ observada en condicions fortament oxidants [28] implica un lliscament de les capes de l'estructura com el que es mostra a la figura 1.6. Segons les condicions experimentals d'obtenció poden resultar-ne compostos amb una gran varietat de continguts d'aigua i ions alcalins entre les capes i amb un estat d'oxidació formal del níquel que pot oscil·lar entre 3,3 i 3,75.

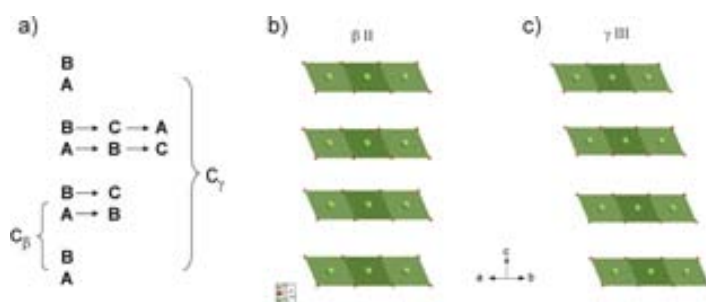


Figura 1.6: a) Transició de l'empaquetament tipus $T1$ a l'empaquetament tipus $P3$ per lliscament de la segona i la tercera capa d'octàedres NiO_6 , b) empaquetament tipus $T1$ corresponent a $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ i c) empaquetament tipus $P3$ corresponent a $\gamma\text{-NiOOH}$.

Electroquímica del NOE

El diagrama de la figura 1.7 proposat per Bode el 1966 resumeix les relacions entre les diferents fases esmentades [21], [29].

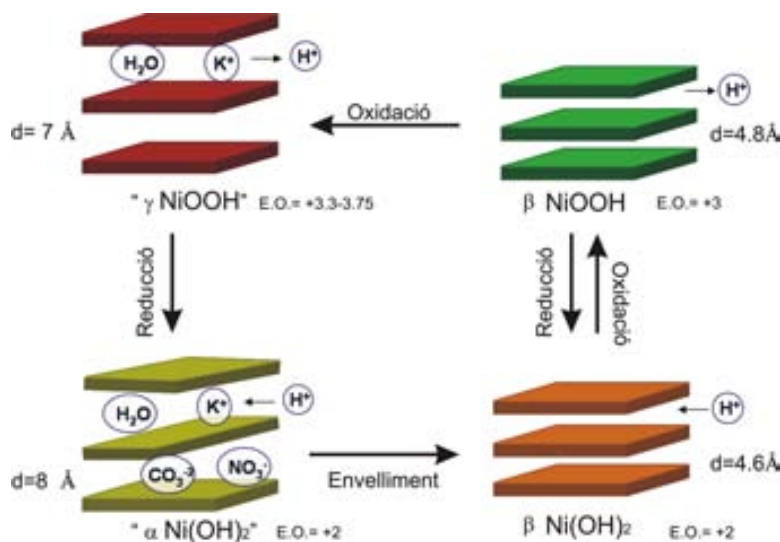
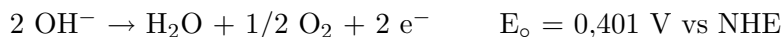


Figura 1.7: Diagrama de Bode i representació esquemàtica de l'estructura de les diferents fases on s'indica l'estat d'oxidació formal del níquel (E.O.) en cadascuna d'elles.

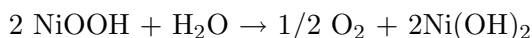
En oxidar-se la fase $\beta(II)$ s'obté la fase $\beta(III)$ per desintercalació d'un protó i un electró i en la reducció té lloc la reacció inversa. Si l'elèctrode se sobreoxida, l'oxidació de $\beta(III)$ pot continuar i aleshores es forma la fase γ . Aquesta dona lloc a α per reducció. D'altra banda, la fase α és inestable en medi bàsic i tendeix a formar la fase $\beta(II)$ per un mecanisme de dissolució i recristal·lització [30].

Les modificacions estructurals que tenen lloc durant els processos redox poden provocar una ràpida degradació de l'elèctrode a causa de la diferent distància interlaminar que presenten les fases. Així doncs, per tal d'optimitzar el seu cicle de vida, s'ha intentat estabilitzar els sistemes $\beta(II)/\beta(III)$ i α/γ i eliminar reaccions creuades $\beta(II)/\gamma$. Tot i que el nombre d'electrons intercanviats per àtom de níquel en la transició $\alpha \rightarrow \gamma$ és superior al de la transformació $\beta \rightarrow \beta$, les bateries comercials empenen aquesta última a causa de la poca estabilitat de la fase α en medi bàsic.

El potencial d'oxidació del parell $\beta(II)/\beta(III)$ ($E_o = 0,490$ V vs NHE, Normal Hydrogen Electrode) és molt proper al d'oxidació de l'aigua:

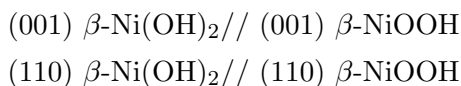


Això condueix a un procés d'autodescàrrega espontani segons la reacció següent:



Sortosament, el sobrepotencial de la reacció de l'evolució de l'oxigen pot ésser més o menys elevat segons la configuració de l'elèctrode i, generalment, és prou important com per afavorir l'oxidació de l'hidròxid de níquel. Malgrat tot, sempre es consumeix una part del corrent de càrrega en l'evolució de l'oxigen i és per aquest motiu que, sistemàticament, s'aplica una sobrecàrrega per tal d'oxidar completament l'hidròxid de níquel. Això fa que l'estat de càrrega de l'elèctrode no pugui calcular-se a partir de la quantitat de corrent aplicat a la bateria [31]. La reacció anterior també comporta pèrdues d'electròlit que, en el cas dels acumuladors segellats, es compensa gràcies a l'ús de separadors permeables a l'oxigen que permeten que aquest es recomбини en l'elèctrode negatiu. En el cas dels acumuladors oberts pot solucionar-se el problema utilitzant un gran excés d'electròlit. En aplicar sobrecàrregues també existeix el risc de formació de la fase γ -NiOOH, perjudicial per a l'elèctrode a causa del canvi estructural que suposa, de manera que cal arribar a un compromís entre tots els factors esmentats.

L'oxidació de β -Ni(OH)₂ a β -NiOOH és pseudomòrfica, de manera que la forma i mida de les partícules es manté al llarg de la reacció. També és una reacció topotàctica ja que existeix una relació d'orientació cristal·logràfica entre totes dues fases on:



Durant el primer cicle d'oxidació les partícules monolítiques (constituïdes d'un sol domini de difracció i, per tant, monocristal·lines) de β -Ni(OH)₂ pateixen importants modificacions texturals (figura 1.8) que resulten en la formació d'una textura mosaic. El creixement orientat de β -NiOOH en β -Ni(OH)₂ causa tensions degudes

a la diferent distància Ni-Ni de les dues fases. Aquestes evolucionen a dislocacions que, al seu torn, es mouen i s'agrupen a mesura que la reacció avança i finalment es relaxen creant fronteres de gra, és a dir, diferents dominis lleugerament desorientats els uns respecte dels altres. Aquest procés s'anomena *formació* o *activació* de l'elèctrode, sol completar-se entre els 5 i 10 primers cicles segons les condicions i, normalment, comporta un increment gradual del rendiment electroquímic [32], [33].

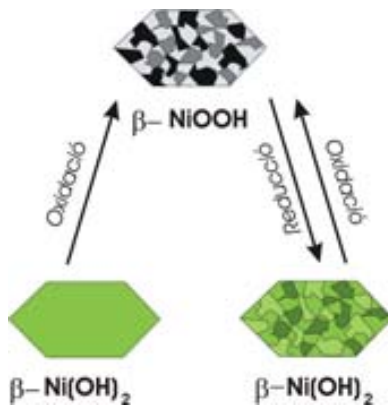


Figura 1.8: Esquema on s'il·lustren les diferents modificacions texturals que tenen lloc durant el ciclatge electroquímic de la fase β -Ni(OH)₂.

El mecanisme redox és bifàsic (heterogeni) durant la major part de la reacció, tal com s'ha deduït d'estudis emprant difracció de neutrons *in situ*, on només s'observen les fases β -Ni(OH)₂ i β -NiOOH en proporcions variables [34]. Això no obstant, en estudis electroquímics s'han detectat regions al principi i al final de la reacció on es proposa l'existència d'una solució sòlida [35]. La cinètica del procés està controlada per la difusió dels protons.

Durant la descàrrega, a banda del *plateau* al voltant del potencial d'equilibri, en alguns casos pot observar-se també un segon *plateau* a un voltatge 400 mV inferior. La capacitat d'aquest *plateau* no és utilitzable i pot representar fins al 50% de la capacitat de l'elèctrode. L'origen encara no és clar i entre les principals hipòtesis hi ha la formació d'una capa aïllant de β -Ni(OH)₂ en la interfase matèria activa/col·lector de corrent [36], [35], [37]; la presència de γ -NiOOH en l'elèctrode oxidat [38] i l'existència d'una fase aïllant quasiestequiomètrica Ni(OH)_{2- η} en les proximitats del col·lector de corrent [39]. Cap d'aquestes hipòtesis no sembla prou satisfactòria.

Mitjançant la difracció de neutrons *in situ* s'observa que els processos redox corresponents al primer i al segon *plateau* són els mateixos (reducció de β -NiOOH o γ -NiOOH a β -Ni(OH)₂) de manera que aquest fenomen no tindria un origen químic sinó que seria més aviat degut a factors tecnològics [34].

Un problema relacionat amb l'anterior per alguns autors és el que s'anomena *efecte memòria*, en què la capacitat de la bateria es veu reduïda per l'efecte de repetides càrregues i descàrregues incompletes. Inicialment s'atribuí a la formació d'espècies intermetàl·liques de cadmi però, com que aquest efecte també s'ha observat en bateries Ni/MH, semblaria que la causa rau en el NOE. Estudis recents atribueixen aquest efecte a la formació de fase γ -NiOOH en l'elèctrode [40], [41].

Aspectes tecnològics del NOE

Els primers estudis sobre el funcionament del NOE ja demostraren que la presència d'ions forans podia influir en el seu funcionament ja fos beneficiosament, com el cas del liti i el cobalt, o perjudicialment, com el cas del ferro. Atès que la majoria d'aquests desenvolupaments s'han realitzat empíricament, encara no es té una total comprensió dels mecanismes implicats en aquests efectes, tot i que el liti i el cobalt s'empren comercialment de manera generalitzada.

El liti s'afegeix a l'electròlit. L'efecte no és clar, però es creu que podria provocar la formació de la fase LiNiO₂ a la superfície de les partícules d'hidròxid de níquel. A la pràctica, els efectes es tradueixen en l'eliminació dels efectes nocius de les impureses de ferro que poden provenir de l'acer del contenidor de la cel·la. També es creu que ajuda a augmentar la velocitat de difusió dels protons i incrementa el sobrepotencial de l'evolució de l'oxigen [15].

L'efecte del ferro és oposat i disminueix el sobrepotencial de l'oxigen, fet que redueix la capacitat de l'elèctrode dràsticament.

El cobalt pot utilitzar-se dopant la matèria activa o bé com a additiu conductor en forma d'òxid o d'hidròxid [42]. En el primer cas s'afegeix en quantitats menors al 2% per tal de minimitzar tant els costos com l'impacte ambiental, coprecipitant-lo amb el níquel per donar lloc a $Ni_{1-x}Co_x(OH)_2$. Els seus principals efectes són reduir el nombre de cicles de formació dels elèctrodes (a causa de la major eficiència del procés de càrrega), incrementar el sobrepotencial d'evolució de l'oxigen, la reducció dels

canvis volumètrics de la matèria activa per modificació de les propietats elàstiques [43], l'eliminació del segon *plateau* durant la descàrrega i la inhibició de la formació de la fase γ -NiOOH [44], [45].

Altres cations sovint addicionats a les matèries actives industrials són el zinc i el cadmi. Aquests inhibeixen la formació de fase γ -NiOOH i augmenten el sobrepotencial d'evolució de l'oxigen [15], [46].

La capacitat obtinguda en una bateria no només depèn de les característiques cristal·loquímiques de la matèria activa continguda en els elèctrodes, sinó que també hi juguen un paper important els factors de disseny dels elèctrodes i de la cel·la [1], [3]. En el cas de l'elèctrode positiu de níquel, el disseny i la formulació s'enfoquen sobretot a la compensació de la baixa conductivitat de l'hidròxid de níquel (aquest és un semiconductor de tipus *p* [46] i la seva conductivitat elèctrica limita el procés electroquímic) amb l'ús d'additius com el grafit, el níquel metàl·lic o el $\text{Co}(\text{OH})_2$. A continuació es descriuen les principals tècniques de preparació d'elèctrodes emprades industrialment.

- Elèctrodes embossats

Aquest tipus d'elèctrodes es comercialitza des del 1909. La matèria activa (hidròxid de níquel i additius conductors) es barreja i s'introdueix entre làmines d'acer perforat i niquelat. El radi dels forats és generalment de 0,1 mm per evitar que es desprengui la matèria activa de l'elèctrode. Un cop s'introdueix la matèria activa entre les làmines, es dobleguen per tal de tancar-les i es connecten entre si. A la figura 1.9⁸ poden observar-se els components d'una bateria constituïda d'elèctrodes embossats.

- Elèctrodes sinteritzats

Generalment les plaques de suport de l'elèctrode es preparen partint d'acer niquelat, que actua de substrat pel material sinteritzat i de col·lector de corrent. El substrat s'impregna amb una suspensió aquosa de pols de níquel (de la qual pot veure's una micrografia de SEM a la figura 1.10⁹ a)) amb un compost orgànic com la carboximetilcel·lulosa. Aleshores la mescla es tracta a

⁸Figura extreta del llibret commemoratiu del 50è aniversari d'Emisa

⁹Figura extreta de [38]

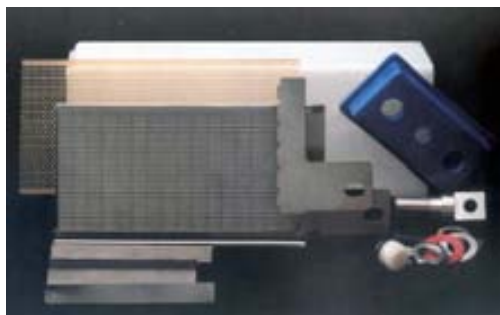


Figura 1.9: Diferents components d'una bateria constituïda d'elèctrodes embossats on es mostra el resultat final obtingut a partir de diferents làmines perforades enllaçades.

900 °C en atmosfera reductora de manera que la matèria orgànica descompon, obtenint-se una placa altament porosa [46]. Posteriorment aquestes plaques poroses s'impregnen amb hidròxid de níquel, ja sigui per mitjà d'un procés químic o electroquímic, tal com pot veure's a la figura 1.10 b) on es mostren els nòduls de níquel sinteritzats i l'hidròxid de níquel al voltant seu.

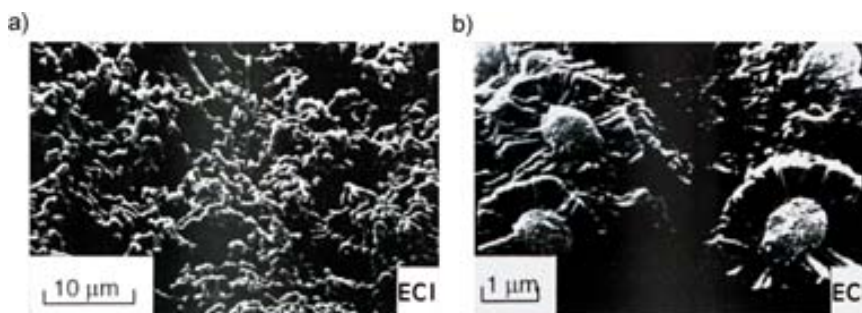


Figura 1.10: a) Micrografia de SEM de la pols de níquel emprada en la fabricació de les plaques sinteritzades i b) micrografia de SEM d'una placa sinteritzada on pot observar-se l'hidròxid de níquel al voltant dels nòduls de níquel sinteritzat.

- Elèctrodes empastats

Aquesta és la tecnologia desenvolupada més recentment. Consisteix en la impregnació de la matèria activa (hidròxid de níquel i additius conductors) en

suports lleugers, que poden ser de diferents tipus: espuma de níquel, fibres de níquel o matrius polimèriques. El procés de fabricació dels suports es realitza per metal·lització catòdica de diferents tipus de matrius polimèriques, que s'eliminen posteriorment sometent el suport a elevada temperatura (excepte en l'últim cas, en què la matriu no s'elimina i s'obté un substrat elàstic que s'adapta perfectament als canvis dimensionals en ciclatge). La deposició de l'hidròxid de níquel i els additius es realitza per impregnació química, electroquímica o mecànica. A la figura 1.11¹⁰ poden veure's una micrografia de SEM d'una espuma de níquel abans d'empastar-hi la matèria activa i una micrografia de l'espuma empastada.

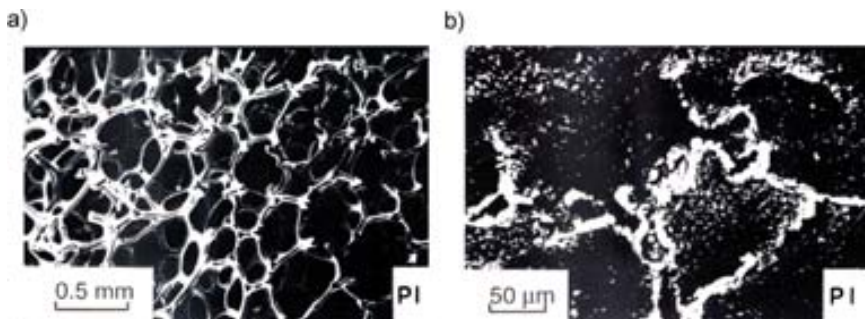


Figura 1.11: a) Micrografia de SEM de l'espuma de níquel emprada com a suport dels elèctrodes empastats i b) micrografia de SEM de la matèria activa empastada sobre l'espuma de níquel.

1.2 La difracció de pols

La determinació estructural sol ser un dels primers passos en l'estudi dels materials per la seva relació directa amb les seves propietats fisicoquímiques. Avui dia existeixen diverses tècniques que empen diferents tipus de radiació per a l'estudi estructural de la matèria. Els raigs X i els neutrons són els dos tipus de radiació més emprats a causa de la proximitat del rang de les seves longituds d'ona amb les longituds característiques de les estructures dels materials. Això dóna lloc a fenòmens com la difracció, a partir dels quals s'han desenvolupat tècniques que

¹⁰Figura extreta de [38]

permeten determinar l'estructura dels materials de forma precisa. La diferent natura dels dos tipus de radiació fa que la seva interacció amb la matèria permeti estudiar-ne diferents propietats. La difracció per part d'un monocristall permet obtenir informació estructural d'una manera simple i directa però la difracció de pols (és a dir, per part d'una mostra constituïda d'un gran nombre de petits cristalls amb mida igual o menor a 10^{-3} cm orientats aleatòriament els uns respecte els altres [47]) s'empra també àmpliament, ja que l'obtenció de monocristalls no sempre és fàcil. A més, aquesta última presenta alguns avantatges com ara permetre el tractament de barreges de fases o l'estudi de les imperfeccions dels sòlids.

1.2.1 Principis bàsics

El mètode de la difracció de pols emprant fonts de raigs X convencionals fou desenvolupat independentment per Debye i Scherrer el 1916 a Alemanya i per Hull, el 1917, als Estats Units. Més endavant, i només quatre anys després del descobriment del neutró, el 1936 es realitzà el primer experiment de difracció de neutrons. La tècnica de la difracció es desenvolupà ràpidament durant la primera meitat del s. XX i, a mitjan de segle, les aplicacions ara considerades tradicionals com la identificació de fases, la determinació de les dimensions de la cel·la unitat i l'anàlisi d'imperfeccions estructurals, estaven ja ben establertes. La introducció del mètode Rietveld a finals dels anys 60 per a l'afinament d'estructures a partir de dades de pols impulsà un increment de l'ús de la tècnica ja que representà un gran pas en l'extracció d'informació estructural tridimensional a partir de difractogrames de pols unidimensionals. De la mateixa manera, altres tècniques que permeten extreure diferents paràmetres dels pics (posició, amplada, forma, etc.) s'empren extensament en la caracterització microestructural dels materials. En aquest camp, els avenços realitzats juntament amb el progrés de les tècniques computacionals, han convertit la difracció de pols en una de les tècniques més àmpliament utilitzades en l'estudi de l'estructura i la microestructura dels materials sòlids cristal·lins [48].

El mètode més utilitzat emprava una longitud d'ona fixa i s'anomena tècnica de difracció angular. El resultat és una llista d'intensitats (nombre de fotons X o de neutrons) recollides a intervals angulars regulars dins un domini angular concret: el difractograma. Aquesta informació pot ésser reduïda a un conjunt de quatre tipus

d'observables, tres dels quals defineixen els pics de difracció mentre que el quart caracteritza el fons continu del difractograma. Es descriuen a continuació amb més detall.

La posició

Un cristall pot ésser definit com un conjunt d'àtoms que es disposen de manera periòdica formant una xarxa en l'espai. Aleshores es pot definir una cel·la unitat, de vectors unitaris $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$, que representa el motiu més petit a partir del qual, per translació dels seus vectors unitaris, es pot reconstruir la xarxa cristal·lina. Cada punt d'aquesta xarxa és definit per un vector que és combinació de múltiples dels vectors unitaris.

El fenomen de la difracció elàstica resulta d'un procés en què la radiació és dispersada pels electrons o els nuclis dels àtoms sense canvis en la longitud d'ona. Per tal que la interacció feix-mostra doni lloc a un feix difractat d'intensitat apreciable cal que es compleixin determinades condicions geomètriques que permetin la interferència constructiva dels feixos difractats pels àtoms. Si es consideren dos àtoms situats en els punts A i O d'una xarxa de cel·la unitat $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$, el vector \vec{OA} (vegeu la figura 1.12¹¹) serà:

$$\vec{OA} = p\vec{a} + q\vec{b} + r\vec{c}$$

on p, q i r són nombres enters. La diferència de fase entre els feixos difosos pels àtoms situats en A i O és:

$$\Phi = -2\pi \left(\frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda} \right) \cdot \vec{OA}$$

En contrast amb l'espai real, que conté la xarxa difractant, es defineix l'espai recíproc com l'espai que conté els vectors $(\vec{S} - \vec{S}_0)/\lambda$, el mòdul dels quals té la dimensió de la inversa d'una distància. La seva base $(\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*)$ està relacionada amb l'espai real:

$$\vec{a} \cdot \vec{a}^* = 1$$

¹¹Figura extreta de [49]

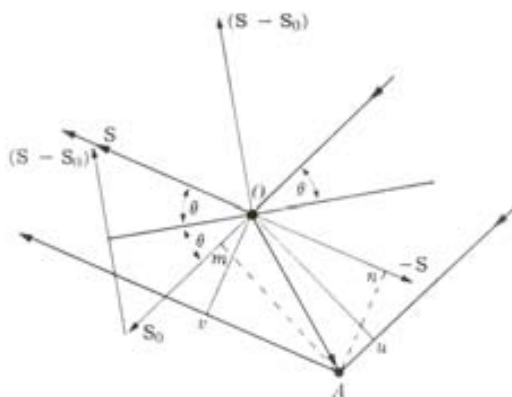


Figura 1.12: Geometria de la difracció corresponent a dos àtoms, A i O.

$$\vec{b} \cdot \vec{b}^* = 1$$

$$\vec{c} \cdot \vec{c}^* = 1$$

Els vectors de difusió $(\vec{S} - \vec{S}_0)/\lambda$ poden expressar-se en funció d'aquesta base:

$$(\vec{S} - \vec{S}_0)/\lambda = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$$

De manera que la diferència de fase serà:

$$\Phi = -2\pi(h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*) \cdot (p\vec{a} + q\vec{b} + r\vec{c})$$

Hi haurà interferència constructiva si Φ és múltiple de 2π , condició que es compleix si h , k i l són enters. El conjunt de punts de l'espai recíproc associats a una interferència constructiva forma, doncs, una xarxa periòdica, la xarxa recíproca, de cel·la unitat $(\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*)$ i la condició d'interferència constructiva pot escriure's també com:

$$(\vec{S} - \vec{S}_0)/\lambda = \vec{Q} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$$

on h , k i l són enters. Dit d'una altra manera, la interferència constructiva tindrà lloc quan el vector de difusió coincideixi amb un vector de la xarxa recíproca \vec{Q} .

Les equacions de Laue es poden deduir fàcilment d'aquesta relació:

$$\vec{a} \cdot (\vec{S} - \vec{S}_0) = h\lambda$$

$$\vec{b} \cdot (\vec{S} - \vec{S}_0) = k\lambda$$

$$\vec{c} \cdot (\vec{S} - \vec{S}_0) = l\lambda$$

A partir d'aquesta teoria pot derivar-se geomètricament la llei de Bragg:

$$\lambda = 2d \sin \theta$$

Aquesta llei considera que el feix \vec{S} és difractat per un conjunt de plans perpendiculars a $(\vec{S} - \vec{S}_0)$ i separats entre si per una distància d , essent θ l'angle entre \vec{S} (o \vec{S}_0) i aquests plans.

En el cas d'una pols, gràcies a la disposició aleatòria dels cristalls, hi haurà sempre un cristall en posició de difracció. Així, els feixos difractats per diversos grups de plans formaran cons de semiobertura 2θ , que es manifestaran a la superfície del detector en forma d'anells concèntrics centrats en el feix incident (vegeu la figura 1.13 a)). La intensitat integrada es representa en funció de l'angle 2θ (vegeu la figura 1.13 b)) i la posició de cada pic es relaciona per la llei de Bragg amb les distàncies de la xarxa real. Aquestes relacions entre l'angle 2θ i les distàncies de la xarxa real permeten reconstruir la xarxa cristal·lina i s'empren en la determinació de la simetria del grup espacial de la fase estudiada i dels seus paràmetres de xarxa. Si hi ha més d'una fase contribuïnt al difractograma, la posició dels pics permet dur a terme la identificació qualitativa de cadascuna de les fases contribuents.

El perfil

Un difractograma ideal està format per pics estrets, simètrics, amb una distribució de la intensitat que pot ser descrita com una funció delta de Dirac. Això no obstant, a la pràctica, aquestes condicions mai no es compleixen degut als efectes combinats de factors instrumentals i físics, de manera que els pics de difracció s'eixamplen en major o menor mesura segons les condicions experimentals i el tipus de mostra.

L'eixamplament es quantifica habitualment bé per l'amplada a mitja alçada (FWHM, Full Width at Half Maximum)[50], bé per l'amplada integral β , defini-

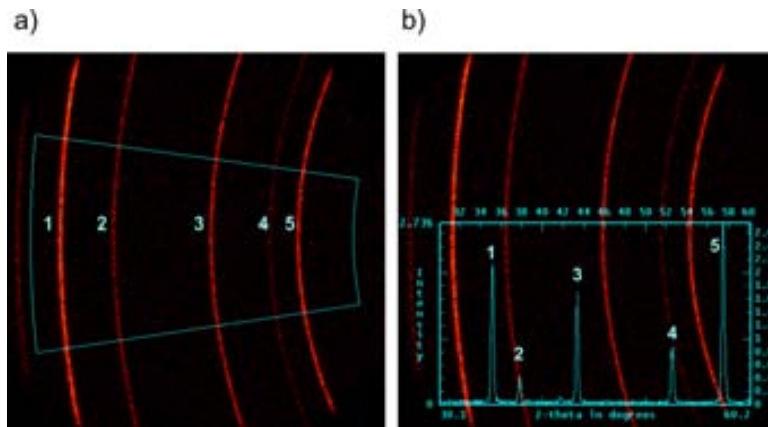


Figura 1.13: Tipus de senyal obtingut en una mesura de difracció pel corindó a) cons de Bragg i b) pics de difracció obtinguts per integració de la zona assenyalada en a).

da com l'amplada d'un rectangle que tindria la mateixa àrea i alçada que el pic (vegeu la figura 1.14)[51].

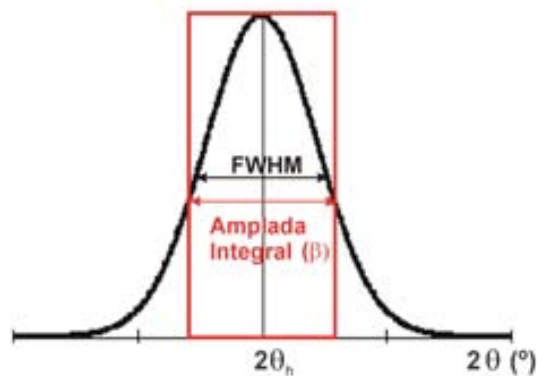


Figura 1.14: Diferents maneres de mesurar l'eixamplament dels pics de difracció: amplada a mitja alçada (FWHM) i amplada integral (β).

D'altra banda, es fan servir diverses funcions de perfil per tal de descriure la distribució de la intensitat al voltant de la posició de Bragg $2\theta_h$. Segons el tipus de radiació emprada, la interacció amb la mostra serà diferent i, per tant, la funció de perfil serà també diferent.

La funció dels perfils de difracció ($\Omega(2\theta)$) obtinguts amb radiació de neutrons pot descriure's com una gaussiana:

$$\Omega(2\theta) = G(2\theta) = \frac{2}{H} \left[\frac{\ln 2}{\pi} \right]^{1/2} \exp\left(-\frac{4 \ln 2}{H^2} (2\theta - 2\theta_h)^2 \right)$$

definida per la seva posició $2\theta_h$ i per la seva amplada a mitja alçada H . La variació de la FWHM amb l'angle θ es descriu amb la funció de Caglioti [52]:

$$H^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W$$

el valor dels coeficients de la qual (U , V i W) principalment està determinat per l'instrument ja que, a causa de la baixa resolució dels difractòmetres de neutrons, la contribució de la mostra sol ser insignificant.

Els difractòmetres de raigs X, en presentar millor resolució, fan que la contribució de la mostra a la funció de perfil sigui superior. Aquest fet implica que les imperfeccions estructurals seran més fàcilment observables però també comporta una modelització del perfil més complexa. Diferents funcions han estat proposades per descriure'l i, actualment, es considera que la més adient és la funció de Voigt normalitzada [53]. Aquesta funció, que és el producte de la convolució d'una gaussiana i una lorentziana amb amplades a mitja alçada H_G i H_L respectivament, és difícil de calcular i habitualment s'aproxima a una funció de pseudo-Voigt [54], que és una combinació lineal d'una funció gaussiana ($G(2\theta)$) i una funció lorentziana ($L(2\theta)$) amb igual amplada a mitja alçada:

$$\Omega(2\theta) = \eta L(2\theta) + (1 - \eta) G(2\theta)$$

on $0 \leq \eta \leq 1$ i representa el paràmetre de mescla entre un límit gaussià ($\eta = 0$) i un límit lorentzià ($\eta = 1$). La component gaussiana $G(2\theta)$ és la mateixa que en el cas dels neutrons i la funció de perfil de la component lorentziana $L(2\theta)$ es descriu com:

$$L(2\theta) = \frac{2}{\pi H} \left[1 + \frac{4}{H^2} (2\theta - 2\theta_h)^2 \right]^{-1}$$

Un exemple de funció gaussiana, lorentziana i pseudo-Voigt per a $\eta = 0,5$ es representen a la figura 1.15.

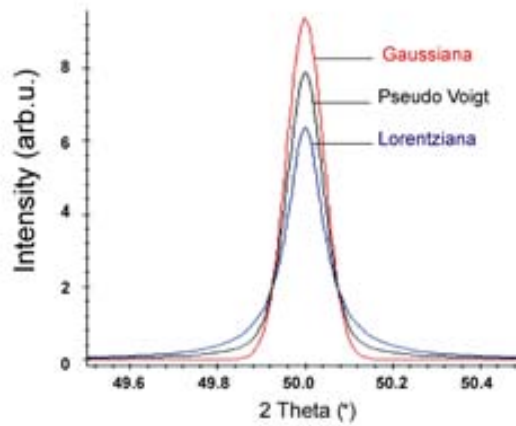


Figura 1.15: Representació gràfica de diferents funcions de perfil: gaussiana, lorentziana i pseudo-Voigt ($\eta = 0,5$).

Sovint s'empren les relacions de Thompson, Cox i Hastings (TCH) com a aproximació a la funció de Voigt [55] en què el parell de variables (η , H) que parametritzen el perfil de la funció de pseudo-Voigt es relacionen amb el parell (H_G , H_L) que parametritzen la funció de Voigt:

$$(H, \eta) = F(H_G, H_L)$$

$$H = (H_G^5 + 2,69269H_G^4H_L + 2,42843H_G^3H_L^2 + 4,47163H_G^2H_L^3 + 0,07842H_GH_L^4 + H_L^5)$$

$$\eta = 1,36603\frac{H_L}{H} - 0,47719\left(\frac{H_L}{H}\right)^2 + 0,11116\left(\frac{H_L}{H}\right)^3$$

La variació de la FWHM amb l'angle θ de les components gaussiana (H_G) i lorentziana (H_L) ve donada per:

$$H_G^2 = (U_0 + U_\varepsilon)\tan^2\theta + V_0\tan\theta + W_0 + \frac{P}{\cos^2\theta}$$

$$H_L^2 = (X_0 + X_\varepsilon)\tan\theta + \frac{Y_0 + Y_S}{\cos\theta}$$

En aquest cas els coeficients no només tenen en compte la contribució instrumental (U_0 , V_0 i W_0 , X_0 i Y_0) sinó també la de la mostra (U_ε , I_G , X_ε i Y_S) [56].

El perfil eixamplat $h(x)$ és en realitat la convolució del perfil pur de la mostra $f(x)$ i el perfil corresponent a les aberracions instrumentals $g(x)$ [57]:

$$h(x) = f(x) \otimes g(x) = \int_{-\infty}^{\infty} f(y)g(x-y)dy$$

on x i y defineixen la posició angular de cada punt del perfil. Per tal d'extreure informació de la contribució de la mostra a l'eixamplament (deguda a les seves característiques microestructurals), cal deconvolucionar els pics mitjançant mètodes com el de Stokes (transformada de Fourier) [58] o el mètode iteratiu [59] que permeten deconvolucionar la totalitat del perfil. També existeixen altres mètodes més simples que consisteixen en la mesura directa de l'amplada del pic [60]. En aquest últim cas, les amplades integrals corregides d'efectes instrumentals d'una funció de perfil gaussiana β_{corrG} i d'una lorentziana β_{corrL} seran:

$$\beta_{corrG}^2 = \beta_{hG}^2 - \beta_{insG}^2$$

$$\beta_{corrL} = \beta_{hL} - \beta_{insL}$$

on β_h correspon a l'amplada integral mesurada i β_{ins} a l'amplada integral corresponent a efectes instrumentals. Per corregir les amplades integrals d'una funció de tipus Voigt o pseudo-Voigt, caldria en primer lloc deconvolucionar-les en les components gaussiana i lorentziana.

La contribució instrumental al perfil de difracció s'obté de la mesura d'una mostra de referència l'eixamplament intrínsec de la qual sigui menyspreable. Aleshores, la variació de la FWHM amb l'angle θ d'aquesta mesura constitueix la funció de resolució instrumental (IRF). A la figura 1.16 pot observar-se la representació de l'IRF dels diferents difractòmetres, tant de raigs X com de neutrons, emprats en aquesta tesi. Tal com ja s'ha esmentat, la resolució dels difractòmetres de raigs X és millor que la dels neutrons, fins i tot en el cas d'un difractòmetre de neutrons d'alta resolució com el 2T2 del Laboratoire Léon Brillouin. Així, a l'hora de dur a terme estudis microestructurals, la difracció de raigs X serà, en principi, més indicada ja

que la contribució instrumental està minimitzada respecte de la contribució de la mostra.

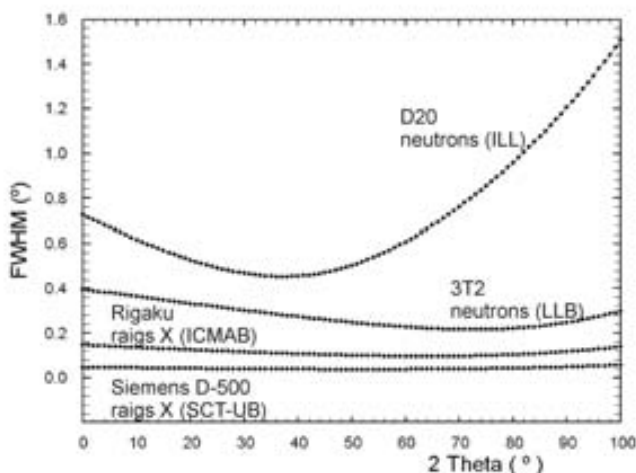


Figura 1.16: Funció de resolució instrumental dels quatre difractòmetres emprats en aquesta tesi: Siemens D-500 dels Serveis Científico-tècnics de la UB (raigs X), Rigaku Rotaflex Ru-200 de l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona (raigs X), 3T2 del Laboratoire Léon Brillouin (neutrons, alta resolució) i D20 de l'Institute Laue Languevin (neutrons).

Pel que fa a la contribució de la mostra, sol considerar-se que l'eixamplament és degut a dos factors diferenciats: la mida finita dels dominis de difracció coherent i les tensions.

- Eixamplament degut a la mida finita dels dominis de difracció coherent.

Les dimensions dels dominis coherents de difracció no necessàriament han de coincidir amb les de les partícules, que poden ser policristal·lines (vegeu la figura 1.17b). Les mides inferiors a $1 \mu\text{m}$ donen lloc a un eixamplament dels pics que augmenta a mesura que la mida disminueix. Aquest eixamplament és el mateix per a tots els punts de l'espai recíproc independentment de la seva distància a l'origen (figura 1.18a)) i és, per tant, independent de l'ordre de la reflexió. L'amplada integral resultant d'un eixamplament de mida finita

varia amb la inversa del $\cos\theta$ en l'espai 2θ segons l'equació de Scherrer [50], que permet relacionar l'amplada integral dels pics de difracció amb la mida aparent dels dominis en la direcció perpendicular als plans difractants:

$$\beta = \frac{\lambda}{\langle D_v \rangle \cos\theta}$$

on $\langle D_v \rangle$ és la mitjana volumètrica de la mida aparent del domini i λ la longitud d'ona emprada en la mesura. El terme *mitjana volumètrica de la mida aparent* fa referència a la mitjana per a tots els dominis de la mitjana volumètrica de la longitud de les columnes D que es mostren a la figura 1.17a) i b) normals al pla difractant. Matemàticament:

$$\langle D_v \rangle = \frac{1}{V_i} \int \int \int L_h(x, y) d^3r$$

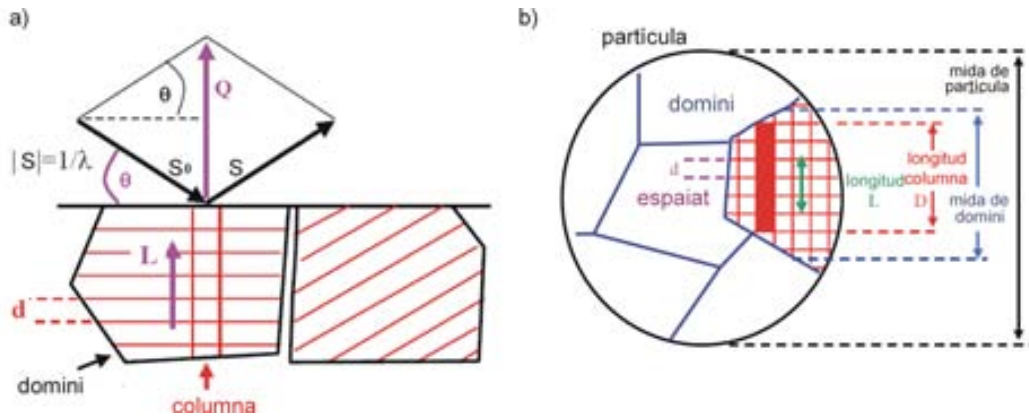


Figura 1.17: Esquema per a la interpretació de la mida aparent d'un gra particular: a) la difracció per part d'un grup de plans que constitueixen el domini de difracció i b) esquema d'una partícula difractant (espaiat interlaminar (d), longitud de la columna (D), mida del domini, mida de la partícula).

La relació entre les dimensions aparents i les dimensions físiques dels dominis (vegeu la figura 1.17b)) depèn, doncs, de la morfologia d'aquests últims. Aquesta conversió acostuma a introduir-se en l'expressió de Scherrer en forma d'una constant K , que serà diferent per a cada tipus de morfologia [61], [62].

- L'eixamplament degut a tensions.

Aquestes són distorsions de la xarxa cristal·lina no uniformes que indueixen fluctuacions en l'espaiat d . Aquestes tensions poden ésser originades per diferents motius, per exemple, una deformació mecànica, defectes estructurals o bé un gradient composicional. Per descriure les fluctuacions d'una distància reticular d se suposa que aquestes varien de manera equiprobable entre dos valors límit $d-\delta$ i $d+\delta$ i s'empra el paràmetre tensió màxima $\varepsilon = \Delta d/d$, per quantificar aquesta distorsió. Això implica que $\Delta d^*/d^*$ és constant en l'espai recíproc i, per tant, l'efecte d'aquest tipus de distorsions sobre els punts de l'espai recíproc creix amb la distància a l'origen (figura 1.18b)) i depèn de l'ordre de la reflexió. L'amplada integral deguda a les tensions varia amb la $\tan\theta$ en l'espai 2θ segons l'equació de Stokes i Wilson [63]:

$$\beta = 4\varepsilon \tan\theta$$

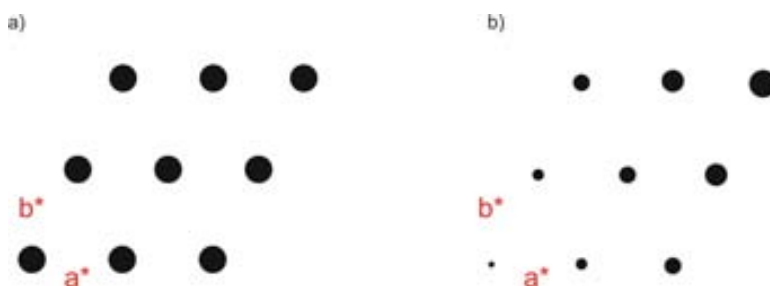


Figura 1.18: Esquema de l'eixamplament causat per a) la mida dels dominis de difracció coherent i b) tensions.

Evidentment, el més freqüent és que aquests dos efectes es trobin alhora presents en la mostra, fet que converteix l'estudi microestructural dels materials en una tasca complexa. Generalment, a fi de diferenciar-los, es considera la seva dependència de l'ordre de la reflexió. Això no obstant, existeixen casos més complexos en què el perfil no tan sols varia en funció de θ sinó que també pot variar segons els índexs de les reflexions hkl (eixamplament anisòtrop), com succeeix, per exemple, en el cas de la fase β -Ni(OH)₂.

La intensitat

Amb la finalitat d'obtenir informació a partir de les intensitats s'acostuma a treballar amb la intensitat integrada en lloc de la intensitat màxima ja que la primera és característica de la mostra mentre que la segona està fortament influïda per les condicions experimentals.

L'equació bàsica de la intensitat integrada d'una reflexió hkl obtinguda en irradiar una pols amb un feix primari d'intensitat I_p ve donada per l'expressió següent [48]:

$$I = I_p K \lambda^3 V^{-2} m_{hkl} P L v F_{hkl}^2$$

on K depèn de la font de radiació, V és el volum de la cel·la unitària, m_{hkl} és la multiplicitat de la reflexió hkl (el nombre de reflexions equivalents per simetria), P és el factor de polarització (que corregeix el fet que el feix difractat, a diferència de l'incident, estigui polaritzat), L és el factor de Lorentz (que té en compte efectes geomètrics), v és el volum efectiu de la mostra, on s'inclouen efectes d'absorció, i F_{hkl} és el factor d'estructura, el qual depèn de la disposició espacial dels àtoms i pot expressar-se en termes del contingut de la cel·la elemental:

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N O_j f_j \exp(-B_j \sin^2 \theta / \lambda^2) \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)]$$

on O_j és el factor d'ocupació de l'àtom j , B_j és el factor de desplaçament isotròpic de l'àtom j degut a les vibracions tèrmiques, les coordenades fraccionàries (x_j, y_j, z_j) defineixen la posició de l'àtom j , el qual té un factor de dispersió f_j , i N representa el nombre d'àtoms dins la cel·la.

En el cas dels raigs X no tots els electrons dispersen en fase a causa que no estan concentrats en un punt sinó que estan distribuïts al llarg del volum dels àtoms. Aquestes petites diferències de fase donen com a resultat una disminució de la intensitat i s'expressen amb el factor de dispersió f_j el qual depèn del nombre atòmic Z , i decreix ràpidament amb $\sin \theta / \lambda$. En canvi, els neutrons són dispersats pels nuclis (essent la regió de dispersió del l'ordre de 10^4 vegades menor que en el cas dels raigs X) i, per tant, no hi ha una variació progressiva del factor de dispersió amb el nombre atòmic. Contràriament als raigs X, la dispersió produïda per determinats àtoms

lleugers dóna un senyal elevat. Ara bé, la interacció depèn del nombre de nucleons i dels nivells energètics que ocupen i en alguns casos la dispersió pot resultar incoherent. A la figura 1.19¹² poden observar-se els factors de dispersió dels neutrons per diversos tipus d'àtoms. Tal com mostra la figura, dos isòtops d'un mateix element també poden interaccionar de manera significativament diferent amb els neutrons.

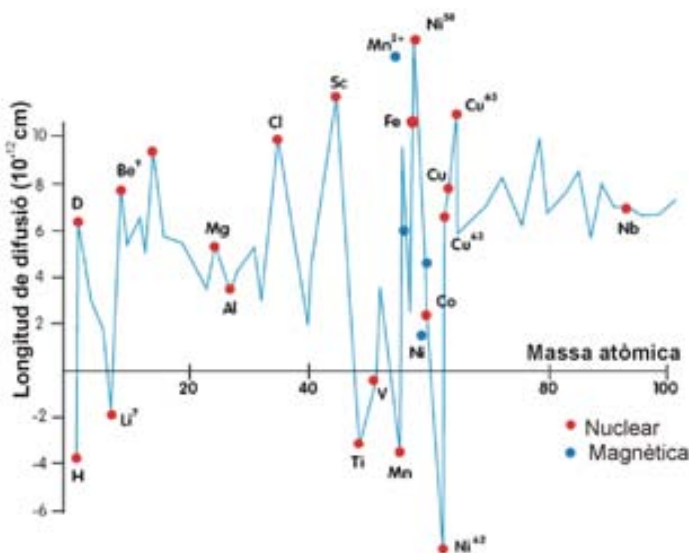


Figura 1.19: Factors de dispersió per a les interaccions nuclears i magnètiques de diversos tipus d'àtoms amb els neutrons.

En definitiva, a partir de les intensitats integrades s'obté informació sobre el contingut de la cel·la i, per tant, sobre el grup de simetria puntual de la fase. En el cas d'una barreja de fases, l'anàlisi de les intensitats permet extreure'n les fraccions relatives.

El fons

Aquesta part del senyal mesurat és normalment la menys interessant del diagrama experimental i els diferents arranjaments instrumentals intenten minimitzar-la. Generalment està constituït d'una contribució instrumental i d'una contribució per part

¹²Figura extreta del llibret informatiu del Laboratoire Léon Brillouin.

de la mostra, la qual, ocasionalment pot donar lloc a informacions d'interès. La part instrumental és deguda principalment a la difusió de l'aire tot i que també poden haver-hi altres contribucions com ara residus d'altres longituds d'ona o bé el soroll electrònic del detector. D'altra banda, la contribució de la mostra pot ser deguda a processos d'interacció feix-mostra (com la fluorescència en el cas dels raigs X o a la dispersió incoherent en el cas dels neutrons) o a determinades particularitats, com ara la presència d'una fase amorfa.

1.2.2 Consideracions experimentals

Tal com s'ha esmentat, els factors intrínsecs al difractòmetre afecten fortament el tipus de dades obtingudes i el tipus de radiació emprada ha de ser escollit en funció del propòsit de l'experiment. Les dades de difracció de neutrons tenen menys resolució però els neutrons poden emprar-se com a sondes magnètiques, ja que el seu espín interactua amb els espins de la mostra. A més, els resultats obtinguts per mitjà de la difracció de neutrons solen ser més precisos perquè permeten emprar més quantitat de mostra (perquè els coeficients d'absorció són menors), tenen un poder de penetració superior al dels raigs X, donen lloc a funcions de perfil més senzilles, permeten estimar millor els paràmetres de desplaçament deguts a les vibracions dels àtoms (per raó que els factors de dispersió no mostren una dependència angular) i són més adequats per a l'estudi d'estructures que continguin àtoms lleugers a causa que el factor de dispersió no depèn del nombre atòmic [64].

La selecció de la longitud d'ona depèn de la composició de la mostra (per evitar fenòmens de fluorescència) i de la zona de l'espai recíproc que es vulgui estudiar. D'acord amb la llei de Bragg, una longitud d'ona massa petita fa que els pics es desplacin a angles baixos i disminueixi la separació entre ells. D'altra banda, fa que el nombre de pics per un mateix rang angular sigui superior al l'observat per a una longitud d'ona gran (vegeu la figura 1.20). Així doncs, l'elecció de la longitud d'ona serà un compromís per poder observar un nombre prou elevat de pics amb una separació raonable. La longitud d'ona més emprada en el cas de la difracció de raigs X és la radiació Cu K_α ($\lambda = 1,5405981(10) \text{ \AA}$) ja que ofereix un bon compromís entre resolució i regió angular coberta [48].

Un altre aspecte instrumental que modifica el difractograma és la geometria

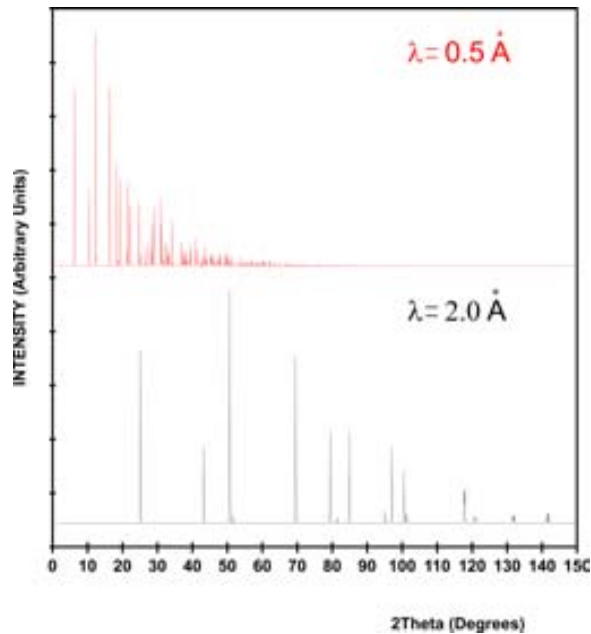


Figura 1.20: Simulació del difractograma corresponent a la fase $\beta\text{Ni(OH)}_2$ per a $\lambda = 0,5 \text{ \AA}$ i $\lambda = 2,0 \text{ \AA}$.

emprada. Una de les geometries més comunes és la geometria de Debye-Scherrer (vegeu 1.21¹³), basada en la dels primers difractòmetres. En aquests, el detector és cilíndric (P) i la mostra es col·loca a l'interior, davant de la font de radiació, en un portamostres també de geometria cilíndrica (X), la qual passa per un monocromador (F) i un col·limador (C) que s'empra perquè els fotons siguin paral·lels. Quan el feix incideix en la mostra, els cons de difracció (d_1 , d_2 , etc.) són registrats pel detector, que antigament era una placa fotogràfica. Un avantatge d'aquesta geometria és que tot el difractograma es registra alhora, sense necessitat de moure ni la mostra ni el detector, de manera que l'adquisició de dades és ràpida i poca quantitat de mostra és suficient. Aquest tipus de difractòmetres s'anomenen de *transmissió*.

Una altra geometria extensament emprada és la de Bragg-Brentano, on la mostra es troba equidistant entre la font i el detector de manera que tant el feix incident com el feix reflectit són focalitzats i, per tant, presenta bona resolució angular. En alguns difractòmetres la mostra està fixa i la font i el detector roten en sentits diferents;

¹³Figura extreta de [60]

en altres la font es fixa i la mostra i el detector roten en el mateix sentit, essent la velocitat del detector el doble que la de la mostra (vegeu la figura 1.22¹⁴). En el primer cas el radi del cercle focalitzant és constant i la distància mostra-detector varia, mentre que en el segon cas el radi del cercle varia i la distància mostra-detector es manté constant. L'inconvenient és que requereix temps d'adquisició llargs perquè el detector és puntual. Aquesta geometria s'anomena de *reflexió*. En aquest cas la mostra es troba en posició plana, la qual cosa fa que alguns feixos difractats estiguin fora del focus [65].

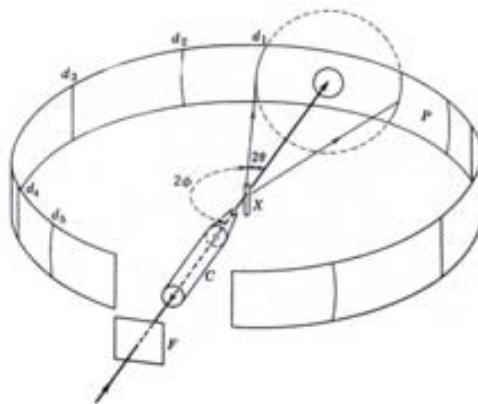


Figura 1.21: Esquema de la geometria clàssica de Debye-Scherrer (F = monocromador, C = col·limador, X = mostra, P = detector).

En qualsevol cas, cal que la mida del pas i el temps de comptatge siguin adequats per optimitzar la precisió i la durada de la mesura. Finalment, és fonamental que la mostra contingui un elevat nombre de partícules, totes orientades aleatòriament a fi que les condicions geomètriques de la difracció es compleixin sempre sense que calgui canviar l'orientació de la mostra. Això no obstant, una orientació absolutament aleatòria de les partícules només és possible si aquestes són esfèriques. En cas contrari, la morfologia de les partícules propicia una disposició determinada d'aquestes en el portamostres, fenomen que es coneix com a orientació preferencial, que resulta en errors en les intensitats mesurades que poden implicar una pèrdua important d'informació. Aquesta distribució no homogènia d'orientacions farà que determinats

¹⁴Figura extreta de [60]

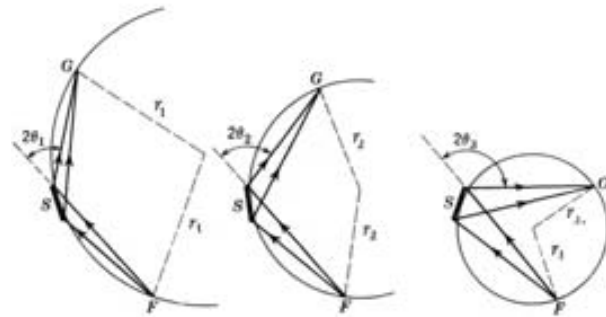


Figura 1.22: Esquema de la geometria Bragg-Brentano (S = mostra, F = feix incident, G = feix dispersat) en què el radi del cercle focalitzador varia a mesura que la mostra i el detector giren.

pics siguin més intensos que la resta, essent els pics amb baixes intensitats els que se'n veuran més afectats [66]. La no esfericitat de les partícules, que implica una anisotropia en la seva morfologia (dimensions diferents en les diferents dimensions de l'espai), pot quantificar-se amb un factor de forma [67]. Totes les mostres estudiades en aquesta tesi estan constituïdes per partícules amb morfologia de plaquetes i en aquest cas el factor de forma pot expressar-se de manera simplificada com un quocient entre el diàmetre i el gruix de la partícula. Per tal de minimitzar la disposició preferent de les partícules en el portamostres, els difractogrames emprats en aquesta tesi s'han registrat preparant les mostres per càrrega lateral, deixant caure la pols a poc a poc dins el portamostres i compactant per efecte de la gravetat.

1.2.3 Estudi de la microestructura mitjançant la difracció de pols

Tal com s'ha indicat a l'apartat 1.2.1 els materials policristal·lins contenen imperfeccions que modifiquen la distribució de les intensitats difractades. El conjunt d'aquestes desviacions respecte de l'estructura ideal és el que constitueix la microestructura i pot modificar profundament les propietats físiques, mecàniques i químiques dels materials. Aquest és el motiu pel qual el seu estudi és una aplicació important de la difracció de pols [48].

A l'apartat 1.2.1 s'han descrit les dues categories principals d'imperfeccions es-

structurals que causen un eixamplament dels pics de difracció: la mida finita dels dominis coherents de difracció i les tensions. Això no obstant, aquesta és una classificació simplificada ja que en cada categoria s'inclouen diversos tipus de defectes i l'eixamplament no és l'únic efecte que poden causar en el difractograma, sinó que també poden causar asimetria i desplaçament dels pics [48]. En aquest apartat es descriuen els principals tipus de defectes que poden haver-hi en una xarxa cristal·lina i els mètodes més emprats en la seva anàlisi.

Les desviacions de la idealitat són tots aquells trets que trenquen l'ordre cristal·lí a llarg abast. Això inclou la mida, forma, distribució i fracció de volum de les zones estructurals homogènies i/o la mida, forma, distribució, densitat i tipus de defectes presents en el cristall [68]. Aquests s'esquematitzen a la figura 1.23¹⁵ i es classifiquen de la manera següent:

- Puntuals: quan només impliquen un àtom. Poden ser vacants (L), impureses substituicionals (S), impureses intersticials (S') o àtoms intersticials (B).
- Lineals: quan només impliquen un grup d'àtoms. S'anomenen dislocacions (\perp) i consisteixen en un pla d'àtoms que finalitza sobtadament. N'hi ha de dos tipus: dislocacions d'aresta i dislocacions de cargol (vegeu la figura 1.24¹⁶).
- Planars: són interfases entre regions homogènies del material. Poden ser defectes d'apilament (P', Z), fronteres de gra (G, la qual correspon a una desorientació gran i K, la qual correspon a una desorientació lleugera) i dominis d'antifase (A).

Pel que fa a la contribució d'aquests trets microestructurals al difractograma, els que causaran un eixamplament no dependent de l'ordre de la reflexió (a banda del causat per les petites dimensions dels cristalls) seran aquells que delimitin regions estructurals homogènies, com les fronteres de gra, dislocacions i gradients composicionals. Però alhora, alguns d'aquests trets (per exemple, les dislocacions) poden promoure variacions en l'espaiat d , de manera que també poden contribuir a l'eixamplament de tipus ordredependent. A més, els gradients composicionals també

¹⁵Figura extreta de [68]

¹⁶Figura extreta de [69]

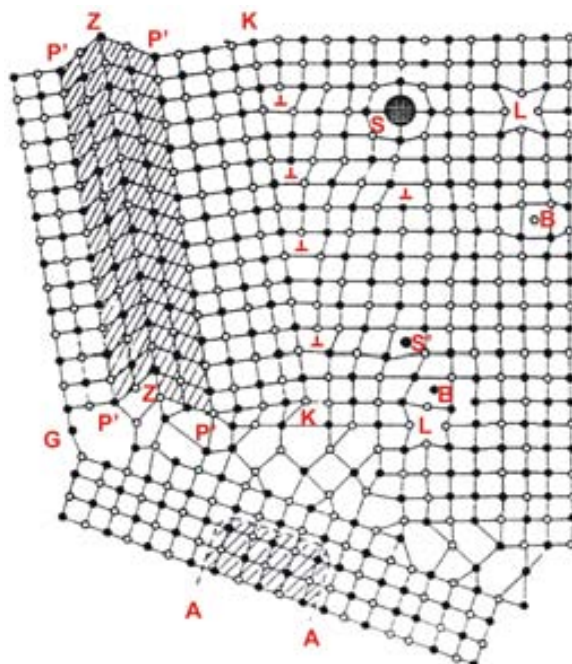


Figura 1.23: Esquema dels diferents tipus de defectes cristal·lins: vacants (L), impureses substituïcionals (S), impureses intersticials (S'), àtoms intersticials (B), dislocacions (\perp), defectes d'apilament (P', Z), fronteres de gra (G, K) i dominis d'antifase (A).

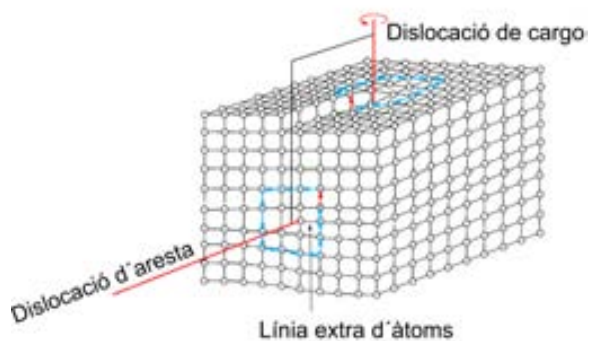


Figura 1.24: Esquema dels diferents tipus de dislocacions: d'aresta i de cargol.

poden causar asimetria i els defectes planars, en causar una pèrdua de la perfecta periodicitat que alhora promou l'aparició d'un nou tipus d'ordre, poden ser l'origen de canvis en els paràmetres de cel·la o desplaçaments en les reflexions de Bragg [70]. Finalment, cal no oblidar que tant dominis finits amb un factor de forma elevat com tensions no uniformes en les diferents direccions poden ser la causa d'un eixamplament anisòtrop.

Generalment, les diverses desviacions de la idealitat afecten els difractogrames d'una manera subtil i les estructures reals solen presentar superposicions d'aquestes imperfeccions. El nombre de paràmetres necessaris per a descriure-les totes seria infinit i els models estructurals serien ingestibles. Tanmateix, s'han desenvolupat alguns models estructurals relativament simples que permeten tractar els efectes dels trets microestructurals amb anàlisis físicament ben fonamentades, malgrat que no existeix cap teoria que les unifiqui [71]. Tot això fa que l'estudi microestructural dels materials sigui una tasca complexa i que moltes vegades es faci difícil determinar els tipus d'imperfeccions presents. Així, com que no hi ha una correlació directa entre els trets microestructurals i les característiques dels pics, és aconsellable que la interpretació dels seus efectes estigui complementada amb altres tipus d'anàlisi com, per exemple, la microscòpia electrònica (TEM o SEM). Aquestes tècniques permeten l'observació directa de la mostra i poden facilitar la identificació de diversos tipus de defectes. Això no obstant, cal dir que són tècniques locals i que, per tant, per tenir una idea global de la mostra, precisa i acurada, és més indicada la difracció de pols. A continuació es descriuen els mètodes més emprats en l'anàlisi microestructural mitjançant la difracció de pols.

El mètode de Williamson-Hall

Aquest mètode, juntament amb la fórmula de Scherrer, forma part del que s'anomenen mètodes d'amplada integral. Mentre que la fórmula de Scherrer assigna la totalitat de l'amplada dels pics a efectes de mida finita dels dominis, el mètode de Williamson-Hall [72] combina l'equació de Scherrer [50] corresponent a la mida finita dels dominis amb l'equació de Stokes i Wilson [63] per a les tensions. Considera que l'amplada integral és la combinació de la contribució de la mida (β_S) i la contribució de les tensions (β_D):

$$\beta^2 = \beta_S^2 + \beta_D^2$$

$$\beta = \beta_S + \beta_D$$

La primera de les expressions correspondria a un perfil de tipus gaussià i la segona a un perfil de tipus lorentzià. Substituint les expressions corresponents a la mida i a les tensions descrites a l'apartat 1.2.1 s'obté l'expressió de la variació de β^* amb d^* :

$$\beta^{*2} = 1/T^2 + 4\varepsilon^2 d^{*2}$$

$$\beta^* = 1/T + 2\varepsilon d^*$$

La representació gràfica d'aquesta expressió simple és el que s'anomena diagrama de Williamson-Hall, el qual permet tenir una idea general del grau d'eixamplament dels pics i detectar-ne l'origen d'una manera ràpida. Si l'eixamplament és ordredependent, s'obindrà una recta amb un pendent positiu que es relaciona directament amb el paràmetre ε , que s'empra com a mesura de les distorsions. D'altra banda, l'ordenada a l'origen correspondrà a la inversa de la mida (T). Si la recta passa per l'origen, l'efecte de mida pot considerar-se menyspreable [73] mentre que el fet que els punts representats no constitueixin una recta sinó que presentin una gran dispersió serà indicatiu d'efectes anisòtrops [74].

Cal tenir en compte, però, que s'ha d'anar amb molta cura a l'hora d'emprar el mètode de Williamson-Hall de manera quantitativa ja que la suma directa dels dos efectes a l'eixamplament representa una gran simplificació.

El mètode de Warren-Averbach

Aquest mètode forma part del que s'anomenen mètodes de Fourier i permet separar els efectes que depenen de l'ordre de la reflexió dels que no en depenen. El tractament general és equivalent al tractament de les reflexions $00l$ d'una cel·la ortoròmbica. Si es visualitzen els cristalls com un conjunt de columnes de cel·les unitat paral·leles a la direcció a_3 (figura 1.25a)¹⁷, la posició d'una cel·la unitària $m_1 m_2 m_3$ respecte de l'origen es defineix com:

¹⁷Figures extretes de [47]

$$R_m = m_1 a_1 + m_2 a_2 + m_3 a_3 + \delta(m_1 m_2 m_3)$$

on m_1 , m_2 i m_3 són el nombre de cel·les unitat en les diferents direccions a_1 , a_2 i a_3 , respectivament, i δ fa referència a desplaçaments distorsionals que poden ser diferents per a cada cel·la. δ pot definir-se respecte dels tres eixos ortogonals:

$$\delta_m = X_m a_1 + Y_m a_2 + Z_m a_3$$

Tenint en compte que els pics de difracció ben resolts poden representar-se amb sèries de Fourier unidimensionals i que per a una reflexió $00l$ la longitud del vector de difracció pot aproximar-se a la seva component vertical ($\vec{s} = h_3 b_3$), tal com s'il·lustra a la figura 1.25 b), l'expressió de la intensitat resulta en:

$$y_{obs}(h_3) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} A_n \cos(2\pi n h_3) + B_n \sin(2\pi n h_3)$$

on A_n i B_n són els coeficients de Fourier:

$$A_n = \frac{N_n}{N_3} \langle \cos 2\pi l Z_n \rangle$$

$$B_n = -\frac{N_n}{N_3} \langle \sin 2\pi l Z_n \rangle$$

essent n la distància que separa dues cel·les unitat ($n = m_3 - m_{3'}$), N_n el nombre mitjà de parells n per columna, N_3 el nombre mitjà de cel·les per columna, l l'ordre de la reflexió i Z_n el desplaçament distorsional entre les dues cel·les unitat separades una distància n ($Z_n = Z_{m_3} - Z_{m_{3'}}$).

El mètode assumeix que els coeficients B_n són negligibles (vàlid si la distorsió no implica una asimetria dels pics) [75]. Els coeficients A_n estan constituïts d'una part que només depèn de la longitud de la columna, (N_n/N_3) , corresponent, per tant, a un eixamplament de mida, A_n^S , i d'una part ordredependent, $A_n^D(l)$, corresponent a les tensions ($\langle \cos 2\pi l Z_n \rangle$). Si els dos tipus d'eixamplament es troben presents, el coeficient mesurat serà el producte de cada efecte:

$$A_n = A_n^S A_n^D$$

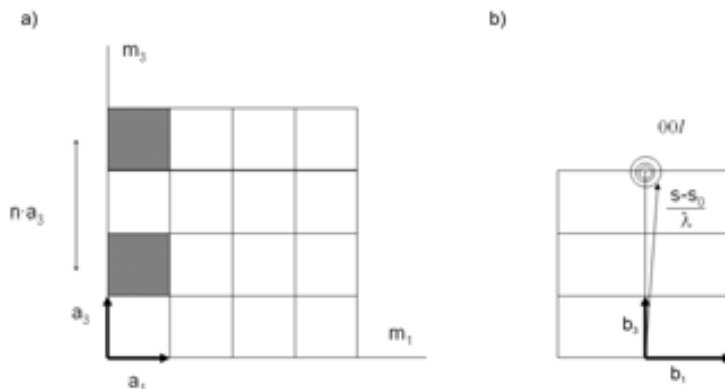


Figura 1.25: a) Representació d'un cristall en termes de columnes de cel·les unitat en la direcció a_3 i b) representació del vector de difusió per a una reflexió $00l$ d'una cel·la ortoròmbica en l'espai recíproc.

El logaritme neperià dels coeficients ordredpendents pot expressar-se així:

$$\ln A_n^D(l) \simeq -2\pi^2 l^2 \langle Z_n^2 \rangle$$

Aleshores:

$$\ln A_n(l) = \ln A_n^S + \ln A_n^D(l) = \ln A_n^S - 2\pi^2 l^2 \langle Z_n^2 \rangle$$

Així, si es disposa de més d'un ordre de reflexió, es pot separar la contribució ordredpendent de l'ordredindependent representant $\ln A_n$ en funció de l^2 per a cada valor fix de n . Els coeficients corresponents a la mida s'obtiniran de l'ordenada a l'origen mentre que del pendent se'n pot extreure la mesura de les tensions ε_L ($Z_n = n^2 \langle \varepsilon_L^2 \rangle$). Representant els coeficients A_n^S (extrets de la gràfica logarítmica) envers n s'obté N_3 , que correspon a la inversa del pendent inicial de la corba ($-1/N_3$). Com que N_3 és el nombre de cel·les per columna, la mida s'obté de $N_3 a_3$.

L'expressió general per a qualsevol tipus de sistema és [60]:

$$\ln A_L \frac{1}{d} = \ln A_L^S - \frac{2\pi^2 L^2 \langle \varepsilon_L^2 \rangle}{d^2}$$

on $L = a_3 Z_n$. Aleshores es representa $\ln A_L(1/d)$ respecte $(1/d^2)$ per obtenir el paràmetre corresponent a les tensions i la part dels coeficients corresponent a la

mida (AL^S), els quals es poden representar respecte L per obtenir el pendent inicial de la corba, a partir del qual tindrem les dimensions de la columna [76].

La principal limitació del mètode es troba en l'obtenció dels coeficients de Fourier de reflexions encavalcades, a més dels errors derivats del truncament dels pics. Això no obstant, aquest mètode s'empra extensament en diverses aplicacions, especialment en metal·lúrgia [48].

El mètode Rietveld

Aquest mètode, desenvolupat per Hugo Rietveld a finals dels anys 60, ha convertit la difracció de pols en competidora de la tècnica de monocristall. El problema de les mostres policristal·lines és l'encavalcament de les reflexions; tanmateix, el mètode Rietveld empra directament les intensitats del perfil en comptes de les intensitats integrades. Així, es pot extreure el màxim d'informació ja que cada punt del difractograma és una dada observada tot i que generalment només els punts corresponents a reflexions contenen informació útil. Inicialment el mètode es desenvolupà amb la finalitat d'estudiar l'estructura de materials cristal·lins amb dades de difracció de neutrons [77],[78] però més endavant s'estengué el mètode a la difracció de raigs X [79] i en els últims anys ha esdevingut una de les eines més emprades en l'estudi estructural i microestructural dels materials.

Amb la finalitat de dur a terme un afinament Rietveld calen dos tipus de models: un model estructural aproximat i un model no estructural que descriu la forma de les reflexions de Bragg en termes de funcions analítiques o d'altres funcions diferenciables [48]. Les posicions i intensitats de les reflexions seran determinades pel model estructural mentre que la forma de les reflexions serà determinada per la funció instrumental i els efectes microestructurals de les mostres.

La intensitat calculada $y_i(\text{cal})$ per a cada punt $2\theta_i$ s'obté com a suma de totes les reflexions (h) que contribueixen a la intensitat en aquest punt del difractograma més la contribució del fons en aquest punt (b_i):

$$y_i(\text{cal}) = b_i + \sum_{\phi} S_{\phi} \sum_h m_h |F_h|_{\phi}^2 \Omega(2\theta_i - 2\theta_{\phi,h}) L_h P_h A_h$$

on ϕ fa referència a les diferents fases que poden contribuir al difractograma, b_i

és la contribució del fons, S_ϕ és el factor d'escala de la fase ϕ , m_h és la multiplicitat de la reflexió h , F_h és el factor d'estructura, $\Omega(2\theta_i - 2\theta_{\phi,h})$ és la funció de perfil, L_h és el factor de Lorentz i de polarització, P_h és un altre factor que corregeix l'orientació preferencial i A_h el factor de correcció de l'absorció.

Els paràmetres que defineixen el model s'afinen fins que la quantitat:

$$\chi_y = \sum_{i=1}^n w_i |y_i(\text{obs}) - y_i(\text{cal})|^2$$

sigui mínima, on $y_i(\text{obs})$ i $y_i(\text{cal})$ són les intensitats observada i calculada respectivament per al punt i del difractograma i w_i la inversa de la variància associada a l'observació i . El procés matemàtic en què es basa l'ajust del difractograma és l'anàlisi estàndard per mínims quadrats. Com que les relacions entre els paràmetres afinables i les intensitats no són lineals, el model inicial ha de ser proper al model correcte. Si no fos així, el procés de minimització no podria arribar al mínim global, sinó que o bé divergiria, o bé donaria com a solució un mínim local si el model inicial es troba en el seu domini [64]. Una bona opció per evitar mínims falsos és la de realitzar l'afinament combinant dades de diferents tipus simultàniament (com per exemple raigs X i neutrons).

Els paràmetres que s'afinen mitjançant el mètode de Rietveld poden ser de tipus atòmic (els continguts en el factor d'estructura: posicions, desplaçaments i factors d'ocupació dels àtoms) o globals, que tal com el seu nom indica, afecten el conjunt del difractograma. A continuació es descriuen aquests últims amb més detall.

- Factor d'escala: és un valor numèric que s'afina i que permet comparar el difractograma calculat amb l'observat. En cas de mostres multifàsiques les diferents fases poden afinar-se simultàniament i l'anàlisi comparativa del factor d'escala de cada fase és probablement el mètode més acurat de fer una anàlisi quantitativa de fases.
- Fons: hi ha dues aproximacions possibles per tractar-lo. D'una banda, pot fer-se una estimació per interpolació lineal entre punts seleccionats i situats entre els pics de difracció per substreure'l, mentre que l'altra opció consisteix a modelitzar-lo mitjançant una funció empírica [66].

- Paràmetres de cel·la i correcció del zero: en general, el mètode només funciona bé si les posicions dels pics observades són properes a les calculades. La correcció de 2θ (que inclou tant el desplaçament del zero com les desviacions en 2θ causades per un desplaçament de la mostra respecte el centre del cercle de 2θ) i els paràmetres de cel·la han d'afinar-se en les primeres etapes.
- Funció de perfil: com ja s'ha esmentat abans, el perfil de les reflexions depèn de múltiples factors, ja siguin d'origen instrumental com microestructural i el seu afinament és, en general, l'etapa més complexa. Aquesta complexitat és deguda al fet que cal modelitzar tant els efectes de l'instrument (radiació, geometria, monocromador, etc.) com els derivats de la mostra (mida dels dominis coherents de difracció, defectes, tensions, gradients composicionals, etc.) i a que cal que la funció a aplicar sigui útil en tot el rang angular i, en determinats casos, no només ha de variar en funció de 2θ sinó també en funció dels índexs de Miller hkl [66].
- Factor d'absorció: l'efecte de l'absorció és l'atenuació del feix de radiació al llarg del seu recorregut dins la mostra degut a diversos efectes (transicions electròniques dins els àtoms, dispersió inelàstica, col·lisions, etc.). El seu efecte i, per tant, la correcció aplicada, dependrà de la geometria de difracció emprada [49]. D'altra banda, es parla de microabsorció quan la intensitat es veu afectada per la rugositat de la superfície (només en geometria Bragg-Brentano) o per la granulometria de la mostra (per a determinades mides de partícula el feix incident podria ser difractat i totalment absorbit per una sola partícula a la superfície de la mostra). En aquest cas també poden aplicar-se correccions que permetin tenir en compte aquest efecte [64].

És fonamental seguir una bona estratègia d'afinament. El mètode de minimització per mínims quadrats és un mètode local i pot encallar-se en el primer mínim obtingut. Conèixer bé el difractòmetre (i, per tant, disposar de la seva IRF) és indispensable. D'altra banda, també és fonamental emprar el millor model possible al començament de l'afinament, que s'ha de dur a terme amb precaució sense afinar tots els paràmetres alhora. En general, cal afinar en primer lloc els paràmetres que més fortament afecten el difractograma i deixar per a les últimes etapes aquells que hi

contribueixen més subtilment, tot i que no per això siguin menys importants. També cal vigilar de prop aquells paràmetres que puguin estar fortament correlacionats [66].

Críteris d'ajust

El millor ajust d'un afinament dependrà de si s'ha emprat el bon model i de si efectivament s'ha arribat a un mínim global en la minimització del residual χ_y . A fi de poder disposar d'una sèrie d'indicadors durant l'ajust i poder controlar la progressió de l'afinament i jutjar-ne la bondat, existeixen diversos factors numèrics que reflecteixen de maneres diferents la qualitat de l'afinament.

Des d'un punt de vista matemàtic, R_{wp} és el factor més significatiu ja que el numerador és el residual que es minimitza. Per tant, és el que millor reflecteix l'evolució de l'afinament i pot indicar si les millores assolides en la introducció de nous paràmetres són significatives. Cal tenir en compte que, si el fons no s'afina, $y_i(\text{obs})$ és la intensitat neta després de substreure'l però, si s'afina, $y_i(\text{obs})$ i $y_i(\text{cal})$ inclouen la contribució del fons. En aquest últim cas, un fons intens automàticament donarà com a resultat un valor de R_{wp} baix ja que una part important de la intensitat s'inclou en el fons. Així, la comparació del factor R_{wp} de diferents experiments pot induir a conclusions errònies [66].

$$R_{wp} = 100 \left[\frac{\sum_{i=1}^n w_i (y_i(\text{obs}) - y_i(\text{cal}))^2}{\sum_{i=1}^n w_i y_i^2(\text{obs})} \right]$$

El mateix passa en el cas de R_p .

$$R_p = 100 \frac{\sum_{i=1}^n |y_i(\text{obs}) - y_i(\text{cal})|}{\sum_{i=1}^n y_i(\text{obs})}$$

Els factor R_F és similar al que s'empra en estudis de monocristall. En aquest cas es calcula la diferència entre els factors d'estructura observats i calculats i, per tant, es veu fortament esbiaixat pel model estructural.

$$R_F = 100 \frac{\sum_{hkl} |F_{hkl}(\text{obs}) - F_{hkl}(\text{cal})|}{\sum_{hkl} F_{hkl}(\text{obs})}$$

D'una manera similar, R_B , on es substitueix el factor d'estructura de R_F per les intensitats de les reflexions hkl , també pot ser emprat per seguir l'evolució del model estructural [64].

$$R_B = 100 \frac{\sum_{hkl} | I_{hkl}(obs) - I_{hkl}(cal) |}{\sum_{hkl} I_{hkl}(obs)}$$

Idealment el valor de R_{wp} s'hauria d'aproximar al valor de R_{exp} . Aquest paràmetre reflecteix la qualitat de les dades. Per tant, el valor de χ^2 hauria de ser proper a 1. Si les dades s'han pres amb prou estadística, R_{exp} serà petit i χ^2 serà superior a 1. En canvi, si les dades s'han pres massa ràpidament R_{exp} serà gran i, per tant, χ^2 serà inferior a 1 [66].

$$R_{exp} = 100 \left[\frac{N - P + C}{\sum_{i=1}^n w_i y_i^2(obs)} \right]$$

on N és el nombre d'observacions, P el nombre de paràmetres ajustats i C el nombre de restriccions emprades en l'afinament.

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}}$$

Cal no oblidar, però, que molts errors són generalment molt més obvis en l'anàlisi visual de la comparació dels difractogrames calculat i observat, de manera que, per fer un bon seguiment de la progressió de l'afinament, és indispensable combinar l'ús dels criteris numèrics amb l'examen visual.

1.3 Estudis previs de la microestructura de la fase β -Ni(OH)₂

Tal com s'ha esmentat a l'apartat 1.1.2, les característiques microestructurals de la fase β -Ni(OH)₂ tenen un paper crucial en el seu rendiment electroquímic. De fet, la mala cristal·linitat del β -Ni(OH)₂ es considera una condició *sine qua non* per a la seva aplicació pràctica i el β -Ni(OH)₂ electroquímicament actiu es designa sovint com a β_{bc} (*badly crystallized*). Tot i que altres aspectes del funcionament del NOE com ara l'efecte de l'addició de dopants han centrat més l'atenció dels investigadors, en la literatura es poden trobar diversos estudis sobre la microestructura del NOE, la majoria dels quals relativament recents i emprant aproximacions diferents, que es detallen cronològicament a continuació.

El 1962, Briggs i Wynne-Jones observen l'eixamplament d'alguns dels pics de difracció d'una mostra de β -Ni(OH)₂ preparada per deposició catòdica quan la comparen amb la mateixa mostra després de recristal·litzar-la en KOH. Atribueixen aquest eixamplament a desordre estructural [80].

El 1969, Falk i Salkind, al llibre *Alkaline storage batteries*, indiquen que investigacions prèvies han detectat una correlació entre superfície específica i capacitat electroquímica. Descriuen que mitjançant TEM i XRD s'ha determinat que les millors capacitats s'obtenen en elèctrodes preparats amb mostres amb partícules en forma de disc i mida compresa entre els 400 i els 100 Å de diàmetre i els 60 i 30 Å de gruix [3].

El 1972, Louër *et al.* prenen tres reflexions d'una mostra policristal·lina de β -Ni(OH)₂ per comparar dos mètodes de deconvolució del perfil instrumental i analitzen el perfil amb diferents procediments emprant l'amplada integral o els coeficients de Fourier [81]. En la mostra estudiada, preparada per hidròlisi de Ni(NO₃)₂ · Ni(OH)₂ · 2 H₂O i tractada en medi aquós durant un any no observen ni asimetries ni desplaçaments en els pics de difracció. A partir del perfil de les línies 001 i 100 conclouen que els dominis de difracció tenen morfologia pseudocilíndrica. A partir de les amplades obtingudes amb els diferents mètodes i atribuint tot l'eixamplament a la mida finita obtenen les dimensions mitjanes dels dominis: 388 Å de diàmetre i 66 Å de gruix.

El 1981 es publica un estudi de Barnard *et al.* on es correlaciona el potencial reversible del parell β -Ni(OH)₂/ β -NiOOH amb el temps d'envelliment de β -Ni(OH)₂ en KOH. Els difractograms de les mostres estudiades abans d'envellir-les presenten un eixamplament anisòtrop, i, d'acord amb Briggs, conclouen que aquest és indicatiu de desordre i atribueixen el canvi en el potencial redox a un augment del desordre estructural [82].

El 1986 es publica un article de Greaves i Thomas que descriu un afinament de dades de difracció de neutrons d'una mostra cristal·lina de β -Ni(OD)₂. En comparar el difractograma amb el d'una mostra de β -Ni(OH)₂ de baixa cristal·linitat, proposen per a aquesta darrera un cert grau de desordre en la subxarxa protònica. L'afinament de les dades de la mostra poc cristal·lina no és del tot satisfactori a causa de discrepàncies entre les intensitats calculades i observades. Atribueixen

aquest fet a la presència de tensions causades per la migració d'àtoms d'hidrogen, que converteixen llocs OH^- en O^{-2} i H_2O . Determinen també un valor del paràmetre de cel·la c en la mostra poc cristal·lina de 4,686 Å, força superior al de la mostra deuterada, 4,593 Å.

El 1991, Scardi *et al.*, apliquen una adaptació del mètode Warren-Averbach a una mostra de $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ emprant dades de difracció de raigs X. Els resultats obtinguts indiquen que l'eixamplament anisòtrop és causat tant per la mida com per les tensions.

El 1993 es publica una patent japonesa on es correlaciona l'amplada a mitja alçada de la reflexió 101 amb la densitat d'energia i la capacitat electroquímica [83].

Watanabe *et al.* proposen el 1995 que el millor rendiment obtingut en mostres amb mida de partícula petita és degut a una millor difusió dels àtoms d'hidrogen durant els cicles de càrrega i descàrrega [84]. Audemer *et al.*, d'acord amb aquesta hipòtesi, relacionen aquest fet amb la presència de bandes addicionals corresponents a aigua adsorbida en espectres IR i Raman de mostres de mida de partícula petita que ja havien estat detectades per Cornilsen *et al.* el 1990 i atribuïdes a un defecte de níquel en l'estructura [85]. Audemer *et al.* observen les màximes capacitats electroquímiques en mostres amb mides entre 200 i 300 Å. En les mostres amb mides inferiors observen capacitats menors i ho atribueixen al fet que les partícules petites no pateixen la transformació textural per a convertir-se en partícules mosaic ja que la seva mida permet relaxar tensions amb una migració de les dislocacions cap a la superfície i no requereix la formació de fronteres de gra [45]. Paral·lelament a aquest treball, Bernard *et al.*, a partir de l'anàlisi de la mida dels dominis de difracció mitjançant la fórmula de Scherrer, observen que la mida obtinguda a partir de la reflexió 101 no concorda amb la calculada geomètricament emprant les mides obtingudes a partir de les reflexions 001 i 100. Atribueixen aquest eixamplament anisòtrop a la presència de vacants de protó, d'acord amb la proposta de Greaves i Thomas. La detecció de tres bandes addicionals en els espectres Raman d'aquestes mostres, que atribueixen als grups hidroxil, sembla que confirma l'existència d'aquestes vacants. Proposen un factor de longitud ($L = (A^2H)^{1/3}$, on A i H són les mides en les direccions perpendiculars al pla (100) i (001) respectivament) per predir l'eficiència electroquímica (a menor L, major eficiència)[86].

Wronski, el 1996, emprà el mètode de Williamson-Hall (que ja s'havia aplicat prèviament a hidròxids de níquel [87]), per estudiar mostres industrials i obté una dependència β^* respecte d* només per a les reflexions hkl . Va atribuir el fet que la resta de reflexions se situessin disperses en el diagrama a l'existència de defectes d'apilament [88].

Delmas i Tessier consideren plausible aquesta hipòtesi, ja que seria poc probable que petites quantitats de defectes puntuals com ara les vacants protòniques, eixamplessin determinades reflexions tan fortament. Per tal de validar-la, simulen difractograms d'estructures amb diferents percentatges de defectes d'apilament mitjançant el programa DIFFaX [89], el qual permet descriure l'estructura cristal·lina en termes d'apilaments de capes estructuralment definides i expressar els defectes d'apilament mitjançant transicions entre capes. Per a un empaquetament de tipus $T1$, poden considerar-se dos tipus de defectes d'apilament:

- Defectes de creixement: ABABABCBCB...CBCBABAB.
- Defectes de deformació: ABABABCACA...CACABCBC...BCBCABAB.

En la simulació del difractograma d'una mostra obtinguda per precipitació directa a partir de sulfat de níquel i hidròxid sòdic obtenen el millor resultat amb un 10% de defectes de deformació i un 8% de defectes de creixement [90]. Consideren aquest resultat consistent amb l'expansió de l'eix c descrita per Greaves i Thomas ja que, en una mostra amb defectes d'apilament, les repulsions causades per aquests es minimitzarien allunyant els àtoms d'hidrogen dels de níquel mitjançant un increment de la distància entre capes [91]. La millor eficiència electroquímica resultaria del fet que els hidrògens que es trobessin en un defecte d'apilament patirien més repulsions electrostàtiques i aquesta desestabilització en facilitaria la desintercalació en el primer cicle d'oxidació de l'elèctrode. En cicles successius els hidrògens no es reintercalarien en el defecte d'apilament fet que resultaria en defectes puntuals de Ni⁺³ que millorarien la conductivitat de la matèria activa.

El 2000, Deabate *et al.*, intenten explicar l'anisotropia de l'eixamplament dels pics considerant l'efecte addicional de les tensions i fan el primer intent d'afinar els difractograms de raigs X amb el mètode Rietveld tenint en compte els efectes anisòtrops de les tensions i vacants d'ions hidroxil i de protons [92].

Finalment, el mateix any, Rajamathi *et al.*, a partir de simulacions amb el programa DIFFaX proposen que la fase β_{bc} és una fase interestratificada, amb dominis β -Ni(OH)₂ i dominis α -Ni(OH)₂ [93]. Finalment, el 2005, Ramesh *et al.*, emprant també el programa DIFFaX, conclouen que la fase β_{bc} és una fase interestratificada amb quantitats considerables de defectes d'apilament i vacants catióniques [94].

Aquesta enumeració bibliogràfica posa de manifest que, malgrat que s'han emprat diverses tècniques i mètodes en l'estudi microestructural del β -Ni(OH)₂, aquest és encara un tema polèmic. La falta de comunicació entre cristal·lògrafs i electroquímics n'ha dificultat encara més l'estudi. De fet, en el moment en què s'inicià aquest treball, coexistien diverses hipòtesis sobre l'origen de l'eixamplament dels pics de difracció del β_{bc} : la mida finita dels dominis, la presència de vacants (de protó o d'hidroxil), tensions, defectes d'apilament i la interestratificació. D'entre aquestes, les més acceptades eren la petita mida i els defectes d'apilament, que s'havien intentat quantificar simulant dades de difracció [90], [91] emprant el programa DIFFaX [89]. Tanmateix, aquesta eina, tot i haver gaudit d'una gran popularitat en l'estudi d'hidròxids de níquel i d'altres compostos relacionats [95], [94], [96], [97], presenta serioses limitacions ja que només és possible obtenir informació de tipus qualitatiu. Així doncs, tot i que existeix un acord general sobre la importància de la microestructura del β_{bc} en el rendiment electroquímic, la contribució individual de cada tret microestructural (i de quins) és, en el moment de l'inici d'aquesta tesi, un tema controvertit.

1.4 Objectius

Aquest treball se centra en l'estudi de diversos factors involucrats en la complexitat intrínseca del NOE, tant des d'un punt de vista fonamental com aplicat, a fi d'optimitzar el procés de fabricació industrial de la matèria activa i comprendre millor les seves propietats fisicoquímiques i microestructurals. En una primera etapa, duta a terme en col·laboració amb les empreses Tudor i Emisa, l'objectiu va ser estudiar l'efecte de la modificació de certes variables del procés de síntesi de matèria activa positiva per a bateries de níquel per tal d'optimitzar el rendiment del producte final obtingut. Aquest procés no s'havia modificat des que la planta es va inaugurar

a final dels anys setanta i es basà en criteris empírics. Amb la finalitat de modificar els paràmetres de síntesi a escala semiindustrial, es va instal·lar al laboratori d'Emisa una planta pilot on se sintetitzaren pràcticament la totalitat de les mostres. Paral·lelament es va realitzar un estudi cristal·loquímic detallat de diverses matèries actives comercials per tal de comparar-les amb la fabricada a Emisa i trobar els paràmetres clau que en determinen el rendiment electroquímic.

En la segona etapa d'aquest treball s'ha dut a terme una recerca de caire més fonamental amb l'objectiu de fer un estudi microestructural rigorós de diverses mostres de β -Ni(OH)₂, tant industrials com preparades al laboratori. Per assolir-ho s'han seguit dues aproximacions diferents, ambdues basades en l'afinament de dades de difracció de pols. Aquesta part del treball s'ha fet en col·laboració amb el Laboratoire Léon Brillouin. D'una banda, s'ha desenvolupat el nou programa FAULTS, basat en el codi DIFFaX, que permet no només la simulació sinó també l'afinament de dades de difracció experimentals. D'altra banda, s'ha aplicat el mètode Rietveld per tal d'estudiar la microestructura emprant el programa FullProf, que incorpora models que permeten tenir en compte l'eixamplament anisòtrop causat per la mida i les tensions. Un cop determinada la metodologia més adient i caracteritzats els principals trets microestructurals d'aquestes mostres, s'ha estès l'anàlisi a totes les matèries actives industrials estudiades i s'han establert correlacions amb les propietats electroquímiques.

Finalment, en la darrera etapa d'aquest treball i gràcies als coneixements adquirits en l'estudi anterior s'ha estudiat la transformació β -Ni(OH)₂/ β -NiOOH i l'estructura de la fase oxidada.

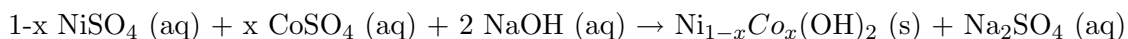
Capítol 2

Mètodes experimentals

2.1 Síntesi de les mostres

2.1.1 Síntesi de β -Ni(OH)₂

Totes les mostres preparades a la planta pilot d'Emisa han estat sintetitzades per coprecipitació a partir d'una solució de sulfat de níquel i cobalt, de concentració 4,3 M, a la qual s'addiciona una solució d'hidròxid sòdic, de concentració 19 M, segons la reacció següent:



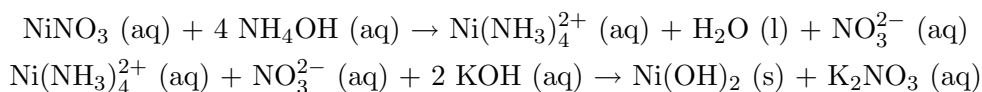
El procés de preparació de la matèria activa també inclou una etapa posterior d'addició de grafit. Els detalls del procés estàndard i les variacions realitzades s'especificaran en el capítol següent.

A fi de disposar de mostres amb un ampli ventall de característiques microestructurals s'han dut a terme síntesis al laboratori en condicions ben diverses:

La mostra L1 s'ha preparat per tractament hidrotermal de α -Ni(OH)₂ en H₂O a 120°C i 1,2 atm durant 6 hores [98]. Les condicions hidrotermals afavoreixen la solubilitat dels sòlids i, per tant, el transport de material a la superfície de les partícules que es formen és eficient i uniforme [99], fet que afavoreix tant la formació de partícules cristal·lines com el seu creixement pel fenomen d'*Ostwald ripening*.

Aquest consisteix en la dissolució de les partícules petites per recristal·litzar sobre les grans [100]. La fase precursora α -Ni(OH)₂ ha estat preparada per addició gota a gota d'una dissolució de Ni(NO₃)₂ 1 M a una solució de NH₃ al 28% [98]. Un cop acabada l'addició, la dissolució resultant es deixa agitant durant 4 hores a temperatura ambient. Posteriorment el precipitat es renta fins a pH neutre, es fa un últim rentat amb acetona i, finalment, s'asseca amb paper de filtre per tal d'eliminar-ne el més ràpid possible l'aigua restant.

La mostra L2 s'ha sintetitzat per precipitació però en aquest cas addicionant una solució KOH 5 M a una solució de NiNO₃ 1 M en presència de NH₄OH al 28%, a 60°C i durant 6 h. La presència de NH₄OH fa que, en competència amb la formació de β -Ni(OH)₂, es formi un complex amoniacal de níquel que retarda la precipitació del β -Ni(OH)₂ i, juntament amb la forta basicitat del medi, permet obtenir un producte ben cristal·litzat [101]. Les reaccions que tenen lloc són:



La mostra L3 ha estat preparada per coprecipitació directa a partir d'una solució de NiSO₄ 1 M i una solució de NaOH 2 M a 70 C°.

Amb l'objectiu d'estudiar els canvis induïts durant la transformació β -Ni(OH)₂/ β -NiOOH/ β -Ni(OH)₂ s'ha preparat una última mostra per reducció química emprant una solució al 30% de H₂O₂ d'una mostra de β -NiOOH preparada tal com es descriu a l'apartat següent [32].

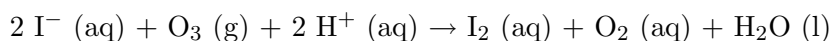
Finalment, s'ha sintetitzat també una mostra al laboratori (L4) seguint el procés industrial d'Emisa, amb addició de grafit inclosa, a temperatura ambient.

2.1.2 Síntesi de β -NiOOH

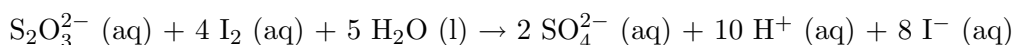
Aquesta fase s'ha obtingut per oxidació d'una mostra de β -Ni(OH)₂ per via seca, emprant ozó com a agent oxidant [102]. L'avantatge d'aquest mètode d'oxidació és que, en ser una reacció en estat sòlid, no hi ha espècies catióniques en el medi de reacció i, per tant, s'evita la possible formació d'impureses de γ -NiOOH.

A la figura 2.1 pot veure's una imatge del muntatge experimental emprat i una representació esquemàtica seva. El generador d'ozó (ACW, Marcoussis model BMT

803) produeix ozó gràcies a un arc elèctric que forma radicals lliures $O\cdot$ a partir d'un flux d'oxigen (Carburos Metálicos, 99,995%). La quantitat d'ozó produïda depèn del flux d'oxigen, el qual està regulat mitjançant un cabalímetre, i de la temperatura, que en augmentar afavoreix la reducció espontània de l'ozó. En el nostre cas el flux emprat és aproximadament de 0,08 l/h i els experiments s'han dut a terme a temperatura ambient. El gas produït travessa un reactor vertical que conté una placa sinteritzada on es disposa la mostra que s'ha d'oxidar (vegeu-ne l'ampliació a la figura 2.1a)). Típicament es tracta 1,0 g de $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$. A la sortida del reactor, l'excés d'ozó es redueix a oxigen passant per un bombollejador que conté una solució reductora de KI mesclada amb $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:



El $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ s'empra per reduir novament l'iode format en la reacció anterior:



L'exhauriment del tiosulfat de sodi es detecta per l'aparició del color marró característic de l'iode en dissolució.

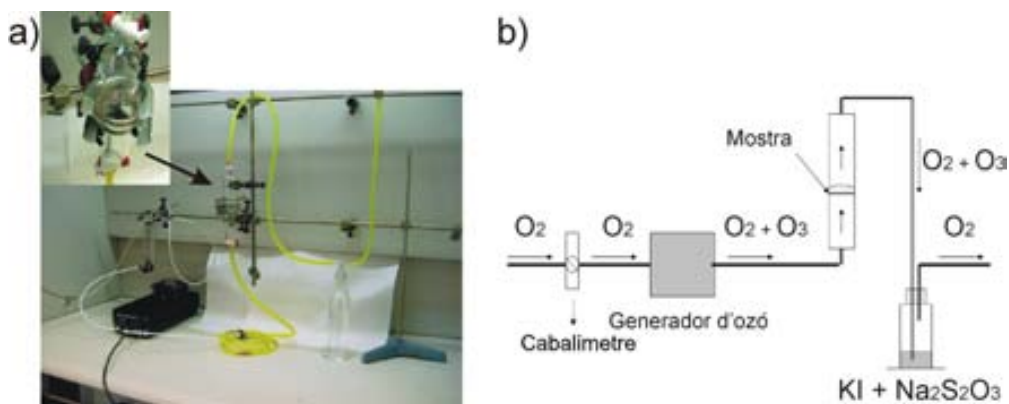


Figura 2.1: Imatge (a) i esquema (b) del muntatge experimental emprat en l'oxidació de $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ a $\beta\text{-NiOOH}$ per via seca.

El seguiment de la reacció es fa per espectroscòpia d'absorció infraroja (FTIR) emprant l'espectrofotòmetre descrit a l'apartat 2.2.2. Aquesta tècnica permet diferenciar d'una manera ràpida entre $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ i $\beta\text{-NiOOH}$. A la figura 2.2 es mostra

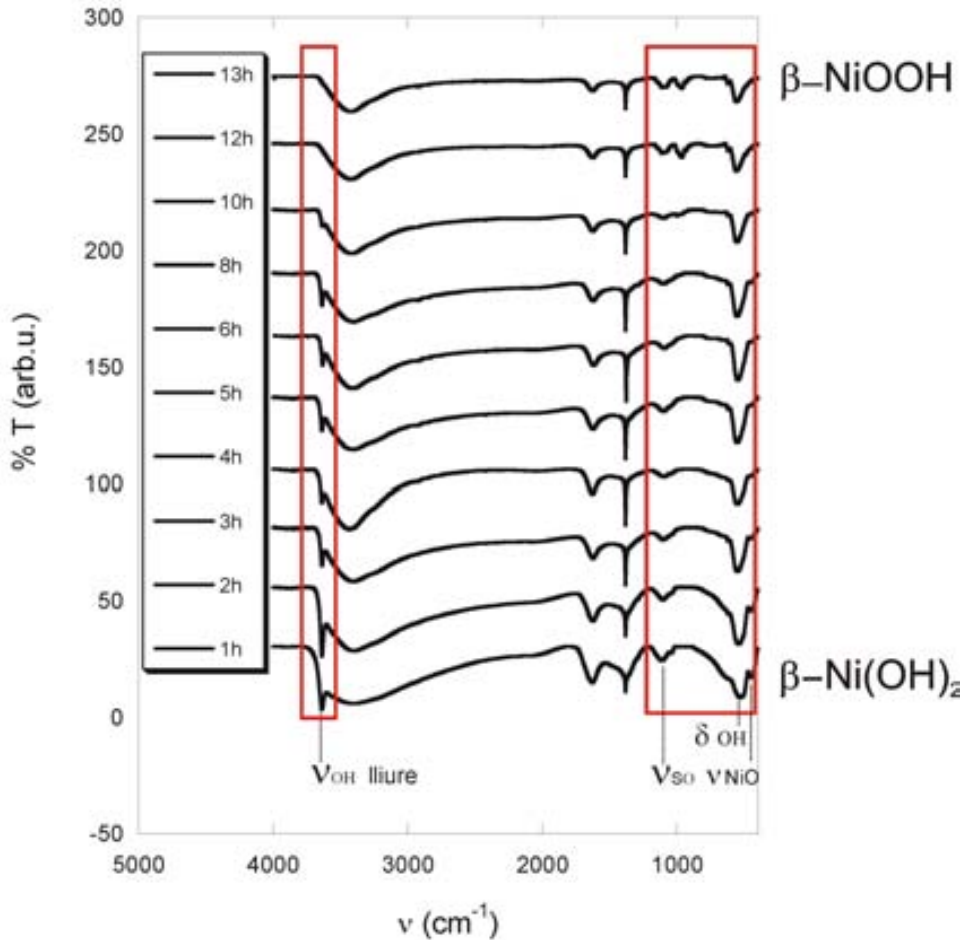


Figura 2.2: Evolució de l'espectre FTIR durant el procés d'oxidació de la fase β -Ni(OH)₂ per ozonització.

l'evolució de l'espectre FTIR a mesura que la reacció avança. Mentre el β -Ni(OH)₂ es va oxidant, la banda a 3.637 cm^{-1} , corresponent a l'hidroxil lliure [103], va desapareixent fins que, al cap de 13 hores, ha desaparegut completament, fet que indica que tot el β -Ni(OH)₂ inicial ha estat transformat a β -NiOOH. A la zona de baixes freqüències, la banda a 450 cm^{-1} i corresponent a l'estirament de l'enllaç Ni-O desapareix del rang de freqüències estudiat, fet que indica que la distància de l'enllaç disminueix, i la banda a 530 cm^{-1} i que correspon a la flexió en el pla dels hidroxils es desplaça a 560 cm^{-1} , la qual cosa s'atribueix a la formació de ponts d'hidrogen

[103]. Finalment, en aquest exemple també s'observen canvis en la zona al voltant dels 1.000 cm^{-1} , on apareixen bandes corresponents a petites quantitats de sulfats retingudes durant la síntesi de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ que canvien de tipus de coordinació [104].

2.2 Caracterització química

2.2.1 Anàlisi química

Amb la finalitat d'analitzar químicament les mostres industrials i preparades a la planta pilot aquestes es dissolen en HCl 8 M i es filtra la dissolució resultant. El filtrat es renta diverses vegades fins a la completa desaparició dels clorurs, que pot detectar-se afegint unes gotes d' AgNO_3 a les aigües mares i observant la possible aparició d'un precipitat blanc d' AgCl . El contingut de grafit es determina per pesada del residu insoluble.

Una part de la dissolució resultant s'analitza per absorció atòmica per tal de determinar el contingut de cobalt. L'anàlisi s'ha realitzat per emissió, en flama d'aire- C_2H_2 mitjançant un espectrofotòmetre Varian, model 300 Plus (Laboratori de Recerca de Tudor).

El contingut de níquel es determina per electrodeposició anòdica de níquel i cobalt. A una altra part de la solució anterior s'hi afegeix una dissolució amoniacal al 35% fins a l'aparició d'una tonalitat blava que indica la formació de $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ i $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. L'electrodeposició es fa sobre un elèctrode de platí tipus Winkler amb una densitat de corrent de 18 mA/cm^2 fins a la completa desaparició de la tonalitat blava. El contingut de níquel es determina per pesada de l'elèctrode i tenint en compte el contingut de cobalt obtingut per absorció atòmica.

Finalment, la part remanent de la dissolució s'escalfa fins a l'ebullició i s'hi afegeix una dissolució de BaCl_2 al 10% en pes per determinar el contingut residual de sulfats. El precipitat de BaSO_4 format es filtra i es renta fins a la total desaparició de clorurs i s'introdueix amb el paper de filtre en un gresol de porcellana que es posa a la flama de manera que el paper de filtre cremi i s'elimini. Les restes s'escalfen a la mufla a una temperatura de 850°C i el contingut de sulfats es determina per pesada del residu sòlid.

El contingut de sulfats de les mostres preparades al laboratori i el contingut

de nitrats de totes les mostres s'ha determinat, després de digerir la mostra de la mateixa manera que en l'anàlisi precedent, per cromatografia iònica mitjançant un cromatògraf WATERS dels Serveix Científic-Tècnics de la Universitat de Barcelona (SCT-UB).

2.2.2 Espectroscòpia d'absorció infraroja de transformada de Fourier (FTIR)

Aquesta tècnica s'ha emprat per detectar la presència d'espècies aniòniques adsorbides en les mostres de β -Ni(OH)₂, ja siguin sulfats, carbonats o nitrats. Per a l'adquisició dels espectres FTIR de les mostres s'ha utilitzat un espectrofotòmetre Perkin Elmer Spectrum One de l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB) en mode transmissió sobre una pastilla que conté una petita quantitat de mostra diluïda en pols de KBr.

2.3 Caracterització estructural i microestructural

2.3.1 Difracció de pols

Difracció de raigs X (XRD)

Per a l'adquisició dels difractogrames de rutina s'ha emprat un difractòmetre Rigaku *Rotaflex* Ru 200-B (ubicat a l'ICMAB) operant amb radiació K_{α} del Cu ($\lambda_1 = 1,5406$ Å, $\lambda_2 = 1,5444$ Å) amb intervals de mesura de $0,02^{\circ}$ entre 5° i 90° i a una velocitat de $4^{\circ}/\text{min}$. Per tal de determinar l'IRF de l'instrument s'ha emprat un estàndard de quars, mesurat entre 1° i 160° amb intervals de mesura de $0,02^{\circ}$.

Per a l'estudi microestructural de les mostres s'ha emprat un difractòmetre Siemens D-500 (SCT-UB), operant amb radiació K_{α} del Cu ($\lambda_1 = 1,5406$ Å, $\lambda_2 = 1,5444$ Å) amb intervals de mesura de $0,03^{\circ}$ entre 5° i 105° i a una velocitat de $9,22^{\circ}/\text{min}$. Per tal d'evitar l'orientació preferencial tant de l'hidròxid de níquel com del grafit (en el cas de les mostres industrials), per a aquest tipus de mesures s'ha emprat un portamostres de càrrega lateral on la mostra es deixa caure a poc a poc i es compacta per efecte de la gravetat sense que s'indueixi una direcció determinada de compactació. L'IRF de l'instrument s'ha obtingut amb un estàndard LaB₆

mesurat en les mateixes condicions.

Difracció de neutrons (ND)

Les dades de difracció de neutrons s'han obtingut amb dos difractòmetres diferents:

- El difractòmetre D20 de l'Institut Laue Languevin (ILL), operant a $\lambda = 2,417895 \text{ \AA}$ amb un monocromador de grafit pirolític (HOPG(002)). Aquest difractòmetre està equipat amb un multidetector de posició de 1.600 cel·les que contenen una mescla de ^3He (3,1 bars) i CF_4 (0,8 bar). Les dades s'han mesurat en l'interval 5° i 155° , amb intervals de mesura de $0,1^\circ$ i a una velocitat de $30,6^\circ/\text{min}$. L'IRF de l'instrument s'ha obtingut amb un estàndard de $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ mesurat entre $0,9^\circ$ i 154° amb intervals de mesura de $0,1^\circ$.
- El difractòmetre d'alta resolució 3T2 del Laboratoire Léon Brillouin (LLB) operant a $\lambda = 1,2244 \text{ \AA}$, amb un monocromador de Ge(335). Aquest difractòmetre està equipat amb un banc de 20 detectors contenint ^3He d'espaiat angular de 3° . Les dades s'han pres amb intervals de mesura de $0,05^\circ$ entre 1° i 125° i a una velocitat de $0,12^\circ/\text{min}$. L'IRF de l'instrument s'ha obtingut amb un estàndard de $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ mesurat entre 2° i 130° amb intervals de mesura de $0,05^\circ$.

Una gràfica de la funció de resolució instrumental (IRF) de tots els difractòmetres emprats en aquesta tesi, tant de raigs X com de neutrons, es troba en el capítol 1 (figura 1.16).

2.3.2 Microscòpia

Microscòpia òptica (OM)

L'estudi per microscòpia òptica s'ha dut a terme mitjançant un microscopi Nikon Optiplot-M amb una magnificació màxima de 400 augments. Per a la seva observació, les mostres s'han dipositat en pols sobre un portamostres de vidre untat amb silicona.

Microscòpia electrònica de rastreig (SEM)

S'ha utilitzat un microscopi JEOL JSM-6300 (Servei de Microscòpia de la Universitat Autònoma de Barcelona, SME-UAB), amb un voltatge d'acceleració de 30 kV i amb una resolució de 3,5 nm. La interacció entre els electrons incidents (primaris) i els àtoms de la mostra produeix electrons retrodispersats (BSE), amb energies del mateix ordre que el feix primari (~ 50 KeV), i electrons secundaris (SE), amb energies inferiors. La imatge obtinguda amb els electrons retrodispersats permet obtenir informació sobre la composició química de la mostra i la resultant dels electrons secundaris sobre la topografia superficial. L'aparell incorpora un espectròmetre d'anàlisi per energia dispersiva de raigs X (EDX) Link, model ISIS-200, amb una resolució de 138 eV que permet fer una anàlisi composicional de la mostra mitjançant els raigs X emesos en ser irradiada.

A fi d'estudiar mostres en pols, se'n dispersa una petita quantitat en hexà a l'ultrasons durant uns quants minuts. Un cop s'obté una dispersió prou homogènia, se'n diposita una gota sobre un portamostres. Com que les mostres no són suficientment conductores, un cop s'ha evaporat l'hexà, es metal·litzen amb or prèviament a la seva observació.

Aquesta tècnica també s'ha emprat per a l'observació d'elèctrodes empastats. Aquests s'han tallat transversalment i se n'ha analitzat la composició a partir del senyal dels electrons retrodispersats, on l'escala de grisos permet diferenciar els elements més lleugers dels més pesants (aquests últims apareixen més clars). L'anàlisi EDX ha permès observar la distribució de dopants.

Microscòpia electrònica de transmissió (TEM i HRTEM)

Els estudis de microscòpia electrònica de transmissió de baixa resolució s'han realitzat emprant dos microscopis diferents. El primer és un microscopi Philips CM30 de 300 kV dels Serveis Científico-Tècnics de la Universitat de Barcelona (SCT-UB), amb una resolució punt a punt de 2,5 Å, i el segon un microscopi JEOL 1210, ubicat a l'ICMAB, amb una tensió d'acceleració de 120 kV, que permet obtenir una resolució òptima punt a punt de 3,2 Å. Aquest darrer té implementat un detector EDX Link, model QX2000 amb una resolució de 138 eV.

Per a l'estudi d'alta resolució s'ha fet servir un microscopi JEOL 2011 de 200 kV (SME-UAB), amb un poder de resolució en imatge punt a punt de 1,9 Å. Aquest microscopi està equipat amb una càmera digital Gatan CCD, un portamostres de doble inclinació ($\pm 25^\circ$) i té implementat un detector EDX Link ISIS.

Per a la seva observació, les mostres s'han preparat per dispersió en un bany d'ultrasons d'una petita quantitat de pols, prèviament mòlta, en hexà i dipositant unes quantes gotes de la solució resultant sobre una reixeta de coure o alumini coberta d'una pel·lícula de carbó. Tant β -Ni(OH)₂ com β -NiOOH descomponen sota el feix d'electrons per donar lloc a NiO per deshidratació [105], de manera que s'ha operat sempre a baixes intensitats. En el cas de β -NiOOH, com que la descomposició és extremament ràpida, les imatges s'han obtingut amb un temps d'exposició màxim d'un segon. En alguns casos, a causa de la baixa cristallinitat de les mostres, a la baixa intensitat de radiació emprada i als curts temps d'exposició, a fi d'obtenir un bon contrast i una brillantor adequada, les imatges han hagut de ser filtrades per IFFT (Inverse Filtered Fourier Transform).

Amb aquesta tècnica s'han calculat la mida de partícula fent la mitjana del diàmetre mesurat de 75 partícules.

2.4 Caracterització electroquímica

Els assaigs s'han dut a terme emprant un potenciostat/galvanostat Arbin BT 2042 (ICMAB) operant en mode galvanostat. Els valors de capacitat obtinguts s'expressen sempre respecte de la massa de fase β -Ni_{1-x}Co_x(OH)₂ present en l'elèctrode positiu. Els règims de càrrega i descàrrega es descriuen en termes de C/n on n és el nombre d'hores (sense incloure-hi el temps de sobrecàrrega) que caldria carregar la bateria a una intensitat determinada per obtenir una capacitat igual a la capacitat teòrica (289 mAhg _{β} ⁻¹). Per exemple, si prenem un gram de fase β i el sotmetem a un règim de C/5, estarem carregant i descarregant la bateria a una intensitat de 57,8 mA, valor que s'obté en multiplicar la capacitat teòrica per la quantitat de fase β , en aquest cas, un gram, i dividir-la pel temps, en aquest cas, cinc hores. Igualment, mC equival a C/(1/m). Una altra manera d'expressar la capacitat és en funció del nombre d'electrons intercanviats per mol de fase β -Ni_{1-x}Co_x(OH)₂ (NEE,

Number of Exchanged Electrons).

El protocol d'assaig consisteix en successives càrregues i descàrregues a un règim de C/5, aplicant una sobrecàrrega del 50% i amb assaigs de potència intercalats cada cinc cicles. El procés d'oxidació s'ha limitat en temps (el necessari per aplicar un 50% de sobrecàrrega) i la reducció s'ha limitat amb un potencial de tall d'1 V excepte durant els assaigs de potència, en què el potencial límit ha estat de 0,8 V, imitant els protocols industrials. Aquests assaigs consisteixen a fer descàrregues successives a règims decreixents i permeten estudiar la resposta de l'elèctrode en funció de la demanda d'intensitat. A règims elevats la utilització de l'elèctrode no és del 100% per raó de limitacions cinètiques. Així, en disminuir la intensitat, la capacitat de l'elèctrode va millorant i l'elèctrode va completant la descàrrega. A la figura 2.3 pot observar-se la corba de potencial respecte del temps d'un assaig de potència i la gràfica resultant de la capacitat en funció de la intensitat. Els règims establerts per als assaigs són 5C, 3,3C, 1,7C, C/1,2, C/3 i C/6 successivament, també imitant el protocol industrial emprat a Emisa. Aquest protocol també permet determinar si existeix degradació dels elèctrodes en realitzar els assaigs de potència per comparació de les capacitats a C/5 en els cicles anteriors i posteriors a l'assaig. Tots els assaigs han estat fets per duplicat i, en cas que s'hagin obtingut resultats diferents, s'ha dut a terme un tercer assaig.

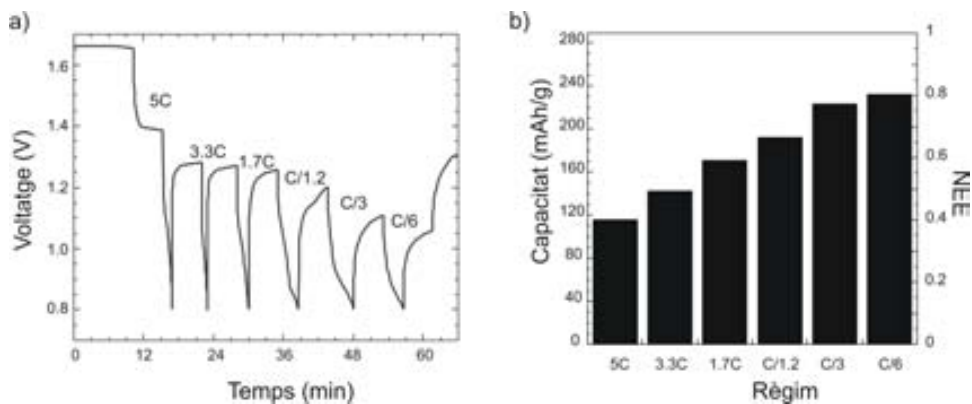


Figura 2.3: a) Variació del potencial amb el temps i b) de la capacitat respecte de la intensitat en un assaig de potència.

Les cel·les emprades han estat de tipus Swagelok de tefló com la que es mostra

a la figura 2.4, emprant un contraelectrode de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ i una solució de KOH 5M com a electròlit, essent el separador un disc de fibra de polipropilè SCIMAT 700/14. La reacció redox global és:

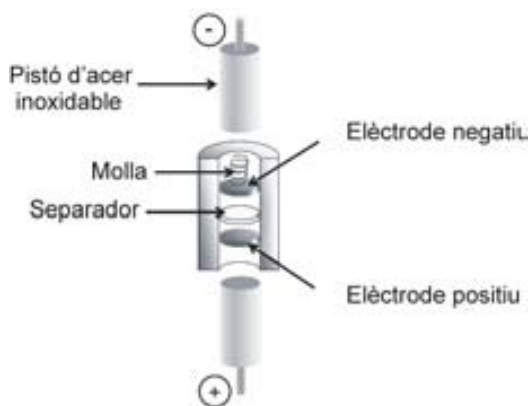
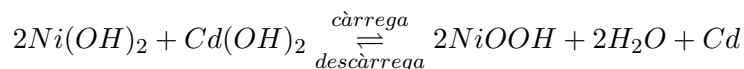


Figura 2.4: Esquema de les parts constituents d'una cel·la Swagelok.

Els elèctrodes positius s'han preparat seguint dues tecnologies d'elèctrode diferents: la tecnologia d'embossat, que és la que es fa servir en els elèctrodes comercials d'Emisa, i la tecnologia d'empastat, que implica l'ajut addicional de níquel per millorar la conductivitat. Els elèctrodes embossats es preparen imitant els elèctrodes industrials d'Emisa a escala de laboratori, embolcallant una quantitat determinada de matèria activa en una reixa de níquel que es plega en forma de discs d'1 cm de diàmetre. Aquest disc es premsa aplicant $0,13 \text{ Tm/cm}^2$, resultant en elèctrodes d'aproximadament un mil·límetre de gruix. La quantitat de matèria activa que contenen els elèctrodes s'ha fixat a 50 mg ja que, per a quantitats superiors, l'elèctrode esdevé massa gruixut per a una completa penetració de l'electròlit. Els elèctrodes empastats es preparen untant sobre una espuma de níquel (Goodfellow, puresa del 99%, porositat del 96,5%) una pasta que s'obté barrejant 67,5% de matèria activa prèviament mòlta, 28,9% de pols de níquel i 3,6% de politetrafluoroetilè (PTFE,

Aldrich, dispersió en aigua al 60% en pes) en isopropanol. Un cop l'espuma s'ha empastat es deixa assecar durant un dia a 50°C. Típicament s'empren 3 g de matèria activa per empastar ambdues cares d'una espuma quadrada de 3x3 cm, de la qual s'obtenen 9 elèctrodes en forma de disc d'un cm de diàmetre. Abans d'utilitzar els elèctrodes, es pressen aplicant 2 Tm/cm² i s'impregnen amb l'electròlit.

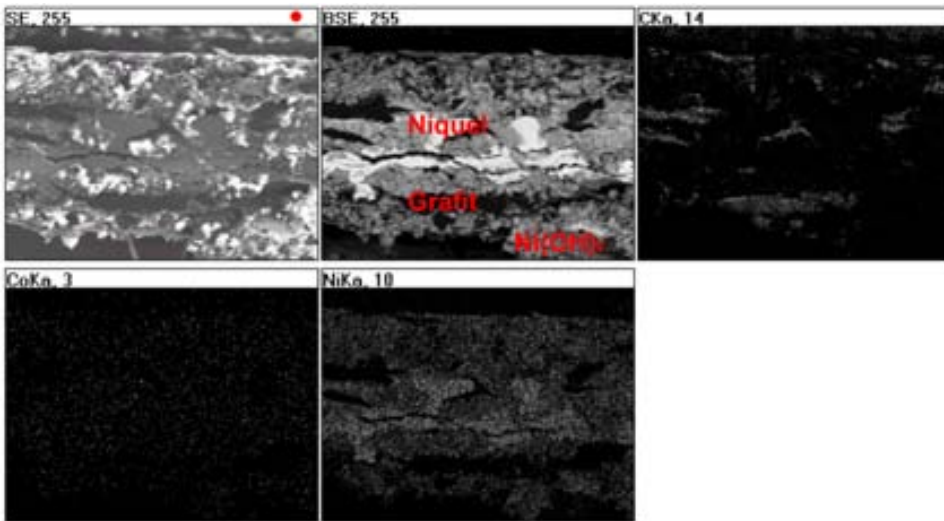


Figura 2.5: Imatges SEM de la secció transversal d'un elèctrode empastat corresponents als electrons secundaris (SE) i als electrons retrodispersats (BSE). Les tres imatges restants corresponen a l'anàlisi EDX dels elements que s'indiquen.

A la figura 2.5 poden observar-se les imatges SEM de la secció d'un elèctrode que encara no s'ha utilitzat. La primera de les fotografies correspon a una imatge obtinguda a partir dels electrons secundaris. La segona és una imatge de composició, obtinguda a partir dels electrons retrodispersats, on pot distingir-se perfectament l'espuma de níquel a la part central de l'elèctrode així com les escames de grafit distribuïdes homogèniament per tot l'elèctrode. A les imatges d'EDX es confirma la distribució homogènia del grafit així com la presència uniforme de cobalt que apareix homogèniament a totes les zones on també es troba l'hidròxid de níquel. La bona dispersió dels additius conductors obtinguda amb aquesta tecnologia facilita la percolació electrònica i, per tant, explica les importants millores de capacitat

obtingudes amb aquesta tecnologia. Els elèctrodes embossats, a més de presentar problemes de conductivitat, donen resultats menys reproductibles que els elèctrodes empastats. Tot i això són anàlegs als elèctrodes industrials fabricats per Emisa i permeten emprar la matèria activa sense aplicar cap modificació a la formulació industrial. Tal com es veurà més endavant, l'ús simultani d'ambdues tecnologies ha permès diferenciar els efectes propis de la tecnologia dels efectes intrínsecs a la matèria activa.

L'elèctrode negatiu s'ha preparat emprant la tecnologia d'empastat (28,9% de pols de níquel, 3,6% de PTFE i 67,5% de la matèria activa negativa preparada per Emisa, que incorpora un 6-8% de grafit en la seva formulació original). L'elèctrode negatiu se sobredimensiona en una relació 2:1 respecte de l'elèctrode positiu perquè no en limiti la capacitat en els assaigs.

Capítol 3

Estudi i optimització de la matèria activa industrial

L'objectiu de la recerca descrita en aquest capítol i desenvolupada en col·laboració amb les empreses Tudor i Emisa ha estat optimitzar el rendiment electroquímic de la matèria preparada en aquesta darrera. Per fer-ho, s'han comparat les seves característiques amb les d'altres matèries actives industrials comercials i, paral·lelament, s'ha desglossat el procés de síntesi d'Emisa en les diferents etapes que el constitueixen i s'han analitzat individualment. A partir dels resultats obtinguts es proposen modificacions en el procés de síntesi que resulten tant en un escurçament del procés com en una substancial millora del producte final.

3.1 Estudi de mostres de procedència industrial diversa

La complexitat intrínseca de l'elèctrode d'oxihidròxid de níquel és deguda a la interdependència dels múltiples paràmetres que intervenen en el seu rendiment electroquímic, ja siguin de caràcter fisicoquímic (mida de partícula, defectes, presència de dopants, etc.) com tecnològic (tipus d'elèctrode, additius emprats, etc.). Com ja s'ha esmentat, el desenvolupament de les bateries de níquel ha estat sovint basat en criteris empírics i, malgrat que encara no es comprèn del tot, la majoria de fabricants han desenvolupat processos de preparació de la matèria activa que resulten en bones prestacions del producte final. En general, l'hidròxid de níquel es prepara per precipitació directa per mitjà de l'addició d'una base forta, en el cas d'Emisa, hidròxid de sodi, a una dissolució d'una sal de níquel, essent el sulfat una de les més corrents i l'emprada per Emisa. A més, per a la posterior fabricació d'elèctrodes embossats com en el cas d'Emisa, el procés sintètic de la matèria activa sol incloure l'addició de grafit a fi de millorar-ne la conductivitat electrònica. En el cas dels elèctrodes empastats, posteriorment s'acostuma a afegir-hi petites quantitats d'altres additius, com ara níquel metàl·lic, també per augmentar la conductivitat electrònica. D'altra banda, i com ja s'ha esmentat a la introducció, l'hidròxid de níquel sol contenir també dopants (majoritàriament cobalt) que, tot i encarir el producte, en milloren el rendiment final.

Les característiques i prestacions de la matèria activa fabricada a Emisa s'han volgut comparar amb les d'altres matèries actives comercials malgrat desconèixer el seu procés de síntesi. Tot i això, les mostres estudiades han resultat tenir característiques similars.

3.1.1 Caracterització cristal·loquímica

Composició

A la taula 3.1 s'exposa la relació de les mostres industrials estudiades amb indicació dels resultats de les anàlisis químiques i la quantitat de fase β present en cadascuna d'elles. La matèria activa preparada a Emisa correspon a la mostra I3.

Totes les mostres contenen un petit percentatge de cobalt com a dopant que es troba en diferent quantitat, però en cap cas superior al 2% en pes i, excepte la

mostra I4, grafit com a additiu conductor. La mostra I2, que és la que conté una quantitat més elevada de grafit i de cobalt, és l'única que, a més, incorpora zinc. D'altra banda, totes presenten una petita quantitat d'ions residuals indicativa de la sal de níquel emprada en el procés de síntesi: sulfats en el cas de les mostres I1, I2 i I3 i nitrats en el cas de la mostra I4.

MOSTRA	Ni %	Co %	Zn %	SO ₄ ⁻² %	NO ₃ ⁻ %	Grafit %	β %
I1	47,1	0,41	0	0,2	<0,01	15,28	78,13
I2	49,4	1,26	0,17	1,4	0,02	19,68	76,19
I3	49,3	0,86	0	1,2	<0,01	13,65	79,28
I4	61,5	0,75	0	<0,05	0,2	0	98,30

Taula 3.1: Resultats de les anàlisis químiques de les matèries actives industrials.

Microscòpia òptica

L'observació de les mostres en el microscopi òptic indica que les partícules d'hidròxid de níquel i de grafit formen agregats que presenten una àmplia distribució de mides. En les mostres I1 i I3, el diàmetre d'aquests agregats oscil·la entre 10 μm i 150 μm, mentre que en la mostra I2 presenta valors d'entre 20 μm i 620 μm. Aquests agregats presenten diferències importants en color i morfologia. A la figura 3.1 es mostren imatges corresponents a les mostres I1, I2 i I3.

El color verd és degut a l'hidròxid de níquel mentre que les partícules més fosques i brillants corresponen al grafit. En les mostres I2 i I3 pot observar-se com el grafit no es distribueix uniformement en els aglomerats, fet que podria generar problemes de conductivitat als elèctrodes preparats amb aquestes mostres. En canvi, la mostra I1 és molt més homogènia que la resta i presenta un color molt fosc, sense les tonalitats verdes que s'observen en algunes zones dels agregats de les mostres I2 i I3. Pel que fa a l'aspecte, a les fotografies de la figura 3.1 pot veure's clarament com els agregats de les mostres I1 i I3 presenten una superfície rugosa mentre que els de la mostra I2 presenten una superfície molt més llisa.

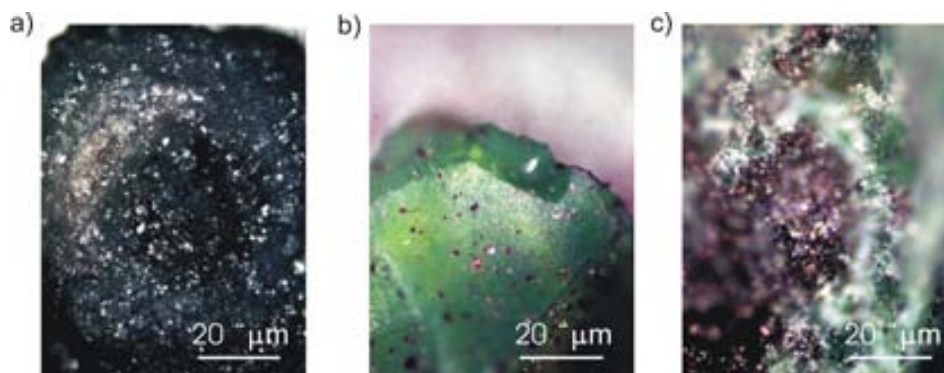


Figura 3.1: Imatges de microscòpia òptica de les mostres a) I1, b) I2 i c) I3.

Microscòpia electrònica de rastreig

A la figura 3.2 poden observar-se tres imatges de SEM corresponents a la mostra I1, cadascuna de les quals és una ampliació de l'anterior.

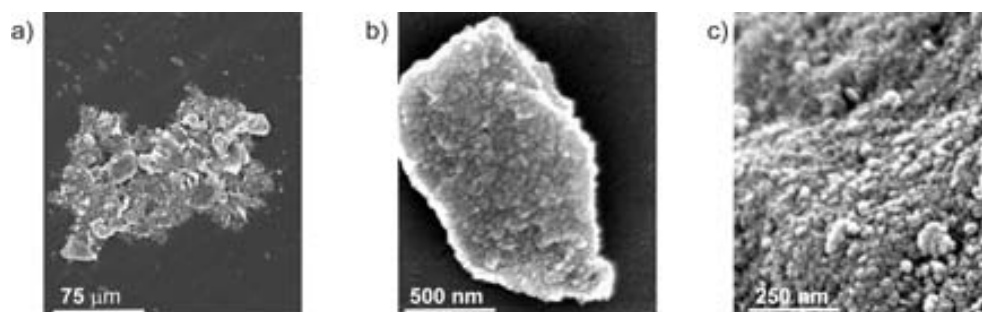


Figura 3.2: Imatges de SEM, cadascuna de les quals és una ampliació de l'anterior, de la mostra I1.

Poden observar-se fins a tres nivells d'organització de les partícules, fet que ja s'havia descrit per al β -Ni(OH)₂ [106]: un nivell macro, que correspon als aglomerats observats en el microscopi òptic i a la primera de les imatges de la figura; un nivell meso, que consisteix en les partícules que formen els agregats del nivell macro i a la segona imatge de la figura; i un nivell micro, que correspon a les partícules que constitueixen els agregats del nivell meso i que poden observar-se a la tercera de les

imatges de la figura. A la figura 3.3 s'esquematitzen els tres nivells d'organització alhora.

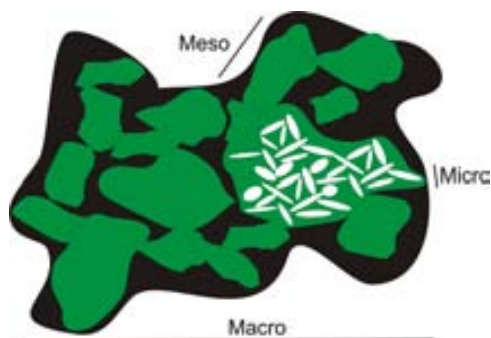


Figura 3.3: Esquema dels diferents nivells d'organització dels agregats de les mostres estudiades.

Igualment, poden definir-se dos tipus de porositat: l'espai lliure entre agregats meso, que pot definir-se com a mesoporositat, i l'espai entre partícules micro, que constitueix la microporositat.

Aquestes imatges són representatives de totes les mostres. Els agregats macro tenen mides de l'ordre de desenes o centenars de micres i els agregats meso tenen mides d'entre 80 nm i 2,1 μm en la mostra I1, d'entre 100 nm i 2,5 μm en I3, d'entre 160 nm i 3,2 μm en I2 i d'entre 330 nm i 14,2 μm en I4. Les partícules que constitueixen el nivell micro són, en tots els casos, de mida nanomètrica. Finalment, les mostres que contenen grafit, I1, I2 i I3, presenten característiques més similars, mentre que la mostra I4, que no en conté, està formada per agregats més grans i de mida més heterogènia.

Microscòpia electrònica de transmissió

La microscòpia electrònica de transmissió permet observar les partícules que constitueixen el nivell micro d'organització. A la figura 3.4 es mostren imatges corresponents a les partícules de les mostres I1 (imatge a)) i I4 (imatge b)) que presenten morfologia hexagonal, més regular en el cas de la mostra I1. Malgrat que la preparació de la mostra s'ha fet sempre de la mateixa manera, les partícules de la mostra I1 apareixen més disperses, mentre que en les altres mostres són majoritàries

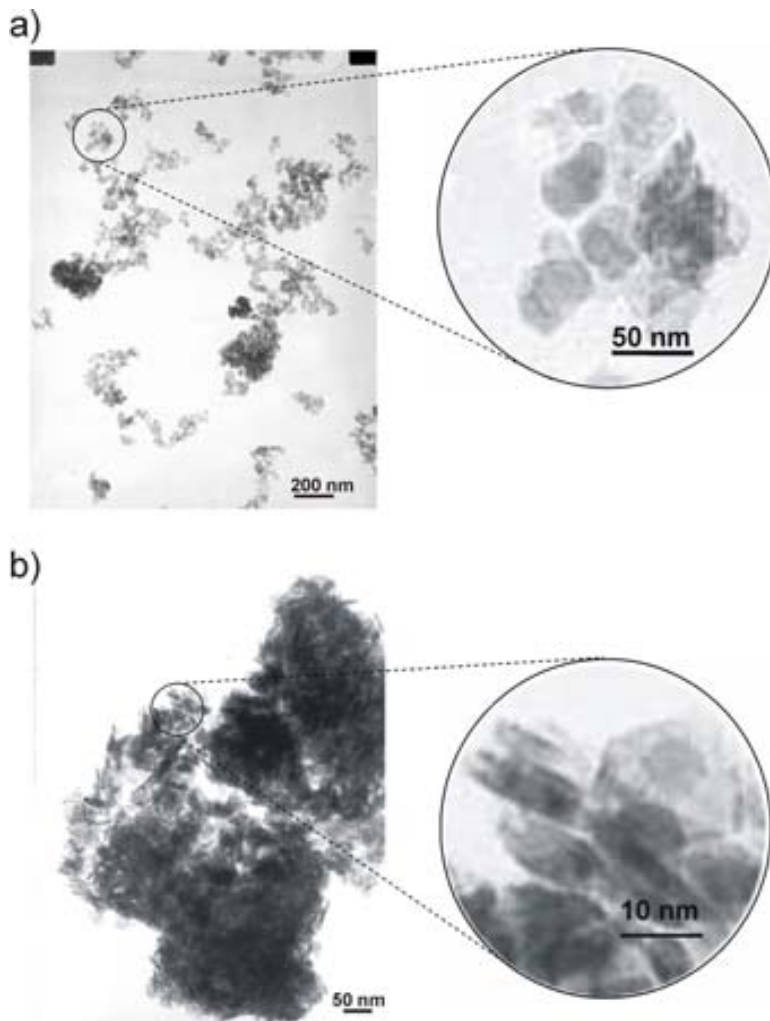


Figura 3.4: Imatges de TEM corresponents a les mostres a) I1 i b) I4.

les partícules aglomerades. El cas més extrem es dona per a la mostra I4 en què ja s'havien observat aglomerats més grans mitjançant la microscòpia electrònica de rastreig.

A la taula 3.2 es mostra el diàmetre de partícula mitjà estimat per a cada mostra. Aquests valors, que s'han obtingut com a mitjana de la mesura de 75 partícules, només són indicatius, ja que la determinació de la mida de partícula a partir d'imatges de microscòpia és sovint poc acurada degut a la dificultat de

mesurar les partícules més petites (problemes de contrast, més facilitat de mesura en les partícules més grans), als problemes derivats de l'aglomeració i al baix nombre de partícules mesurades [107]. Els valors obtinguts són de l'ordre de 200 Å en tots els casos, essent els valors més baixos els de les mostres I2 i I3 i el més alt el de la mostra I1. Aquesta darrera és curiosament la que presentava els agregats més petits en observar-la per microscòpia electrònica de rastreig. Així doncs, sembla que la tendència a aglomerar-se en les mostres que contenen grafit és més gran com més petites són les partícules d'hidròxid de níquel.

Mostra	Mida (Å)
I1	287 (82)
I2	195 (81)
I3	178 (84)
I4	233 (82)

Taula 3.2: Diàmetre mitjà de partícula de les mostres industrials mesurat a partir de les imatges de TEM amb la desviació estàndard entre parèntesis.

Difracció de raigs X de pols

A la figura 3.5 es mostra una ampliació dels difractogrames de totes les mostres estudiades on s'indexen les reflexions corresponents a la fase β -Ni(OH)₂ i on *C* indica les reflexions corresponents al grafit. Totes les mostres estudiades presenten reflexions molt amples corresponents al β -Ni(OH)₂, fet que és indicatiu de la seva baixa cristal·linitat. A la figura també s'indiquen els valors aproximats de la mida dels dominis que s'han calculat emprant la fórmula de Scherrer (amb $K = 0,94$, corresponent a una morfologia cilíndrica) a partir de la FWHM de les reflexions 100 i 001 i assumint que tot l'eixamplament correspon a efectes de mida finita (excepte la contribució instrumental, que ha estat corregida). Els diàmetres obtinguts són del mateix ordre que la mida de partícula mitjana determinada per microscòpia electrònica de transmissió.

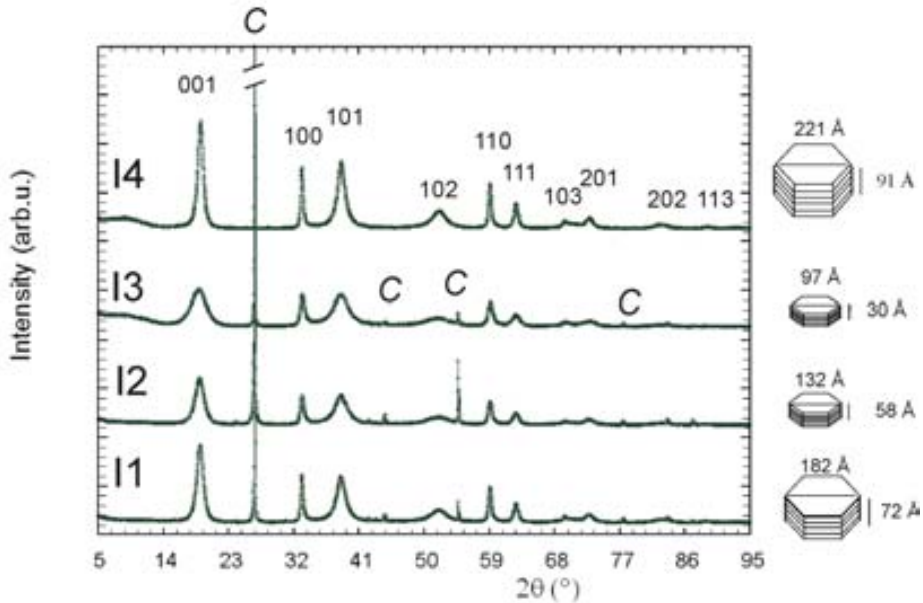


Figura 3.5: Diagrames de DRX de totes les mostres industrials estudiades, on s'indexen els pics corresponents a β -Ni(OH)₂ i on *C* indica les reflexions corresponents al grafit. Es mostra també un esquema dels dominis de difracció on s'indiquen les mides estimades a partir de les reflexions 100 i 001 mitjançant la fórmula de Scherrer.

Espectroscòpia d'absorció infraroja per transformada de Fourier (FTIR)

El rang de freqüències estudiat pot dividir-se en tres zones en les quals s'observen vibracions corresponents a espècies diferents:

- 4.000-1.500 cm⁻¹: en aquesta zona apareixen les freqüències d'estirament dels enllaços O-H que corresponen tant als hidroxils de la fase β -Ni(OH)₂ com als de la molècula d'aigua, que pot trobar-se adsorbida a la superfície de les partícules de β -Ni(OH)₂. En aquesta regió de l'espectre també hi apareix la flexió dels enllaços O-H de la molècula d'aigua.
- 1.500-600 cm⁻¹: en aquesta regió apareixen les bandes d'estirament degudes a les espècies intercalades o adsorbides com ara nitrats, carbonats o sulfats.

Segons el nombre de bandes que apareixen per cada espècie i la seva posició pot determinar-se el tipus de coordinació dels anions al metall.

- $600\text{-}400\text{ cm}^{-1}$: aquesta regió correspon a les vibracions de xarxa degudes a l'estirament dels enllaços Ni-O i a la flexió en el pla dels enllaços O-H.

A la figura 3.6 es troben els espectres IR de les mostres estudiades. A banda, a la taula 3.3 s'indiquen les bandes que apareixen en cada espectre amb l'assignació corresponent.

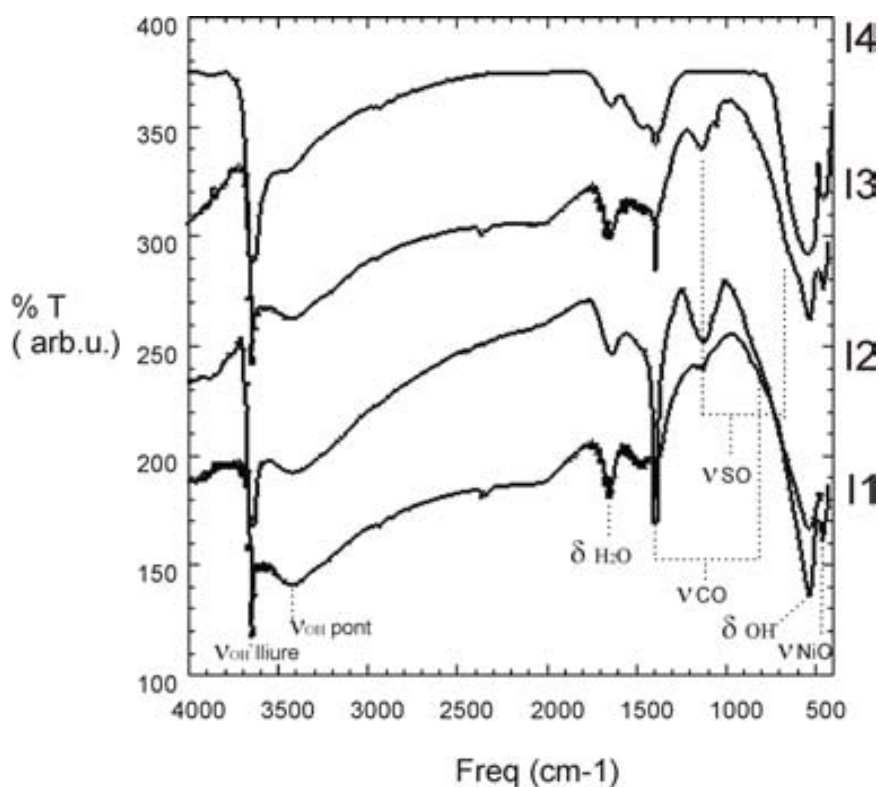


Figura 3.6: Espectre IR de les mostres I1, I2, I3 i I4 on s'assenyalen les bandes més importants.

La banda corresponent als hidroxils lliures, a 3.650 cm^{-1} i present en totes les mostres estudiades correspon a la fase $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$. La banda dels hidroxils pont, a 3.420 cm^{-1} i també present en totes les mostres, correspon a l'aigua adsorbida, la

Mostra	$\nu(\text{OH})$ lliure	$\nu(\text{OH})$ pont	$\delta(\text{OH})$	$\nu_3(\text{CO})$	$\nu_4(\text{CO})$	$\nu_3(\text{SO})$	$\nu_1(\text{SO})$	$\nu_4(\text{SO})$	$\delta(\text{OH})$	$\nu(\text{NiO})$
I1	3.641	3.424	1.646	1.385	-	1.066 1.133 1.164	-	-	530	458
I2	3.644	3.411	1.622	1.388 1.442	-	1.044 1.122	-	-	533	456
I3	3.641	3.429	1.646	1.385 1.468	805 671	1.045 1.112 1.180	938	618	540	460
I4	3.636	3.416	1.632	1.383 1.461	800	-	-	-	530	446

Taula 3.3: Freqüències de les principals bandes d'absorció observades en els espectres FTIR de les mostres industrials (cm^{-1}).

presència de la qual no és sorprenent atesa la petita mida de les partícules que constitueixen les mostres. La banda a 1.640 cm^{-1} també correspon a l'aigua adsorbida.

L'anàlisi de la segona zona fa palesa la presència d'ions sulfats en les mostres I1, I2 i I3. Aquests poden presentar dos tipus de coordinació al metall, unidentada o bidentada, segons si estan substituint un o dos grups hidroxil. En cas de formar un complex monodentat, l'ió sulfat disminueix de simetria i les bandes ν_3 i ν_4 es bifurquen. En canvi, si el complex és bidentat, la simetria disminueix i les bandes ν_3 i ν_4 es desdoblen en tres [108]. En aquest cas, en les mostres I1 i I3 la coordinació dels sulfats al níquel és bidentada, mentre que en I2 és monodentada. L'existència de bandes a 1.465 , 1.385 , 805 i 671 cm^{-1} en tots els espectres indica la presència de carbonats a totes les mostres. La coordinació dels carbonats als àtoms de níquel pot determinar-se a partir de la diferència de freqüència entre les bandes corresponents als carbonats que apareixen per sobre dels 1.000 cm^{-1} . Si aquesta pren un valor d'entre 70 i 100 cm^{-1} , com és el cas de totes les mostres, indica que l'espècie majoritària és la monodentada, mentre que una diferència d'uns 300 cm^{-1} correspondria a l'espècie bidentada [109].

L'existència de petites quantitats de sulfats que han quedat retingudes durant la síntesi en les mostres I1, I2 i I3 és consistent amb les anàlisis químiques presentades a la secció 3.1.1. Les bandes corresponents a la petita quantitat de nitrats adsorbits detectada en la mostra I4 per cromatografia iònica que haurien d'aparèixer al voltant de 1.500 i 1.298 cm^{-1} no s'observen en l'espectre d'aquesta mostra, ja sigui perquè s'encavalquen amb les bandes corresponents als carbonats o bé per la seva baixa quantitat.

3.1.2 Caracterització electroquímica

Els resultats obtinguts de la caracterització cristal·loquímica indiquen que, com calia esperar, les mostres industrials són molt similars entre elles i només presenten petites diferències de composició i de mida de partícula.

L'estudi electroquímico que es presenta a continuació s'ha fet emprant les dues tecnologies d'elèctrode descrites a la secció 2.4. Pel que fa a la mostra I4, com que no conté carbó inicialment, només se n'ha realitzat l'estudi en tecnologia d'empastat després d'afegir-hi un 15% de grafit.

Mostra	Diàmetre Å	Gruix Å	Composició	C_p cycle 8 (mAhg ⁻¹)	C_p cycle 13 (mAhg ⁻¹)	C_b cycle 8 (mAhg ⁻¹)	C_b cycle 13 (mAhg ⁻¹)	C_p 1,7C (mAhg ⁻¹)	C_b 1,7C (mAhg ⁻¹)
I1	182	72	Ni _{0,992} Co _{0,008} (OH) ₂	197 (4)	197(3)	174 (11)	175 (12)	181 (3)	135 (7)
I2	132	58	Ni _{0,972} Co _{0,025} Zn _{0,003} (OH) ₂	232 (1)	230 (1)	139 (32)	134 (35)	179 (11)	72 (19)
I3	97	30	Ni _{0,985} Co _{0,015} (OH) ₂	218 (4)	220 (1)	151(2)	143(14)	200 (4)	74 (8)
I4	221	91	Ni _{0,988} Co _{0,012} (OH) ₂	204 (0)	205 (2)	-	-	108 (34)	-

Taula 3.4: Característiques de les mostres industrials: diàmetre i gruix aproximats dels dominis de difracció calculats mitjançant la fórmula de Scherrer a partir de les reflexions 100 i 001, composició química, capacitats obtingudes en el vuitè i en el tretzè cicle emprant tecnologia d'empastat (C_p) i d'embossat (C_b) i capacitats obtingudes en el segon assaig de potència a un règim d'1,7 C per a ambdues tecnologies.

A la taula 3.4 es mostra la mida dels dominis de difracció estimada amb la fórmula de Scherrer, la composició química i els valors de capacitat obtinguts per a totes les mostres estudiades. Aquests darrers es presenten amb dos valors per mostra i tecnologia escollits arbitràriament com a representatius: el valor de la capacitat mitjana de dos experiments diferents en el cicle 8, abans d'un assaig de potència, i la capacitat mitjana en el cicle 13, després d'un assaig de potència. La comparació d'ambdós valors permet, a més, determinar si aquests assaigs degraden l'elèctrode. Finalment, també s'indica el valor de la capacitat mitjana obtinguda en els assaigs de potència per a cada tecnologia en el règim d'1,7 C. Entre parèntesis es dóna el valor de la desviació estàndard com a mesura de la dispersió dels resultats.

Resultats obtinguts amb tecnologia d'empastat

A la figura 3.7 es troba la representació de la capacitat respecte del nombre de cicles per a totes les mostres estudiades emprant la tecnologia d'empastat. Els resultats de capacitat obtinguts permeten agrupar les mostres estudiades en dos blocs: en el primer es troben les mostres I2 i I3, que presenten capacitats d'entre 220 i 230 mAhg⁻¹, i en el segon, les mostres I1 i I4, amb valors de capacitat menors i propers als 200 mAhg⁻¹. Aquest menor rendiment electroquímic podria atribuir-se, en principi, al fet que les darreres mostres presenten menor contingut de cobalt i una mida més gran dels dominis de difracció.

L'anàlisi dels valors de capacitat obtinguts abans i després dels assaigs de potència indica que aquests no afecten el comportament electroquímic ja que la capacitat en el cicle 8 és similar a la del cicle 13.

Pel que fa als assaigs de potència (vegeu la figura 3.8) les mostres que ofereixen una millor resposta a règims elevats són I1 i I3, mentre que a règims menors les capacitats més elevades s'obtenen, tal com ja s'ha esmentat, per a les mostres I2 i I3. La mostra I4 és la que presenta un pitjor rendiment a tots els règims estudiats.

Resultats obtinguts amb tecnologia d'embossat

A la figura 3.9 es troba la representació de la capacitat respecte del nombre de cicles per a totes les mostres estudiades emprant la tecnologia d'embossat.

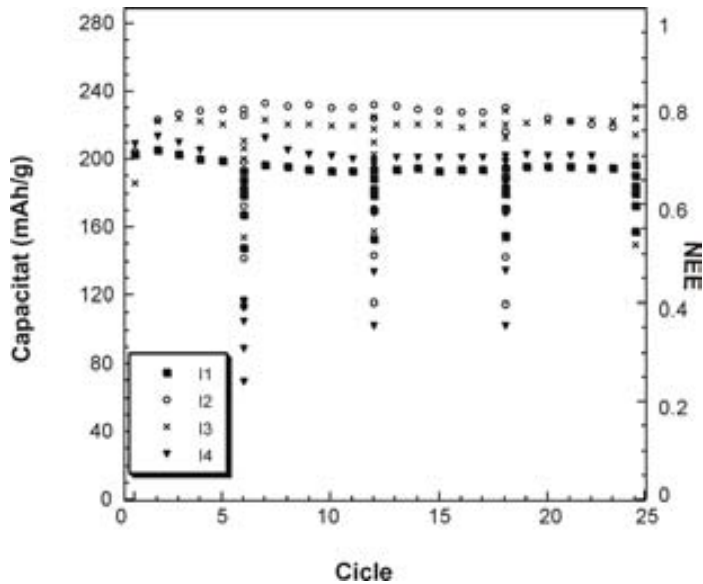


Figura 3.7: Representació de la capacitat de les mostres I1, I2, I3 i I4 respecte del nombre de cicles obtinguda emprant la tecnologia d'empastat.

De l'anàlisi d'aquests resultats (vegeu també la taula 3.4) se'n dedueix que la capacitat més elevada s'obté per a la mostra I1. Aquest fet és sorprenent ja que aquesta mostra és la que té un contingut de cobalt més baix, essent la mida dels dominis de difracció relativament gran. La mostra I3 té un rendiment lleugerament menor que el de I1, mentre que la mostra que presenta valors de capacitat més baixos és I2, tot i ser la que conté més quantitat de cobalt i l'única que conté zinc. A més, els resultats obtinguts per a aquesta darrera mostra presenten una desviació estàndard molt elevada, tant en el cicle 8 com en el 13, fet que indica que la reproductibilitat de les mesures és menor.

D'altra banda, a partir de la comparació dels resultats de la capacitat abans i després d'un assaig de potència es pot constatar que, amb aquesta tecnologia, els assaigs de potència tampoc no degraden els elèctrodes. Aquests es representen a la figura 3.10, on s'observa que les mostres I1 i I3 són les que donen millors resultats a règims alts. No obstant això, a règims intermedis i baixos, la mostra I1 és la que presenta els valors més alts de capacitat. La mostra I2 dona un resultat similar durant tot l'assaig de potència i inferior a la mostra I1 gairebé en un 50%.

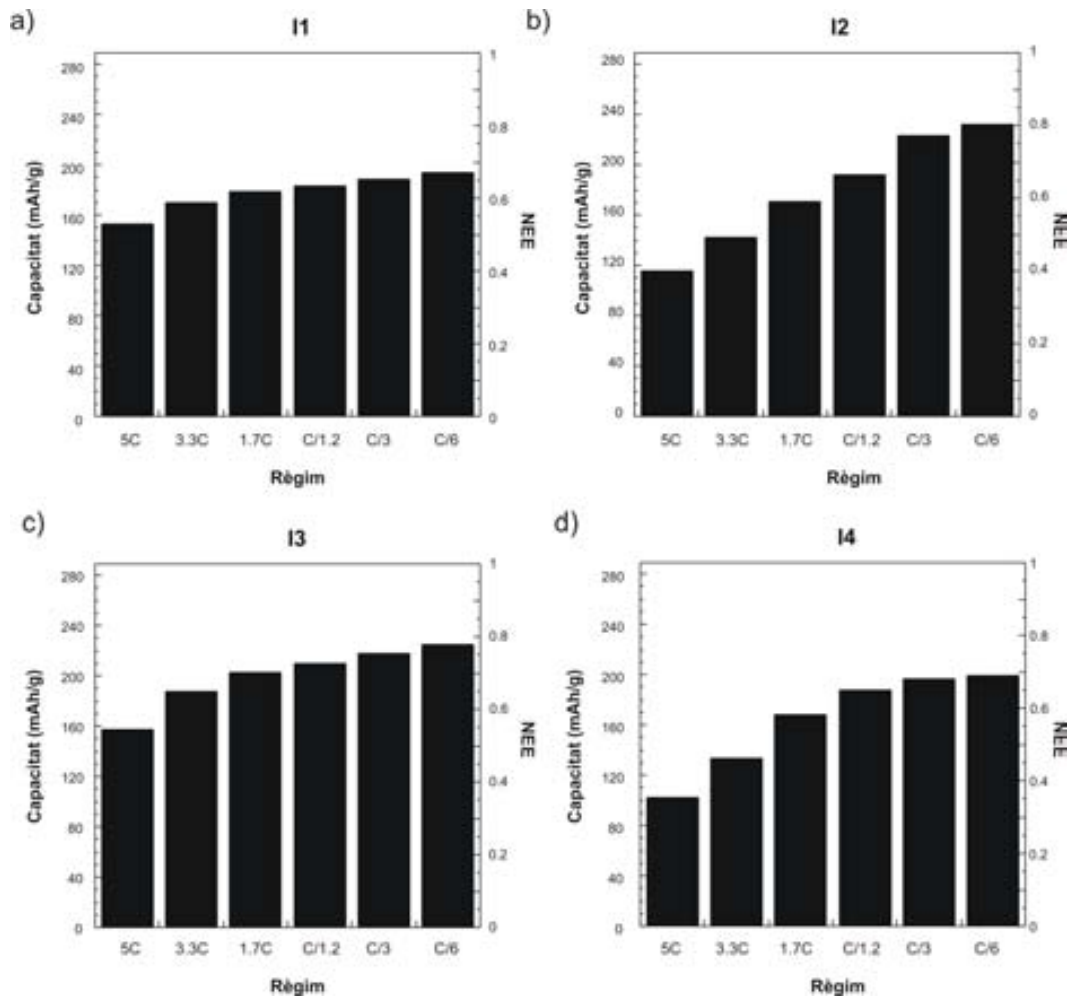


Figura 3.8: Resultats dels assaigs de potència obtinguts emprant la tecnologia d'em-pastat de les mostres a) I1, b) I2, c) I3 i d) I4.

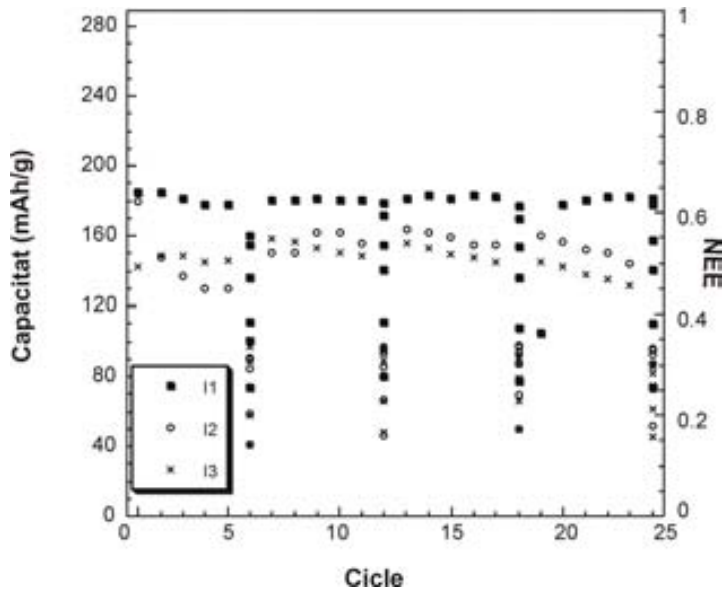


Figura 3.9: Representació de la capacitat de les mostres I1, I2 i I3 respecte del nombre de cicles obtinguda emprant la tecnologia d'embossat.

Comparació de les dues tecnologies i discussió dels resultats

Els elèctrodes preparats segons la tecnologia d'empastat incorporen pols de níquel com a additiu conductor i, per tant, la seva conductivitat està optimitzada. Els resultats obtinguts emprant aquesta tecnologia posen de manifest la importància de les petites diferències existents entre les mostres. Tal com calia esperar, s'obté un millor rendiment electroquímic per a aquelles matèries actives que incorporen una major quantitat de dopants i presenten una mida menor dels dominis de difracció.

No és així pel que fa a la tecnologia d'embossat. Sorprenentment, en aquest cas la mostra I1 presenta un rendiment clarament superior i més constant que la resta malgrat que conté una quantitat molt baixa de cobalt i presenta una mida dels dominis superior a la de la resta de mostres.

De la comparació dels resultats se'n pot deduir que la menor capacitat amb tecnologia d'embossat de les mostres I2 i I3 estaria vinculada a una pitjor conductivitat de l'elèctrode. Tanmateix, aquestes mostres presenten un percentatge de grafit molt similar al de la mostra I1, fet que suggereix que el paràmetre realment important

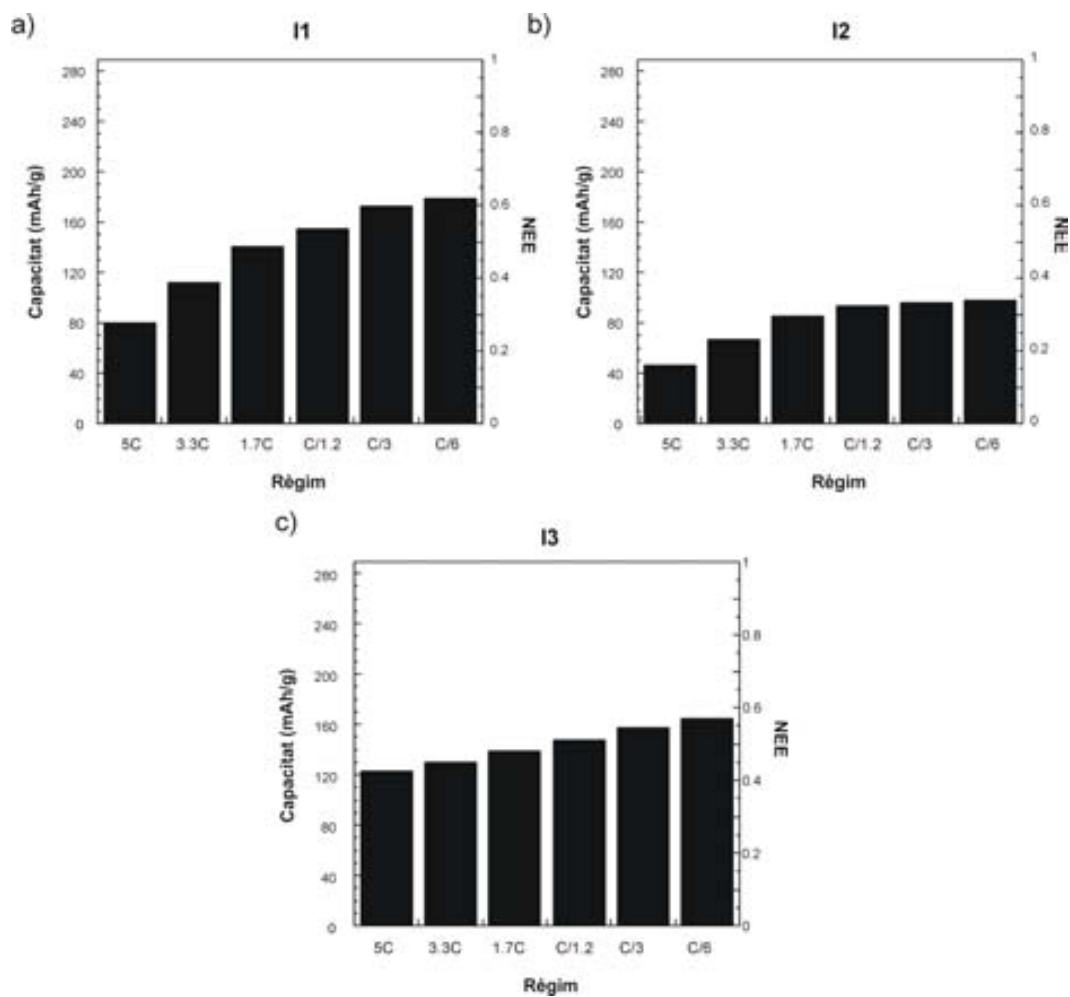


Figura 3.10: Resultats dels assaigs de potència emprant la tecnologia d'embossat de les mostres a) I1, b) I2 i c) I3.

per al seu funcionament no n'és el contingut, sinó la distribució. Cal destacar que aquest factor arriba fins i tot a prevaler sobre d'altres, com per exemple el contingut de dopants. Aquesta hipòtesi és recolzada pels resultats de l'estudi per microscòpia òptica, que indicaren una major homogeneïtat en el cas de la mostra I1 com ho prova el fet que els resultats obtinguts amb les dues tecnologies per a aquesta mostra són relativament similars (figura 3.11). Així doncs, el nostre estudi permet concloure que les mostres I2 i I3 podrien millorar el seu rendiment electroquímic en tecnologia d'embossat, que és la tecnologia emprada per Emisa, si es millorés la seva homogeneïtat, mentre que la conductivitat de la mostra I1 estaria ja optimitzada. A fi de confirmar-ho, s'ha fet un estudi de mòlta emprant la mostra I3 que es presenta a la secció 3.3.

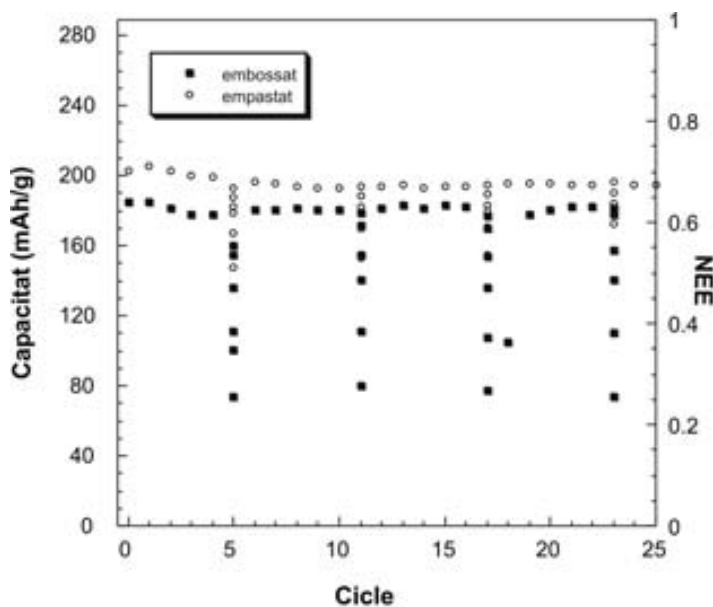


Figura 3.11: Representació de la capacitat de la mostra I1 respecte del nombre de cicles obtinguda amb les dues tecnologies d'elèctrode.

3.2 Estudi del procés industrial de síntesi

El procés industrial emprat per Emisa s'ha escalat en una planta pilot que s'ha instal·lat al mateix laboratori d'Emisa, amb una reducció de la producció de 1.250 kg a 1,25 kg. Un cop reproduïda la síntesi industrial s'han modificat diverses variables del procés per observar el seu efecte en les característiques i rendiment del producte final. L'etapa de mòlta s'ha estudiat directament amb matèria industrial real i es descriu al final del capítol (vegeu l'apartat 3.3).

3.2.1 Descripció del procés industrial de síntesi

El procés industrial d'Emisa consisteix en les set etapes següents:

1. Etapa de reacció

En aquesta etapa té lloc la precipitació del $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x(\text{OH})_2$ segons la reacció descrita a l'apartat 2.1, afegint 550 kg d'una dissolució de NaOH al 50% en pes sobre 2.064 kg d'una dissolució de NiSO_4 i CoSO_4 (400 g/l i 8 g/l), mantenint l'agitació del reactor a velocitat constant durant 20 minuts.

2. Etapa d'addició del grafit

La barreja emprada com a additiu conductor consisteix en 40 kg de grafit en escames i 10 kg de grafit en pols que s'afegeix sense deixar d'agitar. Un cop feta l'addició, l'agitació es manté durant 20 minuts més.

3. Etapa de sedimentació

La barreja obtinguda es transvasa als tancs de sedimentació i es deixa reposar un mínim de sis hores en el medi de reacció. L'objectiu d'aquesta etapa és augmentar la mida de partícula pel fenomen d'*Ostwald ripening* (maduració), que consisteix en la dissolució de les partícules petites per recristal·litzar sobre les grans [100].

4. Etapa de rentat

Es fan vuit rentats amb aigua a fi d'eliminar-ne els sulfats. Amb l'objectiu de facilitar la separació de les aigües mares per decantació, s'afegeix al medi

una petita quantitat de floculant (tensioactiu) de concentració 0,4 g/l en cada rentada, que provoca l'agregació de les partícules col·loïdals en suspensió.

5. Etapa de premsat

En aquesta etapa s'elimina la major quantitat possible d'aigua de la pasta obtinguda després de la darrera decantació mitjançant filtres premsa.

6. Etapa d'assecat

L'assecat de la matèria activa es fa en dues etapes: en primer lloc es transfereix el producte premsat a un forn de preescalfament, a 150°C, i al cap d'una hora es transfereix al forn de manteniment, que es troba a 120°C, i s'hi deixa durant quinze hores. Finalment, amb l'objectiu de millorar el processament del producte, s'hi afegeix aigua de manera controlada fins a assolir un 6-9% en pes.

7. Etapa de mòlta

En aquesta etapa la matèria activa, que es troba en forma de terrossos d'aproximadament 15 cm de diàmetre, se sotmet a un procés de mòlta per facilitar-ne la manipulació i obtenir una major eficiència electroquímica.

3.2.2 Adaptació de la síntesi industrial a la planta pilot

La simulació de la síntesi industrial a la planta pilot ha fet necessària l'adaptació de cada part del procés. A la figura 3.12 pot observar-se un esquema i imatges de les diferents etapes de la síntesi tant industrial com de la planta pilot.

A la planta pilot la reacció s'ha dut a terme per mitjà de dos embuts d'addició (un per a l'hidròxid de níquel i cobalt i l'altre per a l'hidròxid sòdic) que simularien els dipòsits auxiliars on s'emmagatzemen aquests reactius a la planta industrial i que s'uneixen al reactor mitjançant un tub de làtex. El reactor, construït en acer inoxidable, incorpora un agitador en hèlix del mateix material. La sedimentació, que en la síntesi industrial té lloc en tancs especials, es fa en el mateix reactor. En relació amb l'etapa de rentat, s'ha passat d'emprar els tancs industrials a l'ús de vasos de precipitats. Els filtres premsa industrials s'han substituït per un filtre Büchner i l'assecat s'ha fet també en forns, tot i que de menors dimensions. Finalment, per a

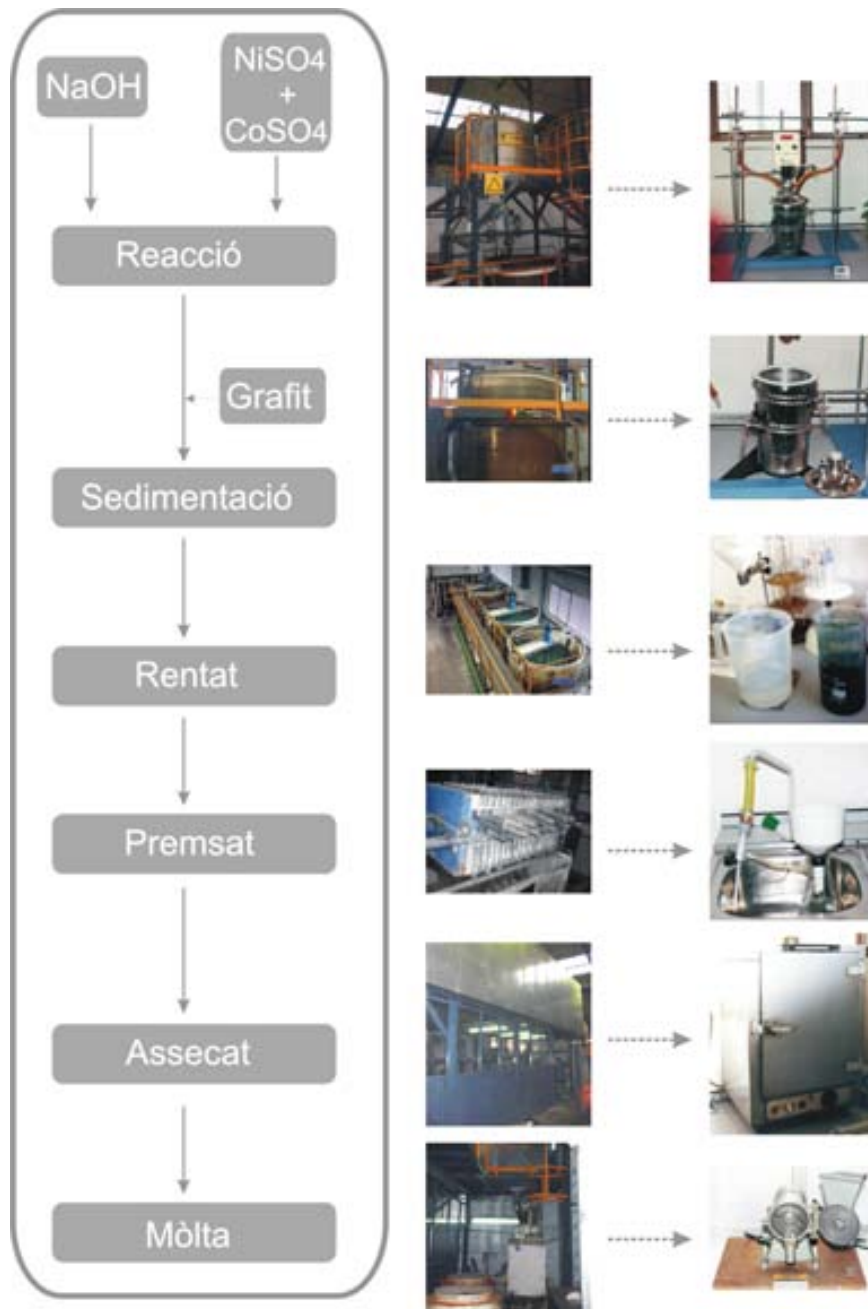


Figura 3.12: Esquema de les etapes del procés industrial de síntesi i imatges de l'adaptació d'aquest a la planta pilot.

l'etapa de mòlta s'ha emprat un micromolí Culatti que disposa de diferents tamisos amb els quals s'aconsegueix ajustar la granulometria del producte.

A la taula 3.5 es comparen les principals característiques d'una mostra preparada a la planta industrial (I) amb les d'una de sintetitzada a la planta pilot (P). Les característiques cristal·loquímiques de les mostres són, tal com es pretenia, molt similars. Ambdues presenten una mida aproximada dels dominis de difracció (obtingudes de la mateixa manera que per a les mostres industrials, secció 3.1.1) de l'ordre de 100 Å de diàmetre i d'uns 30 Å de gruix. Pel que fa a la composició, els percentatges de níquel i cobalt són pràcticament iguals així com la quantitat determinada de sulfats retinguts durant la síntesi. El contingut de grafit també és molt similar, tot i que lleugerament superior en la mostra preparada a la planta pilot.

Mostra	Diàmetre (Å)	Gruix (Å)	% Ni	% Co	% SO ₄ ²⁻	% Grafit
I	97	30	49,3	0,86	1,2	13,70
P	154	30	48,9	0,90	1,2	15,7

Taula 3.5: Principals característiques cristal·loquímiques d'una mostra industrial (I) i d'una mostra sintetitzada a la planta pilot (P): diàmetre i gruix aproximats dels dominis calculats mitjançant la fórmula de Scherrer a partir de les reflexions 100 i 001 i resultats de l'anàlisi química.

Als apartats següents es presenta la descripció de les variacions realitzades en cada part del procés així com la caracterització de les mostres resultants incloent-hi el comportament electroquímic. Aquest últim s'ha estudiat segons el protocol descrit a l'apartat 2.4, emprant una o ambdues de les tecnologies d'elèctrode segons el cas. Les taules on es representen les característiques de cada mostra inclouen el valor de la capacitat mitjana de dos experiments diferents en el cicle 8, que s'ha triat arbitràriament com a representatiu, amb el valor de la desviació estàndard entre dos experiments com a mesura de la dispersió dels resultats i, per tant, de la reproductibilitat dels experiments.

3.2.3 Estudi de l'etapa de reacció

En un procés industrial l'ús de solucions concentrades és necessari per minimitzar el volum de reactius emmagatzemat. Així doncs, en el nostre estudi s'ha mantingut la concentració de les dissolucions i només s'ha variat la seqüència d'addició dels reactius que modifica, de manera indirecta, el pH de reacció.

Segons Singley & Carriel [110], el pH és un dels factors que influeixen en la relació $[\text{OH}]/[\text{Ni}]$ en el producte final, que hauria de ser igual a 2 en l'hidròxid de níquel estequiomètric $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Si el pH no és prou bàsic, poden formar-se hidroxisals com a producte primari de precipitació, fet que podria tenir un efecte negatiu en el rendiment electroquímic del producte final ja que algunes d'elles, com ara $\text{NiSO}_4 \cdot 3\text{Ni}(\text{OH})_2$ o bé $\text{NiSO}_4 \cdot 4\text{Ni}(\text{OH})_2$, són relativament estables. Els resultats obtinguts per aquests autors indiquen, tal com es pot veure a la figura 3.13¹, on es representa l'evolució de la relació $[\text{OH}]/[\text{Ni}]$ amb el pH a temperatura ambient, que aquestes hidroxisals metaestables evolucionen progressivament vers l'hidròxid de níquel a mesura que el pH es basifica. A més, aquesta transformació es veu afavorida amb un increment de la temperatura.

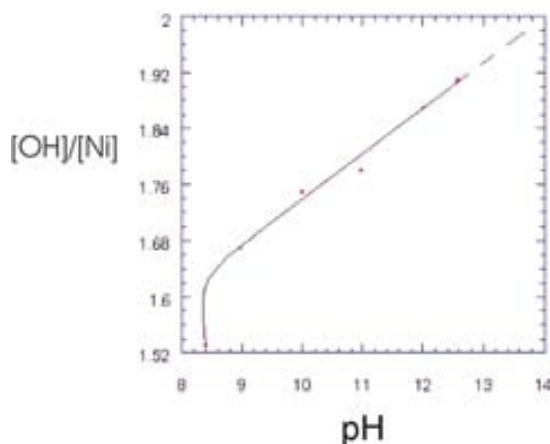


Figura 3.13: Variació amb el pH de la relació $[\text{OH}]/[\text{Ni}]$ en el producte resultant de la reacció del sulfat de níquel amb l'hidròxid sòdic.

¹Figura extreta de [110]

A fi de determinar la influència del pH de reacció en la matèria activa resultant del procés de síntesi s'han sintetitzat dues mostres sota les mateixes condicions invertint la seqüència d'addició dels reactius. En el cas de l'addició del NaOH (reactiu en excés) sobre la dissolució de sulfats (mostra PR1), tal com es fa en la síntesi industrial d'Emisa, el pH de la reacció pren un valor de 6 a partir de les primeres gotes de NaOH adicionades i va augmentant progressivament fins que, en assolir la relació estequiomètrica, augmenta bruscament i s'estabilitza prenent un valor final de 12,2 (figura 3.14). En canvi, l'addició en ordre invers (mostra PR2) permet dur a terme la reacció a un pH constant i superior a 12.

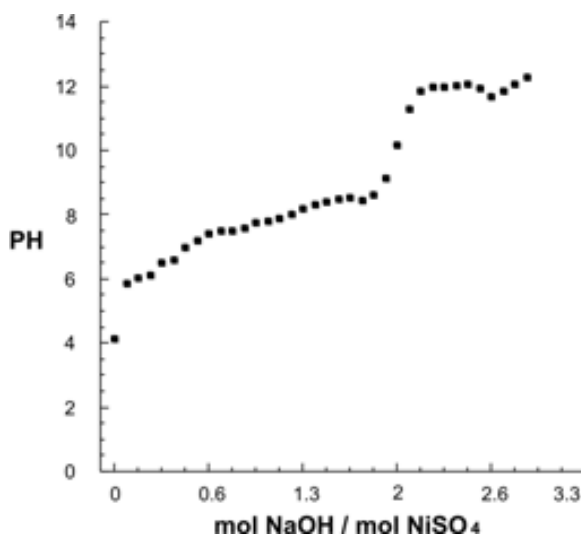


Figura 3.14: Evolució del pH de reacció en la síntesi de la mostra PR1 en la qual s'ha addicionat la dissolució de sulfats sobre la de NaOH.

Els resultats de la caracterització de les mostres preparades a pH variable (PR1) i a pH constant (PR2) es troben a la taula 3.6. Els resultats obtinguts per a totes dues mostres són molt similars i el contingut de sulfats en les dues mostres és proper a l'1%, fet que indica un contingut similar en hidroxisals corresponent a una relació $[\text{OH}]/[\text{Ni}] = 1,98$. Aquest resultat és a primera vista sorprenent però pot explicar-se si es té en compte que el temps transcorregut durant l'addició dels reactius és l'únic moment en què el pH del medi és diferent en totes dues reaccions. Aquest període, que com a màxim, dura 22 minuts, és només una petita proporció del total del temps

(unes 44 hores) que el producte resta en el medi de reacció a un pH proper a 12. Així doncs, les possibles hidroxisals formades disposen de suficient temps per evolucionar i donar lloc a hidròxid de níquel gairebé estequiomètric.

Mostra	Diàmetre (Å)	Gruix (Å)	% Ni	% Co	% SO ₄ ⁻²	C _b (mAhg ⁻¹)	C _p (mAhg ⁻¹)
PR1	146	34	49,3	0,85	1,03	180 (13)	217 (1)
PR2	146	36	49,4	0,92	0,85	219 (30)	211 (4)

Taula 3.6: Característiques de les mostres sintetitzades variant el pH de reacció: diàmetre i gruix aproximats dels dominis de difracció calculats mitjançant la fórmula de Scherrer a partir de les reflexions 100 i 001 i valors de capacitat obtinguts en el vuitè cicle emprant la tecnologia d'embossat (C_b) i d'empastat (C_p).

Atès que ambdós tipus de síntesi donen lloc a productes idèntics, cal esperar que presentin rendiments electroquímics similars. Els valors mitjans de capacitat obtinguts per cada tecnologia en el cicle 8 del protocol electroquímic de caracterització es troben a la taula 3.6 mentre que a la figura 3.15 poden observar-se els valors obtinguts al llarg de tot l'experiment. Els resultats per a les dues mostres són similars en ambdues tecnologies. En el cas dels elèctrodes empastats, els valors de capacitat en ciclatge a C/5 són pràcticament idèntics, i s'obtenen resultats diferents només en els assaigs de potència (figura 3.16), en què l'addició a pH no constant (PR1) dona lloc a capacitats lleugerament superiors, sobretot a intensitats elevades. En el cas dels elèctrodes embossats ocorre el mateix amb la diferència que, durant l'assaig de potència (figura 3.17), la mostra sintetitzada a pH constant (PR2) és la que presenta resultats una mica millors. De tota manera, aquestes petites diferències entre les mostres són del mateix ordre que les que s'observen en assaigs de potència consecutius realitzats sobre la mateixa mostra, motiu pel qual no poden considerar-se significatives.

Així, tal com calia esperar després dels resultats de la caracterització cristal·loquímica, les capacitats electroquímiques són similars, fet que indica que, en les condicions del procés industrial emprat a Emisa, l'ordre d'addició dels reactius, que al

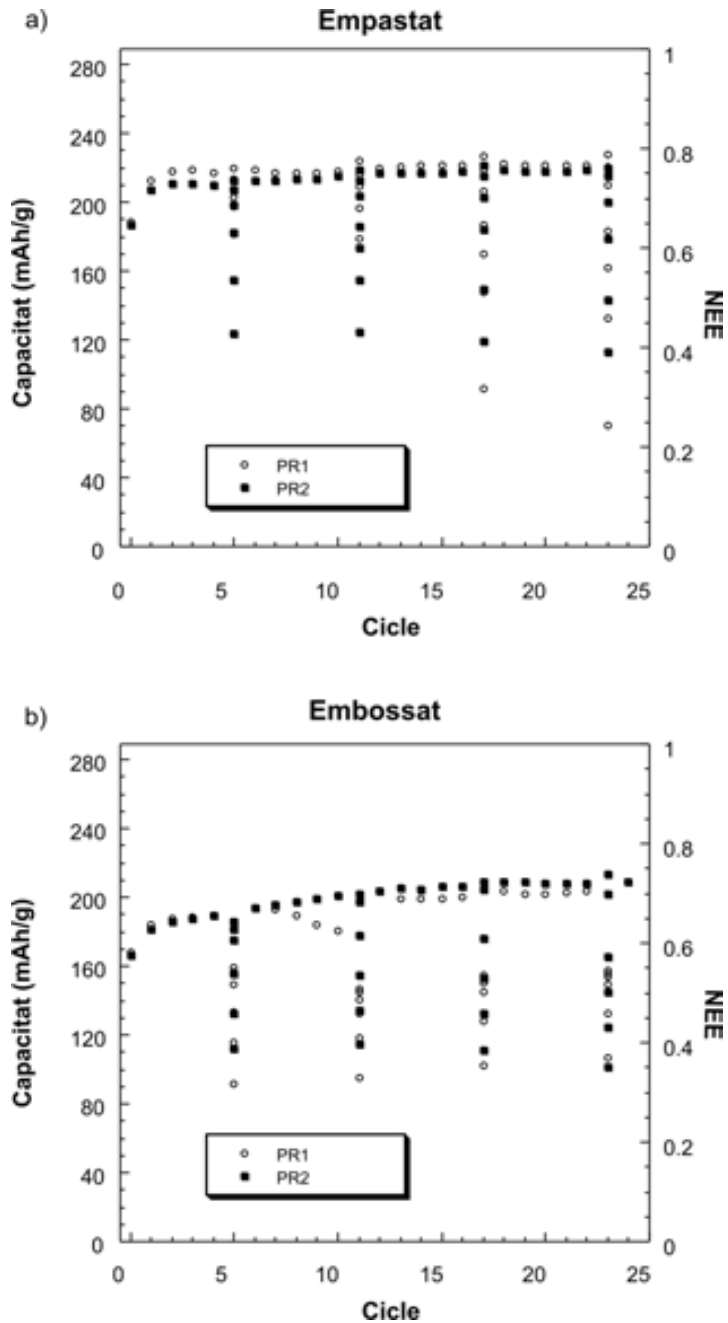


Figura 3.15: Representació de la capacitat respecte del nombre de cicles de les mostres sintetitzades a diferent pH obtinguda emprant la tecnologia a) d'empastat i b) d'embossat.

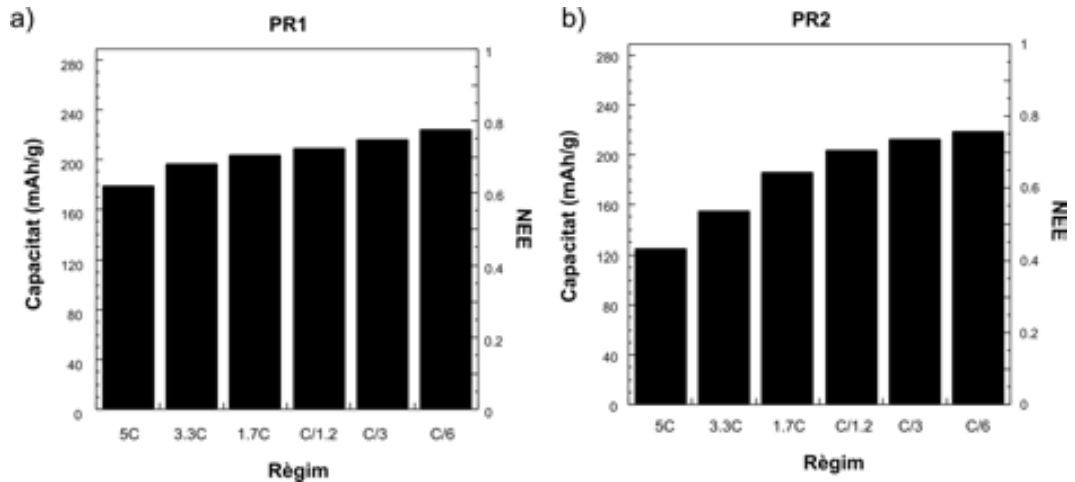


Figura 3.16: Resultats dels assaigs de potència de les mostres sintetitzades a diferent pH obtinguts emprant la tecnologia d'empastat. a) pH no constant (PR1) i b) pH constant (PR2).

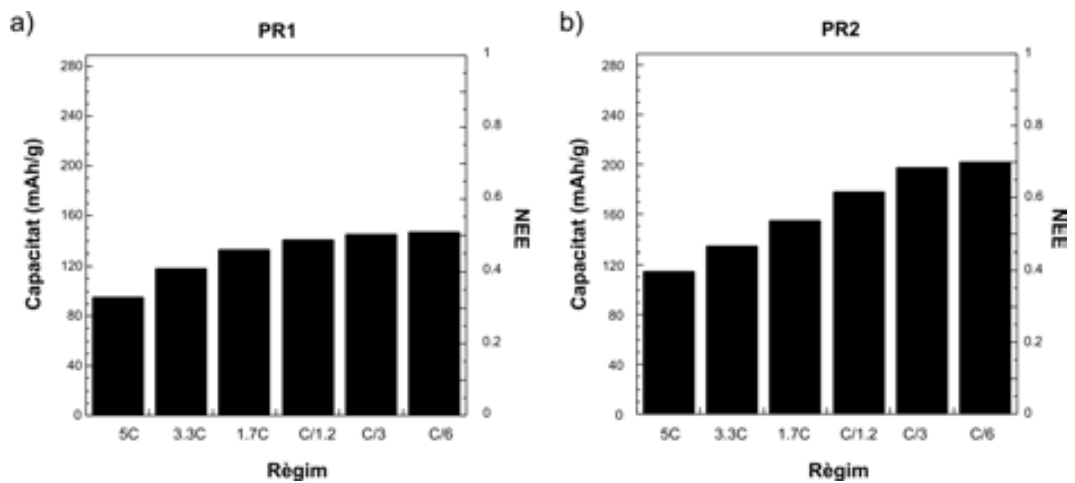


Figura 3.17: Resultats dels assaigs de potència de les mostres sintetitzades a diferent pH obtinguts emprant la tecnologia d'embossat. a) pH no constant (PR1) i b) pH constant (PR2).

seu torn determina el pH de reacció, no influeix apreciablement en el rendiment de la matèria activa obtinguda.

3.2.4 Estudi de l'etapa d'addició del grafit

En el procés industrial d'Emisa s'afegeixen dos tipus de grafit al producte de reacció: en pols i en escames. El grafit en pols té una superfície específica més elevada i, per tant, pot dispersar-se millor en el si de la matèria activa augmentant-ne la conductivitat, mentre que el grafit en escames s'addiciona perquè, en tenir una mida de partícula més gran, a banda d'augmentar la conductivitat, ajuda a retenir la matèria activa dins els elèctrodes embossats. La mida mitjana de partícula d'ambdós tipus de grafit, tant abans d'addicionar-lo a la matèria activa com al final del procés, un cop la matèria activa ja s'ha mòlt, s'ha determinat a partir d'un estudi de microscòpia òptica (vegeu la figura 3.18). En ambdós casos, la mida de les partícules disminueix després de fer la mòlta, sobretot en el cas de les escames, que passen d'un diàmetre mitjà de $280\ \mu\text{m}$ abans del procés de mòlta a $25\ \mu\text{m}$, mentre que el grafit en pols passa d'un diàmetre mitjà de $15\ \mu\text{m}$ a $8\ \mu\text{m}$.

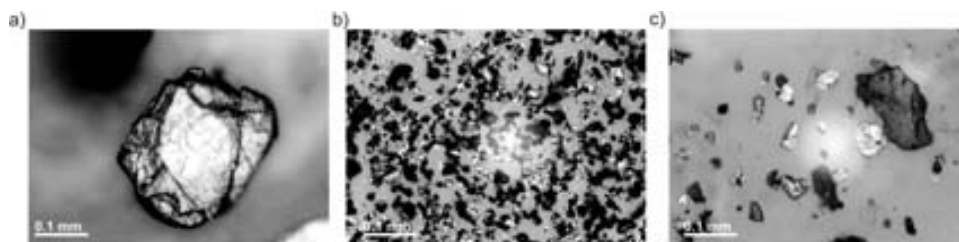


Figura 3.18: Imatges de microscòpia òptica dels dos tipus de grafit present en les mostres sintetitzades a Emisa a) en escames i b) en pols. c) Imatge de microscòpia òptica de la matèria activa un cop mòlta on pot apreciar-se la disminució de la mida de les partícules de grafit.

El grafit es pot afegir en diversos moments del procés. Amb la finalitat de determinar si aquest és un paràmetre que influeix en el rendiment electroquímic, s'han sintetitzat tres mostres diferents realitzant l'addició a cada una de les etapes indicades a la figura 3.19. En la primera d'elles, PG1, s'addiciona el grafit a la dissolució inicial de NaOH amb l'objectiu que, en addicionar la dissolució de sulfats, l'hidròxid

de níquel precipitati sobre el grafit i s'obtingui una mostra amb una conductivitat òptima. En el segon cas, PG2, s'addiciona el grafit després de la reacció, tal com es fa en el procés estàndard d'Emisa. El tercer cas, PG3, consisteix a addicionar el grafit gairebé al final del procés, és a dir, després de l'últim rentat.

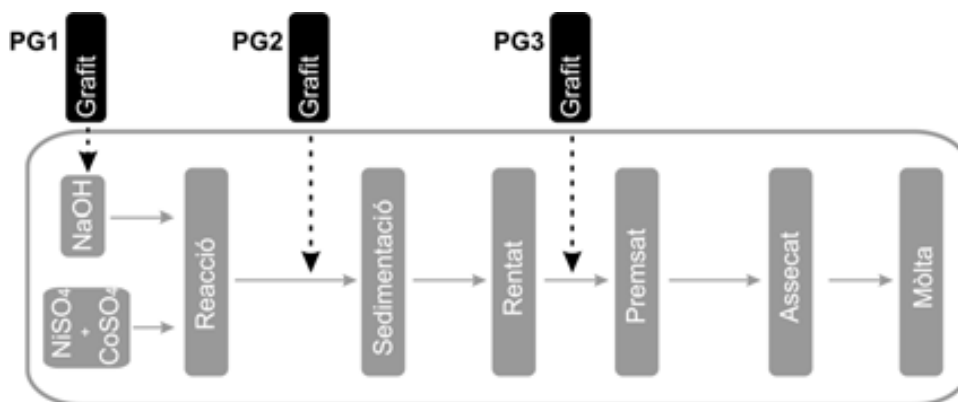


Figura 3.19: Etapes en què s'ha addicionat el grafit en la preparació de les mostres PG1, PG2 i PG3.

Durant el procés de síntesi ja es va observar que en el cas de l'addició del grafit a la dissolució de NaOH (PG1), contràriament al que s'esperava, l'hidròxid de níquel no precipitava sobre el grafit per raó que aquest és hidròfob i roman a la superfície del medi de reacció, fet que contribueix a augmentar l'heterogeneïtat de la mostra. En el cas de l'addició del grafit després de la reacció (PG2, que és la realitzada en el procés industrial d'Emisa), durant la sedimentació s'observà la formació de dues fases a causa de la diferent densitat del grafit i de l'hidròxid de níquel, de manera que aquest últim es disposa al fons del reactor i el grafit a sobre de l'hidròxid. Tot i això, la mescla d'aquestes fases es veu afavorida durant l'etapa de rentat gràcies a l'acció del floculant, que afavoreix l'aglomeració de les partícules. Finalment, en el tercer cas (PG3), no s'observa la segregació de les fases en cap moment però és també el cas en què la barreja de grafits i hidròxid de níquel ha estat menys homogeneïtzada posteriorment (no hi ha períodes d'agitació llargs de la barreja ni addició de floculant).

A la taula 3.7 es troben les característiques de les mostres PG1, PG2 i PG3, per a les quals només s'han fet assaigs electroquímics emprant la tecnologia d'embossat per

tal de no emmascarar possibles diferències de conductivitat en les mostres obtingudes derivades del seu diferent grau d'homogeneïtat. Tot i que les característiques d'aquestes mostres són molt semblants, macroscòpicament s'observa, com esperàvem, que la mostra obtinguda addicionant el grafit en l'etapa 1 (PG1) és poc homogènia i s'hi poden diferenciar zones més verdes i zones més negres. A les figures 3.20 i 3.21 es presenten les gràfiques que mostren els resultats de l'estudi electroquímic. El primer que crida l'atenció és el comportament de la mostra PG1, que ha variat de manera aleatòria en els tres experiments realitzats. Tot i que els assaigs electroquímics amb la tecnologia d'embossat solen ser menys reproduïbles, la desviació estàndard obtinguda per a aquesta mostra és molt més elevada que la de la resta i confirma que l'addició del grafit a la dissolució de NaOH inicial dóna com a resultat una mostra poc homogènia i, en conseqüència, amb pitjor rendiment electroquímic. Les mostres PG2 i PG3 donen lloc a valors de capacitat més elevats, sobretot en el darrer cas. Tot i això, la reproductibilitat és més elevada en el cas dels elèctrodes preparats amb la mostra PG2 ja que la desviació estàndard dels experiments realitzats és propera a zero.

Mostra	Diàmetre (Å)	Gruix (Å)	% Ni	% Co	C_b (mAhg ⁻¹)
PG1	91	25	48,3	0	159 (13)
PG2	103	24	48,8	0	182 (0)
PG3	97	25	47,3	0	196 (8)

Taula 3.7: Característiques de les mostres sintetitzades variant l'etapa d'addició del grafit: diàmetre i gruix aproximats dels dominis de difracció calculats mitjançant la fórmula de Scherrer a partir de les reflexions 100 i 001 i valors de capacitat obtinguts en el vuitè cicle emprant la tecnologia d'embossat (C_b).

Donar una explicació a aquestes darreres diferències és difícil. D'una banda, si l'addició té lloc després del rentat no s'observa separació de fases com en el cas de l'addició després de la reacció i, per tant, caldria esperar una mostra més homogènia i més conductora. D'altra banda, però, el fet d'afegir floculant a la barreja i l'agitació derivada de la realització de vuit rentats consecutius contribueixen a eliminar inho-

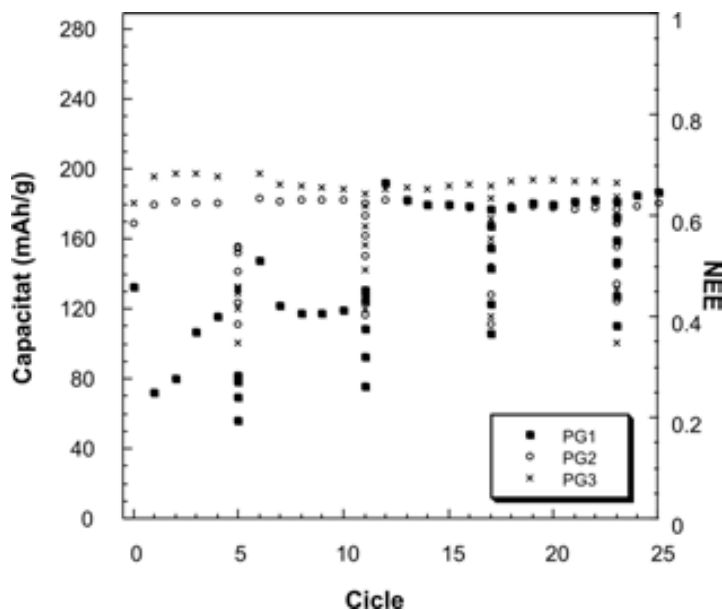


Figura 3.20: Representació de la capacitat respecte del nombre de cicles de les mostres sintetitzades afegint el grafit en diferents etapes del procés de síntesi obtinguda emprant la tecnologia d'embossat.

mogeneïtats locals. Pel que fa als assaigs de potència, s'observa, com calia esperar, que la mostra PG1 dona resultats pitjors tant a intensitats baixes com elevades, mentre que les mostres PG2 i PG3 presenten comportaments molt similars. Atès que els resultats són similars i, a falta d'assaigs a escala major que poguessin fer variar els resultats degut a la dificultat d'obtenir una barreja homogènia si el grafit s'afegia al final de la síntesi, no sembla indicat introduir variacions en l'etapa d'addició del grafit del procés industrial estàndard emprat a Emisa.

3.2.5 Estudi de l'etapa de sedimentació

Per a aquest estudi, s'han preparat mostres amb diferents temps de sedimentació, PS1, PS2, PS3 i PS4, deixant-les reposar 1, 3, 6 i 43 hores respectivament en el mateix medi de reacció. S'ha calculat que la concentració final de base en el medi de reacció és aproximadament 1 M.

Tal com s'ha esmentat a l'apartat 3.2.1, en aquesta etapa es pretén augmentar

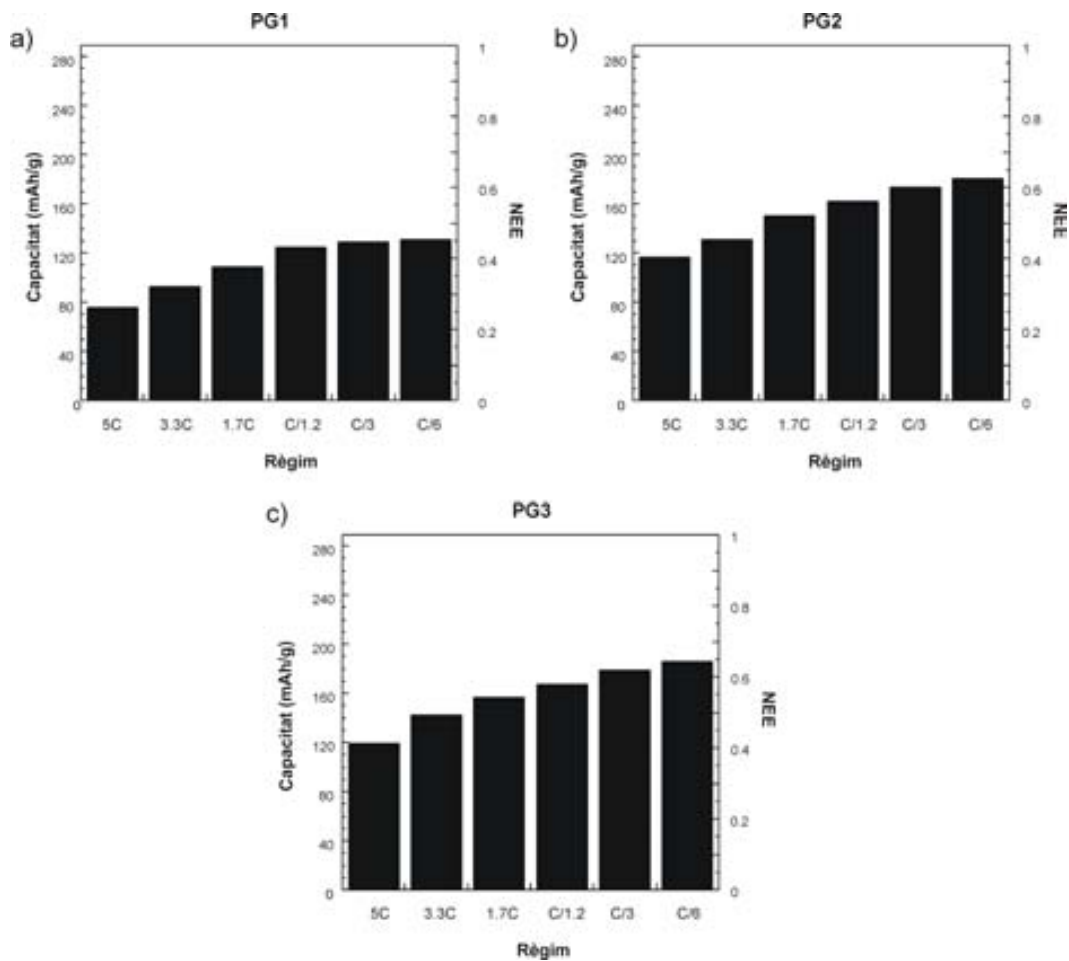


Figura 3.21: Resultats dels assaigs de potència de les mostres en què els grafit s'han addicionat en diferents parts del procés de síntesi obtinguts emprant la tecnologia d'embossat a) PG1, b) PG2 i c) PG3.

la mida de partícula per un procés de dissolució-recristal·lització anomenat *Ostwald ripening* en què les partícules més petites es dissolen i recristal·litzen sobre les més grans [100].

A la taula 3.8 es presenten els resultats de la caracterització d'aquestes mostres que, un cop més, són pràcticament idèntiques entre elles.

Mostra	Diàmetre (Å)	Gruix (Å)	% Ni	% Co	% SO ₄ ⁻²	C _b (mAhg ⁻¹)	C _p (mAhg ⁻¹)
PS1	154	28	48,9	0,85	1,10	190 (14)	213 (2)
PS2	151	30	49,4	0,86	1,01	160 (46)	218 (4)
PS3	146	34	49,3	0,85	1,03	180 (13)	217 (1)
PS4	158	39	48,6	0,91	1,14	195 (30)	213 (4)

Taula 3.8: Característiques de les mostres sintetitzades variant el temps de sedimentació: diàmetre i gruix aproximats dels dominis de difracció calculats mitjançant la fórmula de Scherrer a partir de les reflexions 100 i 001 i valors de capacitat obtinguts en el vuitè cicle emprant la tecnologia d'embossat (C_b) i d'empastat (C_p).

A la figura 3.22 poden observar-se els difractogrames corresponents a les quatre mostres i l'evolució de la mida dels seus dominis de difracció, estimada emprant la fórmula de Scherrer. Els resultats indiquen que un augment del temps de sedimentació d'1 a 43 hores representa només un increment mitjà aproximadament d'uns 4 Å en diàmetre i uns 12 Å en gruix.

Davant d'aquests resultats no és sorprenent que el rendiment electroquímic d'aquestes mostres sigui també similar, fet que pot observar-se tant a la taula 3.8 com a la figura 3.23. Altra vegada, amb tecnologia d'embossat les desviacions estàndard dels resultats per a una mateixa mostra són més elevades que les diferències observades entre mostres diferents.

En el cas dels assaigs de potència (figures 3.24 i 3.25) el resultat és també semblant. En tecnologia d'empastat els resultats presenten valors molt propers per totes les mostres (a excepció de la mostra que ha sedimentat durant 6 hores (PS3) per a la qual els valors de capacitat a intensitat elevada són superiors), mentre que en

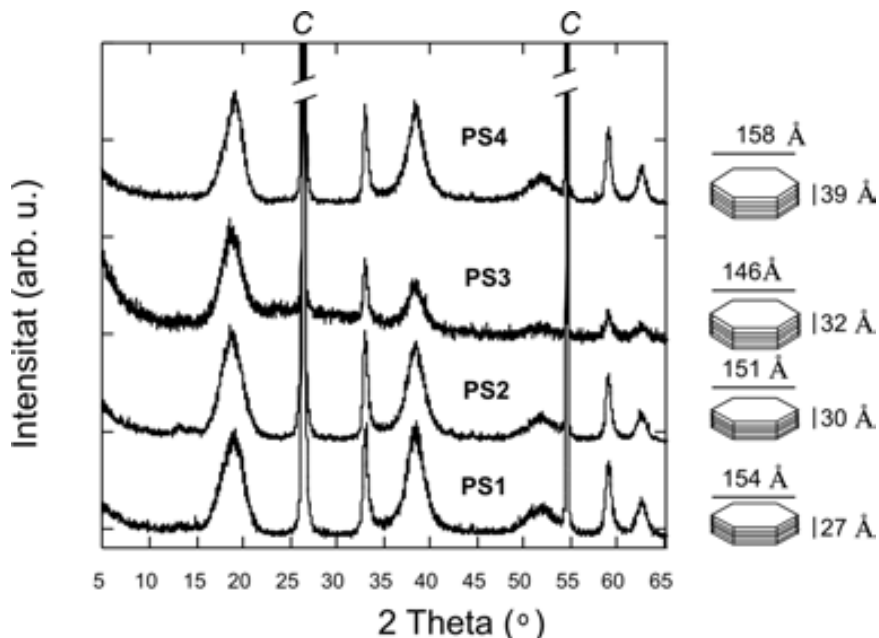


Figura 3.22: Diagrames de DRX de les mostres sintetitzades a la planta pilot amb diferents temps de sedimentació i esquema dels dominis de difracció corresponents (on s'indiquen les mides aproximades calculades mitjançant la fórmula de Scherrer a partir de les reflexions 100 i 001). Les reflexions corresponents al grafit s'indiquen amb una *C*.

el cas de la tecnologia d'embossat s'obtenen resultats millors per a les mostres amb temps de sedimentació d'1 i 3 hores (PS1 i PS2). Tot i això, aquests fets no poden considerar-se significatius ja que la desviació estàndard en els valors de capacitat obtinguts en aquests assaigs és elevada, i això indica una menor reproductibilitat dels resultats.

Amb la finalitat de determinar per què no s'observava un increment de la mida dels dominis de difracció amb el temps de sedimentació i amb la hipòtesi que la causa podia ser la baixa concentració de NaOH al medi de reacció, se sintetitzaren al laboratori dues mostres en condicions anàlogues a les de la planta pilot. En una d'aquestes s'afegí més quantitat de NaOH, de manera que la concentració de NaOH durant l'etapa de sedimentació fos 5 M, mentre que en l'altra, la sedimentació es va fer en NaOH 1 M com a la planta pilot. En ambdós casos, es retirà una petita

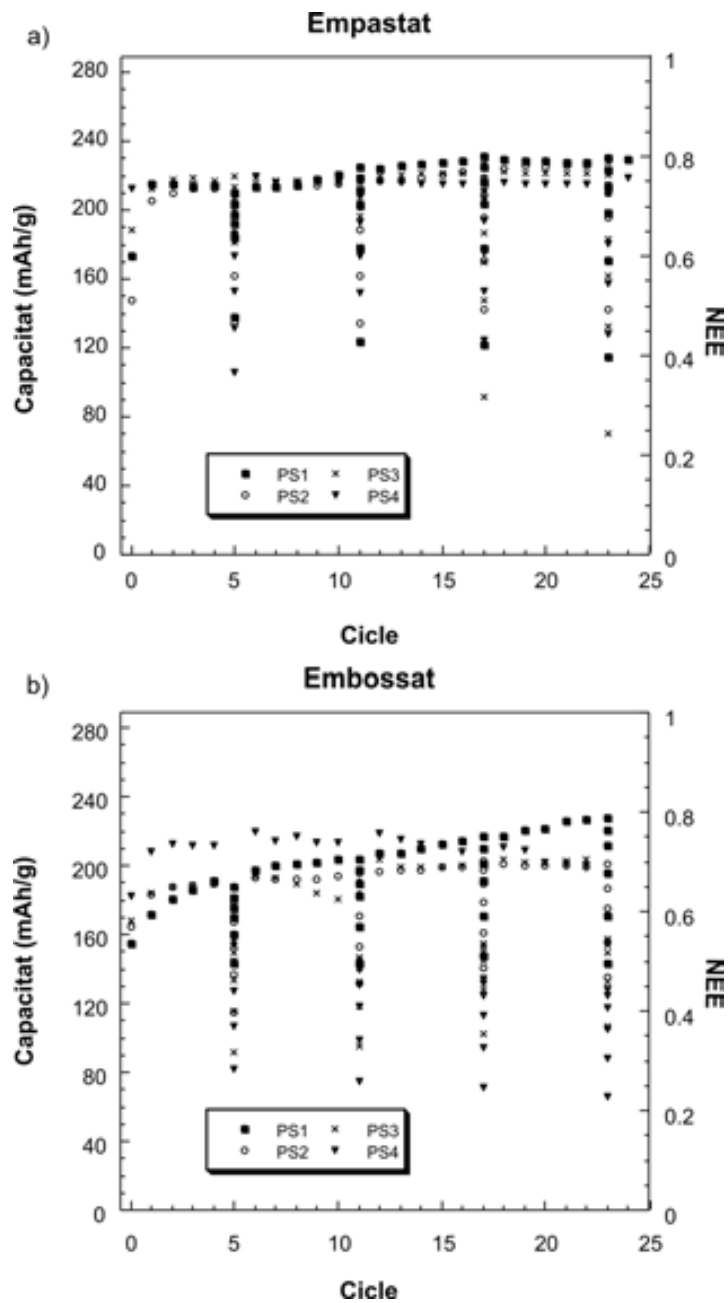


Figura 3.23: Representació de la capacitat respecte del nombre de cicles de les mostres sintetitzades amb diferent temps de sedimentació obtinguda emprant la tecnologia a) d'empastat i b) d'embossat.

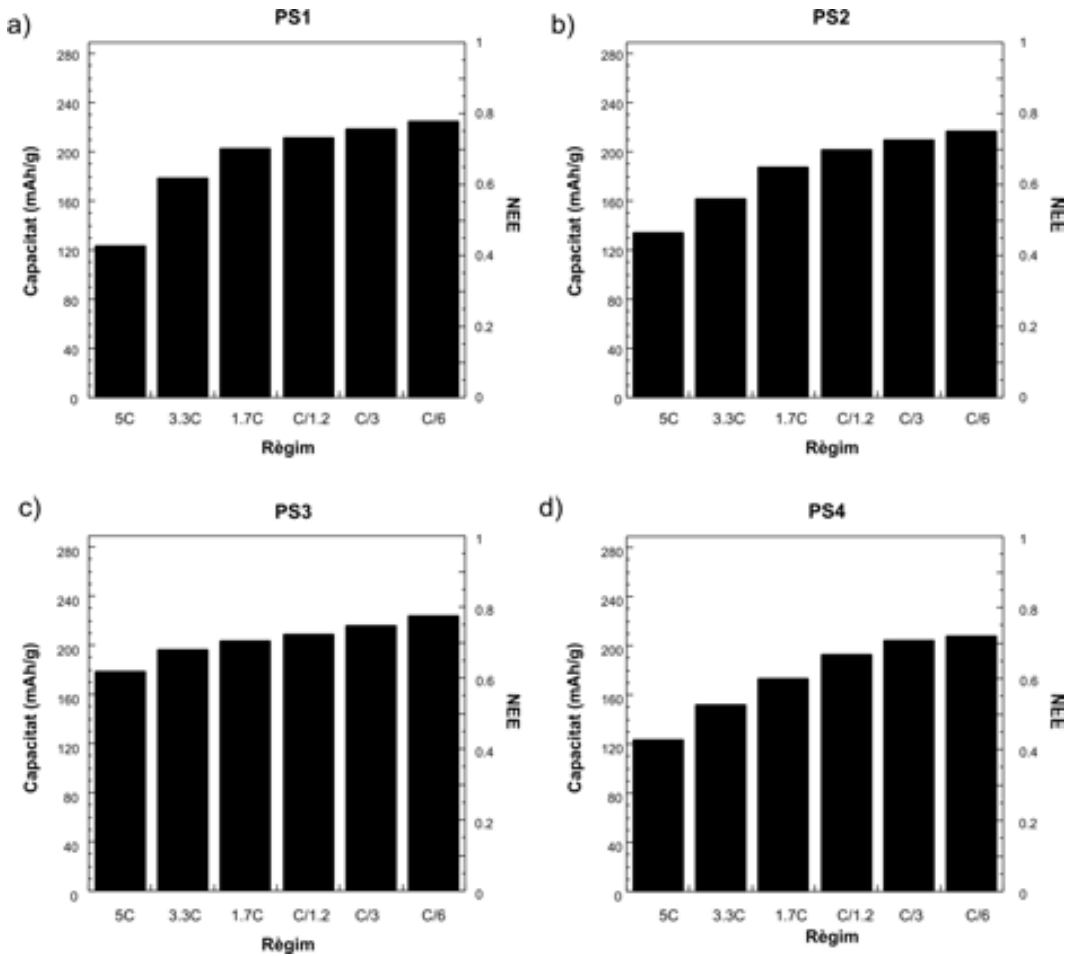


Figura 3.24: Resultats dels assaigs de potència de les mostres sintetitzades amb diferent temps de sedimentació obtinguts emprant la tecnologia d'empastat. a) 1 h (PS1), b) 3 h (PS2), c) 6 h (PS3) i d) 43 h (PS4).

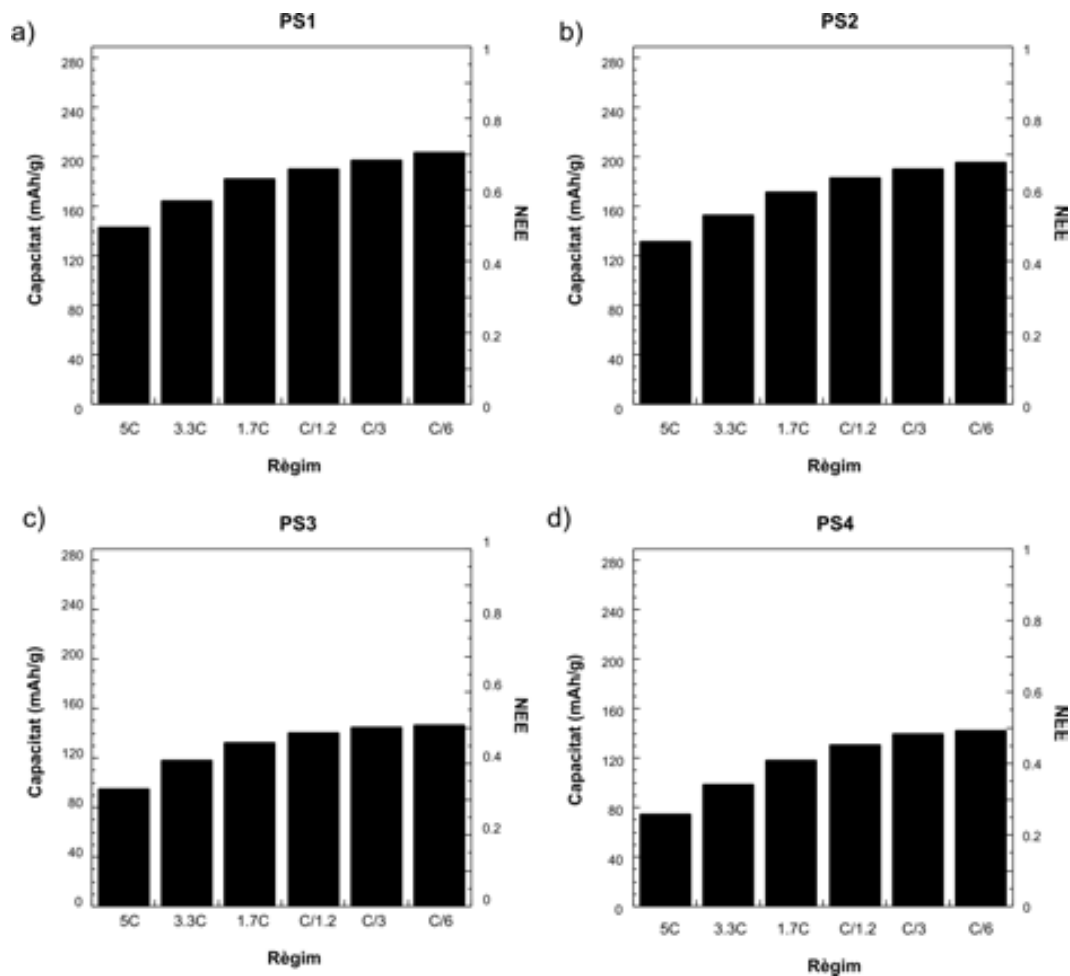


Figura 3.25: Resultats dels assaigs de potència de les mostres sintetitzades amb diferent temps de sedimentació obtinguts emprant la tecnologia d'embossat. a) 1 h (PS1), b) 3 h (PS2), c) 6 h (PS3) i d) 43 h (PS4).

quantitat de mostra al cap de 14, 39 i 67 hores de sedimentació per enregistrar-ne el diagrama de DRX i comparar la mida dels dominis amb els de la fase inicial i així fer un seguiment del seu creixement. Els diagrames de DRX resultants així com la mida dels dominis calculada en cada cas es mostren a les figures 3.26 i 3.27.

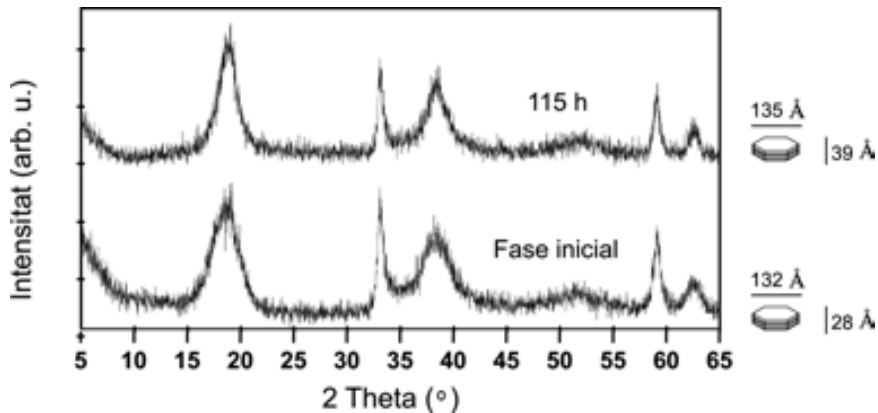


Figura 3.26: Diagrames de DRX inicial i final de la mostra tractada en medi NaOH 1M durant 115 h i esquema dels dominis de difracció corresponents (on s'indiquen les mides aproximades calculades mitjançant la fórmula de Scherrer a partir de les reflexions 100 i 001).

Els resultats indiquen que la mida dels dominis creix molt més ràpidament en NaOH 5 M, i arriben a superar el doble del gruix inicial al cap de 67 hores. En canvi, en medi 1 M, després de 115 hores, el diàmetre dels dominis només ha augmentat al voltant d'un 2%, valor que es troba dins l'error de la mesura. Així doncs, amb la finalitat que la mida de partícula canviï significativament, cal que la concentració del medi de sedimentació sigui prou bàsica perquè les partícules petites puguin dissoldre's apreciablement i recristal·litzar sobre les grosses.

A la vista d'aquests resultats és evident que el procés industrial realitzat en NaOH 1 M no provocarà un augment de la mida dels dominis ni per a temps de sedimentació elevats. Tot i això, aquest fet no constitueix cap inconvenient ja que, tal com s'ha vist en l'estudi comparatiu de diverses matèries actives industrials, la mida de domini que aquestes mostres presenten ja és adequada per a la seva aplicació en bateries comercials. Així doncs, atès que l'etapa de sedimentació no indueix cap canvi en el producte obtingut, podria ser suprimida del procés industrial.

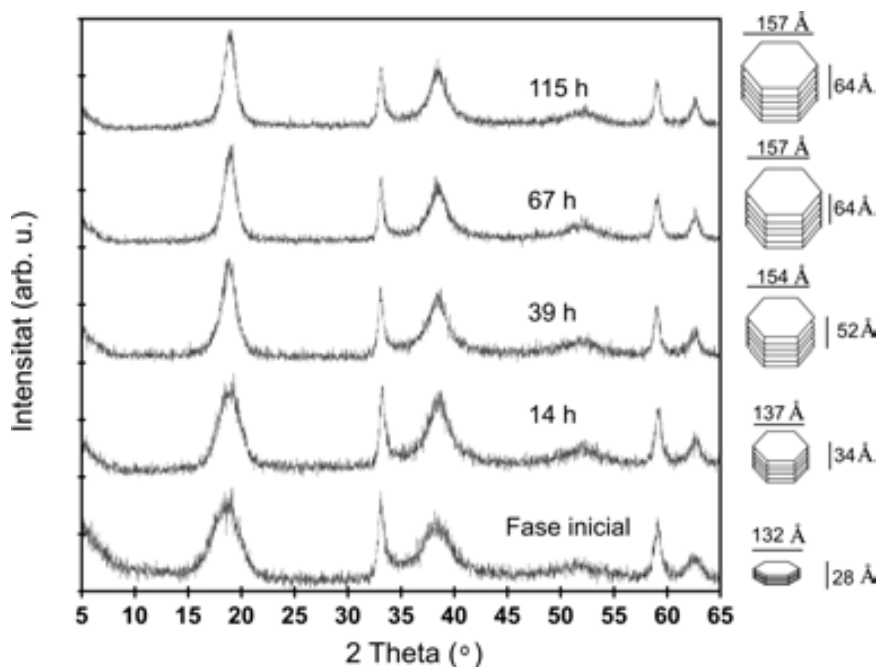


Figura 3.27: Diagrames de DRX en diferents moments del tractament en medi NaOH 5M i esquema dels dominis de difracció corresponents (on s'indiquen les mides aproximades calculades mitjançant la fórmula de Scherrer a partir de les reflexions 100 i 001).

Aquest fet comportaria un escurçament i abaratiment del procés de síntesi, ja que no es necessitarien els tancs de sedimentació i la matèria activa podria rentar-se directament i transferir-se als filtres premsa un cop s'hagués dut a terme l'addició del grafit.

3.2.6 Estudi de l'etapa de rentat

Tal com s'ha esmentat anteriorment, en l'etapa de rentat s'afegeix una petita quantitat de solució de floculant juntament amb l'aigua de la rentada a fi d'aglomerar les partícules i facilitar el procés. Tot i que l'addició de floculant és indispensable a escala industrial a causa de la gran quantitat de mostra preparada, s'ha volgut investigar si l'aglomeració provocada per aquesta addició tenia algun efecte en les propietats del producte final obtingut. Amb aquest objectiu s'ha fet una síntesi

estàndard en què, abans de l'etapa de rentat, la barreja del producte amb les aigües mares s'ha dividit en dues parts, en un cas el rentat s'ha dut a terme amb addició de floculant (PW1) i en l'altre sense (PW2). Com que en absència de floculant les partícules no s'aglomeren i cal esperar temps molt llargs perquè sedimenti al fons del recipient per poder eliminar l'aigua de la rentada per decantació, la síntesi d'aquestes mostres s'ha fet al laboratori per treballar amb menys quantitat de producte i així escurçar la durada del procés. Els resultats de la caracterització d'aquestes mostres es troben a la taula 3.9. Com que es tracta d'un estudi comparatiu i la síntesi és la mateixa no s'ha fet l'anàlisi química d'aquests productes.

Mostra	Diàmetre (Å)	Gruix (Å)	C_b (mAhg ⁻¹)
PW1	47	14	175 (10)
PW2	60	14	124 (2)

Taula 3.9: Característiques de les mostres sintetitzades amb (PW1) i sense (PW2) addició de floculant: diàmetre i gruix aproximats dels dominis de difracció calculats mitjançant la fórmula de Scherrer a partir de les reflexions 100 i 001 i valors de capacitat obtinguts en el vuitè cicle emprant la tecnologia d'embossat (C_b).

La mida dels dominis de difracció és molt semblant per a ambdues mostres i inferior a la de les mostres sintetitzades a la planta pilot per raó que els menors volums de reactius emprats no indueixen un increment de la temperatura durant la reacció com en el cas de la planta pilot, on la reacció té lloc a 40°C. Això es confirmà realitzant una síntesi posterior al laboratori escalfant la mescla de reactius, que donà lloc a una mostra amb mida de domini comparable a la de les mostres preparades a la planta pilot.

Les imatges de microscòpia òptica indiquen que la mostra rentada sense presència d'agent floculant (PW2) presenta una distribució molt heterogènia del grafit, tal com es pot observar a la figura 3.28 on es veu clarament que les partícules presenten típicament grans zones verdes corresponents a aglomerats d'hidròxid de níquel. En canvi, en la mostra rentada amb floculant (PW1), les zones de color verd, correspo-

nents a l'hidròxid de níquel, i les zones de color negre, que corresponen al grafit, són molt més petites, de manera que la distribució del grafit és molt més homogènia.

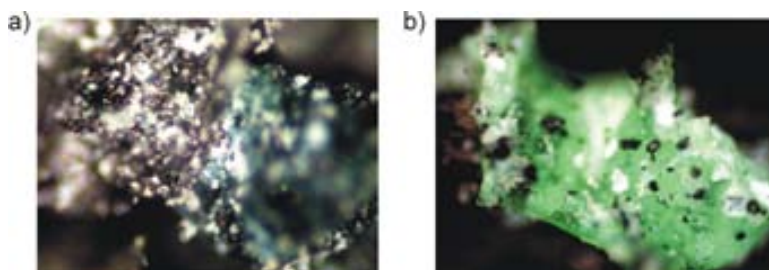


Figura 3.28: Imatges de microscòpia òptica representatives de les partícules obtingudes en la síntesi a) emprant floculant (PW1) i b) sense floculant (PW2).

Els assaigs electroquímics de les mostres preparades amb i sense addició de floculant només s'han fet en tecnologia d'embossat a fi de detectar possibles diferències de conductivitat derivades del diferent grau d'homogeneïtat que presenten. A la figura 3.29 i a la taula 3.9 se'n presenten els resultats on es pot observar que l'ús del floculant augmenta el rendiment de la matèria activa en un 40% aproximadament. Els assaigs de potència (figura 3.30) indiquen també millors prestacions en el cas de la mostra preparada amb floculant (PW1). Aquests fets són deguts al fet que el floculant contribueix a aglutinar les partícules de fase β amb les de grafit millorant la conductivitat i l'homogeneïtat de l'elèctrode, tal com s'ha observat per microscòpia òptica. En conclusió, l'ús del floculant, a més de facilitar i escurçar l'etapa de rentat, contribueix a millorar l'homogeneïtat de la matèria activa i, per tant, a millorar-ne el rendiment.

3.3 Optimització de la matèria activa mitjançant un procés de mòlta

L'etapa de mòlta serveix per disminuir la mida dels terrossos de matèria activa que resulten de la síntesi industrial i afavorir-ne la mescla dels diferents components. Atès que l'estudi comparatiu de les diverses matèries actives industrials ha posat en evidència que la distribució homogènia del grafit en el si de la matèria activa és

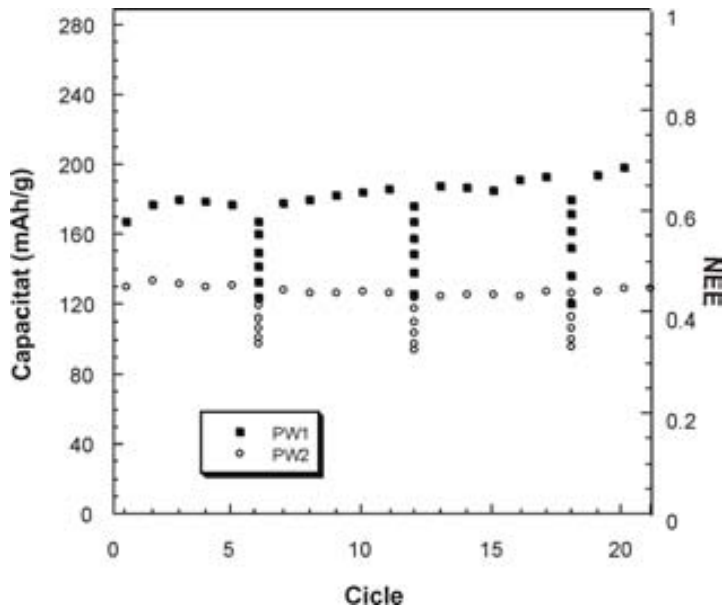


Figura 3.29: Representació de la capacitat respecte del nombre de cicles de les mostres rentades amb (PW1) i sense (PW2) floculant obtinguda emprant la tecnologia d'embossat.

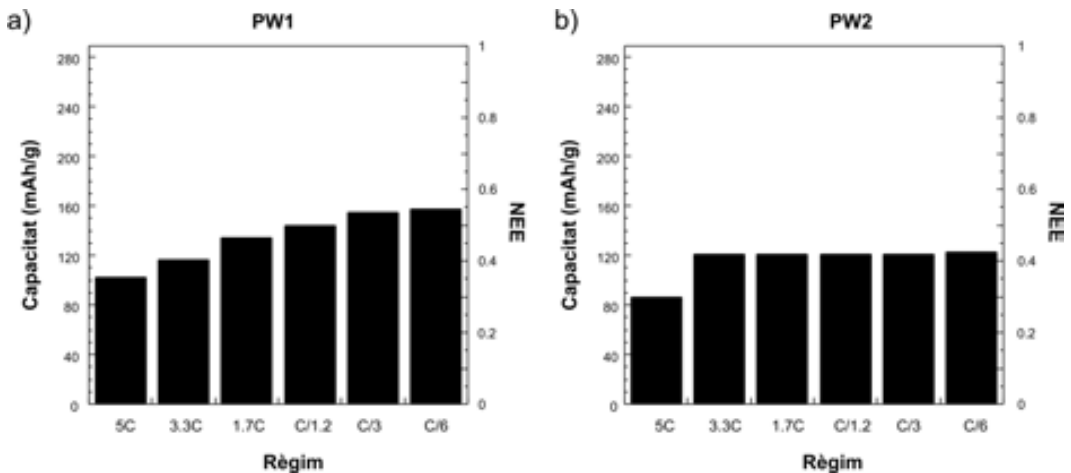


Figura 3.30: Resultats dels assaigs de potència amb tecnologia d'embossat de les mostres rentades a) amb (PW1) i b) sense (PW2) floculant obtinguts emprant la tecnologia d'embossat.

un factor clau per optimitzar la conductivitat dels elèctrodes i, per tant, el rendiment electroquímic, l'estudi d'aquesta etapa s'ha dut a terme emprant directament matèria activa industrial.

La mostra I3 s'ha mòlt en un molí de boles de baixa intensitat durant 1 hora (mostra I3H1), 5 hores (mostra I3H2), 10 hores (mostra I3H3), 1 dia (mostra I3H4) i 3 dies (mostra I3H5).

Els difractograms de les mostres obtingudes es presenten a la figura 3.31 i són pràcticament idèntics de manera que la mida dels dominis de difracció és també molt similar per a totes les mostres. A la figura 3.32, on es mostra l'aspecte de les mostres I3, I3H1 i I3H5, es pot observar, tal com s'esperava, que a mesura que es mòlt la matèria activa, la mida mitjana dels aglomerats macroscòpics disminueix. A més, tot i que a la fotografia és difícil d'apreciar, també s'observa una lleugera gradació de color que passa d'una tonalitat més verdosa en la mostra on encara no s'ha dut a terme la mòlta addicional, a una tonalitat més grisa en la mostra mòlta durant més temps. Aquest fet és indicatiu d'una major homogeneïtat d'aquesta darrera i, per tant, d'una millor distribució del grafit en la matèria activa.

La representació de la capacitat respecte del nombre de cicles emprant la tecnologia d'embossat per a aquestes mostres es presenta a la figura 3.33 mentre que els valors de capacitat obtinguts al cicle 8 i 13 es mostren a la taula 3.10. Els resultats indiquen que l'increment en l'homogeneïtat de les mostres causat pel procés de mòlta contribueix efectivament a augmentar entre un 15% i un 20% el rendiment electroquímic inicial de la mostra I3 (151 mAhg^{-1} en el cicle 8). La mostra mòlta durant una hora presenta una capacitat mitjana en el cicle 8 de 164 mAhg^{-1} , i la mostra mòlta durant tres dies, de 175 mAhg^{-1} . El temps òptim de mòlta sembla que és d'un dia ja que per a temps de mòlta superiors els valors de capacitat no augmenten. Tot i això, des d'un punt de vista industrial, la durada del tractament podria reduir-se significativament si s'empra un molí de més energia tot i que caldria fer un nou estudi per optimitzar-lo. A més, s'hauria de tenir en compte també que un tractament d'aquest tipus podria induir canvis microestructurals importants en la matèria activa.

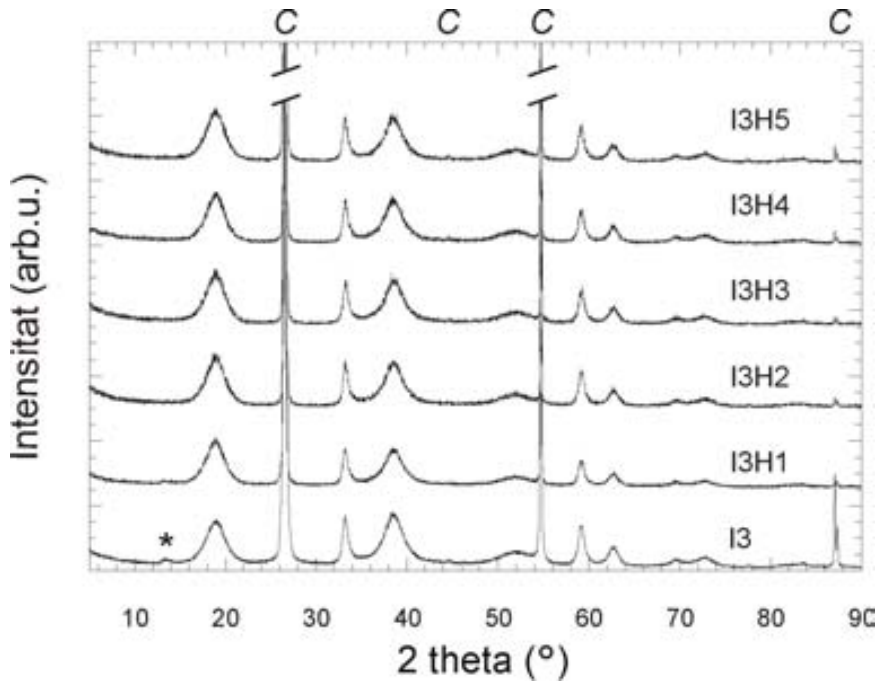


Figura 3.31: Diagrames de DRX de les mostres abans i després de moldre (on C indica les reflexions corresponents al grafit i el símbol *, una impuresa provinent del grafit en pols).

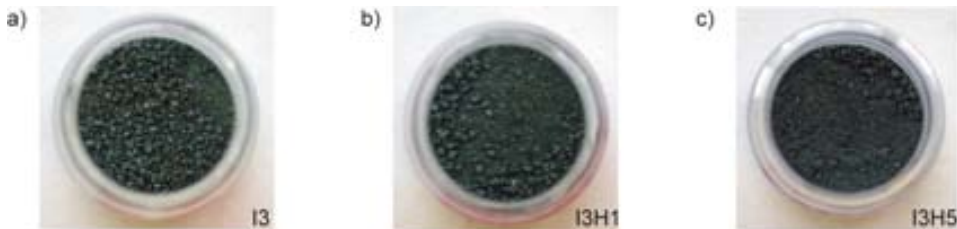


Figura 3.32: Aspecte de les mostres a) abans de moldre (I3), b) després d'una hora de mòlta (I3H1) i c) després de tres dies (I3H5) de mòlta.

3.4 Conclusions

De l'estudi comparatiu de les mostres industrials es pot concloure que l'homogeneïtat de la matèria activa és un factor clau per al rendiment electroquímic en tecnologia d'embossat, que és l'emprada per Emisa, que arriba a prevaler fins i tot per sobre

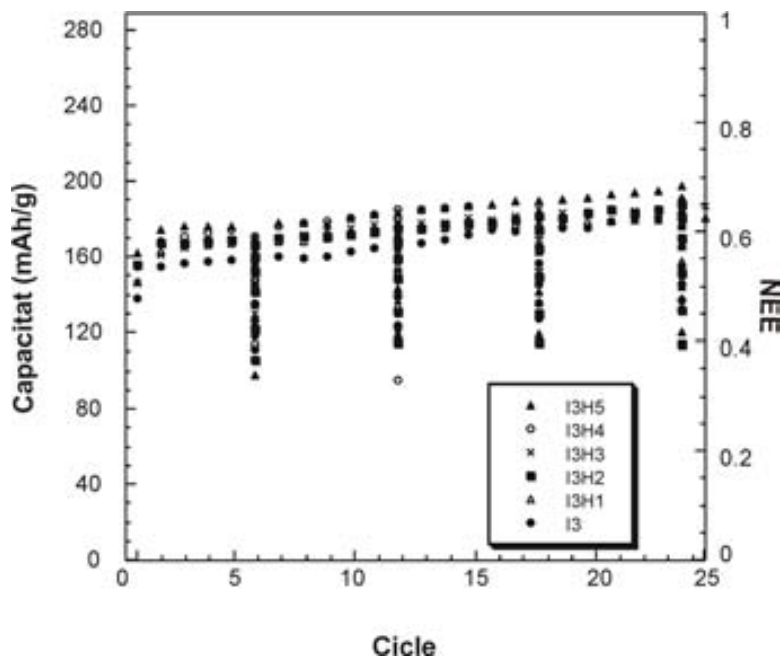


Figura 3.33: Representació de la capacitat respecte del nombre de cicles emprant la tecnologia d'embossat per a la mostra I3 abans i després d'1 h (I3H1), 5 h (I3H2), 10 h (I3H3), 1 dia (I3H4) i 3 dies (I3H5) de mòlta.

Mostra	C_b (mAhg ⁻¹) cicle 8	C_b (mAhg ⁻¹) cicle 13
I3	151 (2)	143 (14)
I3H1	164 (8)	170(7)
I3H2	175(6)	183(8)
I3H3	174(8)	178(8)
I3H4	179(5)	186(7)
I3H5	175(2)	182(4)

Taula 3.10: Capacitat de la mostra I3 en el cicle 8 i en el cicle 13 a un règim de C/5 abans i després d'1 h (I3H1), 5 h (I3H2), 10 h (I3H3), 1 dia (I3H4) i 3 dies (I3H5) de mòlta.

del grau de dopatge en el rang de composicions estudiat.

L'estudi de les etapes que constitueixen el procés industrial de preparació de matèria activa per a elèctrodes positius mostra que les variacions en l'ordre d'addició dels reactius o en el temps de sedimentació no modifiquen el producte obtingut, de manera que l'etapa de sedimentació pot ésser eliminada del procés, i en resulta un guany tant econòmic com de temps. L'addició del grafit en la síntesi industrial s'aconsella després de l'etapa de reacció a fi d'obtenir-ne una distribució més homogènia en la matèria activa. D'altra banda, l'addició de floculant durant el rentat promou l'aglomeració de les partícules i contribueix també a una millor distribució del grafit. Finalment, el nostre estudi demostra que, en el cas concret de la matèria activa preparada a Emisa, cal allargar la durada de l'etapa de mòlta per augmentar l'homogeneïtat de la distribució del grafit, fet que permet un augment de la capacitat electroquímica entre un 15% i un 20% sense necessitat de realitzar modificacions a la planta industrial.

Capítol 4

Metodologia d'afinament microestructural

Malgrat els diferents estudis dedicats a la microestructura del NOE, l'eixamplament anisòtrop dels pics de difracció de les formes electroactives del β -Ni(OH)₂ encara té un origen controvertit. En el moment d'iniciar aquesta tesi, la hipòtesi més acceptada era que tant la petita mida dels dominis de difracció com la presència de defectes d'apilament contribueixen a l'eixamplament, essent els últims els responsables de l'anisotropia.

Tal com ja s'ha esmentat, l'únic intent seriós de separar la contribució individual d'aquests trets microestructurals ha estat basat en tècniques de simulació de difractograms de raigs X emprant el programa DIFFaX. Aquesta tècnica, però, presenta limitacions importants. Amb la finalitat de poder interpretar acuradament les dades de difracció caldria dur a terme un afinament del difractograma experimental, tenint en compte les intensitats de cada punt del difractograma. En no haver-hi cap eina que permetés afinar dades experimentals tenint en compte l'efecte del desordre planar s'ha desenvolupat el programa FAULTS, tal com es descriu en el present capítol. Aquest consisteix en una ampliació del programa DIFFaX, que permet comparar les dades experimentals amb el difractograma calculat, de manera que els paràmetres estructurals i microestructurals, entre els quals s'inclouen el tipus i la quantitat de defectes, poden ser afinats.

Seguint una aproximació complementària es va decidir també realitzar afinaments

amb el mètode Rietveld emprant el programa FulProf [111]. Aquest programa incorpora diversos models que consideren l'efecte d'altres paràmetres microestructurals en el perfil de difracció que es descriuen també en aquest capítol.

4.1 Desenvolupament del programa FAULTS

4.1.1 Eines per a la programació

El llenguatge Fortran

El llenguatge de programació emprat en el desenvolupament del programa FAULTS és el Fortran (Mathematical *Formula Translation System*), en la versió Fortran-95. Aquesta versió presenta nombrosos avantatges, el més important dels quals és la introducció de la programació orientada a objectes. Aquesta permet dissenyar els programes com a col·leccions d'unitats individuals que interactuen, cadascuna de les quals pot rebre missatges, processar dades i enviar missatges. Així, per exemple, es poden emprar *tipus derivats*, que permeten agrupar objectes, o *encapsular* funcions i subrutines en mòduls de manera que, quan siguin necessaris, esdevinguin accessibles simplement invocant-los. D'aquesta manera el codi esdevé més fàcilment manejable, es disposa de més flexibilitat i es facilita el manteniment dels programes. El compilador emprat és el Lahey/Fujitsu Fortran 95 v5.6.

La biblioteca CrysFML

La biblioteca CrysFML (Crystallographic Fortran Modules Library) [112] és un conjunt de mòduls útils en cristal·lografia i difracció escrits en Fortran-95. Conté procediments de lectura, matemàtics, cristal·logràfics o mòduls de dades, entre altres, que poden ésser emprats lliurement en el desenvolupament de nous programes.

El programa FAULTS empra determinades rutines i tipus de la biblioteca CrysFML que es troben en els mòduls següents:

- **String-utilities**: d'aquest mòdul s'empren algunes subrutines que poden servir per comptar el nombre de paraules d'una línia o esbrinar-ne el format.
- **Diffraction_patterns_mod**: d'aquest mòdul es fa servir la subrutina de lectura dels difractogrames experimentals.

- `Optimization_San`: conté les subrutines de l'algoritme d'optimització *Simulated Annealing*.
- `Optimization_Procedures`: conté les subrutines de l'algoritme d'optimització *Nelder-Mead Simplex*.
- `Crystal_types`: d'aquest s'empra la subrutina de generació de la informació corresponent a una cel·la cristal·lina determinada (paràmetres de cel·la recíprocs, volum directe i recíproc, matrius de transformació de coordenades, etc.)

4.1.2 El programa DIFFaX

El programa DIFFaX, escrit en Fortran-77, calcula les intensitats difractades per cristalls que contenen defectes planars coherents. Aquest càlcul està basat en un algoritme desenvolupat pels seus autors [89] que empra la propietat recursiva que presenten els apilaments de diferents tipus de capes, és a dir, l'aparició de seqüències autosemblants.

La intensitat difractada per una mostra constituïda de cristalls amb defectes planars és la suma ponderada de les intensitats difractades per cada possible orientació dels dominis i configuració de defectes. El càlcul per a una configuració determinada és directe però l'esforç computacional esdevé prohibitiu quan hi ha múltiples permutacions que cal considerar.

Les relacions recursives que empra l'algoritme s'il·lustren a la figura 4.1¹, on es mostren les possibles seqüències d'apilament d'un cristall constituït de dos tipus de capes: la capa 1 i la capa 2. Malgrat l'elevat nombre de permutacions possibles, només hi ha dos tipus de seqüència mitjana que poden tenir lloc: la seqüència A, que comença amb una capa de tipus 1 i la B, començant amb una capa de tipus 2. En l'arbre de la figura pot veure's com aquestes dues seqüències es troben integrades l'una dins l'altra, tal com mostren els requadres. D'aquesta manera, no cal calcular la funció d'ona dispersada per cada tipus de seqüència, ja que estan interrelacionades.

Si l'apilament de les capes es determina probabilísticament, essent α_{ij} les probabilitats de transició entre els dos tipus de capes i g_{ij} els factors de probabilitat

¹Figura extreta de [89]

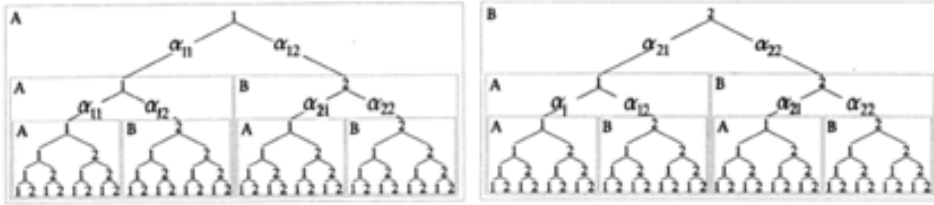


Figura 4.1: Diagrama on es mostren les relacions recursives en cristalls constituïts a partir de capes de tipus 1 (esquerra) i tipus 2 (dreta). A i B fan referència als dos tipus de seqüència que poden trobar-se integrades l'una dins l'altra.

d'existència de les capes, la funció d'ona dispersada per a una estructura com la de la figura per a cada tipus de capa serà:

$$\phi_i(\mathbf{u}) = F_i(\mathbf{u}) + \sum_{j=1,2} \alpha_{ij} \exp(-2\pi i \mathbf{u} \cdot \mathbf{R}_{ij}) \phi_j(u)$$

on \mathbf{u} és el vector de difusió de la xarxa recíproca, $F_i(\mathbf{u})$ és el factor de forma de la capa i i \mathbf{R}_{ij} és el vector que connecta les capes i i j .

La intensitat total difractada i normalitzada al nombre de capes del cristall (N) serà:

$$\frac{I(u)}{N} = \sum_{i=1,2} g_{ij} (F_i^*(u) \phi_i(u) + F_i(u) \phi_i^*(u) - |F_i(u)|^2)$$

De manera similar es poden derivar les equacions per a cristalls més complexos, i el model també és aplicable a cristalls perfectes.

Així, per a la computació de les intensitats difractades per part d'un sistema cristal·lí caldrà conèixer, d'una banda, les estructures de cada un dels tipus de capa que el constitueixen a fi de calcular els factors de forma $F_i(\mathbf{u})$ i, d'altra banda, les probabilitats d'apilament de les capes α_{ij} i els vectors de transició entre capes \mathbf{R}_{ij} que donen el caràcter recursiu al sistema. Amb aquest tipus de descripció, en què l'estructura és definida com un apilament de diferents capes, pot definir-se qualsevol tipus de defecte planar coherent en qualsevol sistema cristal·lí. Cal, però, que totes les capes comparteixin els mateixos vectors de cel·la a i b i que s'interconnectin al llarg de c , que ha de ser perpendicular a a i b . És possible que en determinades estructures aquests vectors no coincideixin amb els que defineixen la cel·la unitat;

aleshores caldrà transformar les coordenades atòmiques i els vectors d'apilament a un nou sistema que compleixi els requeriments.

A la figura 4.2 es mostra un esquema del diagrama de flux del programa DIFFaX. En primer lloc, el programa llegeix un fitxer de control que conté la informació sobre el tipus de radiació que cal utilitzar en la simulació, l'estructura de les capes i els detalls de la interconnectivitat entre elles. A continuació el programa empra aquesta informació per calcular del difractograma i, finalment, escriu un fitxer de sortida amb la llista d'intensitats calculades.

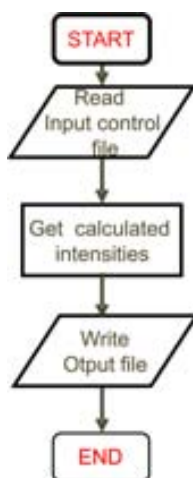


Figura 4.2: Diagrama de flux del programa DIFFaX.

Aquest programa s'ha emprat àmpliament en la simulació dels difractogrames de tot tipus de compostos susceptibles de tenir defectes planars com ara òxids [113], hidròxids [114], selenurs [115], zeolites [116] o aliatges [117], per citar-ne alguns. No obstant això, per poder obtenir informació més acurada, caldria afinar les dades experimentals, és a dir, fer ús d'un mètode d'optimització per minimitzar la diferència entre el difractograma experimental i el calculat i així poder determinar el conjunt de paràmetres del model estructural i microestructural que donen com a resultat el difractograma experimental. És, doncs, per aquest motiu que s'ha desenvolupat el programa FAULTS, el qual pot considerar-se una ampliació del DIFFaX en el sentit que, utilitzant el mateix algoritme per al càlcul del difractograma, permet afinar els

paràmetres involucrats en el seu càlcul.

4.1.3 Especificacions del programa FAULTS

A la figura 4.3 es presenta el diagrama de flux del programa FAULTS. Aquest llegeix en primer lloc el fitxer de control on es descriuen tots els paràmetres que es requereixen per calcular el difractograma. Aquest fitxer està basat en el fitxer que emprava el DIFFaX però ha estat necessari afegir-hi paràmetres per a l'afinament, de manera que la subrutina de lectura d'aquest fitxer s'ha reescrit íntegrament en la versió Fortran-95. També s'ha aprofitat per fer-hi petites modificacions, principalment referents al format, que en faciliten l'ús.

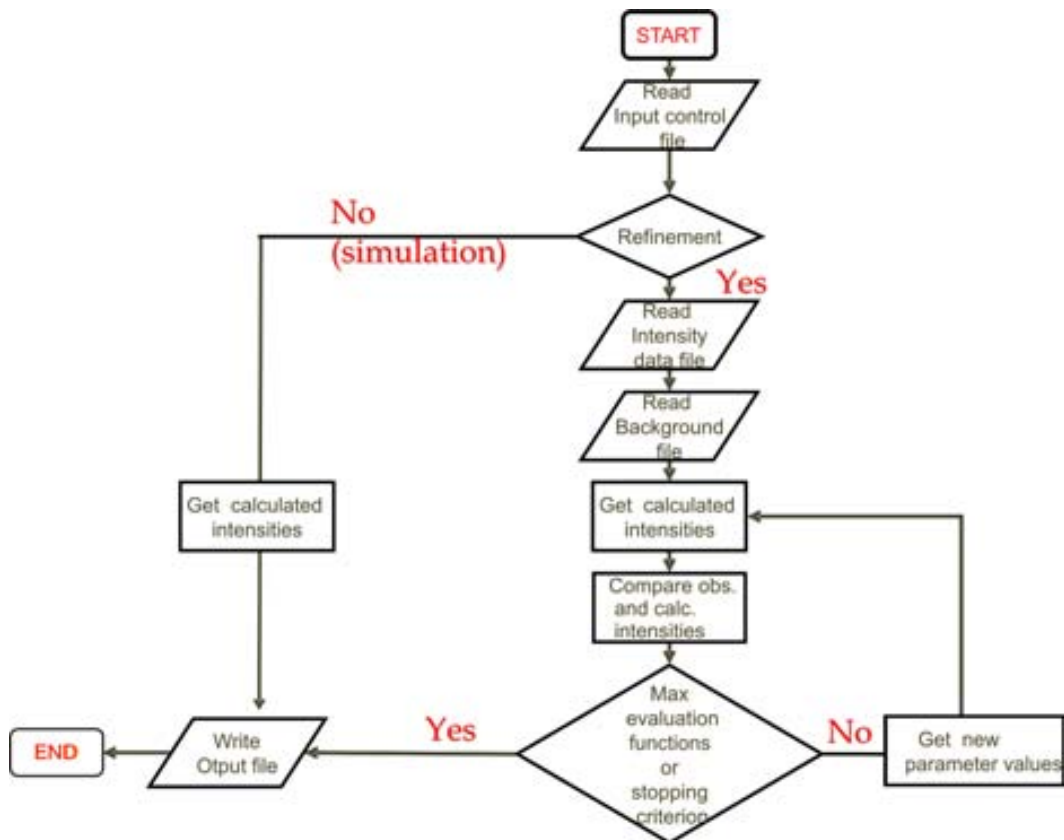


Figura 4.3: Diagrama de flux del programa FAULTS.

Un cop llegit el fitxer de control, si l'usuari només desitja fer una simulació, el programa calcula les intensitats corresponents als valors dels paràmetres descrits en el fitxer de control. El nucli de càlcul del programa DIFFaX s'ha mantingut pràcticament igual, sent el tractament de l'eixamplament degut a la mida finita dels dominis de difracció el canvi més important, tal com s'especificarà més endavant.

En canvi, si l'usuari vol afinar dades experimentals, el programa llegeix el fitxer d'intensitats difractades, el qual pot estar escrit en diversos formats detallats a la secció 4.1.5, com també un tercer fitxer amb un llistat de punts que constitueixen el fons del difractograma experimental. A continuació, el programa calcula el difractograma corresponent als paràmetres descrits en el fitxer de control, es calcula el factor d'escala que s'ha d'aplicar al difractograma calculat per comparar-lo amb el difractograma experimental, després es calcula el desajustament que hi ha entre tots dos mitjançant el factor Rp (vegeu la secció 1.2.3) i, si els resultats no són satisfactoris, es canvien els valors dels paràmetres afinables emprant un algoritme d'optimització (que en el programa FAULTS pot ser el *Simulated Annealing* o el *Nelder-Mead Simplex*) i es calcula el nou difractograma, que es torna a comparar amb l'experimental. Aquest procés continua successivament fins que l'optimització convergeix o s'arriba al nombre màxim de cicles d'afinament especificats per l'usuari en el fitxer de control.

Un cop la simulació o l'afinament acaben, el programa escriu en el/s fitxer/s de sortida la informació corresponent a la tasca realitzada.

4.1.4 Algoritmes d'optimització

Matemàticament, el terme optimització fa referència a la cerca del valor mínim o màxim d'una determinada funció que depèn de múltiples variables. Aquesta funció s'anomena *funció de cost* i representa una mesura quantitativa de la bondat de l'ajust.

Generalment se segueix una estratègia iterativa: es comença amb una configuració de variables determinada i es canvia la configuració fins que s'obté una millora de la funció de cost. Aquesta millor configuració esdevé la nova configuració inicial del sistema i així successivament fins que es deixen d'obtenir millores.

Existeixen mètodes d'optimització globals, és a dir, que permeten arribar direc-

tament al mínim global del sistema, i mètodes d'optimització locals. L'inconvenient d'aquests darrers és que poden convergir en mínims locals. Això pot solucionar-se bé començant amb valors propers als corresponents al mínim global si el sistema ja es coneix, bé repetint el procés diverses vegades i amb diferents configuracions inicials a fi d'assegurar-se que s'arriba al mínim global.

El programa FAULTS permet escollir entre ambdós tipus de mètodes. D'una banda es pot fer l'afinament mitjançant un mètode global, el *Simulated Annealing* [118], amb la contrapartida que és computacionalment més costós, o bé mitjançant un mètode d'optimització local, el *Nelder-Mead Simplex* [119]. Com a funció de cost s'empra el criteri d'ajust R_p (vegeu la secció 1.2.3).

Simulated Annealing

Aquest mètode està basat en una analogia al procés de recuit (*annealing*) que es duu a terme per obtenir cristalls lliures de defectes. En aquest procés, un material fos es refreda a poc a poc de manera que el sistema es trobi contínuament prop de l'equilibri termodinàmic. En anar refredant el sistema s'ordena i s'aproxima a l'estat fonamental quan la temperatura s'acosta a zero.

Així doncs, per analogia podria definir-se un mètode d'optimització local acceptant només configuracions que disminuïssin l'energia del sistema, fet que equivaldria a minvar la funció de cost. Això no obstant, representaria un recuit massa ràpid i, per tant, en la majoria de vegades, s'obtindrien estats metaestables del sistema (mínims locals). Per evitar-ho, el mètode de *Simulated Annealing* no només accepta els estats que disminueixen l'energia del sistema sinó que aplica un criteri probabilístic d'acceptació per simular un refredament lent, i amb la simulació de Metropolis Monte Carlo [120], es mostregen els possibles estats del sistema escollint nous paràmetres a l'atzar. A diferència del mètode clàssic de Monte Carlo, els canvis aplicats a l'estat inicial del sistema són petits i s'empra el criteri d'acceptació. Es comença escollint un estat inicial del sistema amb una energia E a una temperatura T . La configuració inicial es canvia i es computa el canvi energètic ΔE . Si el canvi energètic és negatiu, la nova configuració s'accepta. Si és positiu, es tractarà probabilísticament amb el factor de Boltzman i la probabilitat que s'accepti dependrà de la temperatura:

$$P(\Delta E) = \exp(-\Delta E/K_B T)$$

Així, s'escull un nombre en el rang $(0,0-1,0)$ a l'atzar. Si aquest nombre és inferior a $P(\Delta E)$, es reté la nova configuració. Si no, es manté la configuració inicial.

En el *Simulated Annealing* se substitueix, doncs, l'energia del sistema per la funció de cost i s'empra la temperatura com a paràmetre de control. Després de realitzar un nombre suficient de cicles, la temperatura es va disminuint i el nombre d'estats del sistema que s'accepten es va reduint progressivament fins a arribar a la temperatura final. Evidentment, l'assoliment del mínim global dependrà del programa de recuit, és a dir, de la temperatura inicial, del nombre d'iteracions fetes a cada temperatura i dels increments de temperatura emprats.

Nelder-Mead Simplex

Aquest mètode és un dels més utilitzats en la minimització multidimensional sense restriccions. L'algoritme *Nelder-Mead* avalua el sistema en un grup de punts que formen un símplex i forma nous símplexs contínuament per reflexió d'un dels vèrtexs. Un símplex es defineix com un políedre d' $n + 1$ vèrtexs en n dimensions (per exemple un segment en una línia, un triangle en un pla, un tetràedre en un espai tridimensional, i així successivament). Si la funció a minimitzar té n variables, el mètode genera un símplex de vèrtexs definits per $n + 1$ punts en l'espai n -dimensional. Aleshores es calcula el valor de la funció en cada punt i es determina el vèrtex amb el valor de la funció més gran (x_0) que se substituirà per un altre punt. Aquest no s'escull a l'atzar sinó que s'empren tres tipus d'operacions per allunyar-se del punt que cal substituir i apropar-se al mínim del sistema. Aquestes operacions són la reflexió, l'expansió i la contracció (vegeu la figura 4.4). En primer lloc, se substitueix x_0 per un nou punt x' obtingut per reflexió. Si la reflexió resulta en un nou mínim, el símplex es mourà en la direcció de minimització i s'expandirà doblant la longitud del salt (x''). En canvi, si el nou punt resulta en un valor de la funció de cost superior, el símplex es contraurà de la mateixa manera. Així, el símplex s'autoadaptarà en funció de l'evolució del procés i s'anirà contraent en direcció al mínim final [119]. La popularitat del mètode rau en la seva efectivitat i simplicitat computacional.

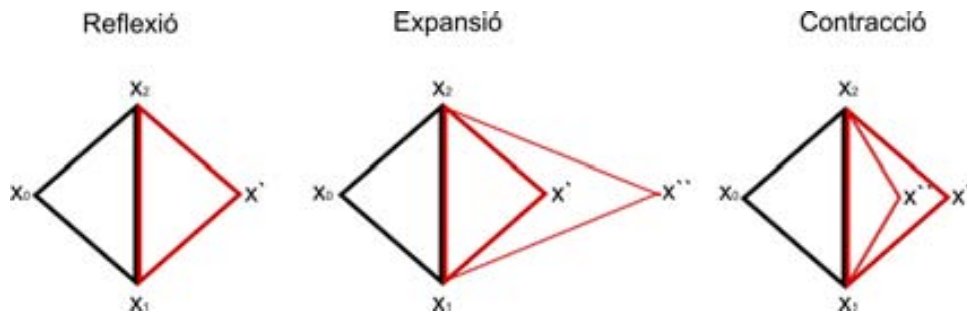


Figura 4.4: Evolució del símplex al llarg del procés de minimització aplicat a un triangle: reflexió, expansió i contracció.

4.1.5 Execució del programa FAULTS

El programa FAULTS s'invoca des d'una finestra DOS. En activar-se, demana a l'usuari que escrigui el nom del fitxer d'entrada que llegeix tot seguit. Si s'està duent a terme un afinament, a la finestra DOS van apareixent els valors que prenen els paràmetres a afinar al llarg de l'optimització i el valor del factor d'ajust en cada cicle. Un cop finalitza hi apareixen els valors dels paràmetres afinats que corresponen al millor ajustament.

Lectura del fitxer de control

El fitxer de control és un fitxer de format lliure creat per l'usuari on es detallen tots els paràmetres estructurals del sistema que cal estudiar i el tipus de càlcul que es desitja fer. El fitxer pot estar escrit tant en majúscules com en minúscules i, després d'un signe d'admiració, s'hi poden escriure comentaris, que el programa ignorarà.

A les figures 4.5 i 4.6 es pot observar un exemple de fitxer de control corresponent a l'hidròxid de níquel. El fitxer està dividit en diferents seccions, la majoria de les quals coincideixen amb les del programa DIFFaX, i que es mostren de color vermell. Els comentaris, a més d'aparèixer després d'un signe d'admiració, surten en cursiva amb la finalitat de facilitar-ne la diferenciació, i els codis d'afinament, sempre presents sota tots els paràmetres afinables, en color gris. Els codis d'afinament són nombres C_x constituïts de:

$$C_x = \text{signe}(a)(10p + |a|)$$

on p és l'ordinal del paràmetre x , i a és el factor pel qual serà multiplicada la variació del paràmetre x calculada durant l'optimització (vegeu la secció 4.1.4). D'aquesta manera dos o més paràmetres podran restringir-se si se'ls dona el mateix valor de p i el valor d' a indicarà en quin grau estan restringits. Per exemple, un codi de 30,5 es descompon en $p = 3$, que indica al programa que aquest paràmetre és el número tres de la llista de paràmetres afinables, i $a = 0,5$, que indica que la variació a realitzar calculada per l'algoritme d'optimització serà multiplicada per aquest factor. Així, si hi ha un altre paràmetre amb codi 31,0, la variació aplicada a aquest paràmetre en cada cicle serà exactament el doble que la del paràmetre anterior. Si el codi d'un paràmetre és 0, aquest no s'afinarà.

A continuació dels codis d'afinament, entre parèntesis, es defineix el rang d'afinament que marca els valors màxim i mínim que l'usuari desitja que el paràmetre que vol optimitzar prengui durant l'afinament (aquesta restricció només serveix en el cas de fer l'afinament amb el mètode d'optimització *Simulated Annealing*). Així, per exemple, si un paràmetre té un valor inicial d'1 i, entre parèntesis, s'indica el valor 0,1, al llarg de l'afinament el valor del paràmetre estarà restringit en l'interval [1,1-0,9].

Per a una correcta lectura del fitxer de control generat per l'usuari cal que totes les seccions hi siguin presents; en cas que els paràmetres no siguin necessaris per al càlcul (com ara els codis d'afinament en el cas d'una simulació, o els rangs d'afinament si no es tracta de *Simulated Annealing*) aquests seran ignorats. El programa detecta alguns dels errors que aquest fitxer pugui contenir i n'informa amb un missatge. A continuació s'expliquen amb detall cadascuna de les seccions.

Secció *Instrumental and size broadening*

En aquesta secció es troben els paràmetres que descriuen les condicions experimentals i l'eixamplament dels pics de difracció tant d'origen instrumental com de mida finita dels dominis de difracció. Com que per afinar aquests paràmetres no s'ha de recalculer tot el difractograma, és recomanable, per optimitzar la velocitat de computació, afinar aquests paràmetres separatament de la resta.

```

INSTRUMENTAL AND SIZE BROADENING
!Radiation type
x-ray
!Lambda1 Lambda2 Ratio
1.540598 1.544430 1
!function u v w x ! Dg D1
pseudo-voigt 0.00363 -0.003558 0.002274 0.2722 490.76 459.63
0.0 0.0 0.0 21.0 31.0 11.0 (0 0 0 0.1 100 100;

STRUCTURAL
!a b c gamma
3.12864828 3.12864828 4.60875607 120.0
0.0 0.0 41.0 0.0 (0.1 0.1 0.1 0.1 )
!Laue simmetry
-3m
!number of layer types
4

LAYER 1 !AB
!Layer simmetry
centrosymmetric
!Atom name number x y z Bis0 Occ
ni2+ 1 0.0 0.0 0.0 1.06197 0.5
0.0 0.0 0.0 0.0 (0 0 0 0)
!Atom name number x y z Bis0 Occ
o 2- 2 1/3 2/3 0.22022 0.75961 1.0
0.0 0.0 0.0 0.0 (0 0 0 0)

LAYER 2 = 1 !CA
LAYER 3 = 1 !BC
LAYER 4 !CB
!Layer simmetry
centrosymmetric
!Atom name number x y z Bis0 Occ
ni2+ 3 2/3 1/3 0.0 1.06197 0.5
0.0 0.0 0.0 0.0 (0 0 0 0)
!Atom name number x y z Bis0 Occ
o 2- 4 1/3 2/3 0.22022 0.75961 1.0
0.0 0.0 0.0 0.0 (0 0 0 0)

STACKING
!stacking type
recursive
!number of layers
30.0
0.0 (0,0)

TRANSITIONS
!layer 1 to layer 1: alpha11, tx, ty, tz
0.99 0.0 0.0 1.0
0.0 0 0 0 ( 0.3 0.1 0.1 0.1)
!layer 1 to layer 2: alpha12, tx, ty, tz
0.005 1/3 -1/3 1.0
0.0 0 0 0 ( 0.3 0.1 0.1 0.1)
!layer 1 to layer 3: alpha13, tx, ty, tz
0.0 0.0 0.0 0.0
0.0 0 0 0 ( 0.3 0.1 0.1 0.1)
!layer 1 to layer 4: alpha14, tx, ty, tz
0.005 0.0 0.0 1.0
0.0 0 0 0 ( 0.3 0.1 0.1 0.1)

```

Figura 4.5: Exemple de fitxer de control del programa FAULTS corresponent a un afinament de dades de difracció de raigs X. Les seccions s'assenyalen en vermell, els comentaris en cursiva i els codis d'afinament en color gris.

```

!layer 2 to layer 1: alpha21, tx, ty, tz
0.00  0.0  0.0  0.0  0.0  ( 0.1 0.1 0.1 0.1;
0  0  0  0  0
!layer 2 to layer 2: alpha22, tx, ty, tz
0.99  0.0  0.0  1.0  0.0  ( 0.3 0.1 0.1 0.1;
0.0  0  0  0  0
!layer 2 to layer 3: alpha23, tx, ty, tz
0.01  1/3  -1/3  1.0  0.0  ( 0.3 0.1 0.1 0.1;
0.0  0.0  0  0  0
!layer 2 to layer 4: alpha24, tx, ty, tz
0.005  0.0  0.0  0.0  0.0  ( 0.3 0.1 0.1 0.1;
0.0  0  0  0  0

!layer 3 to layer 1: alpha31, tx, ty, tz
0.99  1/3  -1/3  1.0  0.0  ( 0.3 0.1 0.1 0.1;
0.0  0  0  0  0
!layer 3 to layer 2: alpha32, tx, ty, tz
0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  ( 0.3 0.1 0.1 0.1;
0.0  0  0  0  0
!layer 3 to layer 3: alpha33, tx, ty, tz
0.1  0.0  0.0  1.0  0.0  ( 0.3 0.1 0.1 0.1;
0.0  0  0  0  0
!layer 3 to layer 4: alpha34, tx, ty, tz
0.005  0.0  0.0  0.0  0.0  ( 0.3 0.1 0.1 0.1;
0.0  0  0  0  0

!layer 4 to layer 1: alpha41, tx, ty, tz
0.99  0.0  0.0  1.0  0.0  ( 0.3 0.1 0.1 0.1;
0.0  0  0  0  0
!layer 4 to layer 2: alpha42, tx, ty, tz
0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  ( 0.3 0.1 0.1 0.1;
0.0  0  0  0  0
!layer 4 to layer 3: alpha43, tx, ty, tz
0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  ( 0.3 0.1 0.1 0.1;
0.0  0  0  0  0
!layer 4 to layer 4: alpha44, tx, ty, tz
0.1  0.0  0.0  1.0  0.0  ( 0.3 0.1 0.1 0.1;
0.0  0  0  0  0

CALCULATION

! type
SIMPLEX
! number of function evaluations
100
! stopping criterion
1
! print control parameter
1
! estimate of machine accuracy
0.1

EXPERIMENTAL

!experimental pattern
150nioh2.uxd
!type of experimental pattern
socabim
! background data file
tm_bckg_2.bqr
!type of background calculation
interpolation

```

Figura 4.6: (continuació) Exemple de fitxer de control del programa FAULTS corresponent a un afinament de dades de difracció de raigs X. Les seccions s'assenyalen en vermell, els comentaris en cursiva i els codis d'afinament en color gris.

- **Tipus de radiació:** les opcions són X-RAY i NEUTRON.
- **Longitud d'ona:** a diferència del DIFFaX, a més de λ_1 , el programa FAULTS permet considerar l'ús de radiació no monocromàtica i té en compte el valor de λ_2 i el quocient d'intensitats λ_2/λ_1 (tot i que en cas de radiació monocromàtica només cal introduir el valor de λ_1). Les unitats de λ són Å i cap d'aquests paràmetres no és afinable.
- **Paràmetres de perfil:** el tractament de l'eixamplament instrumental i el degut a la mida finita dels dominis és diferent de l'emprat en el programa DIFFaX. El programa FAULTS tracta els efectes microestructurals (a excepció dels defectes d'apilament) amb l'aproximació de Voigt: tant els efectes de perfil instrumentals com els intrínsecs a la mostra (mida finita dels dominis i tensions) es descriuen amb la convolució d'una component lorentziana i una component gaussiana. A fi d'obtenir la funció de Voigt s'empra l'aproximació TCH pseudo-Voigt (vegeu la secció 1.2.1). Aquesta funció es calcula a partir de l'amplada a mitja alçada de les components gaussiana (H_G) i lorentziana (H_L), que alhora s'obtenen dels paràmetres afinables U, V, W, X, D_g i D_l :

$$H_G^2 = (U_0 + U_\epsilon)\tan^2\theta + V_0\tan\theta + W_0 + \frac{4\ln 2\lambda^2}{\pi D_g^2 \cos^2\theta} \left(\frac{180}{\pi}\right)^2$$

$$H_L = (X_0 + X_\epsilon)\tan\theta + \frac{2\lambda}{\pi D_l \cos\theta} \left(\frac{180}{\pi}\right)$$

És aconsellable que l'usuari disposi de l'IRF de l'instrument amb el qual s'han pres les dades (U_0 , V_0 , W_0 , X_0). Aleshores, V_0 i W_0 es fixen a zero i la resta de paràmetres corresponen bé a les tensions (U_ϵ , X_ϵ), bé a la mida (D_g , D_l). Aquests últims constitueixen l'eixamplament isòtrop de mida finita dels dominis de difracció. En cas que la mostra no presenti eixamplament dels pics a causa de la mida finita dels dominis de difracció, D_g i D_l prendran un valor elevat (per exemple 10.000 Å).

Malgrat que la incorporació d'una rutina que pogués tractar un eixamplament degut a la mida finita dels dominis de tipus anisòtrop hauria estat interessant, ateses les limitacions de velocitat computacional, l'algoritme de càlcul assumeix que

la intensitat està restringida a valors enters dels vectors de la xarxa recíproca h i k . Això fa que el desordre creï un continu d'intensitats al llarg de l , impedit que les reflexions amb el mateix valor de l es puguin tractar separatament. Això no obstant, el nombre de capes mitjà per cristall (vegeu la secció *Stacking*) és un paràmetre que permet introduir un cert grau d'anisotropia en la direcció de l'apilament.

Secció *Structural*

La principal modificació d'aquesta secció respecte el DIFFaX és la supressió de la línia on s'introdueix la mida de partícula, en Å, al llarg dels eixos a i b , ja que el tractament matemàtic de l'eixamplament de mida, com s'ha explicat abans, ha estat modificat i s'ha inclòs a la secció anterior.

- **Paràmetres de cel·la:** com en el cas del programa DIFFaX, els eixos cristal·logràfics s'han de definir de manera que el paràmetre c sigui paral·lel a la direcció de l'apilament i perpendicular a a i b . El valor de c no necessàriament ha de coincidir amb cap dimensió de cap capa, sinó que simplement és necessari per proveir una escala de referència en la seva direcció. En canvi, totes les capes han de compartir les mateixes dimensions a , b i γ . Tots els paràmetres són afinables i les unitats seran Å per a , b i c , i graus per γ .
- **Simetria de Laue:** també com en el cas del programa DIFFaX hi ha 12 opcions : -1, 2/M(1), 2/M(2), MMM, -3, -3M, 4/M, 4/MMM, 6/M, 6/MMM, AXIAL i UNKNOWN. La paraula clau *axial* indica al programa que només s'integri al llarg de $00l$ (útil en estructures de tipus turbostràtic), mentre que UNKNOWN, deixa que el programa estableixi la simetria automàticament. En tots els casos, el programa verifica l'opció introduïda per l'usuari i, si no és consistent amb els paràmetres de cel·la, la canvia.
- **Nombre de capes diferents:** és el nombre de capes diferents necessàries per descriure l'estructura. Si dues capes són estructuralment idèntiques però presenten diferents vectors d'apilament, es comptaran com a capes diferents.

Secció *Layers*

- **Número de capa:** cal enumerar les capes amb l'encapçalament *LAYER* seguit de l'ordinal que hi correspon. Si una capa és estructuralment idèntica a una altra capa ja descrita anteriorment, només caldrà escriure *LAYER j = LAYER i* on *i* i *j* són els ordinals que corresponen a cadascuna de les capes. D'aquesta manera es podrà prescindir dels següents apartats d'aquesta secció per la capa *j*.
- **Simetria de la capa:** com en el cas del programa DIFFaX, hi ha dues possibilitats: **NONE** o bé **CENTROSYMMETRIC**. En aquest darrer cas, només caldrà especificar les coordenades dels àtoms que formen part de la meitat asimètrica de la capa, fet que resultarà en un guany de temps de càlcul.
- **Dades atòmiques:** cal incloure el nom de cada àtom de la capa, que té una mida de quatre caràcters. Independentment de si està escrit en majúscules o minúscules, cal que els dos primers caràcters corresponguin al símbol químic de l'àtom i els dos últims a la càrrega i el signe. Si el símbol només té un caràcter, es deixarà un espai abans de la càrrega (Ex. H 1+, Ni2+). A continuació s'especifica l'ordinal que correspon a cada àtom a fi d'enumerar-lo, les coordenades atòmiques x, y, z , el paràmetre de desplaçament atòmic *Biso* (en Å²) i el factor d'ocupació de l'àtom dins la capa (tenint en compte la seva simetria). Com en el programa DIFFaX, el factor d'ocupació ha de prendre un valor d'entre 0 i 1. Excepte aquest darrer, tots els paràmetres són afinables i poden escriure's com a nombres reals o bé com a fraccions.

Secció *Stacking*

- **Tipus d'apilament:** també com en el programa DIFFaX, hi ha dues possibilitats: **EXPLICIT** i **RECURSIVE**. En el primer cas, les intensitats difractades es calcularan per a una única seqüència de capes que s'especificarà en la línia immediatament inferior. En canvi, en el segon cas, es calcularan les intensitats

per a una mitjana de diferents cristalls, cadascun amb una seqüència d'apilament diferent i aleatòria però coherent amb la probabilitat d'existència de cadascuna de les capes descrites.

- **Seqüència explícita:** si el tipus d'apilament és explícit, cal introduir la seqüència de capes desitjada, fins a un total de 5.000 capes, apilades deixant un espai entre cadascuna d'elles. Per exemple, 1 1 2 1 3 1 2 fa referència a un apilament de 7 capes de tres tipus diferents (1, 2 i 3). Cal, però, tenir en compte que les probabilitats de transició d'una capa a l'altra siguin diferents de zero, és a dir, que la transició no estigui prohibida. Si aquest fos el cas, el programa donaria un missatge d'error.

Una altra possibilitat és l'opció RANDOM M, que fa que el programa generi una seqüència d'M capes aleatòria (també amb un màxim de 5.000), sempre tenint en compte les probabilitats de transició entre cada tipus de capa.

Finalment, i com a novetat respecte el DIFFaX, el programa també pot generar seqüències semialeatòries, de manera que l'usuari pot controlar determinades parts de la seqüència amb l'opció SEMIRANDOM M, on M és el nombre de capes de la seqüència (també fins a un màxim de 5.000). Sota aquesta línia, es poden anar indicant parts de la seqüència que seran fixes amb la paraula clau SEQ seguida de la posició de la capa inicial de la seqüència fixa, la de la capa final i els dos tipus de capa que la seqüència anirà alternant. Per exemple, amb una descripció com:

```
EXPLICIT  
SEMIRANDOM 60  
SEQ 11 20 1 3
```

es generaria una seqüència de capes aleatòria però, des de la capa 11 fins a la capa 20, la seqüència seria 1 3 1 3 1 3 1 3 1 3. En cas que la seqüència fixa fos incompatible amb la capa anterior degut a les probabilitats de transició, s'eliminaria aquesta darrera (en aquest cas la número 10) i la seqüència es desplaçaria una posició, començant a la capa número 10. Si seguís essent incompatible amb la capa anterior, es repetiria el procés i així successivament

fins a trobar una capa compatible. Si l'usuari utilitza aquesta opció, caldrà que tingui en compte les probabilitats de transició en les seqüències fixes que ell/a mateix generi.

- **Seqüència recursiva:** si el tipus d'apilament és recursiu, cal introduir el nombre de capes mitjà que els cristalls contenen per aplicar un eixamplament degut a la mida finita dels cristalls en la direcció de l'apilament o bé indicar que el nombre de capes és prou elevat com per considerar-lo infinit amb l'especificació INFINITE. Aquest és un paràmetre que cal tenir especialment en compte perquè, tal com ja s'ha avançat, en cas que l'eixamplament de mida finita de partícula sigui anisòtrop, és l'única manera de poder modelitzar-lo. En canvi, si l'eixamplament degut a la mida dels dominis és isòtrop, el nombre de capes s'haurà de considerar infinit ja que l'eixamplament degut a la mida finita en la direcció de l'apilament ja s'haurà tingut en compte en la secció *Instrumental and size broadening*.

Secció *Transitions*

Aquesta secció estarà formada per tantes subseccions com tipus diferents de capes tingui el sistema. La primera subsecció fa referència a les transicions de la capa i a la resta de capes, incloent-hi la pròpia capa i , i cada línia correspon a la transició des de la capa i cap a una altra capa del sistema (sempre en ordre). Cada línia ha de contenir: la probabilitat de transició α_{ij} , que serà un valor entre zero (transició prohibida) i 1 (única transició possible), i cadascuna de les components del vector d'apilament R_x, R_y, R_z , relatives a a, b i c respectivament. Opcionalment, com en el programa DIFFaX, poden indicar-se els factors Debye-Waller ($C_{11}, C_{22}, C_{33}, C_{12}, C_{23}, C_{31}$) que en aquest cas no s'especifiquen entre parèntesis i serveixen per incloure un error el·lipsoidal en els vectors d'apilament. En aquesta secció tots els paràmetres són afinables i poden escriure's com a nombres reals o bé com a fraccions.

Secció *Calculation*

Aquesta és una secció que el fitxer de control del DIFFaX no inclou i fa referència al tipus de càlcul que cal realitzar. Hi ha tres opcions: SIMULATION, SIMPLEX i

SAN. La primera indica que només es vol fer una simulació i, per tant, no s'afinarà cap paràmetre. La segona i la tercera conduiran a la realització d'un afinament mitjançant els algorismes d'optimització *Simulated Annealing* i *Nelder-Mead Simplex*, respectivament. Segons l'opció escollida, a continuació caldrà indicar les següents dades:

- **Simulació:** cal especificar l'angle 2θ mínim, l'angle 2θ màxim i l'increment de 2θ (en graus). Exemple:

```
SIMULATION { type of optimization }
5.0 90.0 0.02 {  $2\theta_{min}$ ,  $2\theta_{max}$ , step }
```

- **Simulated Annealing:** cal especificar, en línies diferents i seguint aquest ordre, el nombre de cicles de Monte-Carlo que cal realitzar (es recomanen 10 cicles per paràmetre que s'ha d'afinar); el nombre de temperatures a mostrejar; la temperatura inicial; el factor de Kirkpatrick, que és el factor de recuit K ($T_n = K \cdot T_{n-1}$); el nombre mínim de configuracions acceptades (en %) i, finalment, la configuració inicial dels paràmetres que cal afinar, que pot ser a l'atzar (= 0) o la llegida del fitxer de control (= 1). Exemple:

```
SAN { type of optimization }
3 { number of Monte Carlo cycles, recommended: 10 * number of refinable parameters }
20 { number of temperatures }
50 { initial temperature }
0.9 { Kirkpatrick factor }
0.01 { Mínim accepted configurations }
1 { Initial configuration control parameter }
```

- **Nelder-Mead Simplex:** cal especificar, en línies diferents i seguint aquest ordre, el nombre màxim d'avaluacions; el criteri de convergència; un paràmetre de control que permet a l'usuari decidir si vol que es creï un fitxer d'informe després de cada avaluació (> 0), només quan convergeix (= 0) o que no es creï cap fitxer (< 0); i una estimació de la precisió de l'ordinador (generalment $10,0E-20$ és suficient). Exemple:

```

SIMPLEX { type of optimization }
40 { Maximum number of function evaluations, recommended 20 * no of refinable parameters }
1 { stopping criterion }
1 { Input, print control parameter }
10.0E-20 { user supplied estimate of machine accuracy }

```

Secció *Experimental*

Aquesta secció només s'ha d'incloure en el cas de dur a terme un afinament.

- **Difractograma experimental:** en aquesta línia s'indica el nom del fitxer (amb l'extensió inclosa) que conté les dades experimentals i, opcionalment, el rang de 2θ (2θ mínim, 2θ màxim i increment de 2θ) que es tindrà en compte per a l'afinament. Si no s'indiquen aquests valors, el programa automàticament tindrà en compte tot el rang de 2θ del fitxer de dades experimentals.
- **Tipus de fitxer:** en aquesta línia s'indica, segons l'instrument amb el qual s'ha fet la mesura, de quin tipus de fitxer es tracta. Les possibles opcions, que es descriuen a la secció següent, corresponen als codis: D1B, D20, NLS, G41, D1A, D2B, D1AOLD, D1BOLD, DMC, SOCABIM, XYSIGMA, GSAS, PANALYTICAL, TIMEVARIABLE i FREE.
- **Fitxer del fons:** cal indicar el nom del fitxer (amb l'extensió inclosa) que conté un llistat de diversos punts del fons del difractograma. Aquest ha de ser un fitxer d'extensió *.bgr*, que contingui dues columnes: una amb la posició 2θ i l'altra amb la intensitat del fons en la posició 2θ corresponent. En aquest fitxer també hi poden haver comentaris escrits darrere d'un signe d'admiració.
- **Càlcul del fons:** en aquesta línia s'indica el tipus de càlcul: INTERPOLATION o POLYNOMIAL.

En el cas de modelitzar el fons amb una interpolació lineal, si es coneixen les coordenades (x_0, y_0) i (x_1, y_1) , el valor del fons en el punt $i(y_i)$ serà:

$$y_i = y_0 + (y_1 - y_0) \frac{(x_i - x_0)}{(x_1 - x_0)}$$

En canvi, polinomialment, si es disposa d'un llistat d' n punts del fons:

$$y_i = \sum_{j=1}^n y_j x_i^{j-1}$$

Lectura del difractograma experimental

La informació del difractograma experimental està continguda en un fitxer que pot tenir diverses extensions i diversos formats. Per a la seva lectura, s'ha adaptat a la versió Fortran-95 la rutina de lectura dels programes FullProf [111] i el WinPLOT [121]. Aquesta nova versió adaptada que empra el programa FAULTS ha estat integrat a la biblioteca CrysFML. Els formats de fitxer que el programa és capaç de llegir són:

- **D1B o D20:** són fitxers amb extensió *.dat* dels difractòmetres D1B i D20 de l'Institut Laue Languevin (Grenoble). El format és:

Línia 1-3: Comentaris

Línia 4: 2θ mínim, increment de 2θ (en graus) + altres paràmetres

Línia 5: nombre de punts (*npts*)

Línia 6-final: D Y1 D Y2 ... D Y10 (on D és el número del detector i Y la intensitat mesurada)

- **NLS:** són fitxers amb extensió *.dat* de la National Synchrotron Light Source de Brookhaven. La primera línia conté els valors de 2θ mínim, increment de 2θ i 2θ màxim (en graus) i la resta del fitxer, parells de línies:

Y1 Y2 ... Y10

S1 S2 ... S10 (on Y és la intensitat mesurada i S la desviació estàndard)

- **G41:** són dades de format lliure i extensió *.dat* del difractòmetre G41 del Laboratoire Léon Brillouin (Saclay). Les 3 primeres línies contenen comentaris, la quarta el nombre de punts del difractograma (*npts*), la següent 2θ mínim, increment de 2θ i 2θ màxim (en graus) i la resta els valors d'intensitat (en una sola columna).
- **D1A o D2B:** són fitxers amb extensió *.dat* dels difractòmetres D1A i D2B de l'Institut Laue Languevin (Grenoble).

Línia 1: Comentaris

Línia 2: increment de 2θ (en graus)

Línia 3: 2θ mínim

Línia 4: Comentaris

Línia 5-final: D Y1 D Y2 ... D Y10 (on D és el número del detector i Y la intensitat mesurada)

- **D1AOLD o D1BOLD:** són els fitxers amb l'antic format dels difractòmetres D1A i D1B de l'Institut Laue Languevin (Grenoble). La primera línia correspon a 2θ mínim, increment de 2θ i 2θ màxim (en graus) i la resta D Y1 D Y2 ... D Y10 (on D és el número del detector i Y la intensitat mesurada).

- **DMC:** són fitxers del difractòmetre DMC del Paul Scherrer Institut (Villigen) amb extensió *.dat*. Les tres primeres línies contenen comentaris, la quarta conté 2θ mínim, increment de 2θ i 2θ màxim (en graus) i la resta del fitxer, parells de línies:

Y1 Y2 ... Y10

S1 S2 ... S10 (on S és la desviació estàndard i Y la intensitat mesurada)

- **SOCABIM:** són fitxers de dades de difracció de raigs X amb extensió *.uxd* generats pel programari Socabim i amb format:

Línia 1-29: comentaris

Línia 30-final amb n columnes: Y1, Y2, ..., Yn (on Y és la intensitat mesurada)

on n és el nombre de columnes.

- **XYSIGMA:** són fitxers amb extensió *.dat* i format:

Línia 1: paraula clau XYSIGMA

Línies 2-6: Comentaris

Línies 6-final: X, Y, S (on X és 2θ , Y la intensitat mesurada i S la desviació estàndard)

- **GSAS:** correspon al format estàndard el programa GSAS. La primera línia és text, la segona conté el nombre de punts (npts) i la resta, els valors de la intensitat, que poden estar en diversos formats.

- **TIMEVARIABLE:** són dades d'experiments on el temps de comptatge no és constant. Les primeres 4 línies contenen comentaris, la cinquena 2θ mínim, increment de 2θ i 2θ màxim (en graus) i la resta T1 I1 T2 Y2 ... T10 Y10 on T correspon al temps i Y a la intensitat mesurada.
- **FREE:** són fitxers de format lliure, generalment amb extensió *.dat*. S'accepten fins a 7 línies de comentaris i els 3 primers nombres reals corresponen a 2θ mínim, 2θ màxim i increment de 2θ (en graus). Les línies següents contenen els valors d'intensitat.

Fitxers de sortida

El nombre i tipus de fitxers de sortida depèn de l'operació que es realitzi amb el programa.

En el cas d'una simulació, el programa crea un fitxer amb extensió *.dat*, que conté la llista d'intensitats calculades. El format d'aquest fitxer correspon al tipus FREE i porta per nom el del fitxer de control seguit d'un nombre enter (es comença per 1 i, si aquest nom de fitxer ja existeix en el directori, se segueix amb 2 i així successivament).

Quan es duu a terme un afinament, el programa crea un fitxer d'extensió *.pgf* que pot ser llegit pel programa WinPLOTTR per representar el difractograma experimental, el difractograma calculat i corresponent al millor ajust, la diferència entre tots dos i la llista de reflexions de Bragg resultants del model estructural. A la figura 4.9 se'n mostra un exemple.

D'altra banda, el programa també crea un fitxer d'extensió *.out* amb un resum de l'evolució de l'afinament el format del qual serà lleugerament diferent segons el mètode d'optimització emprat. En el cas del *Simulated Annealing*, el fitxer conté un resum del procés per a cada temperatura amb el percentatge de configuracions acceptades, el valor de la funció de cost corresponent al millor ajust i el corresponent valor dels paràmetres afinats, així com un llistat dels valors que cada paràmetre afinat pren en la configuració corresponent al millor ajust. En el cas del mètode *Nelder-Mead Simplex* el fitxer *.out* conté un resum del procés per a cada avaluació i el llistat dels valors que cada paràmetre afinat pren en la configuració corresponent

al millor ajust.

4.1.6 Exemple d'aplicació al β -Ni(OH)₂

Amb la finalitat de provar el programa s'ha dut a terme l'afinament d'un difractograma simulat de la fase β -Ni(OH)₂.

El primer pas per fer l'afinament és descriure l'estructura del β -Ni(OH)₂ amb els possibles tipus de defectes d'apilament en funció de diferents tipus de capes per escriure el fitxer de control i poder calcular-ne el difractograma. Tal com ja s'ha explicat a la secció 1.1.2, el β -Ni(OH)₂ presenta simetria trigonal ($P\bar{3}m1$). En aquest tipus de xarxa, els àtoms d'oxigen poden estar en tres posicions diferents: A, B i C. En l'estructura ideal de l'hidròxid de níquel, lliure de defectes, els àtoms d'oxigen es disposen alternativament en les posicions A i B, mentre que els de níquel es troben en el centre dels octàedres, en la posició C. D'aquesta manera, si només es tenen en compte els plans d'àtoms d'oxigen, l'estructura es pot definir com un apilament ABAB. Si els àtoms d'oxigen es troben desplaçats i situats en la posició C en comptes de la posició A, l'estructura presentarà un petit bloc amb empaquetament cúbic centrat en les cares (ABC) i, per tant, un defecte que trenca amb la seqüència d'apilament hexagonal. L'àtom d'oxigen següent pot col·locar-se tant en la posició A com en la B. En el primer cas, configuració ABCA, el tipus de defecte resultant s'anomena de *deformació*, mentre que si la configuració resultant és ABCB, el resultat serà un defecte de *creixement* [122], [90]. Considerant aquests dos tipus de defectes, totes les possibles seqüències d'àtoms d'oxigen que poden estar presents en l'hidròxid de níquel poden descriure's en funció de quatre tipus de capa diferents, cadascuna de les quals conté dos plans d'àtoms d'oxigen: AB (capa 1), CA (capa 2), CB (capa 3) i BC (capa 4). Les transicions possibles entre elles i el tipus de defecte resultant d'aquestes transicions s'esquematitzen a la figura 4.7.

A la figura 4.8 es mostra també un esquema de cada tipus de capa i un exemple de transició. Si es visualitza l'estructura des del pla (110), pot veure's que, per definir la capa base de la seqüència lliure de defectes (capa 1), només calen tres àtoms (figura 4.8 a)). A la figura també hi apareixen els àtoms d'hidrogen però, com que l'anàlisi de dades simulades s'ha fet per a radiació de raigs X, no s'han tingut en compte en el càlcul degut al seu baix factor de dispersió. Atès que la

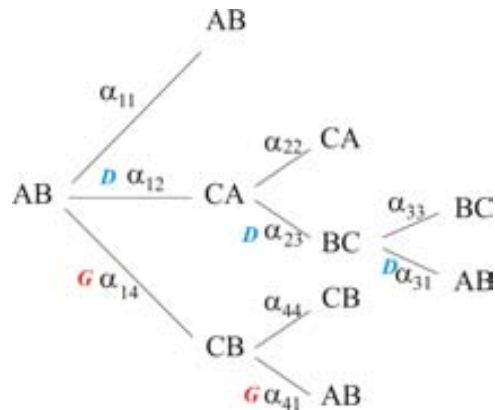


Figura 4.7: Transicions possibles entre les diferents capes que descriuen l'estructura i microestructura de la fase β -Ni(OH)₂ amb defectes d'apilament. α_{ij} és la probabilitat de la transició de la capa i a la capa j i D i G indiquen el tipus de defecte, deformació i creixement respectivament.

capa és centrosimètrica, només cal descriure les coordenades atòmiques de la meitat asimètrica, és a dir, l'àtom de níquel a l'origen i el d'oxigen a la posició $(1/3, 2/3, z)$. Les capes CA (capa 2) i BC (capa 3) són estructuralment idèntiques a la capa AB (capa 1) i es defineixen exactament de la mateixa manera. Tant el vector de transició de la capa 1 a la capa 2 com el corresponent a la transició de la capa 2 a la capa 3 serà $(1/3, -1/3, 1)$ (figura 4.8 c)) i correspon també al de la transició de la capa 3 a la capa 1. La capa 4 o CB (figura 4.8 b)) és estructuralment diferent i es descriu amb l'àtom de níquel en la posició $(2/3, 1/3, 0)$ i el d'oxigen en $(1/3, 2/3, z)$. Atès que l'origen és comú, la transició de la capa 1 a la 4 es descriu amb el vector $(0,0,1)$.

Amb la finalitat de no esbiaixar els resultats de l'afinament, s'han escollit valors de partida significativament diferents dels valors correctes, intentant arribar a un compromís entre el temps de computació i el mètode emprat (cal recordar que el *Nelder-Mead Simplex* és un mètode local i, per tant, valors inicials extremament llunyans haurien requerit fer diversos afinaments). S'ha assajat també la possibilitat d'afinar els valors de la IRF de manera que els únics paràmetres que s'han fixat són els paràmetres D_g (que en aquest cas pren el valor de 10.000 Å) i α_{14} (amb un valor de 0,15). A l'inici de l'afinament Rp pren un valor de 133,26. En el cas de l'afinament

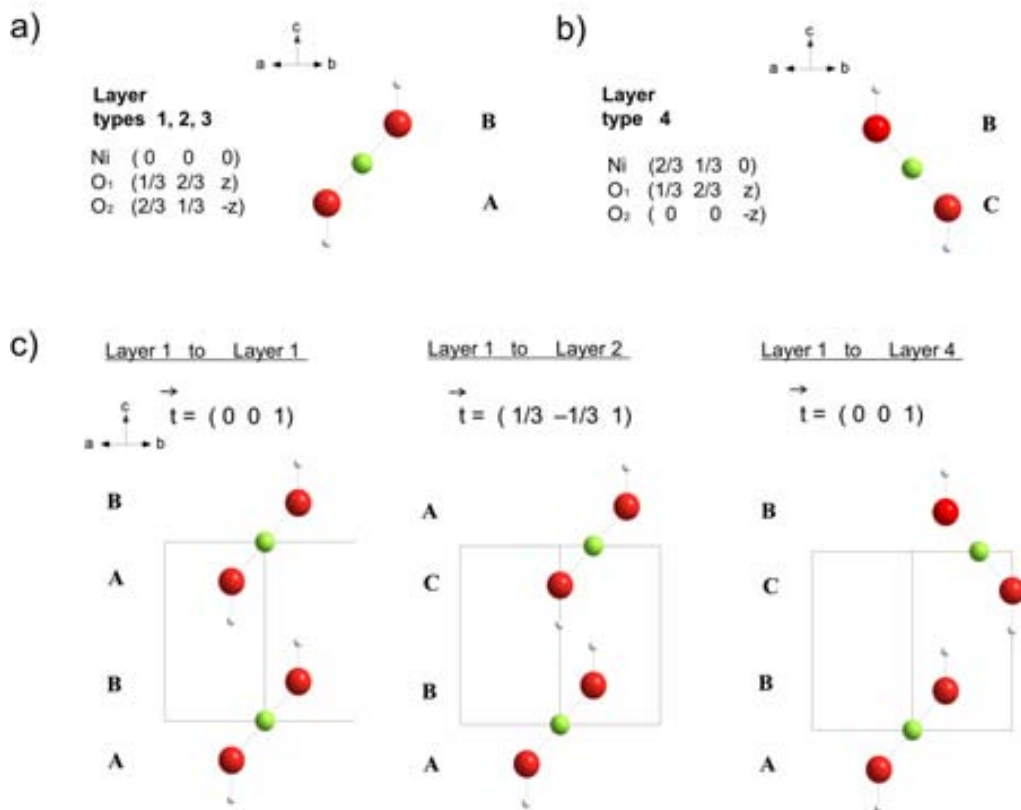


Figura 4.8: Representació esquemàtica de les capes AB (a)) i BC (b)) vistes des del pla (110) i coordenades atòmiques corresponents als àtoms que les constitueixen. c) Representació gràfica vista també des del pla (110) de les diferents transicions possibles a partir de la capa 1 i corresponents vectors d'apilament.

dut a terme mitjançant l'algoritme *Nelder-Mead Simplex* s'arriba a un valor de R_p de 1,09 i en l'afinament emprant el *Simulated Annealing* el valor final de R_p és de 1,97. La comparació entre el difractograma experimental i els difractogrames calculats emprant cadascun dels mètodes d'optimització pot observar-se a les figures 4.9 a) i b), on es pot veure que la presència de defectes d'apilament causa un eixamplament anisòtrop dels pics de difracció que afecta sobretot les reflexions $10l$ ($l \neq 0$).

En l'anàlisi emprant el mètode *Nelder-Mead Simplex* s'han fet 10 cicles d'afina-

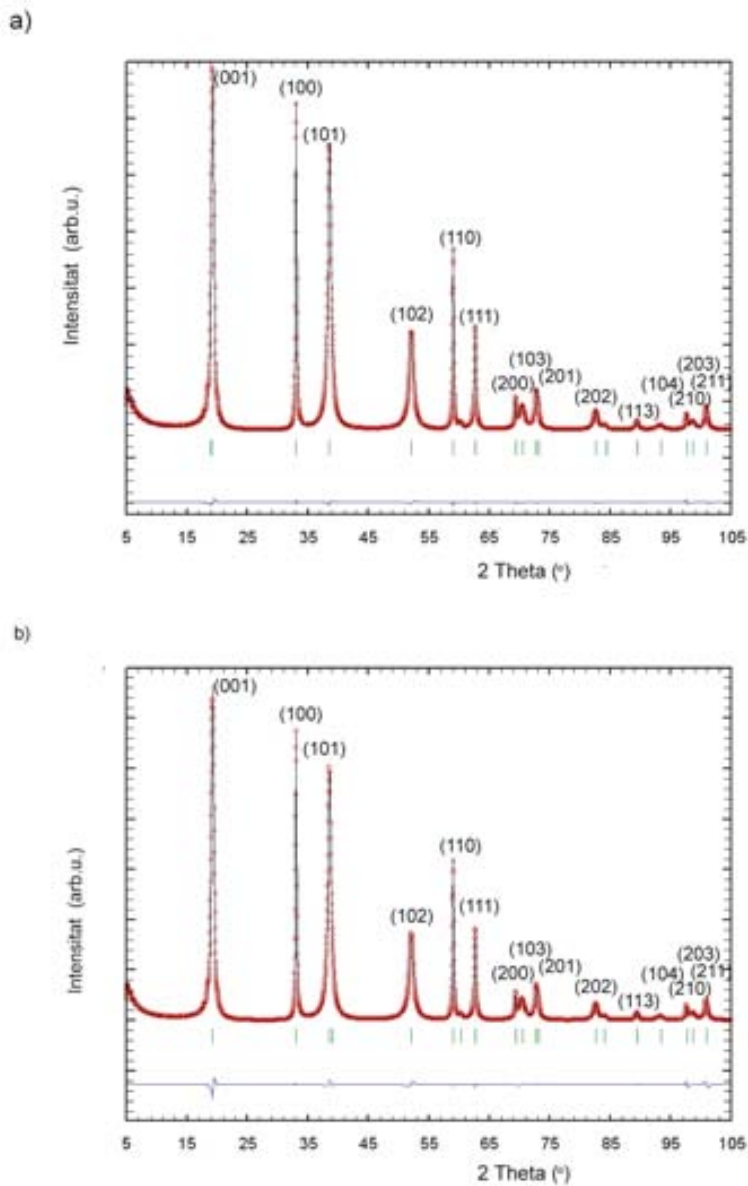


Figura 4.9: Difractograma experimental (corba vermella), difractograma calculat (corba negra) i diferència entre tots dos (corba blava) per als afinaments de dades simulades realitzats amb els mètodes d'optimització a) *Simplex* i b) *Simulated Annealing*.

ment, utilitzant 20 avaluacions per paràmetre afinat, amb una durada total aproximada de 8,5 hores. En el primer cicle només s'han afinat els paràmetres de cel·la, en els 4 següents s'han afinat tots els paràmetres alhora (excepte els desplaçaments atòmics), en els 4 següents s'han afinat els paràmetres de la secció *Layer* i en l'últim cicle s'han tornat a afinar tots els paràmetres alhora. A la figura 4.10, que correspon al primer cicle de l'afinament (l'ajust dels paràmetres de cel·la), es pot observar com evolucionen tant els paràmetres afinats com la funció de cost al llarg de tot el cicle. Al voltant de les 30 funcions avaluades el valor de la funció de cost R_p ja ha disminuït de 133,26 a 60, per raó que els valors que prenen els paràmetres de cel·la ja s'apropen als valors correctes. En els cicles següents tant la variació dels paràmetres afinats com la de la funció de cost ja és molt menor.

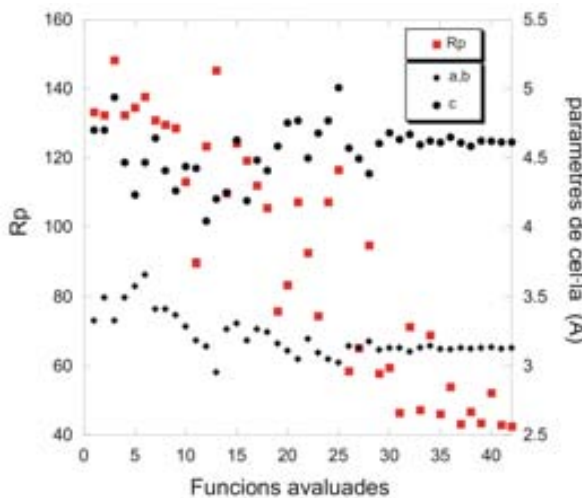


Figura 4.10: Evolució de la funció de cost R_p i dels paràmetres afinats (en aquest cas els paràmetres de cel·la) respecte del nombre de cicles d'afinament mitjançant el mètode *Nelder-Mead Simplex*.

Per a l'afinament mitjançant el mètode *Simulated Annealing* no ha estat possible seguir l'estratègia emprada amb el mètode *Nelder-Mead Simplex* ja que l'afinament de tots els paràmetres alhora és massa costós en termes de temps. Així doncs, després d'afinar els paràmetres de cel·la, la resta de paràmetres s'han afinat per grups. En el segon cicle s'han afinat les posicions atòmiques, seguidament s'han afinat els paràmetres de perfil (secció *Instrumental* i nombre de capes), després s'han afinat

les probabilitats de transició i, finalment, els desplaçaments atòmics. En els últims cicles s'han afinat tots els paràmetres alhora. En tots els casos s'han emprat 10 cicles de Monte Carlo per paràmetre afinat amb una durada total del procés d'unes 60 hores. A la figura 4.11a), que correspon al primer cicle de l'afinament, pot veure's com, a mesura que la temperatura va disminuint, el percentatge de configuracions acceptades és també menor així com el valor de la funció de cost R_p , fet que indica la millora de l'ajust. Igual com en l'afinament amb el mètode *Nelder-Mead Simplex*, en un sol cicle el valor de la funció de cost R_p disminueix considerablement. A la figura 4.11b) es mostra l'evolució dels valors mitjans dels paràmetres afinats, en aquest cas, els paràmetre de cel·la, amb el logaritme de la temperatura. Al final del cicle els valors ja són molt propers als correctes i en cap moment es detecta una divergència del procés.

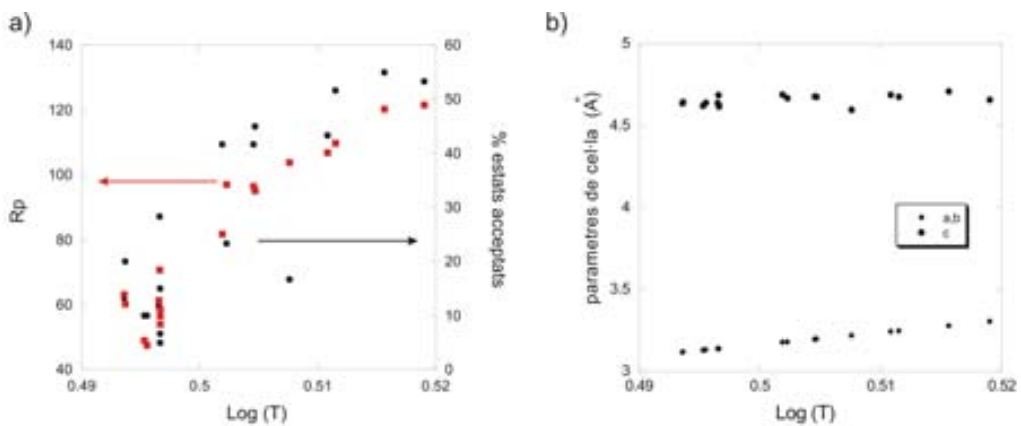


Figura 4.11: a) Evolució de la funció de cost R_p i del percentatge de configuracions acceptades respecte del logaritme de la temperatura i b) evolució del valor dels paràmetres afinats (en aquest cas els paràmetres de cel·la) respecte del logaritme de la temperatura en l'afinament mitjançant el mètode *Simulated Annealing*

A la taula 4.1 es troben els valors dels paràmetres emprats en la simulació de dades (i, per tant, els valors correctes), els valors de partida en els afinaments i els valors finals obtinguts amb cada mètode, que són molt propers als valors correctes. Tot i que la corba de Caglioti resultant és molt similar a la correcta en el cas de l'afinament realitzat amb el mètode *Simulated Annealing*, sobretot a angles baixos, i

la corresponent al mètode *Simplex* només difereix d'unes centèsimes de grau (vegeu la figura 4.12), els paràmetres corresponents a la IRF són els més afectats d'error. Malgrat que aquestes petites diferències no sembla que afectin l'afinament de la resta de paràmetres microestructurals és evident que és millor disposar de l'IRF de l'instrument i evitar-ne l'afinament. Atesa la semblança dels resultats obtinguts tots dos mètodes són indicats per a la realització d'un afinament però, a causa de l'elevat temps de computació requerit pel mètode *Simulated Annealing*, és més aconsellable l'ús del mètode *Simplex*, sobretot en sistemes amb un nombre molt elevat de paràmetres.

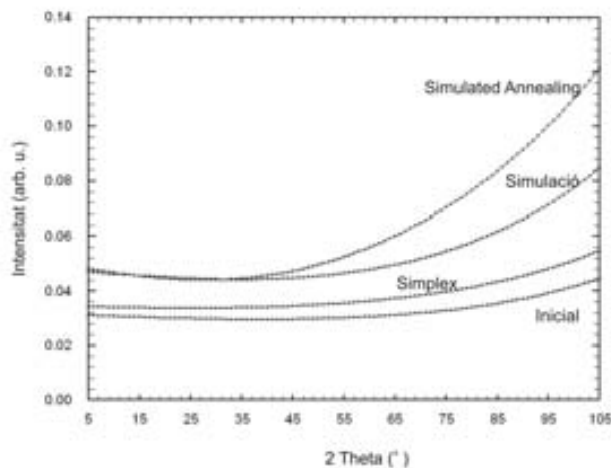


Figura 4.12: Representació gràfica de la funció de resolució instrumental corresponent als valors inicials de l'afinament de dades simulades, als de la simulació, als de l'afinament amb el mètode *Simplex* i als de l'afinament amb el mètode *Simulated Annealing*.

4.2 Afinaments Rietveld mitjançant el programa FullProf

El programa FullProf [111] forma part de FullProf Suite [123], un conjunt de programes cristal·logràfics desenvolupats principalment per tal de fer anàlisis Rietveld

Paràmetre	Descripció	Simulació	Inicial	Afnat SIMPLEX	Afnat SAN
U (σ^2)	Contribució instrumental a la FWHM	0,0036	0,0010	0,0013	0,0093
V (σ^2)	Contribució instrumental a la FWHM	-0,0036	-0,0010	-0,001	-0,0056
W (σ^2)	Contribució instrumental a la FWHM	0,0023	0,0010	0,0012	0,0025
X (σ)	Contribució instrumental a la FWHM	0,0306	0,0100	0,0122	0,0230
D_l (Å)	Contribució gaussiana de la mida a la FWHM	340	500	328	342
a,b (Å)	Paràmetres de cel·la	3,1293	3,3293	3,1286	3,1283
c (Å)	Paràmetres de cel·la	4,6038	4,7038	4,6046	4,6057
z_O	Posició atòmica de l'àtom 2 al llarg de l'eix c	0,2202	0,3202	0,2201	0,2198
B_{iso} (Å ²)	Paràmetre de desplaçament de l'àtom 1	1,06	0,10	1,07	1,10
B_{iso} (Å ²)	Paràmetre de desplaçament de l'àtom 2	0,76	0,10	0,73	0,65
Num layers	Nombre de capes per domini	35,0	80,0	35,0	36,0
α_{11}	Probabilitat d'apilament capes 1-1	0,80	0,75	0,80	0,80
α_{12}	Probabilitat d'apilament capes 1-2	0,05	0,10	0,05	0,05
α_{22}	Probabilitat d'apilament capes 2-2	0,95	0,90	0,95	0,95
α_{23}	Probabilitat d'apilament capes 2-3	0,05	0,10	0,05	0,05
α_{31}	Probabilitat d'apilament capes 3-1	0,05	0,10	0,05	0,05
α_{33}	Probabilitat d'apilament capes 3-3	0,95	0,90	0,95	0,95

Taula 4.1: Llistat i descripció dels paràmetres emprats en l'anàlisi de dades simulades, valors d'aquests paràmetres emprats en la simulació d'un difractograma de raigs X corresponent al β -Ni(OH)₂, i valors inicials i finals del seu afnament emprant els mètodes *Simplex* ($R_p = 1,09\%$) i *Simulated Annealing* ($R_p = 1,97\%$).

de dades de neutrons o de raigs X. El programa FullProf és el que s'empra per als afinaments però també formen part d'aquest conjunt els programes WinPLOTR, que, tal com ja s'ha explicat, serveix per representar difractogrames [121], GFourier, que serveix per representar la densitat electrònica de la cel·la unitat i visualitzar la morfologia aparent dels dominis de difracció calculada pel programa FullProf (vegeu més endavant) [124] i la biblioteca cristal·logràfica CrysFML [112], entre altres.

El fitxer de control del programa FullProf és un fitxer d'extensió *.pcr* que inclou els paràmetres a afinar i els codis d'afinament. En aquest programa, els efectes microestructurals es tracten, com en el programa FAULTS, mitjançant la funció de perfil TCH pseudo-Voigt (vegeu la secció 1.2.1), que s'empra per modelitzar la funció de Voigt exacta.

L'amplada integral d'una funció de pseudo-Voigt normalitzada està determinada per:

$$\beta_{pV} = \frac{\pi H/2}{\eta + (1 - \eta)\sqrt{\pi \ln 2}}$$

Alhora, el parell (H , η) es relacionen amb el parell (H_G , H_L) mitjançant les relacions de Thompson, Cox i Hastings (vegeu la secció 1.2.1). La dependència angular de H_G i H_L ve donada per:

$$H_G^2 = (U + (1 - \zeta)^2 D_{ST}^2(a_D)) \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + \frac{I_G}{\cos^2 \theta}$$

$$H_L = (X + \zeta D_{ST}(a_D)) \tan \theta + \frac{(Y + F(a_Z))}{\cos \theta}$$

Un cop es disposa de la IRF de l'instrument amb el qual s'han pres les dades, V i W es fixen a zero de manera que la resta de paràmetres estan relacionats bé amb les tensions (U , a_D , X), bé amb la mida (Y , I_G , a_Z). Els paràmetres U i X corresponen als termes gaussià i lorentzià, respectivament, de l'eixamplament isòtrop relatiu a les tensions i, de la mateixa manera, Y i I_G corresponen als termes gaussià i lorentzià respectivament de l'eixamplament isòtrop relatiu a la mida. Cal remarcar que aquestes expressions són pràcticament idèntiques a les emprades en el programa FAULTS ja que els paràmetres D_g i D_l d'aquest programa estan integrats en I_G i Y respectivament:

$$I_G = \frac{4ln2\lambda^2}{\pi D_g^2} \quad Y = \frac{2\lambda}{\pi D_l}$$

D'altra banda, i a diferència del programa FAULTS, el programa FullProf incorpora també les funcions $D_{ST}(a_D)$ i $F(a_Z)$, les quals corresponen a models fenomenològics que permeten considerar la contribució anisòtropa relativa a les tensions o a la mida. Així, si l'amplada dels pics de difracció no segueix una dependència angular, pot modelitzar-se com si fos un altre grup de paràmetres afinables. Només cal que els models emprats tinguin en compte la simetria del sistema, és a dir, que els pics amb índexs de Miller equivalents per simetria siguin eixamplats de la mateixa manera [125]. El paràmetre ζ pot ser afinat i pren un valor igual a 0 per a una contribució de les tensions purament gaussiana i igual a 1 per a una contribució purament lorentziana. En canvi, la contribució de la mida $F(a_Z)$ a l'eixamplament anisòtrop només afecta la component lorentziana [126].

En el cas del β -Ni(OH)₂ hem constatat que l'eixamplament anisòtrop causat per les tensions pot modelitzar-se amb l'expressió següent, que inclou correlacions entre les fluctuacions dels paràmetres mètrics que defineixen la cel·la unitat:

$$D_{ST}^2(a_D) = 10^{-8} 8ln2 \left(\frac{180}{\pi}\right)^2 \frac{\sigma^2(M_{hkl})}{M_{hkl}^2}$$

on M_{hkl} és la inversa dels quadrats dels espais recíprocs i σ_{hkl} n'és la variància [127]. Els paràmetres que s'afinen corresponen a termes de la variància.

L'eixamplament anisòtrop de mida s'ha modelitzat en termes d'harmònics esfèrics (SPH) emprant la fórmula de Scherrer. Amb aquesta aproximació la contribució de la mida a l'amplada integral β_h per a la reflexió h pot descriure's com una combinació lineal d'harmònics esfèrics:

$$\beta_h = \frac{\lambda}{D_h \cos\theta} = \frac{\lambda}{\cos\theta} \sum_{lmp} a_{lmp} y_{lmp}(\Theta_h, \Phi_h)$$

on $y_{lmp}(\Theta_h, \Phi_h)$ són els harmònics esfèrics (SPH) reals que tenen com a arguments els angles polars del vector h respecte els eixos cartesianes [128] i a_{lmp} són els coeficients que s'afinen. Segons els valors d'amplada integral obtinguts, el programa calcula les mides aparents per a cada direcció (D_h). Això permet obtenir una representació de la morfologia aparent mitjana a partir de les mides aparents que pot

visualitzar-se amb el programa GFourier [124] i que pot patir algunes ondulacions degut a l'aproximació dels SPH. Per obtenir les dimensions reals dels dominis que constitueixen les mostres estudiades, s'ha considerat una morfologia cilíndrica, de manera que l'alçada del cilindre correspondrà a la mida aparent de les reflexions $00l$ i el diàmetre a $3\pi/8$ vegades les mides aparents de les reflexions $hk0$ [62].

4.3 Conclusions

En aquest capítol es descriuen els dos programes que s'han emprat en l'estudi de la microestructura del β -Ni(OH)₂ que es descriu en el capítol següent.

D'una banda, es presenta el programa FAULTS, que s'ha desenvolupat específicament per poder afinar difractograms de raigs X i neutrons de materials amb defectes d'apilament. Aquest programa, escrit en Fortran-95, manté el nucli de càlcul del programa DIFFaX i permet utilitzar dos algorismes d'optimització: el *Nelder-Mead Simplex* i el *Simulated Annealing*. El programa s'ha assajat amb un afinament de dades simulades. Tot i que els resultats obtinguts són satisfactoris amb qualsevol dels dos mètodes, l'algorisme d'optimització *Nelder-Mead Simplex* requereix un temps de computació força inferior a l'emprat en el cas del *Simulated Annealing*. Amb aquest programa es modelitzen els efectes derivats dels defectes d'apilament i el difractograma resultant es convoluciona amb una funció de tipus Voigt on es tenen en compte tant els efectes instrumentals com els de mida finita (principalment isòtrop amb un petit grau d'anisotropia que pot ser inclòs en la direcció de l'apilament). El programa FAULTS pot ser emprat per a l'afinament de dades de difracció de pols de qualsevol material amb defectes d'apilament l'estructura del qual pugui ser descrita com una seqüència de diferents tipus de capes.

El segon programa emprat en els afinaments de la microestructura del β -Ni(OH)₂ és el programa FullProf, que fa servir el mètode Rietveld i, a banda de tenir en compte la contribució instrumental, permet modelitzar l'eixamplament causat per efectes anisòtrops de mida finita i de tensions.

Capítol 5

Caracterització microestructural de la fase β -Ni(OH)₂ i correlacions amb la capacitat electroquímica

A banda d'estudiar les mostres industrials descrites al capítol 3 i amb l'objectiu d'establir correlacions entre la microestructura de la fase β -Ni(OH)₂ i el seu rendiment electroquímic, s'han preparat també diverses mostres de β -Ni(OH)₂ al laboratori utilitzant diferents mètodes sintètics. Les possibles contribucions a l'eixamplament dels pics de difracció s'han estudiat emprant les dues aproximacions descrites en el capítol anterior, utilitzant els programes d'afinament de dades de difracció de pols FAULTS i FullProf. La microscòpia electrònica s'ha emprat de manera complementària a fi d'avaluar l'aproximació més adequada en el cas concret del β -Ni(OH)₂.

Un cop determinada, s'ha estès l'estudi microestructural a totes les mostres industrials i, un cop analitzades les propietats electroquímiques de les mostres preparades al laboratori, s'han establert correlacions entre la capacitat electroquímica, la mida de partícula i el grau de tensions i defectes presents en les mostres.

5.1 Descripció de les mostres seleccionades per a l'estudi microestructural

Amb la finalitat d'obtenir mostres amb característiques microestructurals ben diverses, s'han preparat les mostres L1, L2 i L3, emprant les diferents condicions de reacció descrites a la secció 2.1. La mostra I4, s'ha inclòs també en l'estudi com a representativa de les mostres industrials. Aquesta mostra, la caracterització de la qual es descriu al capítol 3, conté un 0,75 % de cobalt i ha estat escollida per no contenir grafit com a additiu conductor ja que el programa FAULTS no permet fer afinaments multifàsics.

Els resultats de l'anàlisi química de les mostres (taula 5.1) indiquen que totes elles presenten una petita quantitat residual d'anions adsorbits provinent de la sal de níquel emprada en la seva preparació.

MOSTRA	Co%	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻ %
L1	-	<0,05	1,05
L2	-	<0,05	0,11
L3	-	0,46	<0,01
I4	0,75	<0,05	0,2

Taula 5.1: Resultats de les anàlisis químiques de les mostres L1, L2, L3 i I4. El percentatge de cobalt s'ha analitzat per electrodeposició anòdica i dels ions sulfat i nitrat per cromatografia iònica.

A la figura 5.1 es mostren els espectres FTIR d'aquest conjunt de mostres. Tots ells presenten les bandes característiques de les freqüències d'estirament dels enllaços O-H, que corresponen tant als ions hidroxil presents en β -Ni(OH)₂ ($\nu_{OH_{lliure}}$) com als de l'aigua adsorbida ($\nu_{OH_{pont}}$ i δ_{H_2O}), així com les bandes característiques dels ions carbonat. La resta de bandes observades són consistents amb els resultats de l'anàlisi química: l'espectre de la mostra L1 presenta les bandes corresponents a l'estirament de l'enllaç N-O dels anions nitrat i la mostra L3, bandes corresponents a l'estirament de l'enllaç S-O dels anions sulfat. Aquests es troben majoritàriament coordinats formant un complex bidentat amb el níquel ja que la banda ν_3 , que

apareix al voltant de 1.100 cm^{-1} , forma un triplet. El petit contingut d'ions nitrats en les mostres L2 i I4 fa que aquests no es detectin en els espectres FTIR.

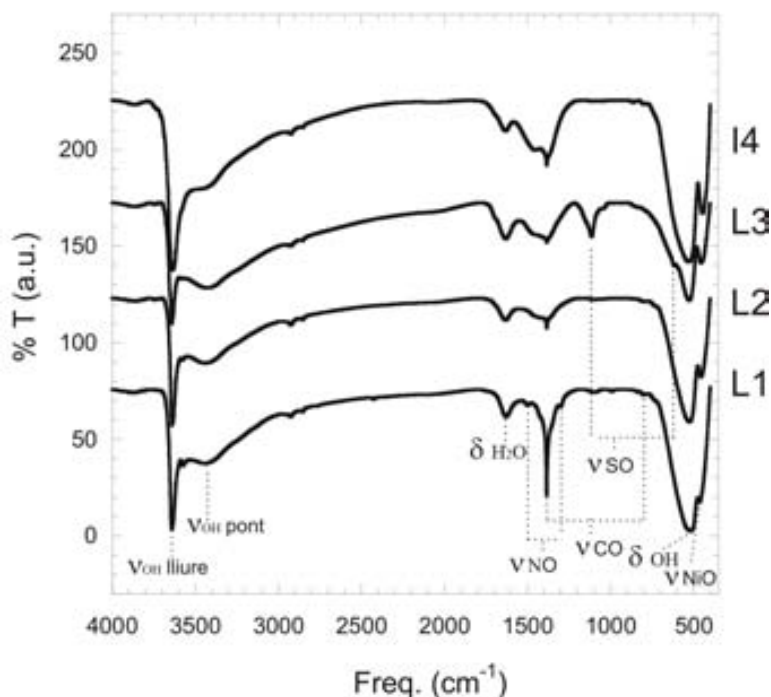


Figura 5.1: Espectre IR de les mostres L1, L2, L3 i I4 on s'indiquen les bandes corresponents als ions hidroxil i als anions adsorbts.

5.2 Determinació de la metodologia més adient per a l'estudi microestructural

La caracterització microestructural del conjunt de mostres seleccionat s'ha dut a terme utilitzant de dues tècniques complementàries: la difracció de pols i la microscòpia electrònica. La difracció de pols permet dur a terme un estudi estructural i microestructural acurat i precís, amb una anàlisi global de la mostra, però per a l'obtenció del difractograma calculat és imprescindible triar *a priori* el model més adient, fet que pot induir fàcilment a error. En canvi, la microscòpia electrònica pot mostrar evidència quasi directa de la microestructura però, en ser una tècnica local,

no permet fer estudis quantitativament acurats.

Els difractograms de raigs X i de neutrons de les mostres seleccionades s'han afinat amb els programes FAULTS i FullProf els quals, com s'ha descrit al capítol anterior, fan servir diferents models microestructurals. A partir dels resultats obtinguts i amb l'ajuda de la microscòpia electrònica, s'ha determinat l'aproximació més adient per a la caracterització microestructural de la fase β -Ni(OH)₂.

5.2.1 Afnaments de dades de difracció de pols

Afnaments FAULTS

El fitxer de control emprat en els afnaments mitjançant el programa FAULTS és el que es mostra a la secció 4.1.5. La funció de perfil implementada en el programa és la TCH pseudo-Voigt i els paràmetres que constitueixen la funció de resolució instrumental del difractòmetre (Siemens D-500, $\lambda_1 = 1,5406 \text{ \AA}$, $\lambda_2 = 1,5444 \text{ \AA}$) s'han obtingut amb un estàndard de LaB₆ ($U = 0,0034^{\circ 2}$, $V = -0,0036^{\circ 2}$, $W = 0,0023^{\circ 2}$) i s'han fixat durant l'afinament a excepció de U , que també s'ha afinat per tal de tenir en compte els efectes isòtrops de tensions en la component gaussiana del perfil. L'apilament s'ha considerat de tipus recursiu i el fons s'ha calculat per interpolació lineal. L'afinament dels paràmetres de cel·la, les posicions atòmiques, els paràmetres de desplaçament atòmic, els paràmetres de mida (D_g , D_l i nombre de capes) i les probabilitats d'apilament s'han dut a terme amb l'algoritme *Nelder-Mead Simplex* perquè, tal com s'ha vist amb el capítol anterior, dona bons resultats amb un temps de computació molt inferior que el mètode d'optimització *Simulated Annealing*. Com a valors inicials dels paràmetres de cel·la i les posicions atòmiques s'han pres els obtinguts de l'afinament de l'estructura del β -Ni(OH)₂ realitzat per Greaves i Thomas emprant dades de difracció neutrons [17]. La mostra L1 no s'ha afinat amb el programa FAULTS perquè l'eixamplament dels pics no es considera significatiu. A l'apèndix A es recullen els fitxers de control utilitzats amb els valors finals dels paràmetres ajustables per a cada mostra.

La comparació del difractograma calculat amb l'observat per a totes les mostres estudiades amb el programa FAULTS es troba a la figura 5.2. En tots els casos pot observar-se un eixamplament anisòtrop dels pics de difracció, especialment pronun-

ciat en la mostra L3. Malgrat que en tots els casos s'obté un bon ajust entre el difractograma experimental i el difractograma calculat, si s'observen les corbes amb atenció i amb l'ajuda del diagrama de diferència es pot veure com, en determinades reflexions, l'ajust del perfil no és del tot satisfactori.

A la taula 5.2 es recullen els valors finals obtinguts per a cada paràmetre afinat. El paràmetre de cel·la a és gairebé el mateix en totes les mostres mentre que el paràmetre c augmenta a mesura que la mida dels dominis disminueix. Pel que fa als defectes i les tensions, per a la mostra L2 s'obté una quantitat negligible de defectes d'apilament (en total 3,6%), tal com es podia esperar de l'amplada dels pics de difracció, essent els efectes de mida també febles, com ho indiquen tant els baixos valors de Dg^{-1} i D_l^{-1} com el nombre de capes, que pren un valor de 30. En canvi, i de manera sorprenent, aquesta mostra és la que presenta una quantitat de tensions més elevada, que es reflecteix en l'elevat valor del paràmetre X . La mostra L3 és la que requereix la major quantitat de defectes d'apilament per modelitzar el difractograma, amb un 31,8% de defectes de creixement i un 15,3% de defectes de deformació (en total 47,1%). Aquesta quantitat és inesperadament elevada, ja que implica un defecte d'apilament cada dues capes en cada domini de difracció. En aquesta mostra els efectes de mida contribueixen també de manera important a l'eixamplament dels pics, com ho indica l'elevat valor del paràmetre D_l^{-1} i el baix nombre de capes per domini de difracció, que pren un valor de 7. El grau de tensions en aquesta mostra és feble. Pel que fa a la mostra I4, la quantitat de defectes de creixement dóna un valor tan baix que es fixa a zero, mentre que el nombre de defectes de deformació obtingut és 11,9%. Aquests resultats contrasten amb els de la mostra L3 ja que en aquesta la quantitat de defectes de creixement duplica la dels de deformació. Pel que fa a l'efecte de la mida finita dels dominis, en la mostra industrial es troba en una posició intermèdia en comparació amb les mostres L2 i L3 i els efectes de les tensions són poc importants.

En resum, el model microestructural emprat considera quatre fonts d'eixamplament dels pics de difracció. D'una banda, la contribució instrumental, que, tot i que és inevitable, és coneguda. En segon lloc, l'efecte de la mida finita dels dominis, que només permet considerar anisotropia en la direcció 001 i que guanya importància segons la seqüència $L2 < I4 < L3$. En tercer lloc, la contribució dels defectes d'apila-

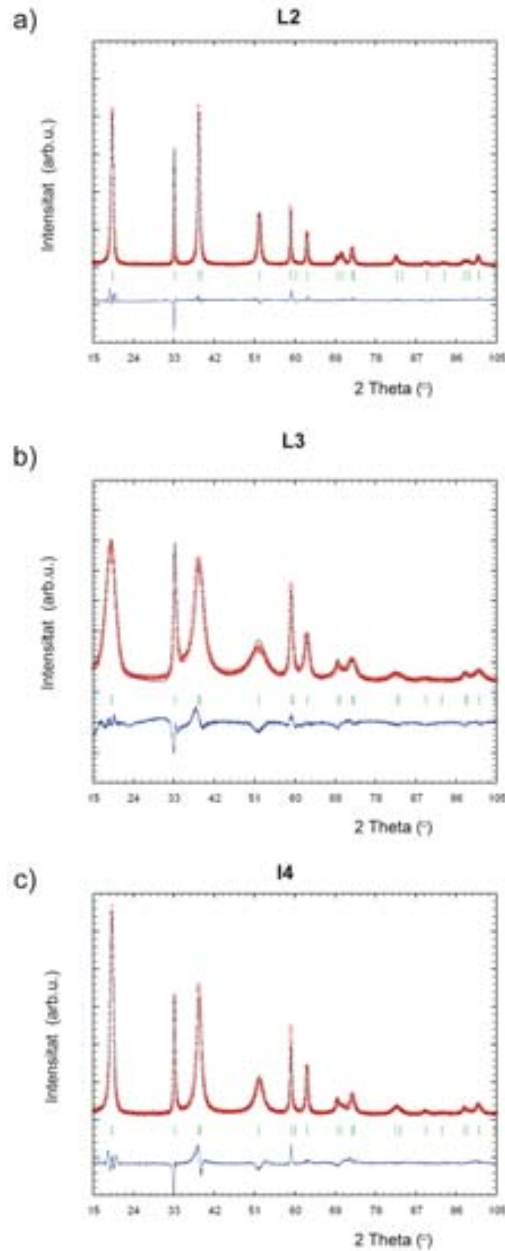


Figura 5.2: Difractograma experimental (corba vermella), calculat (corba negra) i diferència (corba blava) corresponents a l'afinament FAULTS de les mostres a) L2, b) L3 i c) I4.

Paràmetre	L2	L3	I4
$U(^{\circ 2})$	0,0036	0,0036	0,0064
$X(^{\circ})$	0,3152	0,0242	0,0460
$D_g^{-1} \times 10^3 (\text{\AA}^{-1})$	1,88	0,70	3,08
$D_l^{-1} \times 10^3 (\text{\AA}^{-1})$	1,00	10,48	4,03
Nombre de capes	30	7	22
$a (\text{\AA})$	3,126	3,122	3,124
$c (\text{\AA})$	4,605	4,642	4,625
z_O	0,2312	0,2252	0,2212
$\text{Biso}_{Ni} (\text{\AA}^2)$	1,38	0,71	1,41
$\text{Biso}_O (\text{\AA}^2)$	0,04	0,17	0,02
α_{11}	0,964	0,529	0,881
α_{12}	0,021	0,153	0,119
α_{14}	0,015	0,318	0,000
Rp (%)	7,47	6,77	8,27

Taula 5.2: Resultat de l'afinament del difractograma de raigs X de les mostres L2, L3 i I4 mitjançant el programa FAULTS: paràmetres de mida i de tensions, paràmetres de cel·la, posicions atòmiques, paràmetres de desplaçament atòmic, probabilitats d'apilament i factor d'ajust Rp.

ment, molt important en la mostra L3 i que disminueix a mesura que la mida dels dominis augmenta i, finalment, l'efecte de les tensions (al qual també contribueixen els defectes d'apilament), inesperadament superior en la mostra L2.

Afinaments Rietveld

Els afinaments Rietveld s'han fet utilitzant tant dades de difracció de neutrons (a fi d'analitzar l'existència de vacants de protó) com de difracció de raigs X. Tots els afinaments, s'han dut a terme emprant la funció TCH pseudo-Voigt, que és la funció que el programa FullProf fa servir per al tractament d'efectes microestructurals (vegeu la secció 4.2). La funció de resolució instrumental del difractòmetre de neutrons (D20, $\lambda = 2,417895 \text{\AA}$) s'ha obtingut amb un estàndard de $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ (U

$= 2,833920^{\circ 2}$, $V = -1,909540^{\circ 2}$ i $W = 0,526671^{\circ 2}$) i la del difractòmetre de raigs X és la mateixa que l'emprada en el programa FAULTS, obtinguda amb un estàndard de LaB₆. Els efectes de l'absorció i microabsorció s'han corregit aplicant un coeficient d'absorció que depèn del diàmetre de la mostra en el cas de la difracció de neutrons (geometria tipus Debye-Scherrer) mentre que en el cas dels raigs X (geometria Bragg-Brentano) s'han afinat els paràmetres que constitueixen la dependència angular de la microabsorció per a cada mostra. L'afinament estructural s'ha dut a terme amb el grup espacial $P\bar{3}m1$ i s'han utilitzat també com a valors inicials els obtinguts de l'afinament de l'estructura del β -Ni(OH)₂ emprant dades de neutrons realitzat per Greaves i Thomas [17]. Els paràmetres afinats són el factor d'escala, el zero, les dimensions de la cel·la, les coordenades atòmiques de l'oxigen (i de l'hidrogen en el cas de la difracció de neutrons), els factors de desplaçament atòmic i els paràmetres microestructurals. El fons també s'ha afinat per interpolació lineal. L'eixamplament de mida anisòtrop s'ha modelitzat afinant els coeficients dels SPH (vegeu la secció 4.2) corresponents a la classe de Laue $\bar{3}mH$ i s'ha calculat la mitjana volumètrica de la mida aparent al llarg de cada vector de xarxa. El diàmetre real dels dominis de difracció s'ha calculat multiplicant la mitjana de les mides aparents de les reflexions hkl per $3\pi/8$, mentre que l'alçada correspon a la mida aparent de les reflexions $00l$. Igualment com en els afinaments FAULTS, tots els paràmetres de l'IRF s'han fixat excepte U, que s'afina per tenir en compte l'eixamplament isòtrop de caràcter gaussià degut a les tensions. No obstant això, en les mostres amb mides de domini menors s'ha considerat l'anisotropia en les tensions (vegeu la secció 4.2) corresponent a la classe de Laue $\bar{3}m1$ per ajustar correctament el perfil de la reflexió 001. A l'apèndix A es recullen els fitxers de control emprats amb els valors finals dels paràmetres ajustables per cada mostra.

Els resultats dels afinaments emprant dades de difracció de neutrons per a les mostres preparades al laboratori L1, L2 i L3 es troben resumits a la taula 5.3, mentre que a la figura 5.3 es mostra la comparació visual dels perfils calculats i experimentals i les mitjanes volumètriques de les mides aparents obtingudes per a cada mostra. El diàmetre indicat a la taula correspon a la dimensió física calculada per als dominis de difracció.

Com en el cas de les dades de difracció de raigs X, els pics del difractograma de la

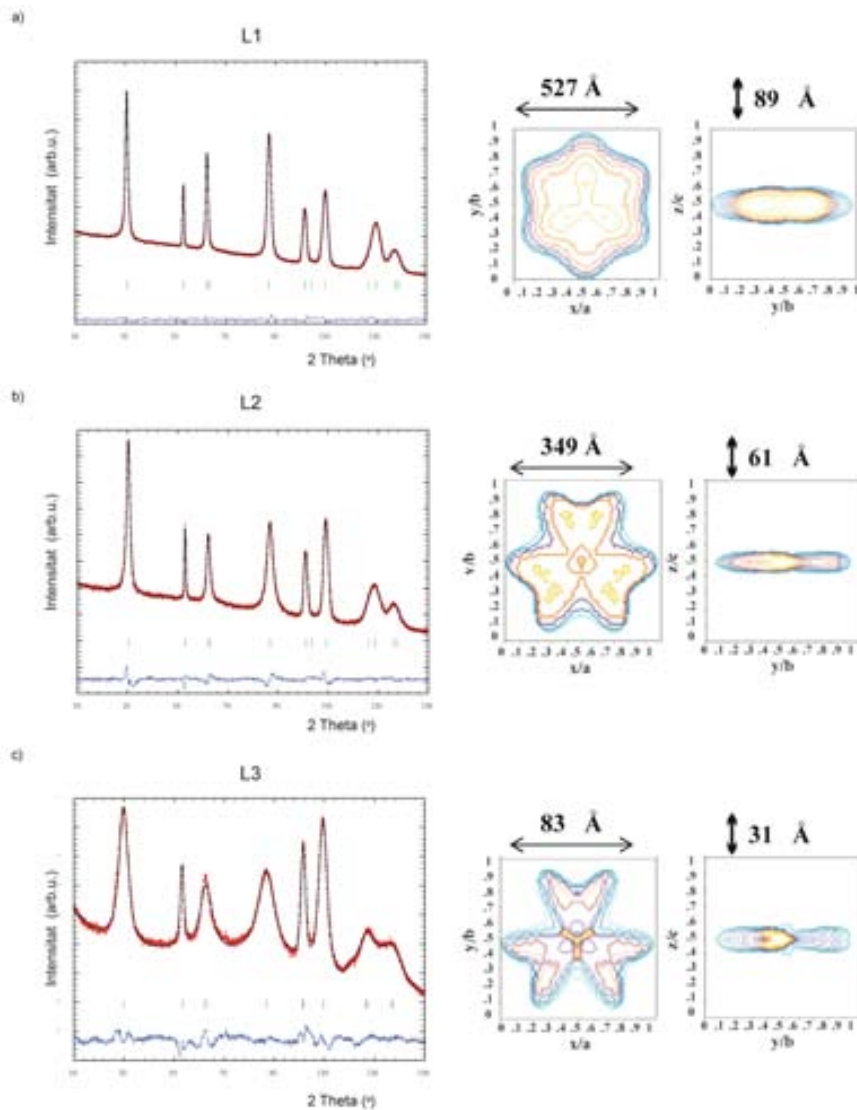


Figura 5.3: Difractograma de neutrons experimental (corba vermella), calculat (corba negra) i diferència (corba blava) corresponents a l'afinament Rietveld de les mostres a) L1, b) L2 i c) L3. També s'hi inclouen les representacions gràfiques de la morfologia aparent dels dominis de difracció i les mitjanes de la mida aparent obtingudes en les direccions indicades.

Paràmetre	L1	L2	L3
a (Å)	3,12363 (5)	3,1314 (1)	3,1208 (1)
c (Å)	4,5981 (1)	4,6280 (4)	4,697 (1)
z_O	0,2210 (8)	0,212(1)	0,246 (9)
z_H	0,442 (2)	0,432 (3)	0,454 (1)
Biso _{Ni} (Å ²)	0,03 (9)	1,8 (1)	1,81 (9)
Biso _O (Å ²)	1,4 (1)	1,5 (1)	1,81 (9)
Biso _H (Å ²)	5,5 (1)	4,5 (5)	1,81 (9)
Diàmetre (Å)	621	411	98
Gruix (Å)	89	61	31
Tensió màxima mitjana x 10 ⁴	28,980 (2)	0	205 (137)
Tensió màxima 001 x 10 ⁴	0	0	397
Rwp (%)	4,36	8,55	7,43
Rexp (%)	1,64	3,89	2,41
R _B (%)	0,46	0,368	1,82

Taula 5.3: Resultats de l'afinament Rietveld del difractograma de neutrons de les mostres L1, L2 i L3: paràmetres de cel·la, posicions atòmiques de l'oxigen i l'hidrogen, factors de desplaçament atòmic, diàmetre i gruix mitjans assumint una morfologia cilíndrica dels dominis de difracció, tensió màxima mitjana, tensió màxima en la direcció 001 i factors d'ajust Rwp, Rexp i R_B (desviacions estàndard entre parèntesis).

mostra L1 són estrets, típics de mostres ben cristal·litzades, mentre que les reflexions dels difractogrames de les mostres L2 i L3 presenten un eixamplament anisòtrop que és més pronunciat en el darrer cas. Malgrat aquestes diferències, a la figura pot observar-se el bon ajust entre els difractogrames calculats i els experimentals en tots els casos. S'ha intentat afinar el factor d'ocupació de l'hidrogen però aquest valor convergeix al valor estequiomètric en tots els casos, així que finalment s'ha fixat a 1. Això indica que la presència de vacants de protó pot ser descartada en totes les mostres. Pel que fa als paràmetres de desplaçament atòmic, l'àtom que presenta el valor més elevat és l'àtom d'hidrogen, tal com calia esperar atesa la seva menor mida.

En el cas de la mostra L3 l'afinament dels factors de desplaçament atòmics de cadascun dels àtoms és difícil, ja que aquests paràmetres estan molt correlacionats amb els paràmetres microestructurals, que en aquesta mostra contribueixen fortament a l'eixamplament dels pics de difracció. Així doncs, els factors de desplaçament atòmic de tots els àtoms s'han fixat per tal d'afinar-los junts, com un sol valor. Els resultats obtinguts indiquen que la mida mitjana dels dominis de difracció disminueix segons la seqüència $L1 > L2 > L3$, tractant-se en tots els casos de plaquetes pseudo-hexagonals. Com en el cas dels afinaments amb el programa FAULTS, el paràmetre de cel·la c augmenta a mesura que la mida dels dominis de difracció disminueix. El fet que a la mostra L3 les tensions màximes mitjanes prenguin un valor inferior al de la tensió màxima corresponent a la direcció 001, indica que aquestes es troben principalment al llarg d'aquesta direcció. El valor de la desviació estàndard de la tensió màxima mitjana també ho indica ja que, en aquest cas, és una mesura del grau d'anisotropia, no de l'error estimat. Aquest fet expressa que en la mostra L3 el paràmetre de cel·la c pateix fortes fluctuacions.

Els afinaments emprant dades de difracció de raigs X s'han fet seguint la mateixa metodologia que en el cas de les dades de difracció de neutrons. Els resultats obtinguts en l'afinament de totes les mostres estudiades es troba a la taula 5.4. Una comparació dels difractogrames calculats amb els experimentals i una representació gràfica dels dominis de difracció on també s'indiquen les mides aparents obtingudes per a cada mostra es troba a la figura 5.4. Amb la finalitat de modelitzar correctament els trets microestructurals, els àtoms d'hidrogen s'han incorporat a l'afinament i la seva posició s'ha restringit fixant la distància O-H a l'obtinguda en l'afinament de les dades de neutrons. En el cas de la mostra I4, s'ha pres la distància obtinguda per a la mostra L3. Els factors de desplaçament atòmic de l'hidrogen i l'oxigen s'ha afinat alhora com un sol valor i a la taula es designa com a B_{SOH} . El diàmetre indicat correspon a la dimensió física calculada dels dominis de difracció, obtinguda de multiplicar la mida aparent mitjana de les reflexions $hk0$ que es mostra a la figura 5.4 per $3\pi/8$.

Els resultats dels afinaments emprant dades de difracció raigs X són consistents amb els obtinguts amb les dades de difracció de neutrons. Les petites diferències que s'observen poden resultar tant de la propagació d'errors derivada de les diferents

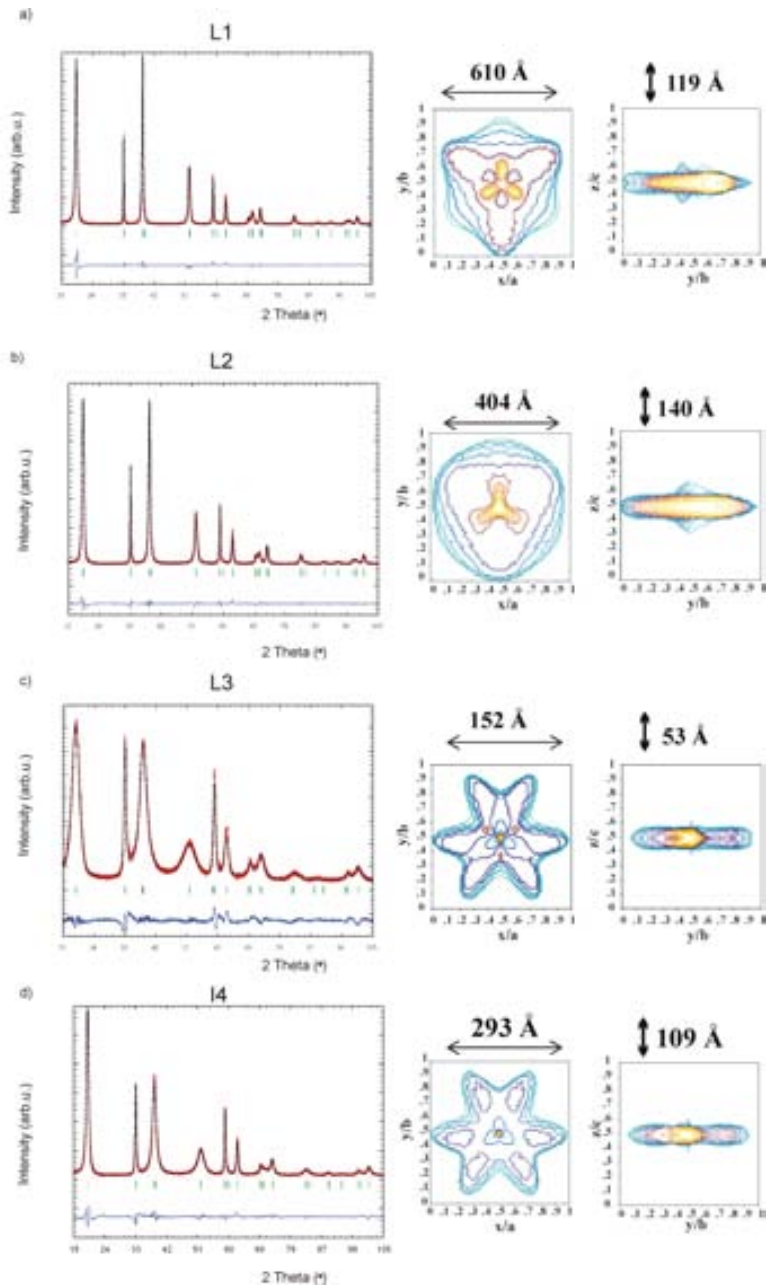


Figura 5.4: Difractograma de raigs X experimental (corba vermella), calculat (corba negra) i diferència (corba blava) corresponent a l'afinament Rietveld de les mostres a) L1, b) L2, c) L3 i d) I4. També s'hi inclouen les representacions gràfiques de la morfologia aparent dels dominis de difracció i les mitjanes de la mida aparent obtingudes en les direccions indicades.

Paràmetre	L1	L2	L3	I4
a (Å)	3,12936 (4)	3,12899 (4)	3,1302 (2)	3,12889 (9)
c (Å)	4,6113 (1)	4,6185 (2)	4,7399 (9)	4,6554 (4)
z_O	0,2189 (5)	0,2248 (4)	0,243 (1)	0,2331 (7)
Biso $_{Ni}$ (Å ²)	0,93 (2)	0,89 (2)	0,77 (5)	1,16 (4)
Biso $_{OH}$ (Å ²)	1,28 (7)	0,94 (7)	2,3 (1)	1,9 (1)
Diàmetre (Å)	719	476	179	346
Gruix (Å)	119	140	53	109
Tensió màxima mitjana x 10 ⁴	33 (18)	39 (23)	241 (176)	73 (45)
Tensió màxima 001 x 10 ⁴	64	78	538	150
Rwp (%)	10,0	8,63	9,94	10,9
Rexp (%)	4,49	4,67	5,21	4,97
R _B (%)	2,58	1,19	1,91	1,89

Taula 5.4: Resultats de l'afinament Rietveld del difractograma de raigs X de les mostres L1, L2, L3 i I4: paràmetres de cel·la, posicions atòmiques de l'oxigen, factors de desplaçament atòmic, diàmetre i gruix mitjans assumint una morfologia cilíndrica dels dominis de difracció, tensió màxima mitjana, tensió màxima en la direcció 001 i factors d'ajust Rwp, Rexp i R_B (desviacions estàndard entre parèntesis).

funcions de resolució instrumentals com també del fet que les dades de difracció de raigs X i de neutrons s'han pres amb lots de mostra diferents. Igualment com en els afinaments emprant dades de difracció de neutrons, en tots els casos s'obté un bon ajust entre el difractograma experimental i el calculat. Els resultats obtinguts indiquen que les mostres L1 i L2 estan constituïdes de dominis en forma de plaquetes pseudo-hexagonals de mida gran, amb un diàmetre de 719 i 476 Å, respectivament, i un gruix de 119 i 140 Å. En el cas de la mostra I4 els dominis de difracció són menors, amb un diàmetre de 346 Å i un gruix de 109 Å, mentre que les mides mitjanes per a la mostra L3 són de 179 Å de diàmetre i de 53 Å de gruix. La morfologia d'aquestes mostres també correspon a plaquetes pseudo-hexagonals i, com en el cas dels afinaments de dades de difracció de neutrons, a mesura que la mida dels dominis

de difracció disminueix, l'efecte de les tensions esdevé més important i anisòtrop i el paràmetre de cel·la c creix.

Així doncs, els afinaments Rietveld emprant dades tant de difracció de neutrons com de difracció de raigs X revelen tres contribucions diferents a l'eixamplament dels pics. A banda de la contribució instrumental, les partícules pateixen d'un fort eixamplament anisòtrop causat principalment per la mida finita dels dominis, tot i que en la mostra L3 les tensions també contribueixen a aquest eixamplament anisòtrop, sobretot en la direcció 001. Aquest elevat grau de tensions indica que el paràmetre de cel·la c pateix fortes fluctuacions. Tot i que la metodologia no permet considerar per separat els efectes dels defectes d'apilament, la seva presència no es pot excloure, ja que podrien contribuir a elevar el grau de tensions en la direcció de l'apilament. Malgrat aquest fet, els resultats obtinguts indiquen que la seva contribució a l'eixamplament és clarament poc significativa al costat dels efectes de mida.

Comparació de tots dos mètodes

Les dues aproximacions emprades permeten arribar a un bon ajust entre el difractograma calculat i l'experimental i, malgrat fer diferents suposicions sobre la microestructura del material analitzat, ambdós programes arriben a la conclusió que la mida disminueix segons la seqüència $L1 > L2 > L4 > L3$. El programa FAULTS assigna gran part de l'eixamplament dels pics 10*l* a la presència de defectes d'apilament, mentre que el model d'eixamplament anisòtrop del programa FullProf atribueix pràcticament tot l'eixamplament dels pics a efectes de mida i, en menor mesura, a les tensions.

La figura 5.5 mostra una ampliació de les reflexions 100 i 101 dels ajustos realitzats amb tots dos mètodes per a les mostres L2 i L3 que fa palès que el model emprat pel programa FullProf s'adapta molt millor a la realitat. L'ajust poc satisfactori d'aquestes reflexions en els afinaments FAULTS, juntament amb l'elevat nombre de defectes obtinguts en la mostra L3, sembla que indica que el model microestructural emprat per aquest programa modelitza pitjor l'eixamplament anisòtrop de les dades experimentals. Així doncs, a primera vista, semblaria que la petita mida dels dominis de difracció i la seva morfologia (amb un factor de forma elevat) serien la causa

principal de l'eixamplament anisòtrop observat en les reflexions del β -Ni(OH)₂. Tot i això s'ha volgut confirmar aquest fet mitjançant un estudi de microscòpia electrònica de transmissió per obtenir informació complementària que permeti validar en major o menor grau les suposicions realitzades en cadascun dels models utilitzats.

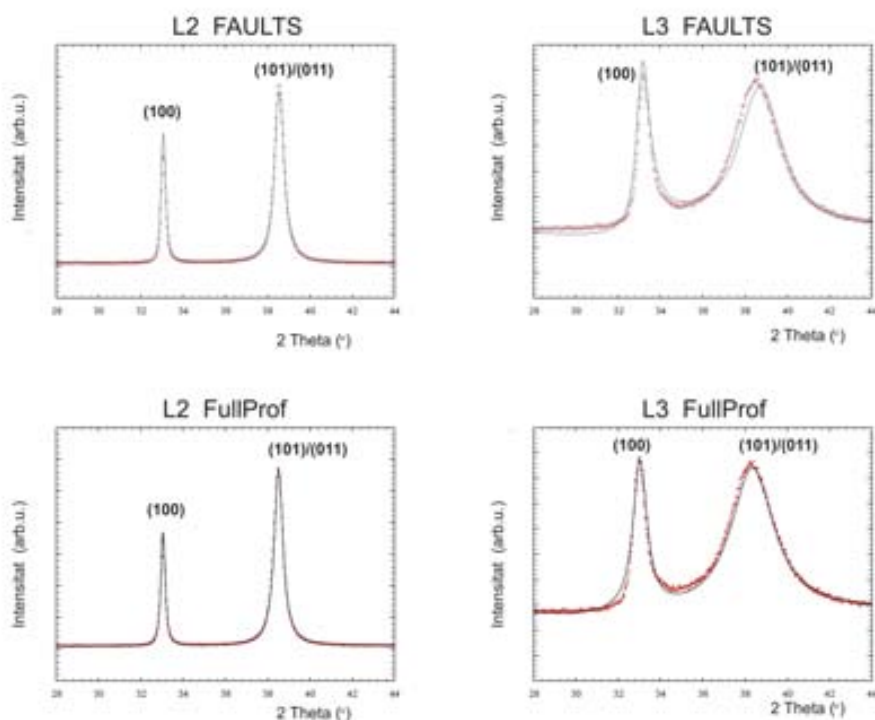


Figura 5.5: Comparació entre el perfil observat i calculat de les reflexions 100 i 101 de les mostres L2 i L3 emprant els programes FAULTS i FullProf.

5.2.2 Microscòpia electrònica de transmissió

A la figura 5.6 es mostra una imatge de microscòpia electrònica de transmissió (TEM) típica de cadascuna de les mostres estudiades i l'histograma obtingut en mesurar el diàmetre de 75 partícules a partir de diferents imatges, el qual s'ajusta a una distribució *lognormal* en tots els casos. A la taula 5.5 es mostren els valors obtinguts per al diàmetre mitjà i els valors màxim i mínim mesurats per a cadascuna de les mostres.

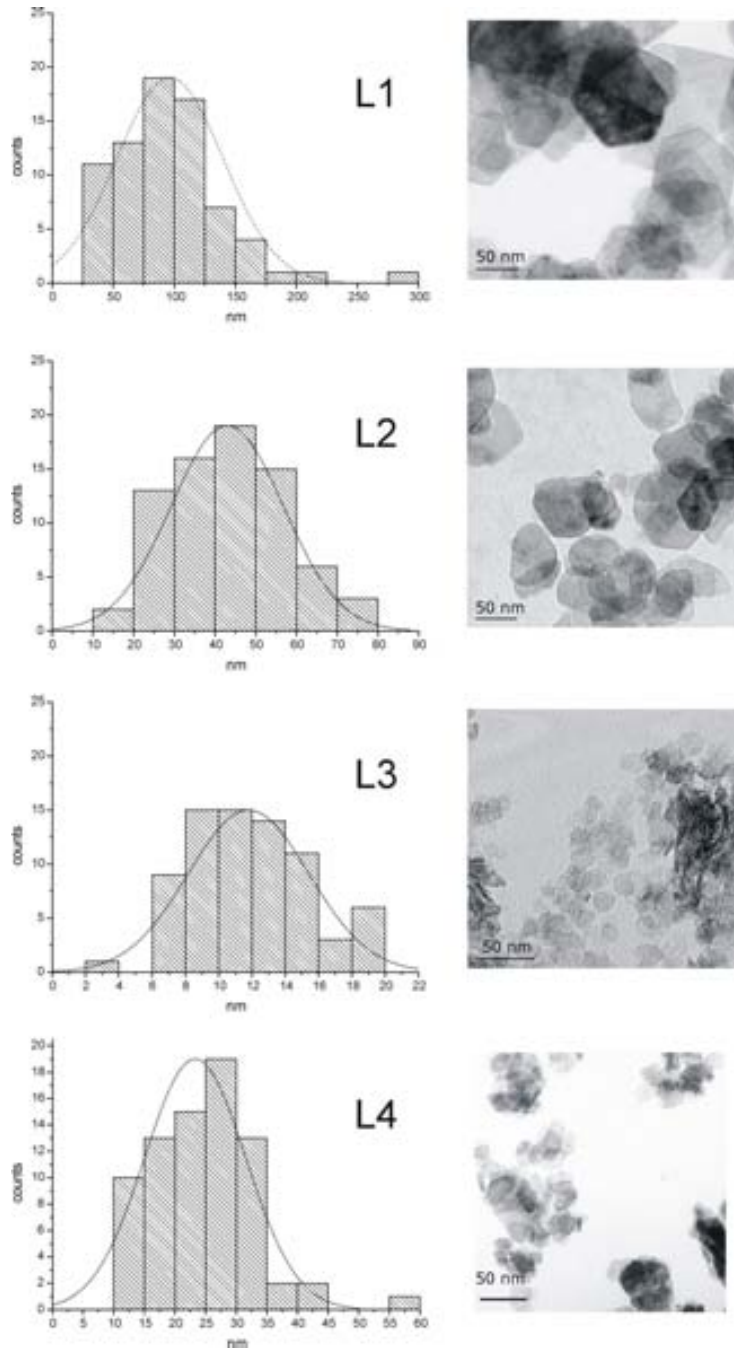


Figura 5.6: Imatges de TEM i histograma de la mida de les partícules corresponents a les mostres a) L1, b) L2, c) L3 i d) I4.

Mostra	Diàmetre mitjà (Å)	Valor mínim (Å)	Valor màxim (Å)
L1	960 (430)	276	2738
L2	430 (140)	168	798
L3	117 (36)	24	198
I4	233 (82)	100	563

Taula 5.5: Diàmetre mitjà de partícula, amb la desviació estàndard entre parèntesis, i valors màxim i mínim mesurats a partir d'imatges de TEM per a les mostres L1, L2, L3 i I4.

Els resultats concorden molt bé amb els resultats extrets dels afinaments Rietveld (vegeu les taules 5.3 i 5.4). Els valors de mida mesurats són del mateix ordre que els obtinguts en els afinaments i les diferències es troben dins l'error experimental. Pel que fa a la morfologia, totes les mostres estan constituïdes de partícules en forma de plaquetes, hexagonals en el cas de la mostra L1 i pseudo-hexagonals en la resta de mostres, també d'acord amb les morfologies mitjanes obtingudes dels afinaments Rietveld. La mostra per a la qual els valors obtinguts per microscòpia es desvien més dels resultats obtinguts amb dades de difracció és la mostra L1, segurament a causa de la més gran diversitat de mida de les partícules que la constitueixen, tal com pot veure's a la figura 5.6. Aquesta dispersió de mida també es fa palesa en l'elevat valor de la desviació estàndard del diàmetre mitjà que és consistent amb l'histograma obtingut, ja que existeix un cert nombre de partícules de mida particularment gran. Pel que fa a la mostra L2, a la imatge de la figura 5.6 pot observar-se com les partícules són més petites que les de la mostra L1 i presenten valors de diàmetre menys dispersos, mentre que la seva forma no té un contorn tan ben definit. La mostra L3 és la que presenta un diàmetre de partícula més petit, d'entre 24 i 198 Å, resultant en un valor mitjà de 117 Å i en una distribució de mides també més estreta. El diàmetre mitjà en el cas de la mostra I4 és de 233 Å, un valor que es troba entre el de la mostra L2 i la mostra L3, essent la morfologia de les partícules també similar. El fet que la mida de partícula observada per TEM coincideixi amb la dels dominis de difracció determinada a partir de l'afinament Rietveld indica que les partícules són petits monocristalls, tal com es confirmarà també a partir d'imatges de microscòpia

electrònica d'alta resolució (HRTEM).

Com s'esperava, la mida de partícula de les mostres depèn fortament de la seva ruta sintètica. Les condicions hidrotermals emprades en la síntesi de la mostra L1 afavoreixen la solubilitat dels sòlids de manera que el transport de material cap als nuclis recent formats és eficient i uniforme [67]. En millorar la solubilitat s'afavoreix el fenomen d'*Ostwald ripening* [100], i s'obtenen partícules de β -Ni(OH)₂ grans i més lliures de defectes. Probablement els mecanismes de nucleació i creixement ocorren al mateix temps, fet que porta a la formació de cristalls amb una àmplia distribució de mides. En el cas de la síntesi de la mostra L2 la presència d'un medi fortament bàsic encara afavoreix la dissolució de les partícules més petites i la seva recristal·lització al voltant de les més grans malgrat haver estat preparada en condicions de pressió i temperatura suaus. Així, s'obtenen partícules de mida relativament gran, tot i que inferior a la de la mostra L1. En canvi, la mostra L3 es prepara a pH pràcticament neutre, fet que no propicia que les partícules acabades de formar es dissolguin i puguin créixer. Pel que fa a la mostra industrial I4, la presència de nitrats adsorbits indica que probablement ha estat preparada a partir de Ni(NO₃)₂ per coprecipitació, mètode que seria també consistent amb la petita mida de les partícules que la constitueixen. Les diferències de mida amb la mostra L3 podrien ser degudes a un diferent pH o a una diferent temperatura de síntesi.

Les mostres amb els valors extrems de mida de partícula, L1 i L3, també s'han estudiat per microscòpia electrònica de transmissió d'alta resolució. A la figura 5.7 a) es mostra una imatge d'algunes de les plaquetes que constitueixen la mostra L1, apilades les unes sobre les altres. A la imatge pot veure's com la dispersió de mida d'aquesta mostra afecta també el gruix, que en les partícules que es veuen a la imatge varia entre els valors extrems de 220 Å i 50 Å, fet que concordaria amb el valor mitjà de 119 Å obtingut de l'afinament del difractograma de raigs X. La figura 5.7b) correspon a una ampliació de la imatge anterior on pot observar-se l'apilament de les capes al llarg de l'eix *c*. L'espaiat mesurat és de 4,6 Å i correspon al paràmetre de cel·la *c*. A la imatge es mostra també l'evolució de la mostra sota el feix al cap de 20 i 60 segons d'irradiació. Les capes més externes de les plaquetes descomponen ràpidament perquè β -Ni(OH)₂ es deshidrata amb molta facilitat sota el feix per donar lloc a NiO [105]. Així doncs, tal com ja s'ha esmentat en el capítol

2, en totes les imatges ha calgut emprar temps d'exposició curts i intensitats del feix molt baixes per minimitzar la descomposició de la mostra.

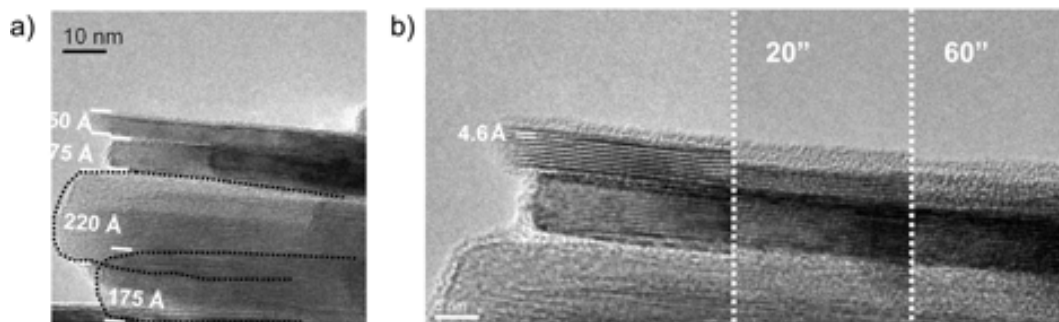


Figura 5.7: a) Imatge HRTEM d'un apilament de plaquetes de la mostra L1, amb els gruixos mesurats i b) evolució de la deshidratació de la mostra amb el temps d'exposició.

A la figura 5.8 a) pot veure's una imatge típica del pla *ab* de dues partícules superposades de la mostra L1, juntament amb la transformada de Fourier de la imatge. Aquesta última està constituïda de màxims de difracció aïllats, fet que indica que la mostra està formada per partícules monocristal·lines, tal com es dedueix del bon ajust entre la mida obtinguda de l'afinament i la mida mesurada per TEM. La imatge 5.8 b) és una ampliació de l'anterior, on es mostra també la transformada de Fourier de la imatge, que també mostra la coherència del cristall. La figura 5.8 c) mostra la distància interatòmica mesurada en la imatge b), que correspon a la distància entre àtoms de níquel i pren el mateix valor que els paràmetres de cel·la *a* i *b*, 3,12 Å.

A la figura 5.9 a) pot observar-se el gruix de les plaquetes que constitueixen la mostra L3. La distribució de mides és més estreta que per a la mostra L1 i els gruixos obtinguts concorden bé amb el valor mitjà de 53 Å obtingut de l'afinament Rietveld. A la figura 5.9 b) es mostren algunes partícules de la mostra L3 amb defectes d'apilament, tot i que s'observen majoritàriament cristalls lliures de defectes.

La figura 5.10 mostra les fluctuacions de la distància interlaminar en les partícules de la mostra L3 que resulten en variacions del paràmetre de cel·la *c*. Si es mesura la distància entre nou capes consecutives, s'obté una distància menor quan es con-

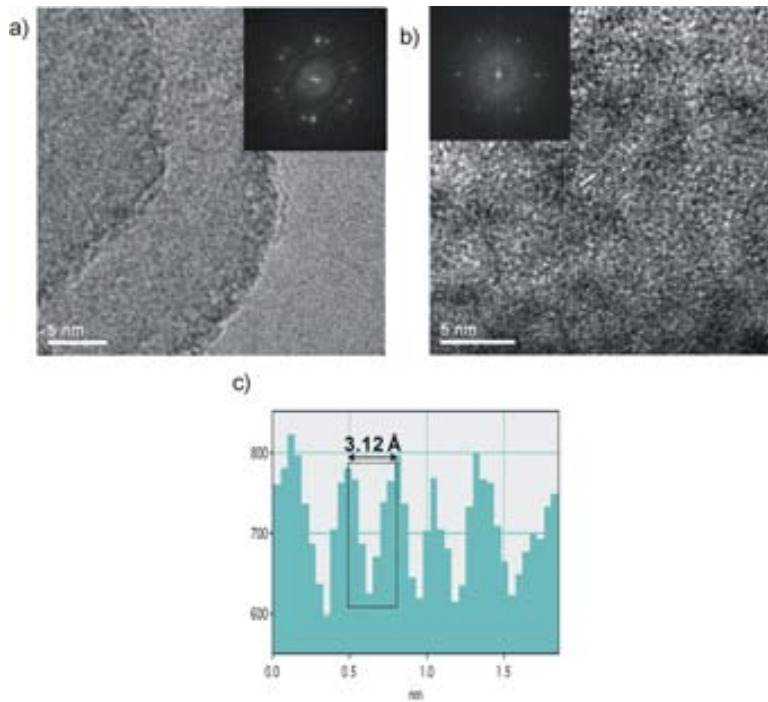


Figura 5.8: a) Visió del pla *ab* de dues partícules de la mostra L1. b) Ampliació de la primera imatge. c) La distància mesurada entre dos àtoms correspon als paràmetres de cel·la *a* i *b*, per tant, a la distància entre dos àtoms de níquel.

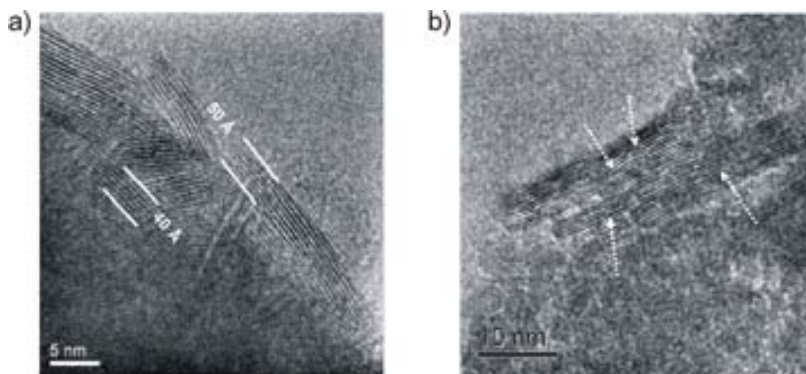


Figura 5.9: a) Grup de cristalls de la mostra L3 i b) imatge filtrada on s'observa la presència de defectes d'apilament en la mostra L3.

consideren les capes de l'interior de la partícula (imatge inferior) que quan es consideren les capes més superficials (imatge superior). Aquest efecte es coneix com *relaxació superficial* [129] i esdevé més important com més gran sigui la relació superfície/volum. El desplaçament dels àtoms més propers a la superfície afecta sobretot la direcció de l'apilament degut a la morfologia de les partícules, ja que són molt més amples que gruixudes, i és responsable de l'increment del paràmetre c en les mostres constituïdes de dominis més primers. Aquest fenomen és també consistent amb l'elevat grau de tensions en la direcció de l'apilament obtingut en els afinaments Rietveld de les mostres L3 i L4.

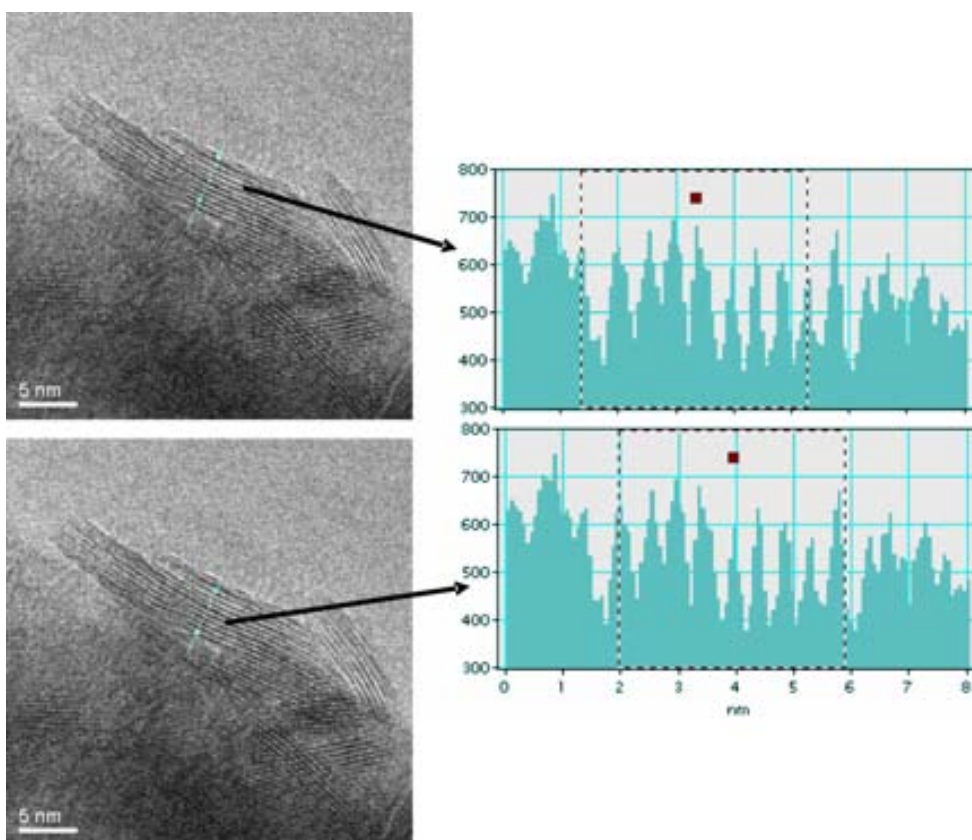


Figura 5.10: Imatges de diverses partícules de la mostra L3 amb els corresponents perfils d'intensitat. La distància mesurada entre nou capes consecutives és menor si es consideren capes interiors del cristall (a sota) que no pas si es prenen les capes més superficials (a sobre).

En resum, l'estudi per microscòpia electrònica mostra que les partícules que constitueixen el β -Ni(OH)₂ electroquímicament actiu, com seria el cas de les mostres I4 i L3 (vegeu l'apartat 5.5), són monocristalls amb morfologia de plaqueta, amb un factor de forma elevat i mida molt petita que alhora es troben fortament afectats per tensions, principalment en la direcció d'apilament de les capes. Davant d'aquests resultats sembla clar que, en el cas del β -Ni(OH)₂, el millor model per a la caracterització microestructural a partir de dades de difracció de pols és l'emprat en l'afinament Rietveld, que és el que permet modelitzar l'eixamplament anisòtrop de mida. Aquest fort eixamplament anisòtrop causat per la mida petita dels dominis no permet mesurar acuradament els efectes dels defectes d'apilament i això fa que els percentatges de defectes obtinguts amb el programa FAULTS estiguin sobreestimats.

5.2.3 Els desplaçaments dels pics com a eina per a la determinació de quantitats relatives de defectes

Tal com s'ha esmentat a la secció 1.2.3, els defectes d'apilament poden causar el desplaçament de determinades reflexions ja que indueixen una pèrdua de la perfecta periodicitat però alhora promouen l'aparició d'un nou tipus d'ordre [70]. A la figura 5.11 es mostra una ampliació del perfil observat i calculat de les reflexions $10l$ ($l \neq 0$) en l'afinament Rietveld de la mostra L3, on es pot veure que, efectivament, existeix un lleuger desplaçament entre la posició observada i la calculada segons el model estructural. Aquest tipus de desplaçament causat pels defectes d'apilament ja s'havia detectat prèviament en el β -Ni(OH)₂ [90] i ha estat extensament emprat per determinar la quantitat de defectes d'apilament en metalls centrats en les cares [130]. Tot i que el desenvolupament matemàtic per a la determinació quantitativa de defectes a partir dels desplaçaments de determinades reflexions encara no ha estat realitzat per estructures més complexes, sí que és possible emprar aquests desplaçaments de manera qualitativa per determinar quantitats relatives de defectes d'apilament independentment dels efectes de mida. Com que el valor absolut del desplaçament de les reflexions afectades és molt petit i com que, a banda dels defectes d'apilament, altres factors en poden ser la causa (com per exemple canvis en les dimensions de la cel·la o bé una incorrecta posició de la mostra en el difractòmetre), per a la determinació de quantitats relatives de defectes d'apilament és aconsellable emprar la diferència

de desplaçament entre dues reflexions, com ara $\delta = \Delta 2\theta_{102} - \Delta 2\theta_{101}$ [47].

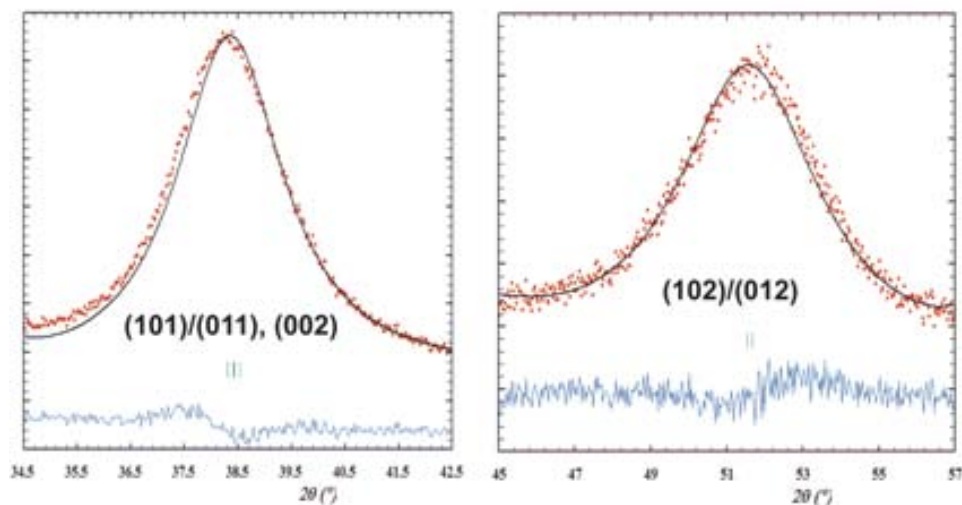


Figura 5.11: Ampliació dels perfils de difracció de les reflexions 101 i 102 experimentals i calculats en l'afinament Rietveld de la mostra L3 on pot apreciar-se el desplaçament causat pels defectes d'apilament.

Els valors del desplaçament d'aquestes reflexions ($\Delta 2\theta_{101}$ i $\Delta 2\theta_{102}$) s'han afinat amb el programa FullProf i els valors obtinguts per a cada mostra es troben a la taula 5.6. El fet que les mostres L1 i L2 no presentin cap desplaçament indica que la quantitat de defectes d'apilament en aquestes mostres és negligible. Les mostres I4 i L3 presenten valors de δ de $0,17^\circ$ i de $0,36^\circ$, respectivament, que indica que la quantitat de defectes d'apilament és apreciable, essent major en la mostra L3. Aquest fet és lògic ja que les condicions de síntesi d'aquestes mostres no permeten que les partícules acabades de formar evolucionin i esdevinguin cristalls lliures de defectes.

Tot i que aquesta anàlisi no permet determinar el percentatge de defectes d'apilament de manera absoluta, és l'única opció viable en casos com el del $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$, on altres característiques microestructurals es manifesten de manera important en el perfil de difracció i impedeixen la determinació de la quantitat de defectes d'apilament a partir de les amplades de pic.

Mostra	$\Delta 2\theta_{101} (^{\circ})$	$\Delta 2\theta_{101} (^{\circ})$	$\delta = \Delta 2\theta_{102} - \Delta 2\theta_{101} (^{\circ})$
L1	0	0	0
L2	0	0	0
L3	0,21	0,04	0,17
I4	0,43	0,07	0,36

Taula 5.6: Desplaçament de les reflexions $10l$ ($l \neq 0$) i valor de $\delta = \Delta 2\theta_{102} - \Delta 2\theta_{101}$ de les mostres L1, L2, L3 i L4.

5.3 Afinaments Rietveld de les mostres industrials

Després de confirmar que el model microestructural emprat en els afinaments Rietveld permet modelitzar correctament l'eixamplament anisòtrop dels pics de difracció del β -Ni(OH)₂, la caracterització microestructural mitjançant el programa FullProf i l'anàlisi dels desplaçaments (δ) de les reflexions $10l$ ($l \neq 0$) s'han aplicat a les mostres I1, I2 i I3 estudiades al capítol 3 i L4, preparades al laboratori imitant el procés de síntesi. Així, s'afinen per primera vegada mostres de β -Ni(OH)₂ que contenen grafit com a additiu conductor, el qual s'ha afegit a l'afinament com a segona fase. A l'apèndix A es recullen els fitxers de control emprats en tots els afinaments amb els valors finals dels paràmetres ajustats en cada mostra i a la taula 5.7 es mostren els resultats obtinguts, juntament amb els valors de δ .

D'acord amb els resultats obtinguts en el capítol 3, i a diferència de les mostres preparades al laboratori i estudiades en el capítol anterior, aquestes mostres presenten característiques microestructurals molt més similars entre elles a causa, certament, a que s'han preparat en condicions semblants. La mida dels dominis és extremament petita en tots els casos, amb diàmetres d'entre 335 i 138 Å i gruixos entre 94 i 41 Å. Aquestes mides, similars a les de les mostres L3 i I4 (vegeu la taula 5.4), impliquen apilaments mitjans de 8 a 20 capes d'octàedres NiO₆ per domini. Aquests resultats són totalment consistents amb els diàmetres mesurats per TEM que s'han indicat a la taula 3.2 del capítol 3, fet que indica que es tracta de partícules monocristal·lines. Els valors de mida obtinguts són superiors als obtinguts mitjançant la fórmula de Scherrer i llistats a la taula 3.4 sens dubte perquè en l'afi-

Paràmetre	I1	I2	I3	L4
a (Å)	3,12587 (6)	3,12386 (9)	3,1212 (1)	3,1205 (1)
c (Å)	4,6586 (4)	4,6708 (6)	4,7092 (9)	4,742 (1)
z_O	0,2225 (9)	0,224 (1)	0,239 (2)	0,247 (2)
Biso _{Ni} (Å ²)	1,03 (5)	0,91 (6)	1,11 (7)	0,90 (6)
Biso _{OH} (Å ²)	1,2 (1)	1,1 (2)	1,7 (2)	1,9 (2)
Diàmetre (Å)	335	201	165	138
Gruix (Å)	94	67	47	41
Tensió màxima mitjana x 10 ⁴	93 (61)	122 (84)	214 (155)	282 (210)
Tensió màxima 001 x 10 ⁴	194	261	475	628
$\delta = \Delta 2\theta_{102} - \Delta 2\theta_{101}$ (°)	0,18	0,23	0,35	0,46
Rwp (%)	13,3	12,7	12,1	12,6
Rexp (%)	5,01	4,30	5,13	5,46
R _B (%)	1,99	2,26	2,30	2,37

Taula 5.7: Resultats de l'afinament Rietveld del difractograma de raigs X de les mostres I1, I2, I3 i L4: paràmetres de cel·la, posicions atòmiques de l'oxigen, factors de desplaçament atòmic, diàmetre i gruix mitjans assumint una morfologia cilíndrica dels dominis de difracció, tensió màxima mitjana, tensió màxima en la direcció 001, $\delta = \Delta 2\theta_{102} - \Delta 2\theta_{101}$ i factors d'ajust Rwp, Rexp i R_B (desviacions estàndard entre parèntesis).

nament Rietveld també es té en compte l'eixamplament corresponent a les tensions i s'empren totes les reflexions en la determinació de la mida dels dominis. Aquests resultats mostren que l'ús de la fórmula de Scherrer, tot i que és una manera ràpida i fàcil d'estimar de manera aproximada la mida dels dominis de difracció i que en alguns casos pot permetre establir tendències generals si s'empra de manera adequada, pot portar associat, en casos com el del β -Ni(OH)₂, un elevat error i induir a conclusions equivocades si es comparen mostres de mida relativament similar.

Una comparació dels difractogrames calculats amb els experimentals i una representació gràfica dels dominis de difracció on també s'indiquen les mitjanes de la mida aparent obtingudes per a cada mostra es troba a la figura 5.12. En aquesta figura

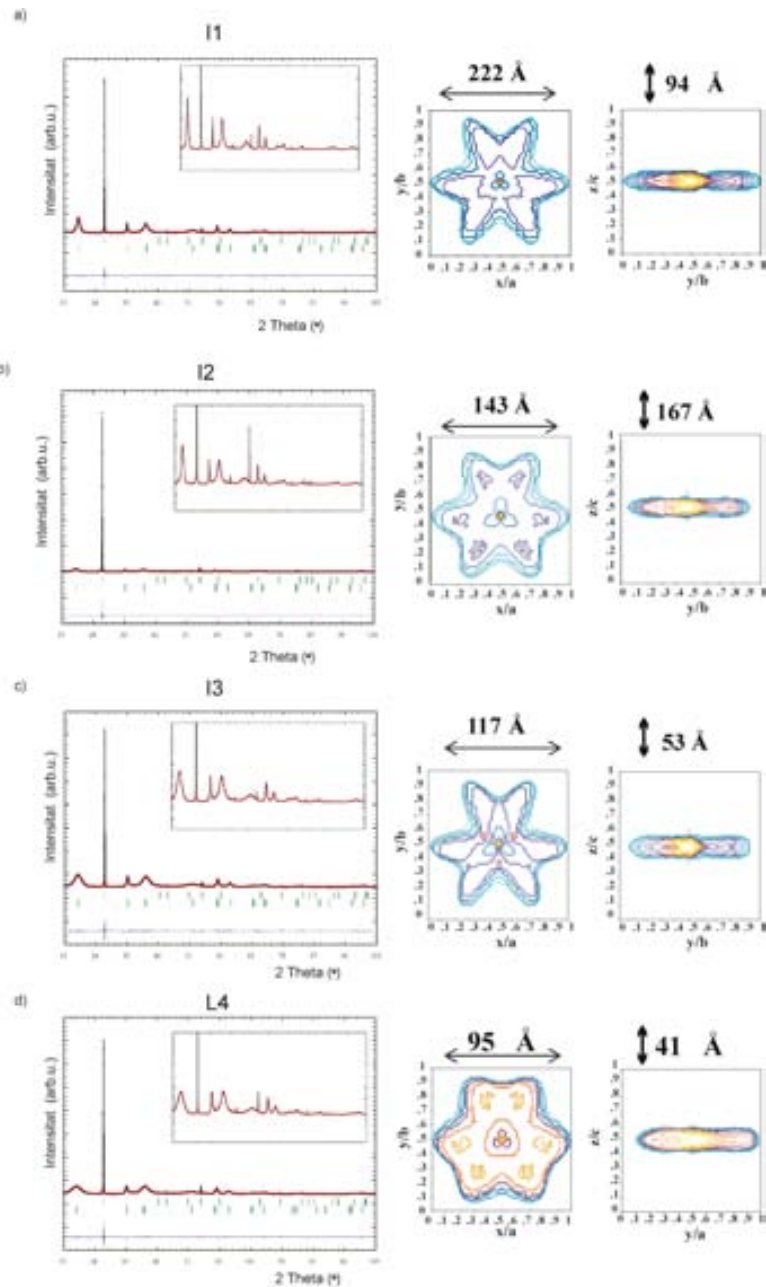


Figura 5.12: Difractograma de raigs X experimental (corba vermella), calculat (corba negra) i diferència (corba blava) corresponents als afinaments Rietveld de les mostres a) I1, b) I2, c) I3 i d) L4, amb les reflexions corresponents al β -Ni(OH)₂ ampliades. També s’hi inclouen les representacions gràfiques de la morfologia aparent dels dominis de difracció i les mitjanes de la mida aparent obtingudes en les direccions indicades.

es pot apreciar molt bé la diferència de cristal·linitat entre el grafit, que apareix en forma de reflexions intenses i fines, i l'hidròxid de níquel, les reflexions del qual estan fortament eixamplades a causa de les seves característiques microestructurals (vegeu l'ampliació). La morfologia mitjana dels dominis de difracció que constitueixen les mostres és similar en tots els casos i en acord amb els resultats de l'estudi de microscòpia descrit al capítol 3, en tots els casos es tracta de partícules monocristal·lines en forma de plaquetes pseudo-hexagonals.

Finalment, també cal destacar que el valor del paràmetre de cel·la c augmenta a mesura que la mida dels dominis disminueix, alhora que l'efecte de les tensions esdevé més important i anisòtrop, i afecta principalment la direcció de l'apilament. Els lleugers desplaçaments de les reflexions $10l$ ($l \neq 0$) en totes les mostres indiquen l'existència de defectes d'apilament en una quantitat relativa que augmenta també en disminuir la mida dels dominis. Els valors de δ obtinguts són, en tots els casos, comparables als de les mostres L3 i I4 (vegeu la taula 5.4), essent la mostra L4 la que conté la major quantitat de defectes.

5.4 Correlacions microestructurals

Els resultats dels afinaments estructurals i microestructurals de la totalitat de mostres analitzades posen de manifest un elevat grau d'interdependència entre els diferents trets microestructurals.

En primer lloc, tal com ja s'ha comentat, s'ha detectat un increment del valor mitjà del paràmetre de cel·la c i, per tant, de l'espaiat interlaminar a mesura que les partícules són més primes, fet que ja havia estat detectat anteriorment en el β -Ni(OH)₂ [17], [86], [90]. Aquesta variació, representada a la figura 5.13 a), és quasi lineal. El valor mitjà de c mínim coincideix amb el valor obtingut de l'afinament de dades de difracció de neutrons de Greaves i Thomas d'una mostra cristal·lina, 4,61 Å [17], i correspon al de la mostra L1, mentre que els valors de c més elevats ($> 4,7$ Å) corresponen a les mostres amb partícules més primes (gruix < 60 Å) i, per tant, amb una relació superfície/volum més elevada.

A la figura 5.13 b) es mostra la variació del grau màxim de tensions en la direcció 001 respecte del gruix de les partícules. La corba resultant és pràcticament idèntica

a la de la figura 5.13 a), consistent amb el fet que l'increment de l'espaiat interlaminar mitjà va acompanyat d'un augment de les fluctuacions del seu valor. Aquests efectes són principalment causats pel fenomen de *relaxació superficial* ja descrit, que es manifesta també en les imatges de microscòpia electrònica de transmissió d'alta resolució (vegeu la figura 5.10). A banda d'això, tanmateix cal esmentar que la presència de defectes d'apilament té també una certa contribució en l'increment del grau de tensions. La gràfica de la variació del valor de la tensió màxima en la direcció 001 respecte $\delta = \Delta 2\theta_{102} - \Delta 2\theta_{101}$ (figura 5.14) mostra que, efectivament, les tensions presents en el cristall augmenten a mesura que la quantitat de defectes d'apilament també augmenta.

La representació del paràmetre δ respecte de la mida dels dominis de difracció es troba a les figures 5.15 a) i 5.15 b), on es representa respecte del gruix i del diàmetre, respectivament. D'aquestes figures se'n dedueix que els defectes d'apilament apareixen en quantitats apreciables per sota dels 350 Å de diàmetre i dels 100 Å de gruix i el seu nombre augmenta en disminuir la mida. La variació respecte del diàmetre i del gruix es produeix de manera similar perquè gruix i diàmetre estan també correlats. Aquest efecte es mostra a la figura 5.16, on pot veure's com, exceptuant-ne la mostra L1, preparada en condicions hidrotermals, la representació del diàmetre de les partícules respecte del seu gruix s'ajusta a una línia recta que gairebé passa per l'origen. Aquest fet indica que el factor de forma de les mostres estudiades és pràcticament constant i aproximadament igual a 3,4. Això suggereix un mateix mecanisme de cristal·lització en totes les mostres si n'exceptuem la mostra L1. Així doncs, sembla molt probable que les mostres d'origen industrial I1, I2 i I4 també s'hagin preparat per precipitació (com ja s'havia deduït de la presència d'ions sulfat i nitrat per anàlisi química i per espectroscòpia FTIR, vegeu el capítol 3). L'ampli ventall de mides en les mostres amb la mateixa relació diàmetre/gruix resultaria, doncs, de variacions en la temperatura de reacció, en les concentracions dels reactius (pH) o la sal de níquel utilitzada. D'altra banda, el tractament hidrotermal emprat per preparar la mostra L1 a partir d' α -Ni(OH)₂ dóna lloc a un mecanisme de cristal·lització diferent que resulta en partícules més grans, amb un factor de forma molt elevat i proper a 6 i amb menys defectes (vegeu la secció 5.2).

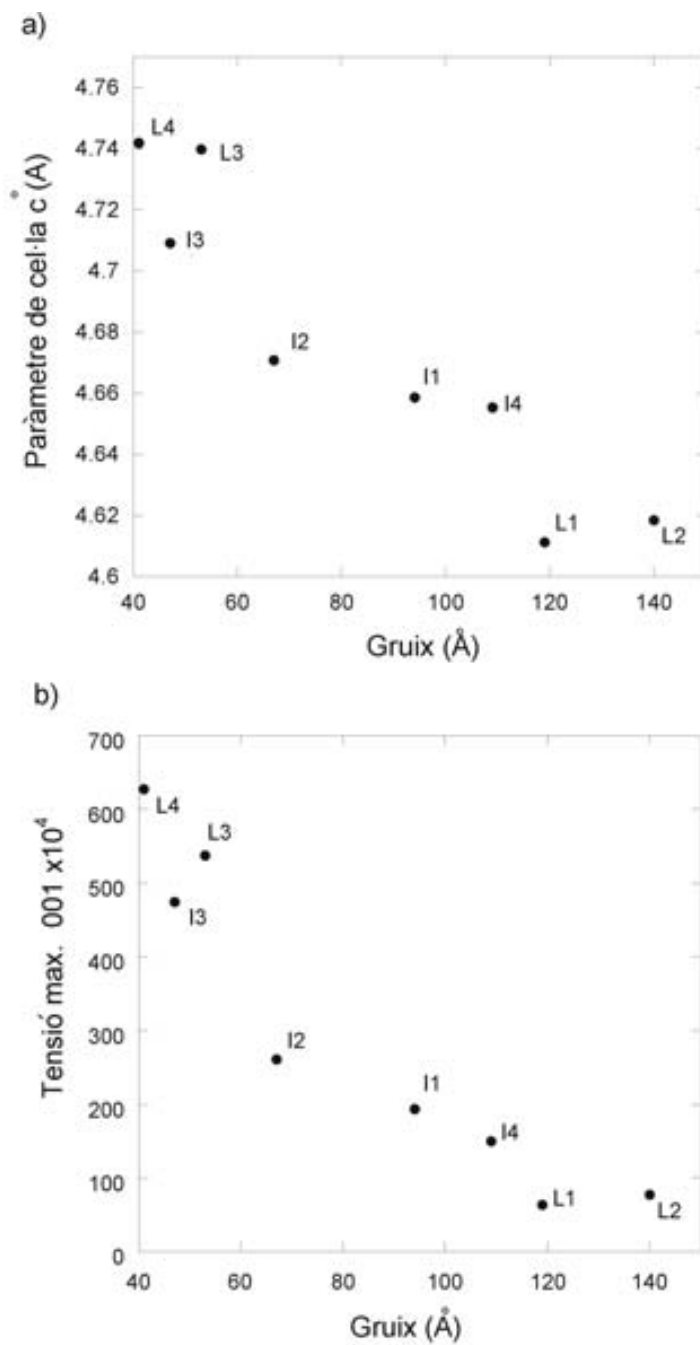


Figura 5.13: Evolució del paràmetre de cel·la c (a) i de la tensió màxima en la direcció 001 (b) respecte del gruix dels dominis de difracció.

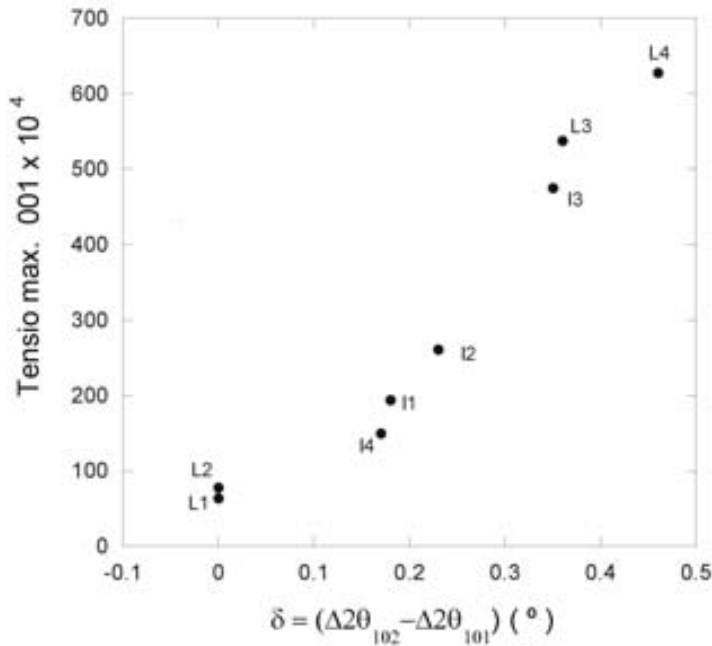


Figura 5.14: Representació gràfica de la variació del valor de la tensió màxima en la direcció 001 respecte de $\delta = \Delta 2\theta_{102} - \Delta 2\theta_{101}$.

5.5 Microestructura i capacitat electroquímica

5.5.1 Caracterització electroquímica de les mostres sintetitzades al laboratori

Els assaigs electroquímics de les mostres preparades al laboratori (L1-L4) s'han dut a terme seguint el mateix protocol que en el cas de les mostres industrials i emprant elèctrodes empastats. Els resultats de capacitat obtinguts en els cicles 8 i 13 es mostren a la taula 5.8, incloent-hi la desviació estàndard entre experiments idèntics entre parèntesis.

Aquests resultats s'han comparat amb els de les mostres industrials a la figura 5.17, on es representa la capacitat respecte del nombre de cicles per al conjunt de totes les mostres estudiades en aquesta tesi. Els resultats obtinguts permeten classificar les mostres en dos grans grups. Les de major mida de partícula, L1 i L2, donen capacitats electroquímiques al voltant de 100 i 130 mA_hg⁻¹, respectivament, valors

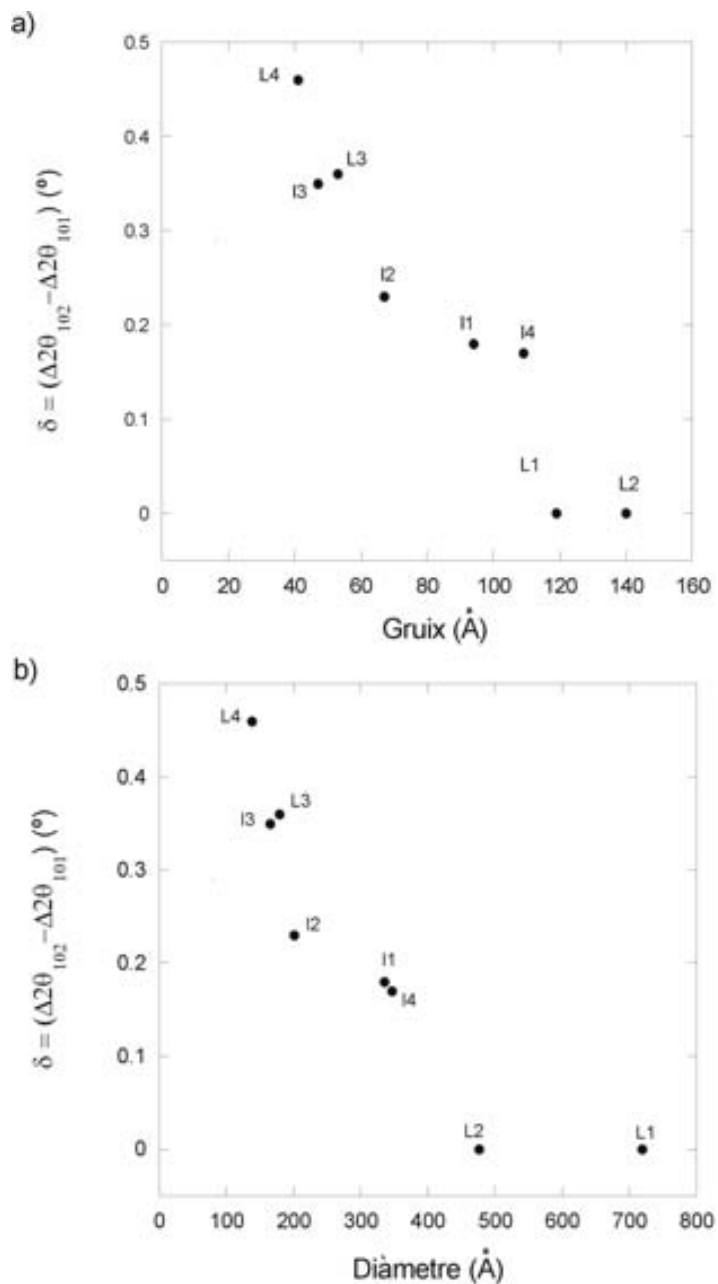


Figura 5.15: Representació gràfica de la variació de $\delta = \Delta 2\theta_{102} - \Delta 2\theta_{101}$ respecte de: a) el gruix dels dominis de difracció i b) el diàmetre dels dominis de difracció assumint una morfologia cilíndrica.

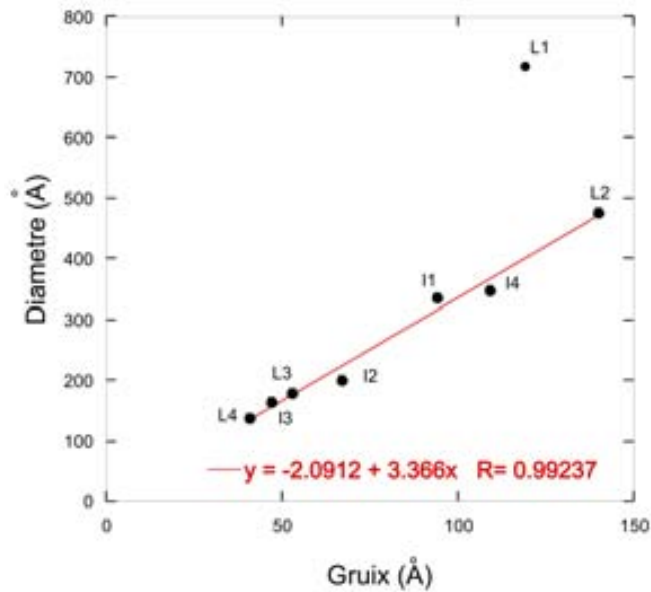


Figura 5.16: Representació del diàmetre respecte del gruix dels dominis que constitueixen les mostres estudiades on pot observar-se que, excloent la mostra L1, les dades s'ajusten a una línia recta que passa per l'origen.

molt inferiors als obtinguts per a la resta de les mostres, que presenten capacitats entre 200 i 240 mAhg⁻¹, i que es trobarien, doncs, dins el rang de capacitats aptes per a aplicacions comercials.

Mostra	C (mAhg ⁻¹) cycle 8	C (mAhg ⁻¹) cycle 13
L1	100 (7)	99 (8)
L2	134 (6)	127 (5)
L3	222 (5)	210 (14)
L4	235 (1)	241 (3)

Taula 5.8: Valors de la capacitat de les mostres L1, L2, L3 i L4 als cicles 8 i 13 per a un règim de C/5 obtinguts emprant la tecnologia d'empastat. Desviacions estàndard entre experiments idèntics entre parèntesis.

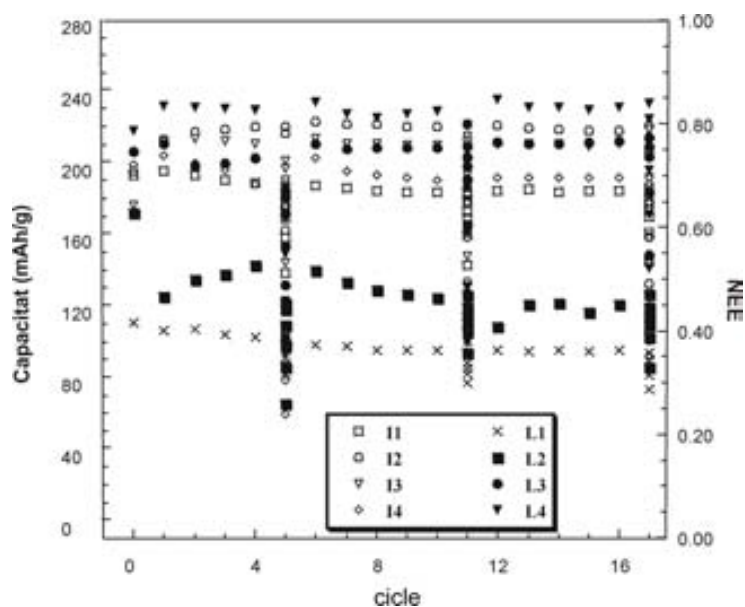


Figura 5.17: Representació de la capacitat respecte del nombre de cicles per a totes les mostres estudiades.

5.5.2 Efecte del grau de dopatge

Malgrat que el nostre objectiu ha estat estudiar els efectes de la microestructura en el rendiment electroquímic, a l'hora d'analitzar els resultats cal tenir en compte la influència que les petites quantitats de cobalt presents en les mostres industrials puguin tenir en el rendiment electroquímic. La representació de la capacitat respecte del percentatge de cobalt (figura 5.18) mostra que el petit grau de dopatge de les mostres industrials (sempre inferior a l'1,3%) no reverteix en canvis apreciables en la capacitat electroquímica, com ho prova el fet que les dues mostres amb capacitats més elevades són les mostres I2, amb un 1,3% de Co, i L4, que no conté dopants. Això es confirma també en comparar les mostres I1 i I4, que tenen trets microestructurals similars (dominis amb diàmetres i gruixos al voltant dels 340 Å i 100 Å, respectivament, i δ al voltant de 0,2°) però diferent quantitat de cobalt (0,41% i 0,75%, respectivament) i donen lloc a la mateixa capacitat electroquímica. Aquests resultats indiquen, doncs, que atès que les diferències en contingut de dopants dins el grau de composicions estudiat no influeixen en el rendiment electroquímic, els

paràmetres clau que el determinen són de tipus microestructural.

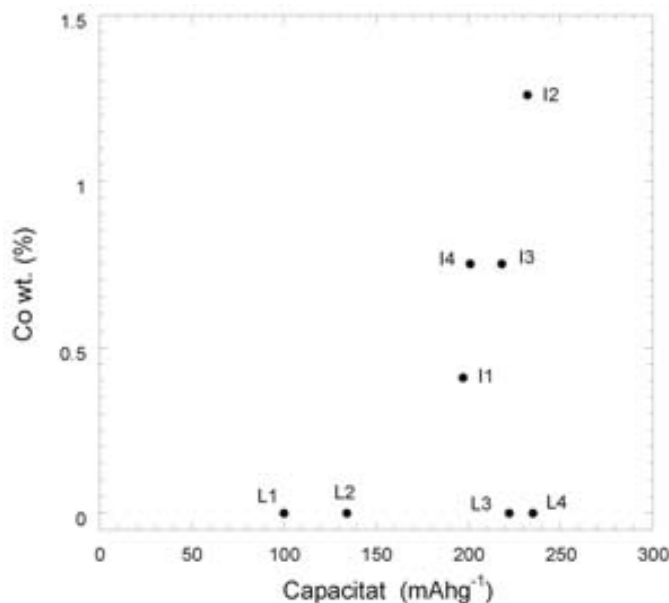


Figura 5.18: Capacitat en el cicle 8 respecte del percentatge en pes de cobalt per a totes les mostres estudiades.

5.5.3 Efecte de la microestructura

Tot i que l'aproximació emprada per a la caracterització microestructural ens ha permès determinar la mida dels dominis de difracció de manera acurada, mesurar les tensions i determinar-ne la direcció preferent així com estimar la quantitat relativa de defectes d'apilament, l'elevat grau de correlació entre aquests paràmetres fa que sigui difícil determinar-ne l'efecte individual sobre el rendiment electroquímico.

Tot i això, els resultats obtinguts indiquen clarament que la mida dels dominis de difracció és el factor clau a considerar ja que les mostres L1 i L2 tenen un rendiment sensiblement inferior. Aquest fet es fa pal·lès en representar la variació de la capacitat respecte del diàmetre dels dominis de difracció (figura 5.19 a)), que mostra que les capacitats electroquímiques elevades s'obtenen per a mostres amb mides de domini inferiors a 350 Å de diàmetre i 150 Å de gruix. Les baixes capacitats obtingudes per a mostres amb mida de domini superior serien degudes a la dificultat d'extreure àtoms

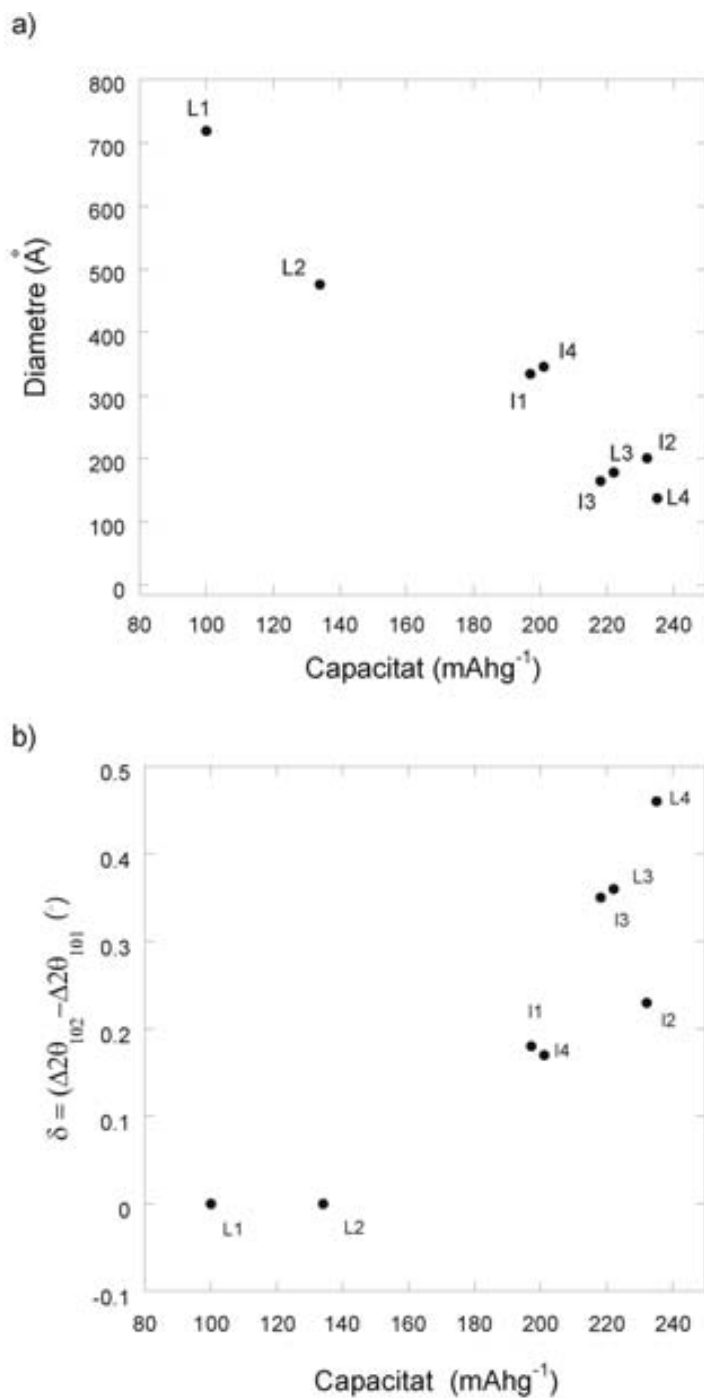


Figura 5.19: Representació de: a) el diàmetre dels dominis de difracció i b) $\delta = \Delta 2\theta_{102} - \Delta 2\theta_{101}$ respecte de la capacitat al cicle 8 per a totes les mostres estudiades.

de la part més interna de les partícules, fet que impedeix la seva completa oxidació i reducció [84]. A més, és probable que l'expansió de la distància interlaminar en les partícules més primes també contribueixi a facilitar la difusió dels protons. Audemer *et al.* [45], a partir d'un estudi d'espectroscòpia Raman curiosament proposaren també una mida crítica d'uns 300 Å de diàmetre per sota del qual la quantitat d'aigua adsorbida seria suficient per assegurar una bona conductivitat iònica, fet que resultaria en una capacitat més elevada. No obstant això, i a fi d'explicar les baixes capacitats electroquímiques obtingudes per a mostres amb mides inferiors a 200 Å preparades per envelliment d' α -Ni(OH)₂, proposaven també un límit inferior d'uns 200 Å per sota del qual la capacitat es veuria desafavorida. Els resultats del nostre estudi, en canvi, indiquen que en mostres preparades per precipitació directa el rendiment electroquímic no es veu desafavorit per a mides inferiors als 100 Å, sinó que els millors resultats electroquímics s'obtenen amb la mostra de menor mida i major quantitat de defectes d'apilament (mostra L4). La divergència entre aquests resultats és segurament deguda al fet que les mostres estudiades per aquests autors contenen quantitats molt elevades d'ions nitrat i carbonat provinents de la fase α -Ni(OH)₂ que podrien dificultar la difusió dels protons.

A la figura 5.19 b), on es representa la quantitat relativa de defectes respecte de la capacitat, es pot veure que les mostres L3 i L4, malgrat que tenen mides molt similars, presenten quantitats de defectes significativament diferents ($\delta = 0,36^\circ$ i $\delta = 0,46^\circ$ respectivament) que resulten de la seva també diferent temperatura de síntesi (vegeu 2.1). Així doncs, per a mostres de mides similars, en augmentar el nombre de defectes s'indueix també un augment del rendiment electroquímic probablement perquè els àtoms d'hidrogen que es troben prop d'un defecte d'apilament estan desestabilitzats i la seva desintercalació es veu afavorida [90]. D'aquesta manera, l'aparició gradual de defectes d'apilament per sota del llindar dels 350 Å de diàmetre i dels 150 Å de gruix crea un efecte sinèrgic que resulta en un millor rendiment electroquímic.

5.6 Conclusions

S'ha dut a terme l'afinament de dades de difracció de pols de diverses mostres microestructuralment diferents de β -Ni(OH)₂ emprant dues aproximacions diferents: l'afinament FAULTS atribueix majoritàriament l'eixamplament anisòtrop de les reflexions a la presència d'un gran nombre de defectes d'apilament mentre que els afinaments Rietveld, emprant el programa FullProf, l'atribueixen majoritàriament al fet que els dominis de difracció tenen mida molt petita i morfologia de plaquetes, amb un factor de forma elevat.

Amb la finalitat de determinar quina de les dues aproximacions és més adient per al cas particular del β -Ni(OH)₂, s'han analitzat els resultats obtinguts emprant la microscòpia electrònica de transmissió com a tècnica complementària. Aquest estudi permet confirmar la millor idoneïtat de l'afinament emprant el mètode de Rietveld, ja que les mides dels dominis de difracció obtingudes concorden molt bé amb les mesures a partir de les imatges de microscòpia. La morfologia en forma de plaquetes pseudo-hexagonals obtinguda a partir d'aquests afinaments també és consistent amb les observacions. Així doncs, la forta contribució a l'eixamplament anisòtrop dels pics deguda a la petita mida dels dominis de difracció fa que les quantitats de defectes d'apilament obtingudes amb el programa FAULTS estiguin sobreestimades. Aquests resultats posen en evidència que, a l'hora d'analitzar dades de difracció de mostres poc cristal·lines cal tenir en compte les possibles contribucions a l'eixamplament i no oblidar les suposicions fetes en cada mètode concret.

Davant la impossibilitat d'emprar el mètode Rietveld per tenir una indicació real del nombre relatiu de defectes d'apilament es proposa estimar-lo a partir del desplaçament de les reflexions 101 i 102. Aquesta metodologia de caracterització microestructural s'ha aplicat també per al conjunt de mostres comercials estudiades al capítol 3. Els resultats obtinguts evidencien que els principals trets microestructurals de les mostres estudiades són interdependents i, a mesura que les mides de partícula són més petites, l'espaiat interlaminar creix, les fluctuacions del paràmetre de cel·la c són majors i, per a mides al voltant dels 350 Å en diàmetre i 100 Å en gruix, s'obtenen cristalls amb defectes d'apilament la quantitat dels quals augmenta en disminuir la mida. Els trets microestructurals de cada mostra depenen fortament

del seu procés de síntesi i el factor de forma de totes les mostres preparades per precipitació és el mateix.

Els resultats de l'estudi electroquímico indiquen clarament que la mida dels dominis és el factor primari a l'hora de determinar-ne la capacitat electroquímica i que l'aparició gradual dels defectes d'apilament a mesura que la mida disminueix crea un efecte sinèrgic que resulta en un favorable increment adicional de la capacitat.

Capítol 6

Estudi de la transformació

β -Ni(OH)₂/ β -NiOOH

Tot i que el NOE ha estat àmpliament estudiat al llarg del darrer segle, a causa de la complexitat del sistema el mode d'operació de l'elèctrode en ciclatge encara planteja alguns interrogants, entre els quals cal destacar la caracterització estructural de la fase β -NiOOH, ja que la seva baixa cristal·linitat ha impossibilitat la seva determinació estructural a partir de la difracció de pols i la ràpida descomposició sota el feix d'electrons ha impedit el seu estudi per microscòpia d'alta resolució. Malgrat això, de manera general s'assumeix que l'oxidació de β -Ni(OH)₂ té lloc sense modificacions estructurals. Els resultats descrits al capítol anterior ens han mostrat que les limitacions que la difracció de pols i la microscòpia electrònica presenten en el cas de la fase β -Ni(OH)₂ poden ésser superades si s'empren models microestructurals adequats i temps baixos d'exposició sota el feix d'electrons. La mateixa metodologia ha estat aplicada a l'estudi de la transformació β -Ni(OH)₂/ β -NiOOH i en aquest capítol es descriuen els resultats obtinguts.

6.1 La fase β -Ni(OH)₂ inicial

A fi de poder estudiar la transformació β -Ni(OH)₂/ β -NiOOH que té lloc durant l'operació real de les bateries de níquel, però sobre un sistema el menys complex possible en termes de nombre de fases presents, es va decidir estudiar una mostra industrial i oxidarla completament a β -NiOOH i novament reduir-la químicament. A la vista dels resultats descrits en el capítol 5, la mostra I4 pot considerar-se representativa de les mostres industrials (que estan formades de petites partícules amb morfologia de plaqueta que presenten defectes d'apilament i un elevat nombre de tensions al llarg de l'eix c) i s'ha escollit per a l'estudi per ser l'única mostra industrial que no conté grafit. L'afinament Rietveld de les dades de raigs X de la mostra I4 (vegeu la taula 5.4) ha donat com a resultat una mida mitjana dels dominis de difracció de 346 Å de diàmetre i 109 Å de gruix, i una tensió màxima en la direcció 001 de 150×10^4 que resulta en un paràmetre de cel·la c mitjà de 4,6554 Å.

Les figures 6.1 a) i b) corresponen a imatges amb diverses resolucions d'un apilament de partícules de la mostra I4. A la primera de les imatges es mostren els gruixos mesurats d'alguns dels dominis de difracció, que són plenament consistents amb els obtinguts en l'afinament Rietveld d'aquesta mostra, mentre que a la segona imatge s'indica el valor mesurat de l'espaiat interlaminar i es mostren alguns defectes en la direcció de l'apilament de les capes (eix c).

La figura 6.2 mostra també algunes partícules en altres orientacions que presenten una microestructura pràcticament lliure de defectes, a diferència del que s'observa en la direcció de l'apilament de les capes. Aquests resultats són consistents amb els obtinguts en l'afinament Rietveld ja que la direcció preferent de les tensions presents en la mostra és la mateixa.

6.2 La fase β -NiOOH

La fase β -NiOOH fou caracteritzada per primera vegada per Glemser i Einerhand [20] el 1950. Aquests autors descrigueren un difractograma de raigs X que constava de 3 línies fortament eixamplades a $2\theta = 18,3^\circ$, $37,3^\circ$ i $66,7^\circ$, que indexaren com a reflexions 001, 100 i 110, respectivament, en una xarxa hexagonal derivada de

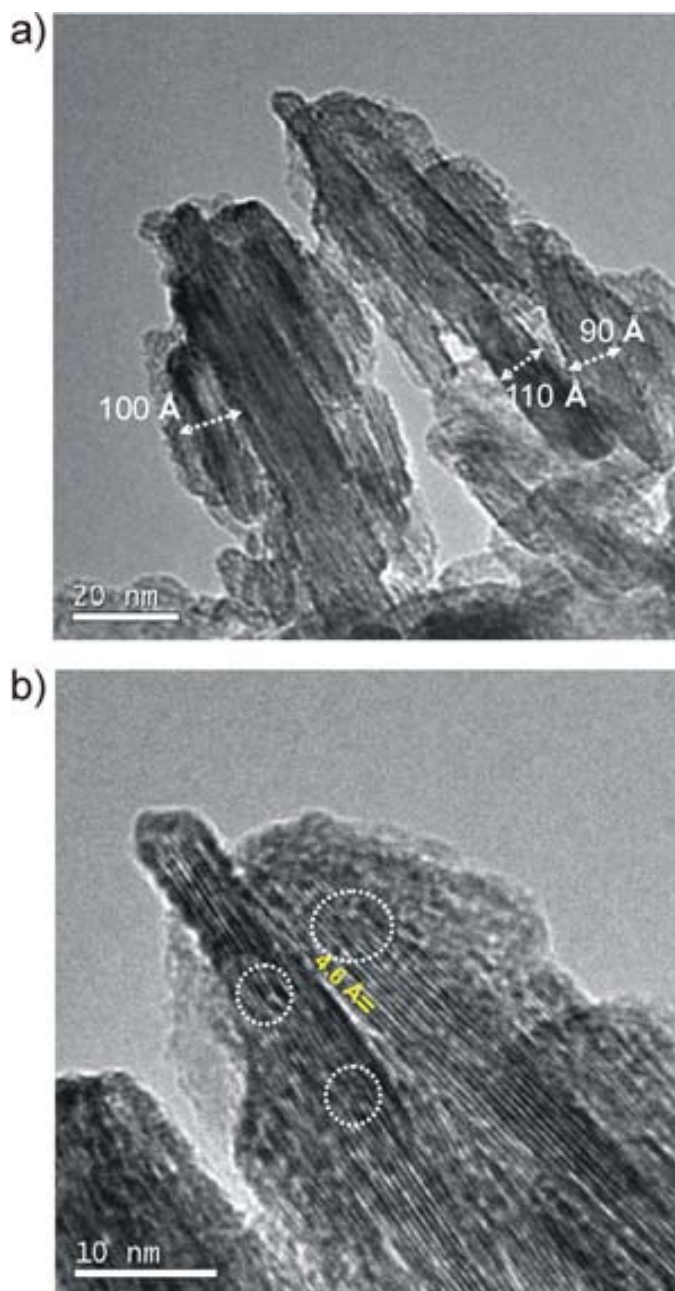


Figura 6.1: a) Imatges HRTEM corresponents a la mostra I4 on s'indica el valor mesurat dels gruixos de les partícules (a) i el valor del paràmetre de cel·la c (b). A la segona imatge també s'indiquen alguns defectes en l'apilament de les capes (cercles).

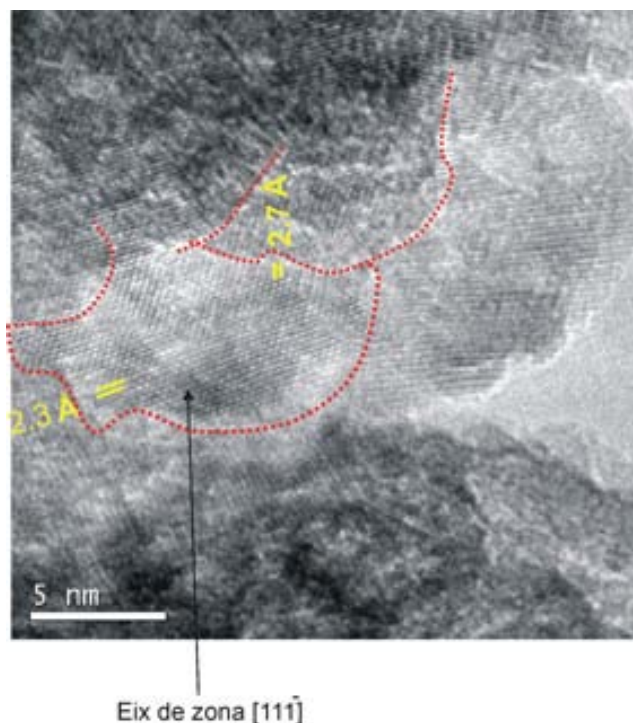


Figura 6.2: Imatge HRTEM corresponent a diverses partícules de la mostra I4.

l'estructura de la fase β -Ni(OH)₂, amb paràmetres de cel·la $a = 2,82 \text{ \AA}$ i $c = 4,84 \text{ \AA}$. Poc temps després, altres autors observaren en el difractograma de raigs X d'algunes mostres l'existència d'un pic de difracció de molt baixa intensitat a angles baixos ($d \approx 9,5\text{-}9,35 \text{ \AA}$) [131], [21], l'origen del qual no s'aclarí. Posteriorment, i a causa de la impossibilitat d'extreure informació a partir d'un difractograma dramàticament eixamplat, es donà per fet, de manera general, que la transformació β -Ni(OH)₂/ β -NiOOH té lloc sense grans modificacions en l'estructura, fet que estaria connectat amb la bona ciclabilitat i temps de vida del NOE [15]. Tal com s'ha descrit a l'apartat 1.1.2, l'únic canvi induït per l'oxidació seria, doncs, la transformació irreversible vers una textura mosaic durant la primera oxidació observada per Delahaye *et al.* mitjançant microscòpia electrònica de transmissió de baixa resolució [32].

Tot i això, estudis d'EXAFS de la fase β -NiOOH mostraren el 1990 l'existència de dos tipus de distàncies Ni-O i Ni-Ni; fet que indica que els octàedres NiO₆ es-

tan distorsionats [24]. Aquesta distorsió, deguda a l'efecte Jahn-Teller, es confirmà posteriorment en mostres preparades químicament per a les quals s'observa una distància mitjana $\overline{Ni-Ni} = 2,89 \text{ \AA}$, consistent en quatre distàncies curtes de $2,82 \text{ \AA}$ i dues distàncies llargues de $3,03 \text{ \AA}$, i una distància mitjana $\overline{Ni-O} = 1,92 \text{ \AA}$, consistent en quatre distàncies curtes d' $1,87 \text{ \AA}$ i dues distàncies llargues de $2,03 \text{ \AA}$ [25]. Un estudi recent a partir del càlcul de la seva estructura electrònica (*First Principle Calculations*), indica que l'empaquetament tipus ABAB de la fase β -Ni(OH)₂ esdevé inestable en extreure protons, essent més estable un empaquetament de tipus AAB-BCC [23].

Per al nostre estudi, l'obtenció de β -NiOOH a partir de la mostra I4 s'ha dut a terme químicament per via seca, emprant ozó com a agent oxidant (vegeu la secció 2.1.2), ja que aquest mètode permet evitar impureses de γ -NiOOH. Tal com s'indica a la secció 2.1.2, l'evolució de la reacció s'ha seguit per espectroscòpia FTIR ¹.

La figura 6.3 mostra una imatge representativa de la fase β -NiOOH on pot veure's el canvi textural que ha tingut lloc durant el procés d'oxidació. La part superior de la figura està constituïda de dominis de difracció d'entre 50 i 150 \AA , lleugerament desorientats els uns respecte dels altres tal com es pot veure a la transformada de Fourier de la zona marcada dins el requadre de color groc. A la imatge filtrada per IFFT (*Inverse Filtered Fourier Transform*) poden observar-se les fronteres d'aquests dominis dins els quals els àtoms s'organitzen seguint una disposició hexagonal, amb una distància interatòmica de $2,87 \text{ \AA}$, molt propera al valor del paràmetre de cel·la a proposat per Glemser i Einerhand ($a = 2,82 \text{ \AA}$) [20] o a la distància mitjana entre àtoms de níquel obtinguda en l'estudi EXAFS ($\overline{Ni-Ni} = 2,89 \text{ \AA}$) [25]. D'altra banda, cal destacar que en aquesta partícula policristal·lina es pot veure també un segon nivell de desordre. Aquest fa referència a les fortes distorsions que pateixen les columnes d'àtoms observades en cada domini de difracció. Aquestes fortes tensions intradomini, que no s'han observat en la fase β -Ni(OH)₂ inicial (figura 6.2), són sens dubte les responsables de l'eixamplament addicional dels pics de difracció de la fase β -NiOOH respecte dels de la fase β -Ni(OH)₂.

El fet més destacable de l'estudi per HRTEM és, però, l'observació d'un paràme-

¹NOTA: la figura 2.2 on es mostra l'evolució de l'espectre FTIR al llarg de la reacció correspon a una altra mostra que conté una petita quantitat de sulfats

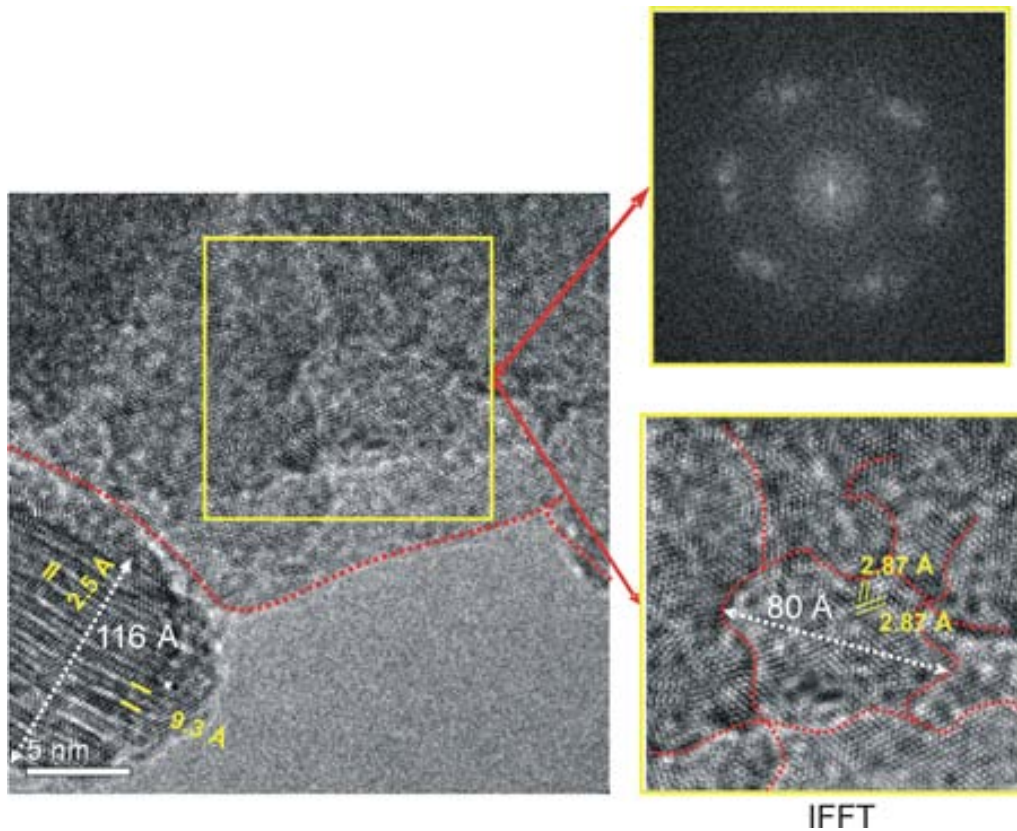


Figura 6.3: Imatge HRTEM de $\beta\text{-NiOOH}$ on pot observar-se una partícula constituïda de diferents dominis de difracció lleugerament desorientats tal com es mostra a la FFT (Filetered Fourier Transform) de la zona indicada. A la IFFT (Inverse Filetered Fourier Transform) de la mateixa zona pot observar-se l'existència de fortes tensions intradomini. A la part inferior de la imatge s'observa la direcció de l'apilament de les capes i un paràmetre de cel·la c de 9,3 Å.

tre c que és el doble del de la fase $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ i que pren un valor de 9,3 Å, tal com pot veure's en l'apilament de les capes en la direcció c de la partícula que es troba en l'angle esquerre inferior de la imatge de la figura 6.3. A la figura 6.4 a) pot observar-se que aquest no és un fet aïllat i s'aprecia en totes les partícules que constitueixen la mostra, malgrat la ràpida descomposició de la fase $\beta\text{-NiOOH}$ sota el feix d'electrons (figura 6.4 b)). Aquest valor determinat del paràmetre c és consistent amb el pic a angles baixos descrit prèviament i que també s'observa en tots

els difractogrames de les mostres de β -NiOOH que hem preparat i que correspon, doncs, a la fase β -NiOOH.

Malgrat que les fortes tensions intradomini existents a la mostra pertorben l'ordre a llarg abast, l'existència de pics al difractograma fa possible la definició d'una estructura cristal·lina mitjana. És evident que l'establiment d'un model estructural a partir de poques reflexions és una tasca complexa per a la qual cal emprar informació complementària. El valor del paràmetre c determinat per HRTEM implica una cel·la unitat formada per dues capes d'octàedres NiO_6 i, per tant, només els apilaments ABBA, ABCA i ABCB ($\text{ABBC} \equiv \text{ABCA}$ i $\text{ABCB} \equiv \text{ABAC}$) són possibles. Si, a més, considerem que l'oxidació de β -Ni(OH) $_2$ a β -NiOOH té lloc sense trencament d'enllaços Ni-O i que la transformació estructural s'esdevé per lliscament de les capes, com en el cas de β -Co(OH) $_2$ i β -CoOOH [132], l'única seqüència d'apilament possible és ABCA. Una indexació aproximada del difractograma de raigs X de la mostra I4_{ox} mitjançant el programa DicVol [133] dona com a possible resultat una cel·la ortohexagonal. Els grups espacials possibles d'entre els subgrups de $P\bar{3}m1$, són els grups centrats C, tant ortoròmbics com monocílics. Atès que en afinar el perfil sense model estructural s'obtenen millors resultats amb una cel·la monocílica, el grup espacial C2/m fou el considerat en els afinaments. Els paràmetres de cel·la a i b inicials es calcularen a partir de les distàncies atòmiques $\overline{Ni-Ni}$ derivades de l'estudi d'EXAFS més recent [25], que proposa quatre distàncies curtes, de 2,82 Å i dues distàncies llargues, de 3,03 Å. Els paràmetres de cel·la que resulten d'aquestes distàncies en una cel·la ortohexagonal són $a = 4,88$ Å i $b = 3,03$ Å.

Atès l'elevat grau de tensions presents en β -NiOOH que contribueixen tan com la mida a l'eixamplament dels pics de difracció es decidí modelitzar l'eixamplament anisòtrop de les tensions amb els harmònics esfèrics (amb una dependència de la FWHM amb $\tan\theta$) i l'eixamplament de mida finita emprant combinacions quàrtiques dels índexs de Miller (amb una dependència de la FWHM amb $\cos^{-1}\theta$).

Els difractogrames de raigs X i el de neutrons de β -NiOOH s'han afinat simultàniament per tal d'obtenir el màxim d'informació possible, amb una contribució relativa 0,6:0,4. La funció de resolució instrumental del difractòmetre de neutrons (3T2, $\lambda = 1,2244$ Å) s'ha obtingut amb un estàndard de $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ ($U = 0,204186^\circ^2$, $V = -0,300065^\circ^2$ i $W = 0,157004^\circ^2$) i la del difractòmetre de raigs X és la mateixa

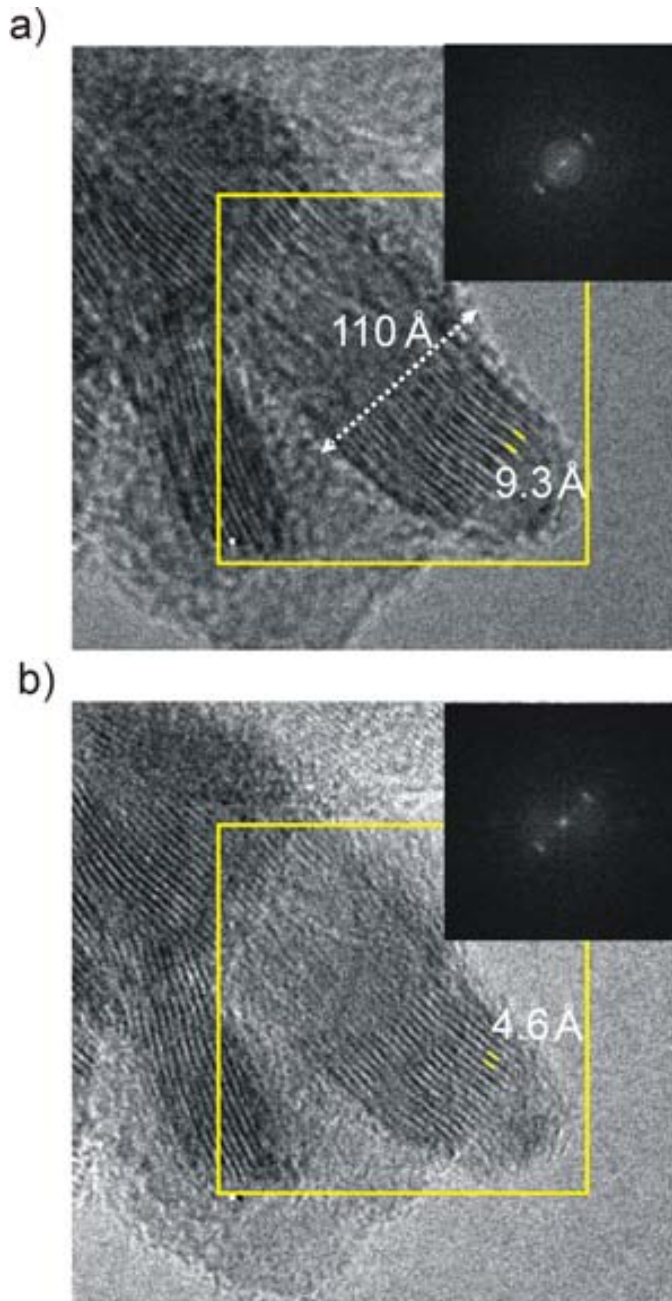


Figura 6.4: Imatges HRTEM de β -NiOOH on s'observa el doblament de la cel·la en la direcció de l'apilament (a) que desapareix sota el feix d'electrons (b).

que l'emprada en el capítol 5, obtinguda amb un estàndard de LaB₆. En ambdós casos s'han corregit l'absorció i la microabsorció de la mateixa manera que en els afinaments descrits al capítol 5: en les dades de neutrons (geometria tipus Debye-Scherrer) s'ha aplicat un coeficient d'absorció que depèn del diàmetre de la mostra i, en el cas dels raigs X (geometria Bragg-Brentano), s'han afinat els paràmetres que constitueixen la dependència angular de la microabsorció per a cada mostra. Els afinaments s'han dut a terme emprant la funció TCH pseudo-Voigt i les distàncies d'enllaç $\overline{Ni-O}$ obtingudes en l'estudi d'EXAFS s'han utilitzat com a restriccions suaus en les primeres etapes de l'afinament. Els paràmetres afinats són el factor d'escala, el zero, les dimensions de la cel·la, les coordenades atòmiques, els factors de desplaçament atòmic i els paràmetres microestructurals, que s'han afinat separatament repetides vegades per tal d'evitar divergències al llarg de l'afinament. Un cop afinades les posicions atòmiques s'ha intentat determinar també la posició dels àtoms d'hidrogen, malgrat que les dades difícilment ho permeten.

A la figura 6.5 es mostren els difractogrames de raigs X i de neutrons experimentals de β -NiOOH amb els calculats i les corbes de diferència, on s'observa la qualitat de l'ajust. Tot i que el fons en les dades de difracció de neutrons és elevat degut a la presència d'hidrogen, que té una longitud de difusió negativa i que els pics de difracció es troben fortament eixamplats i encavalcats, el pic a $d \approx 9,3 \text{ \AA}$ apareix en ambdós difractogrames experimentals.

Els resultats obtinguts de l'afinament i la cel·la unitat es mostren a la taula 6.1 i a la figura 6.6, respectivament. Els paràmetres de cel·la finals, $a = 4,883 \text{ \AA}$, $b = 2,920 \text{ \AA}$ i $c = 9,24 (2) \text{ \AA}$ són molt propers als inicials i, doncs, consistents amb les distàncies $\overline{Ni-Ni}$ obtingudes en l'estudi d'EXAFS. Les posicions atòmiques indiquen que l'apilament ABCA està lleugerament distorsionat, tal com calia esperar d'acord amb les tensions observades per microscòpia. Els factors de desplaçament atòmic dels àtoms d'oxigen i hidrogen s'han restringit com a B_{isoOH} , com s'ha fet en l'afinament del difractograma de neutrons de la fase β -Ni(OH)₂ descrit en el capítol 5.

La posició dels àtoms d'hidrogen és difícil de determinar. A més, les evidències complementàries sobre l'existència de ponts d'hidrogen són contradictòries. Per espectroscòpia IR s'ha observat que les bandes corresponents als hidroxils lliures

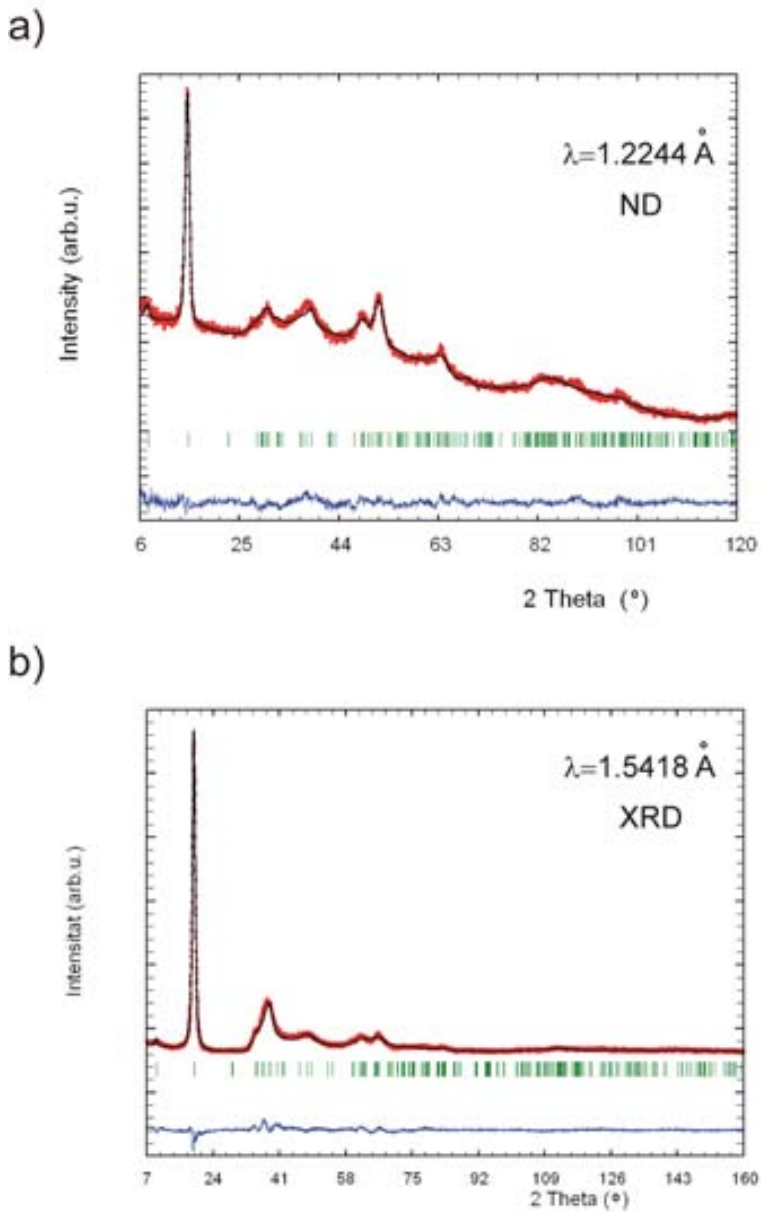


Figura 6.5: Difractograma experimental (corba vermella), calculat (corba negra) i diferència (corba blava) corresponent a l'afinament Rietveld combinat de la fase β -NiOOH. a) Difracció de neutrons i b) Difracció de raigs X.

<i>Dades cristal·logràfiques</i>						
Grup espacial	C 1 2/m 1 (N° 12)					
a (Å)	4,883 (5)					
b (Å)	2,920 (8)					
c (Å)	9,24 (2)					
β (°)	88,8 (2)					
Z	2					
<i>Coordenades atòmiques</i>						
àtom	pos. Wyckoff	x/a	y/b	z/c	oc.	Biso(Å ²)
Ni(1)	4i	0,621 (5)	0,5	0,248 (1)	0,988	1,9 (5)
Co(1)	4i	0,621 (5)	0,5	0,248 (1)	0,012	1,9 (5)
O(1)	4i	0,925 (8)	0,5	0,147 (4)	1	0,3 (5)
O(2)	4i	0,239 (7)	0,5	0,387 (3)	1	0,3 (5)
H(1)	4i	0,28 (2)	0	0,53 (1)	0,90 (9)	0,3 (5)
H(2)	4i	0,45 (1)	0	0,95 (4)	0,10 (9)	0,3 (5)
<i>Microestructura</i>						
		<i>Raigs X</i>		<i>Neutrons</i>		
Semieix el·lipsoïdal a (Å)		44		42		
Semieix el·lipsoïdal b (Å)		143		120		
Gruix (Å)		89		80		
Tensió màxima mitjana x 10 ⁴		637 (504)		669 (519)		
<i>Dades de l'afinament</i>						
		<i>Raigs X</i>		<i>Neutrons</i>		
λ (Å)		1,540598, 1,544430		1,224400		
$2\theta_{max}$, pas, $2\theta_{min}$		2,00°, 0,03°, 160,01°		5,95°, 0,06°, 122,9°		
R_{Bragg} (%), R_F (%), χ^2		2,18, 1,62, 2,37		2,61, 0,295, 1,97		
R_p (%), R_{wp} (%), R_{exp} (%)		10,4, 11,5, 7,45		11,7, 12,0, 8,53		

Taula 6.1: Paràmetres cristal·logràfics i resultats de l'afinament del difractograma de raigs X i de neutrons de la fase β -NiOOH: paràmetres de cel·la, posicions atòmiques, paràmetres microestructurals i dades de l'afinament.

desapareixen, fet que s'atribueix a la formació de ponts d'hidrogen [103] tot i que un estudi d'INS (*Inelastic Neutron Scattering*) proposa una estructura on els àtoms d'hidrogen, malgrat que es troben en posicions d'elevada simetria, no estarien enllaçats a cap àtom d'oxigen [134]. En l'apilament ABCA hi ha diverses posicions susceptibles de ser ocupades pels àtoms d'hidrogen. D'una banda, entre els dos àtoms d'oxigen situats en la posició A, els àtoms d'hidrogen només poden situar-se en forats prismàtics, que permetrien la formació de ponts d'hidrogen [23]. Pel que fa als àtoms d'hidrogen entre els oxígens B i C, l'hidrogen pot situar-se tant en un forat tetraèdric com octaèdric. De les diverses combinacions que s'han temptejat en l'afinament, el millor ajust correspon a una estructura amb dos tipus d'hidrogen, un de prismàtic entre els dos àtoms d'oxigen situats en la posició A i un de tetraèdric entre els oxígens B i C. Les ocupacions indiquen que els primers són majoritaris i, a fi de confirmar-ho, s'està duent a terme un estudi d'RMN (Ressonància Magnètica Nuclear).

Pel que fa als paràmetres microestructurals, s'obté una morfologia dels dominis de difracció el·lipsoïdal, amb semieixos de 42 Å i 120 Å i gruix de 80 Å a partir de les dades de difracció de neutrons, i semieixos de 44 i 143 Å i gruix de 89 Å a partir de les dades de difracció de raigs X. Aquests resultats són consistents amb la formació de la textura mosaic, que resulta en un factor de forma dels dominis de difracció menor que en la mostra I4. Tot i que les morfologies observades per HRTEM són molt irregulars, les dimensions obtingudes a partir de dades de difracció estarien d'acord amb les mides de domini mesurades a partir de les imatges de microscòpia (vegeu la figura 6.3). Les tensions obtingudes es distribueixen de manera no uniforme en les diferents direccions dels dominis de difracció, tal com calia esperar, amb un valor de la tensió màxima unes 9 vegades superior al de la mateixa mostra abans de ser oxidada (unes 640×10^4 en la mostra I4_{ox} i 73×10^4 en I4), fet que també s'observa per microscòpia. A l'apèndix A es recull el fitxer de control emprat amb els valors finals dels paràmetres ajustables per a cada tipus de dades.

Aquests resultats mostren, doncs, que, a banda de la transformació textural irreversible, durant la transformació β -Ni(OH)₂/ β -NiOOH té lloc una important transformació estructural que implica un lliscament de les capes d'octaedres NiO₆ per passar d'una seqüència ABAB a una seqüència ABCA. Els defectes d'apilament de

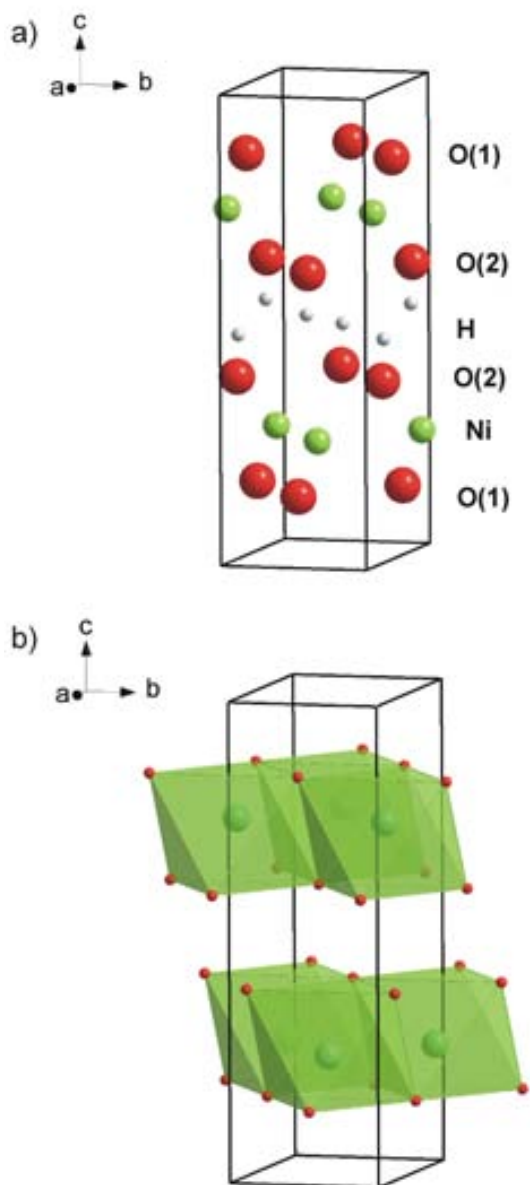


Figura 6.6: Cel·la unitat de la fase β -NiOOH: a) representació atòmica i b) representació polièdrica.

tipus deformació representen motius locals de l'estructura de la fase β -NiOOH, fet que podria explicar el seu efecte beneficiós en el rendiment electroquímic. D'altra banda, l'apilament ABCA pot veure's com un estadi intermedi de la transformació de la fase inicial β -Ni(OH)₂ a la fase γ -NiOOH (vegeu la figura 6.7) que implica el lliscament d'una de cada dues capes. En canvi, la seqüència d'apilament de la fase γ -NiOOH resultaria del lliscament de dues de cada tres capes, a banda de l'expansió de l'eix *c* deguda a la inserció d'espècies alcalines i aigua.

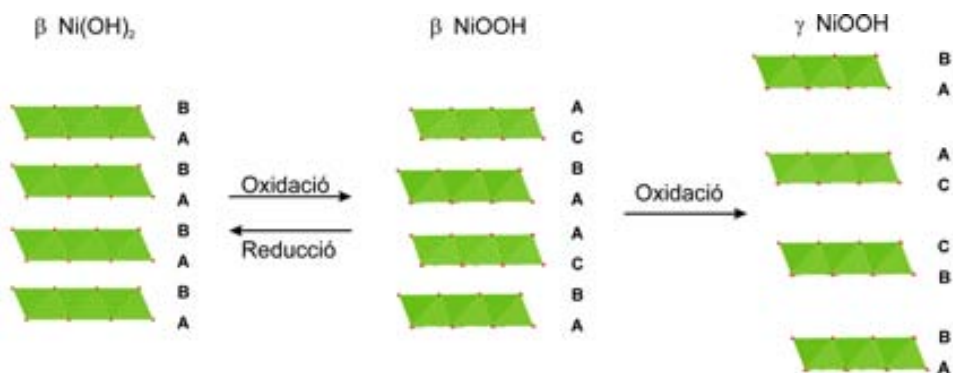


Figura 6.7: Esquema on es mostren els diferents canvis estructurals que tenen lloc durant el ciclatge electroquímic de l'hidròxid de níquel.

6.3 La fase β -Ni(OH)₂ final

Amb l'objectiu de confirmar que la transformació estructural és reversible, β -NiOOH ha estat posteriorment reduïda a β -Ni(OH)₂ emprant H₂O₂ com a agent reductor (vegeu la secció 2.1), mostra que es designa com a I4_{oxred}.

L'estudi HRTEM d'aquesta mostra indica que el canvi estructural que ha tingut lloc durant l'oxidació de la mostra reverteix al seu estat original, restituint-se l'estructura de la fase β -Ni(OH)₂, d'acord amb la coneguda reversibilitat del procés redox d'aquest sistema. El paràmetre de cel·la *c* pren un valor de 4,6 Å (figura 6.8 a)) i l'estructura mosaic és retinguda durant el procés de reducció (figura 6.8 b)) malgrat que el lliscament de les capes sigui reversible. Cal també remarcar la major coherència intradomini d'aquesta mostra respecte la de la mostra I4_{ox}, fet que explica el menor eixamplament dels pics de difracció d'aquesta fase en contrast amb la fase

β -NiOOH.

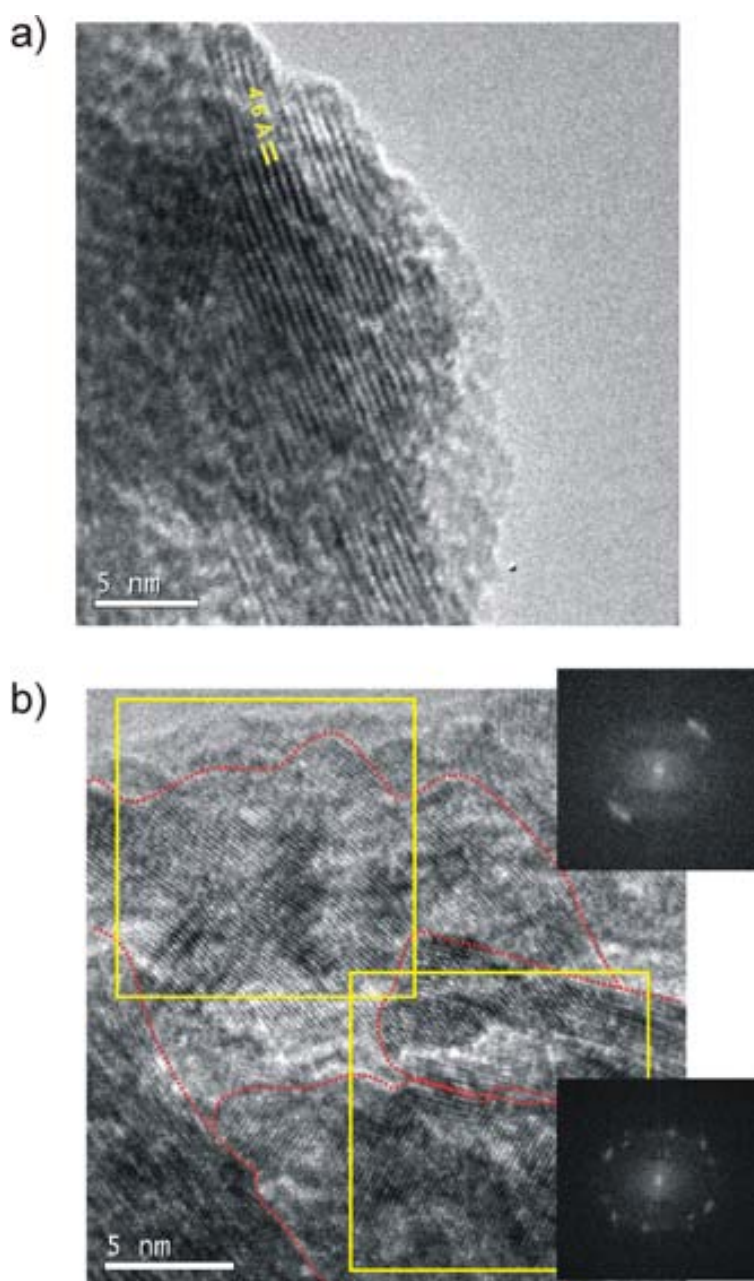


Figura 6.8: a) Imatge HRTEM de la mostra $I4_{oxred}$ on es mostra que el paràmetre de cel·la c pren un valor de 4,6 Å. b) Imatge HRTEM de la mostra $I4_{oxred}$ on s'observa la textura mosaic.

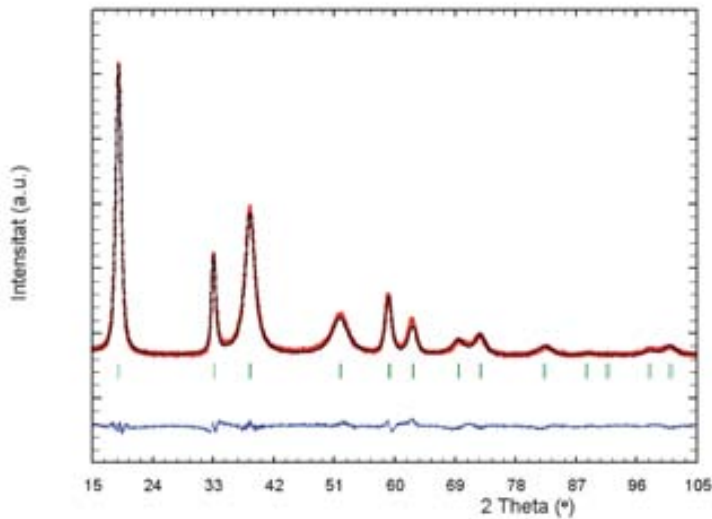


Figura 6.9: Difractograma experimental (corba vermella), calculat (corba negra) i diferència (corba blava) corresponent a l'afinament Rietveld de la mostra $I4_{oxred}$.

El difractograma de raigs X de la mostra obtinguda amb l'oxidació i posterior reducció de la mostra I4, la mostra $I4_{oxred}$, s'ha afinat emprant la mateixa metodologia que per a la mostra I4. A l'apèndix A es recull el fitxer de control utilitzat en l'afinament d'aquesta mostra. A la figura A.16 es mostra la comparació visual dels perfils calculat i experimental i els resultats obtinguts es mostren a la taula 6.2. Aquests confirmen la reversibilitat del canvi estructural tal com s'ha observat per microscòpia electrònica de transmissió. L'eix c pren un valor de 4,689 Å, lleugerament superior al de la mostra I4, de 4,6554 Å. Els paràmetres microestructurals evidencien també que la formació de l'estructura mosaic és irreversible. La morfologia mitjana dels dominis de difracció és cilíndrica, amb un valor mitjà de diàmetre de 145 Å, molt inferior al de la mostra inicial (346 Å) i consistent amb les dimensions de la mostra $I4_{ox}$. En canvi, el gruix de les partícules és pràcticament el mateix en els tres casos amb un valor que es troba al voltant dels 100 Å. D'altra banda, el valor obtingut de la tensió màxima mitjana indica que la gran quantitat de tensions que es troben

en la fase β -NiOOH ha desaparegut pràcticament i, igual que en la resta de mostres de fase β -Ni(OH)₂ que hem estudiat, les restants afecten principalment a la direcció de l'apilament. El valor de la tensió màxima en la direcció 001 és molt similar al de la mostra inicial (168×10^4 i 150×10^4 , respectivament) mentre que la quantitat de defectes d'apilament ha disminuït, i ha passat d'un valor de δ de $0,36^\circ$ a $0,17^\circ$. Com que les capes llisquen durant els processos de càrrega i descarrega, els defectes d'apilament no són estables en ciclatge i el seu efecte beneficiós en cicles posteriors a la primera descàrrega podria estar associat a la mida resultant dels dominis que constitueixen l'estructura mosaic que s'ha format durant el primer cicle de càrrega. Aquest és un aspecte que caldria estudiar més profundament amb una sèrie de mostres microestructuralment diferents.

Paràmetre	$I_{4_{oxred}}$
a (Å)	3,1253 (9)
c (Å)	4,689 (4)
z_O	0,240 (3)
$B_{iso_{Ni}}$ (Å ²)	0,9 (2)
$B_{iso_{OH}}$ (Å ²)	1,7 (6)
Diàmetre (Å)	145
Gruix (Å)	105
Tensió màxima mitjana $\times 10^4$	101 (37)
Tensió màxima 001 $\times 10^4$	168
$\delta = \Delta 2\theta_{102} - \Delta 2\theta_{101}$	0,17
Rwp (%)	9,63
Rexp (%)	5,28
R_B (%)	2,77

Taula 6.2: Resultats de l'afinament Rietveld del difractograma de raigs X de la mostra $I_{4_{oxred}}$: paràmetres de cel·la, posicions atòmiques de l'oxigen, factors de desplaçament atòmic, diàmetre i gruix mitjans assumint una morfologia cilíndrica dels dominis de difracció, tensió màxima mitjana, tensió màxima en la direcció 001, δ i factors d'ajust Rwp, Rexp i R_B (desviacions estàndard entre parèntesis).

6.4 Conclusions

En aquest capítol es mostren, mitjançant les tècniques de la microscòpia electrònica de transmissió d'alta resolució i la difracció de pols, els canvis estructurals i microestructurals que tenen lloc en la transformació β -Ni(OH)₂/ β -NiOOH. L'estudi de cadascuna de les fases implicades en l'oxidació i posterior reducció de la mostra I4 ha revelat l'existència d'un canvi estructural que no afecta la bona ciclabilitat del sistema. L'estructura de la fase β -NiOOH ha estat afinada amb el grup espacial C2/m ($a = 4,883 \text{ \AA}$, $b = 2,920 \text{ \AA}$, $c = 9,24 \text{ \AA}$ i $\beta = 88,8^\circ$) i amb l'ús d'un model microestructural que permetés modelitzar l'eixamplament anisòtrop de les tensions i la mida dels dominis. Els àtoms d'oxigen es disposen en l'estructura seguint un apilament de tipus ABCA, que resulta del lliscament d'una de cada dues capes d'octàedres NiO₆ durant el procés d'oxidació, fet que genera importants tensions intradomini. Durant el procés de reducció aquestes tensions reverteixen a l'estat original mentre que la transformació que dóna lloc a la textura mosaic és, tal com ja es coneixia, irreversible.

Capítol 7

Conclusions

En aquest treball es descriu l'ús de diferents estratègies amb la finalitat de comprendre els factors que governen el rendiment electroquímic del NOE. Des d'un punt de vista més tecnològic s'han caracteritzat diverses matèries actives industrials i s'han estudiat les diverses etapes d'un procés de fabricació real per optimitzar el rendiment electroquímic del producte final. D'altra banda, i emprant una aproximació de caire més fonamental, s'ha desenvolupat una metodologia d'anàlisi microestructural que ha permès determinar els trets microestructurals de la fase $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ i la seva contribució individual al rendiment electroquímic, així com analitzar la transformació $\beta\text{-Ni(OH)}_2/\beta\text{-NiOOH}$.

Les matèries actives industrials presenten característiques fisicoquímiques relativament similars i el seu rendiment electroquímic ha estat comparat emprant dues tecnologies d'elèctrode, embossat (emprant la formulació original) i empastat (amb l'addició de pols de níquel per a optimitzar la conductivitat electrònica). Els resultats obtinguts posen de manifest petites diferències composicionals i microestructurals entre les mostres estudiades que no reverteixen en increments de la capacitat electroquímica si la conductivitat de l'elèctrode no està optimitzada. L'estudi paral·lel del procés de síntesi de la matèria activa fabricada a Emisa ho corrobora ja que, només incrementant la durada de l'etapa de mòlta de la matèria activa preparada per homogeneïtzar la mescla $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ /grafit, s'obtenen substancials increments en la capacitat electroquímica.

L'estudi microestructural mitjançant la difracció de pols de la fase $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ s'ha

dut a terme emprant el programa FAULTS, que s'ha desenvolupat específicament per poder afinar difractogrames d'estructures amb defectes d'apilament, així com el programa FullProf, que permet dur a terme afinaments Rietveld incorporant models microestructurals que permeten considerar l'eixamplament anisòtrop dels pics causat per les tensions i la mida finita dels dominis de difracció. La microscòpia electrònica de transmissió s'ha emprat com a tècnica complementària per a l'anàlisi d'una selecció de mostres, tant preparades al laboratori com comercials, i els resultats globals obtinguts mostren que el β -Ni(OH)₂ que s'utilitza en el NOE consisteix de partícules de mida molt petita (400-100 Å de diàmetre i 50-100 Å de gruix) amb morfologia en forma de plaquetes. Aquesta morfologia fa que la contribució de la mida finita dels dominis a l'eixamplament de les reflexions es manifesti de forma anisòtropa i produeix un efecte similar al que resultaria de partícules amb un factor de forma proper a 1 i afectades de gran quantitat de defectes d'apilament, fet que constituïa la hipòtesi més acceptada per l'hidròxid de níquel en el moment d'iniciar aquest treball. L'anàlisi del rendiment electroquímich de les mostres estudiades indica que, per obtenir valors de capacitat acceptables per a l'aplicació pràctica, la mida de partícula ha de ser inferior a 350 Å en diàmetre, valor per sota del qual l'existència de defectes d'apilament resulta en un increment addicional de la capacitat.

L'estudi de la transformació β -Ni(OH)₂/ β -NiOOH ha permès determinar l'estructura de la fase oxidada β -NiOOH, que es desconeixia, combinant microscòpia electrònica de transmissió d'alta resolució i difracció de raigs X i neutrons, i pot ser descrita amb el grup espacial C2/m ($a = 4,883$ Å, $b = 2,920$ Å, $c = 9,24$ Å i $\beta = 88,8^\circ$) considerant un apilament de capes tipus ABCA. Aquest apilament resultaria del lliscament de capes d'octaedres NiO₆ durant l'oxidació a partir de l'apilament ABAB de la fase β -Ni(OH)₂. Els resultats obtinguts posen de manifest que, contràriament al que generalment era acceptat, existeix una transformació estructural reversible en el NOE durant el funcionament de les bateries de níquel i representa un avenç clau que caldrà considerar en els estudis referits al mecanisme real d'operació d'aquestes bateries, presents al mercat des de fa més de cent anys.

Apèndix A

Fitxers de control dels afinaments **FAULTS** i Rietveld

```

IL2 RX
INSTRUMENTAL
x-ray
1.540598 1.544430 0.5
pseudo-voigt 0.003634 -0.003558 0.002274 0.315200448 530.121216 1052.04553 trim
0.0 0.0 0.0 71.0 51.0 61.0 (0.01 0.01 0.01 0.01 100.0 100.0 )

STRUCTURAL
3.12612724 3.12612724 4.60465527 120.0
31.0 31.0 81.0 0.0 (0.005 0.005 0.005 0.1 )
-3m
4

LAYER 1 (ab)
centrosymmetric
nI2+ 1 0.0 0.0 0.0 1.38996685 0.5
0.0 0.0 0.0 91.0 (0.1 0.1 0.1 0.1)
o2- 2 1/3 2/3 0.231218025 3.93896960E-02 1.0
0.0 0.0 21.0 101.0 (0.1 0.1 0.05 0.1)

LAYER 2 = 1 (ca)
LAYER 3 = 1 (bc)
LAYER 4 (cb)
CENTROSYMMETRIC
NI2+ 3 2/3 1/3 0 1.38996685 0.5
0.0 0.0 0.0 91.0 (0.1 0.1 0.1 0.1)
O2- 4 1/3 2/3 0.231218025 3.93896960E-02 1.0
0.0 0.0 21.0 101.0 (0.1 0.1 0.05 0.1)

STACKING
recursive
29.7535419
41.0 (5.0)

TRANSITIONS
(Layer 1)
0.963846028 0.0 0.0 1.0 (layer 1 to layer 1)
11.0 0.0 0 0 (0.1 0.1 0.1 0.1)
2.108004E-02 1/3 -1/3 1.0 (layer 1 to layer 2)
-11.0 0 0 0 (0.05 0.1 0.1 0.1)
0.0 0.0 0.0 0.0 (layer 1 to layer 3)
0 0 0 0 (0.1 0.1 0.1 0.1)
1.5073932E-02 0.0 0.0 1.0 (layer 1 to layer 4)
0.0 0 0 0 (0.1 0.1 0.1 0.1)

(Layer 2)
0.0 0.0 0.0 0.0 (layer 2 to layer 1)
0 0 0 0 (0.05 0.1 0.1 0.1)
0.974435985 0.0 0.0 1.0 (layer 2 to layer 2)
11.0 0 0 0 (0.05 0.1 0.1 0.1)
2.55639851E-02 1/3 -1/3 1.0 (layer 2 to layer 3)
-11.0 0 0 0 (0.05 0.1 0.1 0.1)
0.0 0.0 0.0 1.0 (layer 2 to layer 4)
0.0 0 0 0 (0.05 0.1 0.1 0.1)

(Layer 3)
2.55639851E-02 1/3 -1/3 1.0 (layer 3 to layer 1)
-11.0 0 0 0 (0.05 0.1 0.1 0.1)
0.0 0.0 0.0 0.0 (layer 3 to layer 2)
0 0 0 0 (0.05 0.1 0.1 0.1)
0.974435985 0.0 0.0 1.0 (layer 3 to layer 3)
11.0 0 0 0 (0.05 0.1 0.1 0.1)
0.0 0.0 0.0 1.0 (layer 3 to layer 4)
0.0 0 0 0 (0.05 0.1 0.1 0.1)

(Layer 4)
2.44796276E-02 0 0 1.0 (layer 4 to layer 1)
0.0 0 0 0 (0.1 0.1 0.1 0.1)
0.0 0.0 0.0 1.0 (layer 4 to layer 2)
0.0 0 0 0 (0.05 0.1 0.1 0.1)
0.0 0.0 0.0 0.0 (layer 4 to layer 3)
0.975520372 0.0 0.0 1.0 (layer 4 to layer 4)
0.0 0 0 0 (0.1 0.1 0.1 0.1)

CALCULATION
SIMPLEX (type of optimization)
80 (MXIur: max no of function evaluations.)
1 (eps: stopping criterion)
1 (iout: input, print control parameter )
{ < 0 No printing }
{ = 0 Printing of parameter values and the function }
{ value after initial evidence of convergence. }
{ > 0 As for C%IOUT = 0 plus progress reports }

E-20 (acc : ACC is a user supplied estimate of machine accuracy)

EXPERIMENTAL
L2.usd 15.02 104.99 0.03
socabim
L2_bck.bgr
interpolation

```

Figura A.1: Fitxer de control de l'afinament FAULTS del difractograma de raigs X de la mostra L2.


```

IL3 RX

INSTRUMENTAL
x-ray
1.540598 1.544430 0.5
pseudo-voigt 0.003634
0.0 0.0 0.0 71.0 51.0 61.0 (0.01 0.01 0.01 100.0 100.0 )

STRUCTURAL
3.12207827 3.12207827 4.64167614 120.0
31.0 31.0 81.0 0.0 (0.005 0.005 0.005 0.1 )
-3m
4

LAYER 1 (ab)
centrosymmetric
n2+ 1 0.0 0.0 0.0 0.708615363 0.5
0.0 0.0 0.0 91.0 ( 0.1 0.1 0.1 0.1 )
o2- 2 1/3 2/3 0.225228452 0.167606190 0.0
0.0 0.0 21.0 101.0 ( 0.1 0.1 0.05 0.1 )

LAYER 2 = 1 (ca)

LAYER 3 = 1 (bc)

LAYER 4 (cb)
CENTROSYMMETRIC
N2+ 3 2/3 1/3 0 0.708615363 0.5
0.0 0.0 0.0 81 ( 0.1 0.1 0.1 0.6 )
O2- 4 1/3 2/3 0.225228452 0.167606190 1.0
0.0 0.0 51.0 91 ( 0.1 0.1 0.01 0.8 )

STACKING
recursive
7.36799765
61.0 (5.0)

TRANSITIONS

(Layer 1)
0.528819411 0.0 0.0 1.0 (layer 1 to layer 1)
0 0.0 0 0 (0.1 0.1 0.1 0.1)
0.152559340 1/3 -1/3 1.0 (layer 1 to layer 2)
0 0 0 0 (0.05 0.1 0.1 0.1)
0.0 0.0 0.0 0.0 (layer 1 to layer 3)
0 0 0 0 (0.1 0.1 0.1 0.1)
0.318621249 0.0 0.0 1.0 (layer 1 to layer 4)
0.0 0 0 0 (0.1 0.1 0.1 0.1)

(Layer 2)
0.0 0.0 0.0 0.0 (layer 2 to layer 1)
0 0 0 0 (0.05 0.1 0.1 0.1)
0.797440693 0.0 0.0 1.0 (layer 2 to layer 2)
0.0 0 0 0 (0.05 0.1 0.1 0.1)
0.202559307 1/3 -1/3 1.0 (layer 2 to layer 3)
0.0 0 0 0 (0.05 0.1 0.1 0.1)
0.0 0.0 0.0 0.0 (layer 2 to layer 4)
0 0 0 0 (0.05 0.1 0.1 0.1)

(Layer 3)
0.202559307 1/3 -1/3 1.0 (layer 3 to layer 1)
0.0 0 0 0 (0.05 0.1 0.1 0.1)
0.0 0.0 0.0 0.0 (layer 3 to layer 2)
0 0 0 0 (0.05 0.1 0.1 0.1)
0.797440693 0.0 0.0 1.0 (layer 3 to layer 3)
0.0 0 0 0 (0.05 0.1 0.1 0.1)
0.0 0.0 0.0 0.0 (layer 3 to layer 4)
0 0 0 0 (0.05 0.1 0.1 0.1)

(Layer 4)
0.318621249 0 0 1.0 (layer 4 to layer 1)
0.0 0 0 0 (0.1 0.1 0.1 0.1)
0.0 0.0 0.0 1.0 (layer 4 to layer 2)
0.0 0 0 0 (0.05 0.1 0.1 0.1)
0.0 0.0 0.0 0.0 (layer 4 to layer 3)
0.0 0 0 0 (0.05 0.1 0.1 0.1)
0.681378751 0.0 0.0 1.0 (layer 4 to layer 4)
0.0 0 0 0 (0.1 0.1 0.1 0.1)

CALCULATION
SIMPLEX (type of optimization)
80 (MXfun: max no of function evaluations.)
1 (eps: stopping criterion)
1 (out: Input, print control parameter )
{ < 0 No printing }
{ = 0 Printing of parameter values and the function }
{ value after initial evidence of convergence. }
{ > 0 As for C%IOUT = 0 plus progress reports }

E-20 ( acc : ACC is a user supplied estimate of machine
accuracy)

EXPERIMENTAL
L3.uxd 15.02 104.99 0.03
socabim
L3_bck.bgr
interpolation

```

Figura A.2: Fitxer de control de l'afinament FAULTS del difractograma de raigs X de la mostra L3.

```

14 RX

INSTRUMENTAL
x-ray
1.540598 1.544430 0.5
pseudo-voigt 6.41696900E-03 -0.003558 0.002274 4.59922850E-02 323.915497 247.815033 trim
0.0 0.0 0.0 71.0 51.0 61.0 (0.01 0.01 0.01 0.01 100.0 100.0 )

STRUCTURAL
3.12388659 3.12388659 4.62538958 120.0
31.0 31.0 81.0 0.0 ( 0.005 0.005 0.005 0.1 )
-3m
4

LAYER 1 [ab]
centrosymmetric
n2+ 1 0.0 0.0 0.0 1.41470659 0.5
0.0 0.0 0.0 91.0 ( 0.1 0.1 0.1 0.1 )
o2- 2 1/3 2/3 0.221062407 1.86676327E-02 1.0
0.0 0.0 21.0 101.0 ( 0.1 0.1 0.05 0.1 )

LAYER 2 = 1 {ca}
LAYER 3 = 1 {bc}

STACKING
recursive
21.9934177
41.0 (5.0)

TRANSITIONS

{Layer 1}
0.881097972 0.0 0.0 1.0 (layer 1 to layer 1)
11.0 0.0 0 0 (0.1 0.1 0.1 0.1)
0.118901998 1/3 -1/3 1.0 (layer 1 to layer 2)
-11.0 0 0 0 (0.05 0.1 0.1 0.1)
0.0 0.0 0.0 0.0 (layer 1 to layer 3)
0 0 0 0 (0.1 0.1 0.1 0.1)

{Layer 2}
0.0 0.0 0.0 0.0 (layer 2 to layer 1)
0 0 0 0 (0.05 0.1 0.1 0.1)
0.881097972 0.0 0.0 1.0 (layer 2 to layer 2)
11.0 0 0 0 (0.05 0.1 0.1 0.1)
0.118901998 1/3 -1/3 1.0 (layer 2 to layer 3)
-11.0 0 0 0 (0.05 0.1 0.1 0.1)

{Layer 3}
0.118901998 1/3 -1/3 1.0 (layer 3 to layer 1)
-11.0 0 0 0 (0.05 0.1 0.1 0.1)
0.0 0.0 0.0 0.0 (layer 3 to layer 2)
0 0 0 0 (0.05 0.1 0.1 0.1)
0.881097972 0.0 0.0 1.0 (layer 3 to layer 3)
11.0 0 0 0 (0.05 0.1 0.1 0.1)

CALCULATION
SIMPLEX (type of optimization)
80 {MXfun: max no of function evaluations.}
1 {eps: stopping criterion}
1 {out: input, print control parameter }
{ < 0 No printing }
{ = 0 Printing of parameter values and the function }
{ value after initial evidence of convergence. }
{ > 0 As for C%IOUT = 0 plus progress reports }

E-20 { acc : ACC is a user supplied estimate of machine accuracy}

EXPERIMENTAL
14.usd 15.02 104.99 0.03
socabim
14_bck.bgr
interpolation

```

Figura A.3: Fitxer de control de l'afinament FAULTS del difractograma de raigs X de la mostra I4.

```

COMM Ni(OH)2 L1 neutrons
! Current global Chi2 (Bragg contrib.) = 8.992
! Files => DAT-file: beta2coocite_D2O, PCR-file: S1_npd_ok
! Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum Iwg Ilo Ias Res Ste Nre Cry Uni Cor Opt Aut
1 7 1 27 1 0 0 0 0 0 0 0 1 0 0 0 0 0 0 1
!
! Resolution file for Pattern# 1
D2O-24A-HFlux-nacal.rf
! Ipr Pyl Ioc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 NLI Pfl Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana
0 0 1 0 1 0 4 0 0 -3 10 0 0 0 0 0 0 0
!
! lambda1 Lambda2 Ratio Bkpos Wdth Cthn muR AsyLim Rpolarz ->Pat# 1
2.417895 2.417895 0.0000 10.000 5.5000 0.0000 0.7000 35.00 0.0000
!
! INCY Eps_R at R_an R_pr R_gl Thmin Step Thmax PSD Sent0
5 0.02 1.00 1.00 1.00 1.00 0.7100 0.100067 154.2130 0.000 0.000
!
! Q(Theta/TOF)(Kev) Background for Pattern# 1
11.252 2291.742 161.000
13.864 2243.496 171.000
16.710 2226.208 181.000
20.058 2212.773 191.000
22.837 2200.576 201.000
24.310 2193.639 211.000
38.306 2087.360 221.000
40.214 2105.680 231.000
43.395 2076.603 241.000
46.275 2068.196 251.000
49.993 2037.547 261.000
57.502 2002.190 271.000
59.310 1983.226 281.000
67.931 1954.352 291.000
72.283 1916.933 301.000
74.962 1901.883 311.000
77.507 1882.987 321.000
80.219 1867.798 331.000
93.670 1773.837 341.000
96.114 1754.733 351.000
97.520 1754.507 361.000
115.643 1652.978 371.000
118.221 1641.716 381.000
120.799 1642.029 391.000
146.933 1538.852 401.000
149.444 1542.701 411.000
152.056 1539.221 421.000
!
! Excluded regions (LowT HighT) for Pattern# 1
0.00 10.00
!
!
! 44 !Number of refined parameters
!
! Zero Code SyCos Code SySin Code Lambda Code MORE ->Pat# 1
0.38495 21.00 0.00000 0.00 0.00000 0.00 0.000000 0.00 0
!
! Data for PHASE number: 1 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1: 0.46
!
Ni(OH)2
! Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth ATZ Nvk Npr More
3 0 0.0 0.0 0.0 1.0 0 0 0 0 0 0 0 0 13060.627 0 7 1
!
! Jvi Jdi Hel Sol Mom Ter Brind RMua RMub RMuc Jtyp Nsp_Ref Ph_Shift
5 0 0 0 0 0 0 1.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 1 0 0
!
P-3 m 1 <-Space group symbol
! Atom Typ X Y Z Biso Occ In Fin N_t Spc iCodes
Ni Ni 0.00000 0.00000 0.00000 0.02747 1.00000 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 51.00 0.00
O O 0.33333 0.66666 0.22098 1.37043 2.00000 0 0 0 0
0.00 0.00 81.00 61.00 0.00
H H 0.33333 0.66666 0.44278 5.52038 2.00000 0 0 0 0
0.00 0.00 91.00 71.00 0.00
!
! Profile Parameters for Pattern # 1
! Scale Shape1 Bwv Str1 Str2 Str3 Strain-Model
1.8938 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0
11.00000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
! U V W X Y GauSiz LorSiz Size-Model
0.389224 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 5.743021 16

```

Figura A.4: Fitxer pcr de l'afinament Rietveld del difractograma de neutrons de la mostra L1.

```

COMM Ni(OH)2 L2 neutrons
! Current global Chi2 (Bragg contrib.) = 5.679
! Files => DAT-file: beta2tailmoyenne_HR, PCR-file: S2_npd_ok
! Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum Iavg Ilo las Res Ste Nre Cry Uni Cor Opt Aut
1 7 1 18 1 0 1 0 0 0 0 1 0 0 0 0 0 1
!
! Resolution file for Pattern# 1
D20-24A-HRFlux-nacalf.rfl
! Pr Pfl Ioc Mat Por Ls1 Ls2 Ls3 NLI Pfl Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana
0 0 1 0 1 0 4 0 0 -3 10 0 0 0 0 0 0
!
! lambda1 Lambda2 Ratio Bkpos Wdt Cthm muR AsyLim Rpolaz ->Pat# 1
2.417895 2.417895 0.0000 10.000 5.5000 0.0000 1.0000 35.00 0.0000
!
! INCY Eps R_at R_an R_pr R_gl Thmin Step Thmax PSD Sent0
5 0.02 1.00 1.00 1.00 1.00 0.7100 0.100067 154.2130 0.000 0.000
!
! 2Theta/TOF/E(Kev) Background for Pattern# 1
11.395 2967.361 181.000
13.673 2936.259 191.000
16.153 2914.348 201.000
19.595 2901.858 211.000
23.138 2866.114 221.000
39.264 2766.687 231.000
42.403 2797.277 241.000
47.060 2766.305 251.000
57.595 2706.344 261.000
68.883 2672.338 271.000
74.443 2605.907 281.000
78.391 2570.734 291.000
96.215 2480.082 301.000
115.847 2345.952 311.000
119.441 2345.734 321.000
144.672 2248.985 331.000
150.189 2232.470 341.000
152.315 2236.218 171.000
!
! Excluded regions (LowT HighT) for Pattern# 1
0.00 10.00
!
!
! 34 !Number of refined parameters
!
! Zero Code SyCos Code SySin Code Lambda Code MORE ->Pat# 1
0.31312 21.00 0.00000 0.00 0.00000 0.00 0.000000 0.00 0
!
! Data for PHASE number: 1 ==> Current_R_Bragg for Pattern# 1: 0.37
!
! Ni(OH)2
!
! Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth ATZ Nvk Npr More
3 0 0 0 0 0 0 1.0 0 0 0 0 0 13060.627 0 7 1
!
! Uvi Jdi Hel Sol Mom Ter Brind RMua RMub RMuc Jtyp Nsp_Ref Ph_Shift
5 0 0 0 0 0 1.0000 0.0000 0.0000 0.0000 1 0 0
!
! P-3 m 1 <-Space group symbol
! Atom Typ X Y Z Biso Occ In Fin N_1 Spc /Codes
Ni Ni 0.00000 0.00000 0.00000 1.83176 1.00000 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 91.00 0.00
O O 0.33333 0.66666 0.21152 1.47576 2.00000 0 0 0 0
0.00 0.00 51.00 71.00 0.00
H H 0.33333 0.66666 0.43170 4.44993 2.00000 0 0 0 0
0.00 0.00 61.00 81.00 0.00
!
!----> Profile Parameters for Pattern # 1
! Scale Shape1 Bw Str1 Str2 Str3 Strain-Model
3.5548 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0
11.00000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
!
! U V W X Y GauSiz LorSiz Size-Model
0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 11.730645 16
0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 101.000
!
! a b c alpha beta gamma #Cell Info
3.131441 3.131441 4.627957 90.00000 90.00000 120.00000
31.00000 31.00000 41.00000 0.00000 0.00000 31.00000
!
! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4 S.L D.L
1.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
!
! Y00 Y20 Y40 Y43 Y60 Y63
11.730645 13.796726 -7.110339 -0.691052 -1.994131 -2.108653

```

Figura A.5: Fitxer pcr de l'afinament Rietveld del difractograma de neutrons de la mostra L2.

```

COMMM Ni(OH)2 L3 neutrons                                0 1 1 0 0.0000    0.000 0.00000 0.000 0.74535
I Current global Chi2 (Bragg contrib.) = 9.519           161.000
I Files => DAT-file: B24_beta2delimas, PCR-file: S3_npd_ok 1 0 1 0 0.0000    0.000 0.00000 0.000 0.74535
I Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum Inq Ito las Res Site Nre Cry Uni Cor Opt Aut 161.000
1 7 1 7 1 0 1 0 0 0 0 1 0 0 0 0 0 0 1 0 1 2 0 0.0000    0.000 0.00000 0.000 0.78969
I 171.000
I Resolution file for Pattern# 1                         1 0 2 0 0.0000    0.000 0.00000 0.000 0.78969
D20-24A-HFlux-nacalf.irf                               171.000
I Ipr Ppr Ioc Mat Por Ls1 Ls2 Ls3 NLI Pfr Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana 171.000
0 0 1 0 2 0 4 0 0 0 -3 10 0 0 0 4 0 0 0 1 2Th1/TOF1 2Th2/TOF2 Pattern # 1
13.000 154.473
I
I lambda1 Lambda2 Ratio Bkpos Wdt Cthm muR AsyLim Rpolaz ->Pat# 1
2.417895 2.417895 0.0000 10.000 5.5000 0.0000 -2.0000 35.00 0.0000
I
INCY Eps R_at R_an R_pr R_gl Thmin Step Thmax PSD Sent0
5 0.02 1.00 1.00 1.00 1.00 0.7100 0.100067 154.2130 0.000 0.000
I
I QTheta/TOF/E(Kev) Background for Pattern# 1
10.357 5229.119 181.000
17.946 5089.889 191.000
40.045 4959.233 201.000
73.527 4889.990 221.000
96.741 4764.899 231.000
117.500 4579.699 241.000
148.527 4620.583 211.000
I
I Excluded regions (LowT HighT) for Pattern# 1
0.00 10.00
I
I 24 !Number of refined parameters
I
I Zero Code SyCos Code SySin Code Lambda Code MORE ->Pat# 1
0.49353 21.00 0.00000 0.00 0.00000 0.00 0.000000 0.00 0
I
I Data for PHASE number: 1 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1: 1.83
I
Ni(OH)2
INat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth ATZ Nvk Npr More
3 0 0 0 0 0 0 1.0 0 0 0 1 0 13060.627 0 7 1
I
I Uvi Jdi Heli Sol Mom Ter Brind RMua RMub RMuc Jtyp Nsp_Ref Ph_Shift
5 0 0 0 0 0 1.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 1 4 0
I
P-3 m 1 <-Space group symbol
IAtom Typ X Y Z Biso Occ In Fin N_1 Spc./Codes
Ni Ni 0.00000 0.00000 0.00000 1.80426 1.00000 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 71.00 0.00
O O 0.33333 0.66666 0.24608 1.80426 2.00000 0 0 0 0
0.00 0.00 101.00 71.00 0.00
H H 0.33333 0.66666 0.45405 1.80426 2.00000 0 0 0 0
0.00 0.00 111.00 71.00 0.00
I
I Profile Parameters for Pattern # 1
I Scale Shape1 Bov Str1 Str2 Str3 Strain-Model
10.854 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 9
11.00000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
I U V W X Y GauSiz LorSiz Size-Model
0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 38.105694 16
0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 81.000
I a b c alpha beta gamma #Cell Info
3.120802 3.120802 4.697334 90.000000 90.000000 120.000000
31.000000 31.000000 41.000000 0.000000 0.000000 31.000000
I Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4 S_L D_L
1.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
I Y00 Y20 Y40 Y43- Y60 Y83
38.105694 33.727596 -31.150621 -15.977222 -7.980945 -26.269283
81.00 91.00 51.00 61.00 141.00 131.00
I Y66+
-4.201263
121.00
I S_400 S_004 S_112
0.000000 826.504700 0.000000
0.00 151.00 0.00
I Lorentzian strain coeff. + code
0.00000 0.00000
I Special reflections:
I h k l nvk D-HG*2 Cod_D-HG*2 D-HL Cod_D-HL Shift Cod_Shift

```

Figura A.6: Fitxer pcr de l'afinament Rietveld del difractograma de neutrons de la mostra L3.

```

COMM Ni(OH)2 L1 RX
! Current global Chi2 (Bragg contrib.) = 4.975
! Files => DAT-file: 1200nich2, PCR-file: S1_ok_H
! Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum Iag Iio las Res Ste Nre Cry Uni Cor Opt Aut
0 7 1 13 0 0 1 0 0 0 0 1 0 0 0 0 0 0 1
!
! Resolution file for Pattern# 1
lab6_res1.rfl
! Pr Ppl Ioc Mat Por Ls1 Ls2 Ls3 NLI Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana
0 0 1 0 1 0 4 0 0 1 9 0 0 0 0 0 0
!
! lambda1 Lambda2 Ratio Bkpos Wdt Cthm muR AsyLim Rpolarz ->Pat# 1
1.540598 1.544430 0.4970 0.000 20.0000 0.7999 0.0000 40.00 0.0000
!
! INCY Eps R_at R_an R_pr R_gl Thmin Step Thmax PSD Sent0
5 0.02 1.00 1.00 1.00 1.00 -13.0000 0.030000 115.0000 0.000 13.200
!
! 2Theta/TOF/E(Kev) Background for Pattern# 1
12.506 612.629 161.000
14.964 462.066 171.000
22.518 218.767 181.000
27.760 333.587 191.000
35.930 304.749 201.000
44.717 330.406 211.000
56.280 326.072 221.000
65.992 312.286 231.000
77.708 294.954 241.000
86.650 279.537 251.000
95.899 262.137 261.000
106.382 312.590 271.000
115.632 315.018 281.000
!
! 28 !Number of refined parameters
!
! Zero Code SyCos Code SySin Code Lambda Code MORE ->Pat# 1
0.02400 21.00 0.00000 0.00 0.00000 0.00 0.000000 0.00 1
!
! Microabsorption coefficients for Pattern# 1
! P0 Cod_P0 Cp Cod_Cp Tau Cod_Tau
0.2073 0.00 0.6557 0.00 0.1560 0.00
!
!-----
! Data for PHASE number: 1 ==> Current_R_Bragg for Pattern# 1: 2.58
!-----
Ni(OH)2
!
! Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth ATZ Nvk Npr More
3 0 0 0 0 0 0 1 0 0 0 0 1 0 13060.627 0 7 1
!
! Uvi Jdi Hel Sol Mom Ter Brind RMua RMub RMuc Jtyp Nsp_Ref Ph_Shift
5 0 0 0 0 0 0 1.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0 0 0
!
! P-3 m 1 <-Space group symbol
! Atom Typ X Y Z Biso Occ In Fin N_1 Spc /Codes
Ni Ni 0.00000 0.00000 0.00000 0.92787 1.00000 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 151.00 0.00
O O 0.33333 0.66666 0.21894 1.27581 2.00000 0 0 0 0
0.00 0.00 51.00 61.00 0.00
H H 0.33333 0.66666 0.44012 1.27581 2.00000 0 0 0 0
0.00 0.00 51.00 61.00 0.00
!-----> Profile Parameters for Pattern # 1
! Scale Shape1 Bov Str1 Str2 Str3 Strain-Model
0.29543E-02 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 9
31.00000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
! U V W X Y GauSiz LorSiz Size-Model
0.102418 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 4.588433 16
0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 81.000
! a b c alpha beta gamma #Cell Info
3.129364 3.129364 4.611306 90.000000 90.000000 120.000000
41.00000 41.00000 11.00000 0.00000 0.00000 0.00000 41.00000
! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4 S_L D_L
0.92241 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
! Y00 Y20 Y40 Y43 Y60 Y63
4.588433 3.773075 -1.481996 1.270147 1.532167 1.711001
81.00 91.00 101.00 111.00 121.00 131.00
! Y66+
0.139719
141.00

```

Figura A.7: Fitxer pcr de l'afinament Rietveld del difractograma de raigs X de la mostra L1.

```

COMM Ni(OH)2 L2 RX
! Current global Chi2 (Bragg contrib.) = 3.417
! Files => DAT-file: 150nioh2_PCR-file: S2_ck_H
! Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum Iagg Ilo Ias Res Ste Nre Cry Uni Cor Opt Aut
0 7 1 12 2 0 0 0 0 0 0 1 0 0 0 0 0 0 1
!
! Resolution file for Pattern# 1
lab6_res1.tif
!lpr Pyl loc Mat Por Ls1 Ls2 Ls3 NLI Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana
0 0 1 0 1 0 4 0 0 1 9 0 0 0 0 0 0
!
! lambda1 Lambda2 Ratio Bkpos Wdt Cthm muR AsyLim Rpolazr ->Pat# 1
1.540568 1.544430 0.4970 0.000 20.0000 0.7999 0.0000 40.00 0.0000
!
! INCY Eps R_at R_an R_gr R_gl Thmin Step Thmax PSD Sent0
5 0.02 1.00 1.00 1.00 1.00 5.0000 0.030000 104.9900 0.000 13.200
!
! QTheta/TOF/E(Kev) Background for Pattern# 1
14.109 404.830 171.000
24.396 256.305 181.000
28.905 303.397 191.000
45.111 329.183 201.000
56.385 325.690 211.000
66.249 301.772 221.000
75.691 291.950 231.000
79.073 287.255 241.000
86.024 281.415 251.000
90.816 276.523 261.000
95.325 293.048 271.000
104.344 309.159 281.000
!
! Excluded regions (LowT HighT) for Pattern# 1
0.00 14.00
105.00 180.00
!
!
! 28 Number of refined parameters
!
! Zero Code SyCos Code SySin Code Lambda Code MORE ->Pat# 1
0.02202 21.00 0.00000 0.00 0.00000 0.00 0.000000 0.00 1
!
! Microabsorption coefficients for Pattern# 1
! P0 Cod_P0 Cp Cod_Cp Tau Cod_Tau
0.1138 0.00 0.7498 0.00 0.1530 0.00
!
! Data for PHASE number: 1 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1: 1.19
!
!-----
Ni(OH)2
!Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbit Irf Isy Str Furth ATZ Nvk Npr More
3 0 0 0 0 0 1 0 0 0 1 0 13060.627 0 7 1
!
! Jvi Jdi Hel Sol Mom Ter Brind RMua RMub RMuc Jtyp Nsp_Ref Ph_Shift
5 0 0 0 0 0 1.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0 0 0
!
! P -3 m 1 <-Space group symbol
!Atom Typ X Y Z Biso Occ In Fin N_1 Spc/Codes
Ni Ni 0.00000 0.00000 0.00000 0.88739 1.00000 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 161.00 0.00
O O 0.33333 0.66666 0.22481 0.93424 2.00000 0 0 0 0
0.00 0.00 141.00 151.00 0.00
H H 0.33333 0.66666 0.44543 0.93424 2.00000 0 0 0 0
0.00 0.00 141.00 151.00 0.00
!
!-----> Profile Parameters for Pattern # 1
! Scale Shape1 B0v Str1 Str2 Str3 Strain-Model
0.24685E-02 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 9
11.00000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
! U V W X Y GauSiz LorSiz Size-Model
0.103619 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 6.225548 16
41.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 71.000
! a b c alpha beta gamma #Cell Info
3.128989 3.128989 4.618502 90.000000 90.000000 120.000000
31.00000 31.00000 51.00000 0.00000 0.00000 31.00000
! Phe1 Phe2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4 S_L D_L
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
! Y00 Y20 Y40 Y43 Y60 Y63
6.225548 3.900365 -3.977436 1.049389 0.987798 0.943441
71.00 81.00 91.00 101.00 111.00 121.00

```

Figura A.8: Fitxer pcr de l'afinament Rietveld del difractograma de raigs X de la mostra L2.

```

COMM Ni(OH)2 L3 RX
! Current global Chi2 (Bragg contrib.) = 3.642
! Files => DAT-file: 125nioh2_PCR-file: S3_ok_H
! Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum Iwg Ilo Ias Res Ste Nre Cry Uni Cor Opt Aut
0 7 1 12 2 0 1 0 0 0 0 1 0 0 0 0 0 0 1
!
! Resolution file for Pattern# 1
lab6_res1.rf
! Pr Ppl Ioc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 NLI Pfl Ins Rpa Svm Hkl Fou Sho Ana
0 0 1 0 1 0 4 0 0 1 9 0 0 0 0 0 0
!
! lambda1 Lambda2 Ratio Bkpos Wdt Cthm muR AsyLim Rpolarz ->Pat# 1
1.540598 1.544430 0.4970 0.000 20.0000 0.7999 0.0000 40.00 0.0000
!
! INCY Eps R_at R_an R_pr R_gl Thmin Step Thmax PSD Sent0
5 0.02 1.00 1.00 1.00 1.00 5.0000 0.030000 104.9900 0.000 13.200
!
! 2Theta/TOF(E/KeV) Background for Pattern# 1
14.630 599.625 181.000
23.367 363.660 191.000
30.153 313.106 201.000
43.793 421.395 211.000
47.210 380.580 221.000
56.841 356.637 231.000
64.698 361.758 241.000
67.291 288.634 251.000
76.134 315.112 261.000
86.497 275.708 271.000
94.278 289.962 281.000
104.533 319.016 291.000
!
! Excluded regions (LowT HighT) for Pattern# 1
0.00 14.00
105.00 180.00
!
!
! 30 Number of refined parameters
!
! Zero Code SyCos Code SySin Code Lambda Code MORE ->Pat# 1
0.20504 21.00 0.000000 0.00 0.000000 0.00 0.000000 0.00 1
!
! Microabsorption coefficients for Pattern# 1
! P0 Cod_P0 Cp Cod_Cp Tau Cod_Tau
0.0212 0.00 0.4008 0.00 0.1816 0.00
!
!-----
! Data for PHASE number: 1 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1: 1.91
!-----
Ni(OH)2
! Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbit Irf Isy Str Furth ATZ Nvk Npr More
3 0 0 0 0 0 0 1 0 0 0 1 0 13060.627 0 7 1
!
! Jvi Jdi Hel Sol Mom Ter Brind RMua RMub RMuc Jyp Nsp_Ref Ph_Shift
5 0 0 0 0 0 1.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0 4 0
!
! P-3 m 1 <-Space group symbol
! Atom Typ X Y Z Biso Occ In Fin N_l Spc /Codes
Ni Ni 0.00000 0.00000 0.00000 0.76678 1.00000 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 171.00 0.00
O O 0.33333 0.66666 0.24343 2.29126 2.00000 0 0 0 0
0.00 0.00 41.00 31.00 0.00
H H 0.33333 0.66666 0.44922 2.29126 2.00000 0 0 0 0
0.00 0.00 41.00 31.00 0.00
!-----> Profile Parameters for Pattern # 1
! Scale Shape1 Bw Str1 Str2 Str3 Strain-Model
0.18885E-02 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 9
11.00000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
! U V W X Y GauSiz LorSiz Size-Model
1.345477 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 28.048258 16
161.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 91.000
! a b c alpha beta gamma #Cell Info
3.130235 3.130235 4.739864 90.000000 90.000000 120.000000
51.00000 51.00000 301.00000 0.00000 0.00000 51.00000
! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4 S_L D_L
1.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
! Y00 Y20 Y40 Y43- Y60 Y63
28.048258 33.615742 -25.787586 -16.941751 -17.071754 -20.825832
91.00 101.00 111.00 121.00 131.00 141.00

```

Figura A.9: Fitxer pcr de l'afinament Rietveld del difractograma de raigs X de la mostra L3.


```

Ni(OH)2 L4 RX
! Current global Chi2 (Bragg contrib.) = 5.307
NPATT 1 1 <- Flags for patterns (1:refined, 0: excluded)
W_PAT 1.000
!Nph Dum las Nre Cry Opt Aut
2 0 0 0 0 1
!Job Npr Nba Nsc Nor Iwg Iio Res Ste Unl Cor Anm
0 7 11 2 0 1 0 0 1 0 0 0
!File names of data(patterns) files
mc2.UXD
!
! Resolution file for Pattern# 1
lab6_res1.rf
!Mat Pcr NcJ Rpa Sym Sho
1 1 0 -1 1
!lpr Ppl loc Ls1 Ls2 Ls3 Pfl Ins Hkl Fou Ana
0 0 1 0 4 0 1 9 1 1 1
!
!lambda1 Lambda2 Ratio Bkpos Wdt Cthm muR AsyLim Rpolarz->Pat# 1
1.540598 1.544430 0.4970 14.000 20.000 0.7999 0.0000 40.00 0.0000
!
!NCY Eps R_at R_an R_pr R_gl
5 0.10 1.00 1.00 1.00
! Thmin Step Thmax PSD Sent0 -> Pat# 1
5.0000 0.030000 115.0100 0.000 13.200
!
!2Theta/TOF(E)(Kev) Background for Pattern# 1
15.000 489.182 241.000
29.304 231.925 251.000
45.429 344.797 261.000
57.168 282.097 271.000
65.643 259.566 281.000
76.441 268.468 291.000
79.204 227.261 301.000
87.818 241.523 311.000
93.468 249.175 321.000
105.396 251.194 331.000
114.885 299.316 341.000
!
! Excluded regions (LowT HighT) for Pattern# 1
0.00 14.00
120.00 180.00
!
! 34 Number of refined parameters
!
! Zero Code SyCos Code SySin Code Lambda Code MORE->Pat# 1
0.04710 11.00 0.00000 0.00 0.00000 0.00 0.000000 0.00 1
!
! Microabsorption coefficients for Pattern# 1
! P0 Cod_P0 Cp Cod_Cp Tau Cod_Tau
0.0197 0.00 0.5214 0.00 0.1666 0.00
!
! Data for PHASE number: 1 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1: 3.07
!
Graphite
!
!Nat Dis Ang Jbt Icy Str Furth ATZ Nvk More
2 0 0 0 0 0 0 2594.3760 0 0
!Contributions (0/1) of this phase to the 1 patterns
1
!lrf Npr Jtyp Nsp_Ref Ph_Shift for Pattern# 1
0 7 0 0 0
!Pr1 Pr2 Pr3 Brind. Rmua Rmub Rmuc for Pattern# 1
0.000 0.000 1.000 1.000 0.000 0.000 0.000
!
! P 63 m c <-Space group symbol
!Atom Typ X Y Z Biso Occ In Fin N_t Spc /Codes
c c 0.00000 0.00000 0.00000 1.69695 1.00000 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 111.00 0.00
c c 0.33333 0.66667 0.04485 1.69695 2.00000 0 0 0 0
0.00 0.00 41.00 111.00 0.00
!
!----> Profile Parameters for Pattern # 1
! Scale Shape1 Bvw Str1 Str2 Str3 Strain-Model
0.73778E-03 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0
81.00000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
! U V W X Y GauSiz LorSiz Size-Model
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0
0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
!
! a b c alpha beta gamma #Cell Info
2.464377 2.464377 6.714307 90.000000 90.000000 120.000000
51.00000 51.00000 31.00000 0.00000 0.00000 51.00000
! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4 S_L D_L
0.46304 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00833 0.00411
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
!
! Data for PHASE number: 2 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1:
2.24
!
!Nat Dis Ang Jbt Icy Str Furth ATZ Nvk More
3 0 0 0 0 1 0 13060.6270 0 1
!lvi Jdi Hcl Sol Mom Ter
5 0 0 0 0 0
!Contributions (0/1) of this phase to the 1 patterns
1
!lrf Npr Jtyp Nsp_Ref Ph_Shift for Pattern# 1
0 7 0 4 0
!Pr1 Pr2 Pr3 Brind. Rmua Rmub Rmuc for Pattern# 1
0.000 0.000 1.000 1.000 0.000 0.000 0.000
!
! P-3 M 1 <-Space group symbol
!Atom Typ X Y Z Biso Occ In Fin N_t Spc /Codes
Ni Ni 0.00000 0.00000 0.00000 0.89504 1.00000 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 221.00 0.00
O O 0.33333 0.66667 0.24675 1.90949 2.00000 0 0 0 0
0.00 0.00 101.00 231.00 0.00
H H 0.33333 0.66666 0.45278 1.90949 2.00000 0 0 0 0
0.00 0.00 101.00 231.00 0.00
!
!----> Profile Parameters for Pattern # 1
! Scale Shape1 Bvw Str1 Str2 Str3 Strain-Model
0.16066E-02 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 9
21.00000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
! U V W X Y GauSiz LorSiz Size-Model
1.381081 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
32.549896 16
131.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 151.000
!
! a b c alpha beta gamma #Cell Info
3.120583 3.120583 4.742068 90.000000 90.000000 120.000000
91.00000 91.00000 121.00000 0.00000 0.00000 91.00000
! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4 S_L D_L
1.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
! Y00 Y20 Y40 Y43- Y60 Y63
32.549896 44.136417 -26.652422 -23.785820 -25.927237 -31.329826
151.00 161.00 171.00 181.00 191.00 201.00
! Y66+
-1.880524
211.00
! S_400 S_004 S_112
0.000000 1973.654790 0.000000
0.00 141.00 0.00
! Lorentzian strain coeff.+ code
0.00000 0.00000
! Special reflections:
! h k l mvk D-HG*2 Cod_D-HG*2 D-HL Cod_D-HL Shift
Cod_Shift
1 0 2 0 0.0000 0.000 0.00000 0.000 0.57990
61.000
0 1 2 0 0.0000 0.000 0.00000 0.000 0.57990
61.000
1 0 1 0 0.0000 0.000 0.00000 0.000 0.11968
71.000
0 1 1 0 0.0000 0.000 0.00000 0.000 0.11968
71.000
! 2Th1/TOF1 2Th2/TOF2 Pattern # 1
5.000 160.000

```

Figura A.10: Fitxer per de l'afinament Rietveld del difractograma de raigs X de la mostra L4.

```

Ni(OH)2 I1 RX
! Current global Chi2 (Bragg contrib.) = 7.036
NPATT 1 1 <- Flags for patterns (1:refined, 0: excluded)
W_PAT 1.000
INph Dum las Nre Cry Opt Aut
2 0 0 0 0 0 1
! Job Npr Nba Nex Nsc Nor Iwg Ilo Res Ste Uri Cor Arm
0 7 18 2 0 1 0 0 1 0 0 0 0
! File names of data(patterns) files
a UXD
!
! Resolution file for Pattern# 1
lab5_res1.rfl
!Mat Por NLI Rpa Sym Sho
1 1 0 -1 1 1
!Ppr Ppl loc Ls1 Ls2 Ls3 Pfl Ins Hkl Fou Ana
0 0 1 0 4 0 1 9 1 1 1
!
! lambda1 Lambda2 R_ratio Bkpos Wdt Cthm muR AsyLim Rpolarz ->Pat# 1
1.540598 1.544430 0.4970 14.000 20.0000 0.7999 0.0000 40.00 0.0000
!
!NCY Eps R_at R_an R_pr R_gl
10 0.10 1.00 1.00 1.00 1.00
! Thmin Step Thmax PSD Sent0 -> Pat# 1
5.0000 0.030000 115.0100 0.000 13.200
!
! 2Theta/TOF(E(Kev) Background for Pattern# 1
14.100 353.441 241.000
23.106 226.423 251.000
28.758 285.180 261.000
30.371 252.437 271.000
45.457 368.979 281.000
47.041 306.713 291.000
56.299 265.255 301.000
57.241 263.392 311.000
65.513 251.581 321.000
66.781 207.549 331.000
76.528 261.174 341.000
78.426 248.828 351.000
79.582 224.473 361.000
86.527 241.087 371.000
91.380 212.877 381.000
95.777 243.738 391.000
105.520 235.269 401.000
114.832 270.408 411.000
!
! Excluded regions (LowT HighT) for Pattern# 1
0.00 14.00
120.00 180.00
!
! 41 !Number of refined parameters
!
! Zero Code SyCos Code SySin Code Lambda Code MORE ->Pat# 1
0.03166 11.00 0.00000 0.00 0.00000 0.00 0.000000 0.00 1
!
! Microabsorption coefficients for Pattern# 1
! P0 Cod_P0 Cp Cod_Cp Tau Cod_Tau
0.1134 0.00 0.7553 0.00 0.1498 0.00
!
! Data for PHASE number: 1 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1: 2.56
!
Graphite
!
!Nat Dis Ang Jbt Isv Str Furth ATZ Nvk More
2 0 0 0 0 0 0 2594.3760 0 0
!Contributions (O/I) of this phase to the 1 patterns
1
!rlf Npr Jtyp Nsp_Ref Ph_Shift for Pattern# 1
0 7 0 0 0
!Pr1 Pr2 Pr3 Brind_Rmua Rmbu Rmuc for Pattern# 1
0.000 0.000 1.000 1.000 0.000 0.000 0.000
!
! P-3.M 1 <-Space group symbol
!Atom Typ X Y Z Biso Occ In Fin N_1 Spc /Codes
Ni Ni 0.00000 0.00000 0.00000 1.03242 1.00000 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 191.00 0.00
O O 0.33333 0.66667 0.22254 1.24985 2.00000 0 0 0 0
0.00 0.00 91.00 201.00 0.00
H H 0.33333 0.66666 0.43224 1.24985 2.00000 0 0 0 0
0.00 0.00 91.00 201.00 0.00
!-----> Profile Parameters for Pattern # 1
! Scale Shape1 Bov Str1 Str2 Str3 Strain-Model
0.11004E-02 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0
21.00000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
! U V W X Y GauSiz LorSiz Size-Model
0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000
0.000000 0
0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
! a b c alpha beta gamma #Cell info
2.463316 2.463316 6.713597 90.000000 90.000000 120.000000
51.00000 51.00000 231.00000 0.00000 0.00000 51.00000
! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4 S_L D_L
0.41478 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
!-----> Data for PHASE number: 2 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1: 1.84
!----->
!
!Nat Dis Ang Jbt Isv Str Furth ATZ Nvk More
3 0 0 0 0 1 0 13060.6270 0 1
!Uvl Jsl Hel Sol Mom Ter
5 0 0 0 0 0
!Contributions (O/I) of this phase to the 1 patterns
1
!rlf Npr Jtyp Nsp_Ref Ph_Shift for Pattern# 1
0 7 0 4 0
!Pr1 Pr2 Pr3 Brind_Rmua Rmbu Rmuc for Pattern# 1
0.000 0.000 1.000 1.000 0.000 0.000 0.000
!
! P-3.M 1 <-Space group symbol
!Atom Typ X Y Z Biso Occ In Fin N_1 Spc /Codes
Ni Ni 0.00000 0.00000 0.00000 1.03242 1.00000 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 191.00 0.00
O O 0.33333 0.66667 0.22254 1.24985 2.00000 0 0 0 0
0.00 0.00 91.00 201.00 0.00
H H 0.33333 0.66666 0.43224 1.24985 2.00000 0 0 0 0
0.00 0.00 91.00 201.00 0.00
!-----> Profile Parameters for Pattern # 1
! Scale Shape1 Bov Str1 Str2 Str3 Strain-Model
0.19060E-02 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 9
31.00000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
! U V W X Y GauSiz LorSiz Size-Model
0.419509 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000
17.483732 16
101.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 121.000
! a b c alpha beta gamma #Cell info
3.125870 3.125870 4.658587 90.000000 90.000000 120.000000
81.00000 81.00000 41.00000 0.00000 0.00000 81.00000
! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4 S_L D_L
1.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
! Y00 Y20 Y40 Y43- Y60 Y63
17.483732 19.771894 -17.960470 -5.034747 -8.658654 -5.841687
121.00 131.00 141.00 151.00 161.00 171.00
! Y66+
-0.931097
181.00
! S_400 S_004 S_112
0.000000 199.172058 0.000000
0.00 111.00 0.00
! Lorentzian strain coeff.+ code
0.00000 0.00000
! Special reflections:
! h k l nvk D-HG*2 Cod_D-HG*2 D-HL Cod_D-HL Shift
Cod_Shift
1 0 2 0 0.0000 0.000 0.00000 0.000 0.22535 61.000
0 1 2 0 0.0000 0.000 0.00000 0.000 0.22535 61.000
1 0 1 0 0.0000 0.000 0.00000 0.000 0.04088 71.000
0 1 1 0 0.0000 0.000 0.00000 0.000 0.04088 71.000
! 2Th1/TOF1 2Th2/TOF2 Pattern # 1
5.000 160.000
!
! P-63.m.c <-Space group symbol
!Atom Typ X Y Z Biso Occ In Fin N_1 Spc /Codes
c c 0.00000 0.00000 0.00000 1.18196 1.00000 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 221.00 0.00
c c 0.33333 0.66667 0.07811 1.18196 2.00000 0 0 0 0
0.00 0.00 211.00 221.00 0.00

```

Figura A.11: Fitxer pcr de l'afinament Rietveld del difractograma de raigs X de la mostra II.

```

N(OH)2 I2 RX
! Current global Ch2 (Bragg contrib.) = 8.769
NPATT 1 1 <- Flags for patterns (1: refined, 0: excluded)
W_PAT 1.000
INph Dum las Nre Cry Opt Aut
2 0 0 0 0 0 1
! Job Npr Nba Nxc Nor Iwg Ito Res Ste Uri Cor Ann
0 7 16 2 0 1 0 0 1 0 0 0 0
! File names of data(patterns) files
b:uxid
!
! Resolution file for Pattern# 1
lab6_res1.rf
!Mat Pcr NLI Rpa Sym Sho
1 1 0 -1 1 1
!Pr Pfl loc Ls1 Ls2 Ls3 Pfl Hns Hld Fou Ana
0 0 1 0 4 0 1 9 1 1 1
!
! lambda1 Lambda2 Ratio Bkpos Wdt Cthm muR AsyLim Rpolaz ->Pat# 1
1.540598 1.544430 0.4970 14.000 20.000 0.7999 0.0000 40.00 0.0000
!
INCY Eps R_at R_an R_pr R_gl
5 0.10 1.00 1.00 1.00 1.00
! Thmin Step Thmax PSD Serv0 -> Pat# 1
5.0000 0.030000 115.0100 0.000 13.200
!
I2Theta/TOF/E(Kev) Background for Pattern# 1
14.346 363.628 241.000
22.558 232.414 251.000
24.666 286.273 261.000
29.845 237.623 271.000
45.961 333.752 281.000
47.811 281.824 291.000
56.371 242.570 301.000
57.591 226.353 311.000
65.248 226.966 321.000
66.854 183.225 331.000
75.621 236.696 341.000
78.210 217.147 351.000
91.376 213.902 361.000
92.451 202.988 371.000
104.547 228.150 381.000
107.400 206.822 391.000
!
! Excluded regions (LowT HighT) for Pattern# 1
0.00 14.00
120.00 180.00
!
! 39 Number of refined parameters
!
! Zero Code SyCos Code SySin Code Lambda Code MORE ->Pat# 1
0.02974 11.00 0.00000 0.00 0.00000 0.00 0.000000 0.00 1
!
! Microabsorption coefficients for Pattern# 1
! P0 Cod_P0 Cp Cod_Cp Tau Cod_Tau
0.0203 0.00 0.9654 0.00 0.1317 0.00
!-----
! Data for PHASE number: 1 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1: 2.30
!-----
Graphite
!
!Nat Dis Ang Jbt Isy Str Furth ATZ Nvk More
2 0 0 0 0 0 0 2594.3760 0 0
!Contributions (G1) of this phase to the 1 patterns
1
!Pr Npr Jtyp Nsp_Ref Ph_Shift for Pattern# 1
0 7 0 0 0
!Pr1 Pr2 Pr3 Brind_Rmua Rmub Rmuc for Pattern# 1
0.000 0.000 1.000 1.000 0.000 0.000 0.000
!
P 63 m c <-Space group symbol
!Atom Typ X Y Z Biso Occ In Fin N.t Spc /Codes
c c 0.00000 0.00000 0.00000 5.04747 1.00000 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 221.00 0.00
c c 0.33333 0.66667 0.05808 3.25207 2.00000 0 0 0 0
0.00 0.00 71.00 231.00 0.00
!-----> Profile Parameters for Pattern # 1
! Scale Shape1 Bov Str1 Str2 Str3 Strain-Model
0.24570E-02 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0
21.00000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
! U V W X Y GauSiz LorSiz Size-Model
0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000
0
0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
! a b c alpha beta gamma #Cell Info
2.463635 2.463635 6.711648 90.000000 90.000000 120.000000
91.00000 91.00000 41.00000 0.00000 0.00000 91.00000
! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4 S_L D_L
0.38225 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
!-----
! Data for PHASE number: 2 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1: 2.22
!-----
N(OH)2
!
!Nat Dis Ang Jbt Isy Str Furth ATZ Nvk More
3 0 0 0 0 1 0 13060.6270 0 1
!Uv Jbt Hel Sol Mom Ter
5 0 0 0 0 0
!Contributions (G1) of this phase to the 1 patterns
1
!Pr Npr Jtyp Nsp_Ref Ph_Shift for Pattern# 1
0 7 0 4 0
!Pr1 Pr2 Pr3 Brind_Rmua Rmub Rmuc for Pattern# 1
0.000 0.000 1.000 1.000 0.000 0.000 0.000
!
P -3 M 1 <-Space group symbol
!Atom Typ X Y Z Biso Occ In Fin N.t Spc /Codes
Ni Ni 0.00000 0.00000 0.00000 0.91036 1.00000 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 61.00 0.00
O O 0.33333 0.66667 0.22368 1.09084 2.00000 0 0 0 0
0.00 0.00 211.00 51.00 0.00
H H 0.33333 0.66666 0.43287 1.09084 2.00000 0 0 0 0
0.00 0.00 211.00 51.00 0.00
!-----> Profile Parameters for Pattern # 1
! Scale Shape1 Bov Str1 Str2 Str3 Strain-Model
0.15387E-02 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 9
31.00000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
! U V W X Y GauSiz LorSiz Size-Model
0.539629 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000
25.268135 16
121.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 141.000
! a b c alpha beta gamma #Cell Info
3.123855 3.123855 4.670769 90.000000 90.000000 120.000000
111.00000 111.00000 131.00000 0.00000 0.00000 111.00000
! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4 S_L D_L
1.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
! Y00 Y20 Y40 Y43- Y60 Y63
25.268135 27.572556 -25.417521 -6.336636 -12.537472 -7.029584
141.00 151.00 161.00 171.00 181.00 191.00
! Y66+
-1.120987
201.00
! S_400 S_004 S_112
0.000000 357.160767 0.000000
0.00 0.00 0.00
! Lorentzian strain coeff + code
0.00000 0.00000
! Special reflections:
! h k l rvk D-HG*2 Cod_D-HG*2 D-HL Cod_D-HL Shift
Cod_Shift
1 0 2 0 0.0000 0.000 0.000000 0.000 0.26692 81.000
0 1 2 0 0.0000 0.000 0.000000 0.000 0.26692 81.000
1 0 1 0 0.0000 0.000 0.000000 0.000 0.03781 101.000
0 1 1 0 0.0000 0.000 0.000000 0.000 0.03781 101.000
! 2Th1/TOF1 2Th2/TOF2 Pattern # 1
5.000 160.000

```

Figura A.12: Fitxer pcr de l'afinament Rietveld del difractograma de raigs X de la mostra I2.

```

Ni(OH)2 I3 RX
! Current global Chi2 (Bragg contrib.) = 5.525
NPATT 1 1 <- Flags for patterns (1:refined, 0: excluded)
W_PAT 1.000
!Nph Dum las Nre Cry Opt Aut
2 0 0 0 0 0 1
!Job Npr Nba Nex Nsc Nor Iwg Ilo Res Ste Uni Cor Ann
0 7 14 2 0 1 0 0 1 0 0 0 0
!File names of data(patterns) files
e:uxd
!
! Resolution file for Pattern# 1
lab5_res1.rfl
!Mat Pcr NLI Rpa Sym Sho
1 1 0 -1 1 1
!lpr Ppl loc Ls1 Ls2 Ls3 Prf Ins Hkl Fou Ana
0 0 1 0 4 0 1 9 1 4 1
!
!lambda1 Lambda2 Ratio Bkpos Wdt Cthm muR AsyLim Rpolarz ->Pat# 1
1.540598 1.544430 0.4970 14.000 20.000 0.7999 0.0000 40.00 0.0000
!
!NCY Eps R_at R_an R_pr R_gl
5 0.10 0.50 0.50 0.50 0.50
! Thmin Step Thmax PSD Sent0 -> Pat# 1
5.0000 0.030000 104.9900 0.000 13.200
!
!2Theta/TOF(Kev) Background for Pattern# 1
14.100 545.583 231.000
14.591 511.587 241.000
15.135 498.065 251.000
15.562 500.269 261.000
23.839 325.967 271.000
29.229 304.187 281.000
46.668 401.671 291.000
56.814 318.062 301.000
66.168 293.163 311.000
75.600 308.428 321.000
79.167 274.730 331.000
85.942 283.392 341.000
91.687 281.182 351.000
103.777 303.584 361.000
!
! Excluded regions (LowT HighT) for Pattern# 1
0.00 14.00
120.00 180.00
!
!
! 36 !Number of refined parameters
!
! Zero Code SyCos Code SySin Code Lambda Code MORE ->Pat# 1
0.04572 11.00 0.000000 0.00 0.000000 0.00 0.000000 0.00 1
!
! Microabsorption coefficients for Pattern# 1
! P0 Cod_P0 Cp Cod_Cp Tau Cod_Tau
0.0485 0.00 0.8312 0.00 0.1456 0.00
!
! Data for PHASE number: 1 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1: 2.58
!
Graphite
!
!Nat Dis Ang Jbt Isy Str Furth ATZ Nvk More
2 0 0 0 0 0 0 2594.3760 0 0
!Contributions (O/I) of this phase to the 1 patterns
1
!lrf Npr Jtyp Nsp_Ref Ph_Shift for Pattern# 1
0 7 0 0 0
!Pr1 Pr2 Pr3 Brind. RmuA RmuB RmuC for Pattern# 1
0.000 0.000 1.000 1.000 0.000 0.000 0.000
!
P 63 m c <-Space group symbol
!Atom Typ X Y Z Biso Occ In Fin N_I Spc /Codes
c c 0.00000 0.00000 0.00000 0.13680 1.00000 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
c c 0.33333 0.66667 0.07845 1.76782 2.00000 0 0 0 0
0.00 0.00 211.00 0.00 0.00
!----> Profile Parameters for Pattern # 1
! Scale Shape1 Bw Str1 Str2 Str3 Strain-Model
0.56107E-03 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0
21.00000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
!
! U V W X Y GauSiz LorSiz Size-Model
0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000
0.000000 0
0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
! a b c alpha beta gamma #Cell Info
2.463343 2.463343 6.716106 90.000000 90.000000 120.000000
61.00000 61.00000 41.00000 0.00000 0.00000 61.00000
! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4 S_L D_L
0.40567 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
!
! Data for PHASE number: 2 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1: 2.27
!
!
!Nat Dis Ang Jbt Isy Str Furth ATZ Nvk More
3 0 0 0 0 1 0 13080.6270 0 1
!W Jdi Hkl Sol Mom Ter
5 0 0 0 0 0
!Contributions (O/I) of this phase to the 1 patterns
1
!lrf Npr Jtyp Nsp_Ref Ph_Shift for Pattern# 1
0 7 0 4 0
!Pr1 Pr2 Pr3 Brind. RmuA RmuB RmuC for Pattern# 1
0.000 0.000 1.000 1.000 0.000 0.000 0.000
!
!
P -3 M 1 <-Space group symbol
!Atom Typ X Y Z Biso Occ In Fin N_I Spc /Codes
Ni Ni 0.00000 0.00000 0.00000 1.10668 1.00000 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 221.00 0.00
O O 0.33333 0.66667 0.23884 1.72582 2.00000 0 0 0 0
0.00 0.00 101.00 201.00 0.00
H H 0.33333 0.66666 0.44680 1.72582 2.00000 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 201.00 0.00
!----> Profile Parameters for Pattern # 1
! Scale Shape1 Bw Str1 Str2 Str3 Strain-Model
0.19909E-02 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 9
31.00000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
! U V W X Y GauSiz LorSiz Size-Model
1.149789 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000
29.782164 16
121.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 161.000
! a b c alpha beta gamma #Cell Info
3.121180 3.121180 4.709227 90.000000 90.000000 120.000000
91.00000 91.00000 51.00000 0.00000 0.00000 91.00000
! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4 S_L D_L
1.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
! Y00 Y20 Y40 Y43- Y60 Y63
29.782164 38.487160 -26.256140 -16.893297 -20.675381 -23.221231
181.00 171.00 161.00 151.00 141.00 131.00
! Y66+
-1.451770
111.00
! S_400 S_004 S_112
0.000000 1155.348270 0.000000
0.00 191.00 0.00
! Lorentzian strain coeff. + code
0.00000 0.00000
! Special reflections:
! h k l nvk D-HG^2 Cod_D-HG^2 D-HL Cod_D-HL Shift
Cod_Shift
1 0 2 0 0.0000 0.000 0.00000 0.000 0.43332
71.000
0 1 2 0 0.0000 0.000 0.00000 0.000 0.43332
71.000
1 0 1 0 0.0000 0.000 0.00000 0.000 0.08068
81.000
0 1 1 0 0.0000 0.000 0.00000 0.000 0.08068
81.000
! 2Th1/TOF1 2Th2/TOF2 Pattern # 1
5.000 160.000

```

Figura A.13: Fitxer pcr de l'afinament Rietveld del difractograma de raigs X de la mostra I3.

```

COMM Ni(OH)2 I4 RX
! Current global Chi2 (Bragg contrib.) = 4.780
! Files => DAT-file: fwiwo, PCR-file: D4_0k_H
! Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum Iagg Ilo las Res Ste Nre Cry Uni Cor Opt Aut
0 7 1 32 1 0 1 0 0 0 0 1 0 0 0 0 0 1
!
! Resolution file for Pattern# 1
lab6_res1.rtf
!lpr Pyl loc Mat Por Ls1 Ls2 Ls3 NLI Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana
0 0 1 0 1 0 4 0 0 1 9 0 0 0 0 0 0
!
! lambda1 Lambda2 Ratio Bkpos Wdt Cthm muR AsyLim Rpolaz->Pat# 1
1.540598 1.544430 0.4970 0.000 20.0000 0.7999 0.0000 40.00 0.0000
!
! INCY Eps R_at R_an R_pr R_gl Thmin Step Thmax PSD Sent0
5 0.02 1.00 1.00 1.00 1.00 5.0000 0.030000 104.9900 0.000 13.200
!
! QTheta(TOF/E(Kev)) Background for Pattern# 1
15.100 417.385 191.000
23.943 237.611 201.000
25.022 296.568 211.000
26.202 281.118 221.000
26.911 284.752 231.000
27.620 292.639 241.000
28.328 286.911 251.000
29.071 279.873 261.000
29.746 274.435 271.000
30.522 260.190 281.000
44.064 360.657 291.000
44.537 322.924 301.000
45.313 349.673 311.000
45.988 324.970 321.000
46.831 364.000 331.000
56.111 317.396 341.000
56.685 292.700 351.000
57.191 337.590 361.000
64.948 332.182 371.000
65.657 301.806 381.000
66.568 324.788 391.000
67.277 278.085 401.000
75.963 329.577 411.000
76.705 292.873 421.000
77.245 287.148 431.000
77.853 290.208 441.000
78.393 301.372 451.000
79.101 279.057 461.000
85.972 295.141 471.000
86.714 261.346 481.000
104.353 332.566 491.000
104.691 295.502 501.000
!
! Excluded regions (LowT HighT) for Pattern# 1
0.00 15.00
!
! 50 !Number of refined parameters
!
! Zero Code SyCos Code SySin Code Lambda Code MORE->Pat# 1
0.07800 11.00 0.00000 0.00 0.00000 0.00 0.000000 0.00 1
!
! Microabsorption coefficients for Pattern# 1
! P0 Cod_P0 Cp Cod_Cp Tau Cod_Tau
0.1134 0.00 0.7553 0.00 0.1498 0.00
!
! Data for PHASE number: 1 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1: 1.90
!
Ni(OH)2
!Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbi lrf lry Str Furth ATZ Nvk Npr More
3 0 0 0 0 0 1.0 0 0 0 1 0 13060.627 0 7 1
!
!Jvi Jdi Heli Sol Mom Ter Brind RMua RMub RMuc Jtyp Nsp_Ref Ph_Shift
5 0 0 0 0 0 1.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0 4 0
!
P-3 m 1 <-Space group symbol
!Atom Typ X Y Z Biso Occ In Fin N_I Spc /Codes
Ni Ni 0.00000 0.00000 0.00000 1.16352 1.00000 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 151.00 0.00
O O 0.33333 0.66666 0.23306 1.89475 2.00000 0 0 0 0
0.00 0.00 31.00 71.00 0.00
H H 0.33333 0.66666 0.44291 1.89475 2.00000 0 0 0 0
0.00 0.00 31.00 71.00 0.00
!-----> Profile Parameters for Pattern # 1
! Scale Shape1 Bw Str1 Str2 Str3 Strain-Model
0.23975E-02 0.00000 0.0000 0.00000 0.00000 0.00000 9
41.00000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
! U V W X Y GauSiz LorSiz Size-Model
0.318299 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000
15.550518 16
51.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 81.000
! a b c alpha beta gamma #Cell Info
3.126885 3.126885 4.655414 90.000000 90.000000 120.000000
21.50000 21.00000 81.00000 0.00000 0.00000 21.00000
! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4 S_L D_L
1.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
0.00000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
! Y00 Y20 Y40 Y43- Y60 Y63
15.550518 18.127968 -15.429780 -5.641634 -9.055532 -7.056320
81.00 91.00 101.00 111.00 121.00 131.00
! Y66+
-1.139521
141.00
! S_400 S_004 S_112
0.000000 116.842964 0.000000
0.00 181.00 0.00
! Lorentzian strain coeff.+ code
0.00000 0.00000
! Special reflections:
! h k l invk D-HG*2 Cod_D-HG*2 D-HL Cod_D-HL Shift
Cod_Shift
1 0 2 0 0.0000 0.000 0.00000 0.000 0.21407
161.000
0 1 2 0 0.0000 0.000 0.00000 0.000 0.21407
161.000
1 0 1 0 0.0000 0.000 0.00000 0.000 0.04277
171.000
0 1 1 0 0.0000 0.000 0.00000 0.000 0.04277
171.000
! 2Th1/TOF1 2Th2/TOF2 Pattern # 1
13.000 160.000

```

Figura A.14: Fitxer per de l'afinament Rietveld del difractograma de raigs X de la mostra I4.

```

NiOOH
! Current global Chi2 (Bragg contrib) = 2.127
! NPKT= 2 1 1 -- Flags for patterns (1 refined, 0 excluded)
! W_PAT 0.000 0.400
! Nch Dum las Nre Cry Opt Aut
! 1 0 0 0 0 1
! Job Npr Nba Nre Nac Nrc Nrg Iso Res Site Uni Cor Anm
! 1 7 -4 1 0 1 0 0 1 0 0 0 0
! 0 7 -4 1 0 1 0 0 1 0 0 0 0
! File names of data(patterns) files
! monte1_mod.dat
! Fox_NiOOH_NPD.LXD
!
! Resolution file for Pattern# 1
! 32-nacat.in
! Resolution file for Pattern# 2
! lab6_rest.in
! Mat Por NLI Rps Sym Sho
! 1 1 0 -1 1 1
! Npr Ppl Loc La1 La2 La3 Prt Int Hkl Fou Ana
! 0 2 1 0 0 0 1 6 1 4 1
! 0 2 1 0 0 0 1 9 1 4 1
!
! lambda1 Lambda2 Ratio Bkpsc Wdth Cthm muR AsyLim Rpolaz ->Pat#1
! 1.224400 1.224400 0.0000 14.0000 10.0000 0.0000 0.6000 35.00 0.0000
!
! lambda1 Lambda2 Ratio Bkpsc Wdth Cthm muR AsyLim Rpolaz ->Pat#2
! 1.540598 1.544430 0.4970 14.0000 20.0000 0.7999 0.0000 40.00 0.0000
!
! NCV Eps R at R_an R_r R_gf
! 5 0 10 0.50 1.00 0.50 1.00
! Thmin Step Thmax PSD Sero -> Pat#1
! 5.9500 0.050000 122.9000 0.000 0.000
! Thmin Step Thmax PSD Sero -> Pat#2
! 2.0000 0.030000 160.0100 0.000 13.200
!
! Excluded regions (LowT HighT) for Pattern# 1
! 0.00 5.00
!
! Excluded regions (LowT HighT) for Pattern# 2
! 0.00 7.00
!
!
! 36 Number of refined parameters
!
! Zero Code SyCos Code SySin Code Lambda Code MORE ->Pat#1
! -0.20008 31.00 0.00000 0.00 0.00000 0.00 0.000000 0.00 0
!
! Background coefficients/codes for Pattern# 1
! 659.23 5317.0 -3447.4 3041.3 -2089.9 1283.2
! 211.000 321.000 331.000 341.000 0.000 0.000
! -667.68 278.08 0.0000 0.0000 0.0000 -38.421
! 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
!
! Zero Code SyCos Code SySin Code Lambda Code MORE ->Pat#2
! -0.18019 21.00 0.00000 0.00 0.00000 0.00 0.000000 0.00 1
!
! Microabsorption coefficients for Pattern# 2
! PO Cod_PO Co Cod_Co Tau Cod_Tau
! 0.0007 0.00 0.5077 0.00 0.0171 0.00
!
! Background coefficients/codes for Pattern# 2
! 260.22 24.234 42.265 53.698 41.493 48.220
! 151.000 171.000 181.000 191.000 201.000 261.000
! 42.851 23.649 0.0000 0.0000 0.0000 4.1864
! 151.000 141.000 0.000 0.000 0.000 131.000
!
! Data for PHASE number: 1 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1: 2.61
! Data for PHASE number: 1 ==> Current R_Bragg for Pattern# 2: 2.18
!
NiOOH WARY xyz
!
! Nat Dis Ang Jbr Iby Str Furth ATZ Nvk More
! 6 0 0 0 0 4 0 1470 0486 0 1
! Jvi Jd Hel Sol Mom Ter N_Domains
! 5 3 0 0 0 0
! Contributions (G1) of this phase to the 2 patterns
! 1 1
! Npr Nyp Nsp_Ref Ph_Shift for Pattern# 1
! 0 7 1 0 0
! Pr1 Pr2 Pr3 Brind RmuA RmuB RmuC for Pattern# 1
0.000 0.000 1.000 1.000 0.000 0.000 0.000
! Npr Nyp Nsp_Ref Ph_Shift for Pattern# 2
! 0 7 0 0 0
! Pr1 Pr2 Pr3 Brind RmuA RmuB RmuC for Pattern# 2
0.000 0.000 1.000 1.000 0.000 0.000 0.000
!
! Max_dsl(dslat) (angles) Bond-Valence Calc
! 3.0000 0.0000 BVS
! N_cations N_anions Tolerance(%) / Name or cations/ and Anions
! 3 1 20.00
! N=3 H=1 Co=3
! O=2
!
! C 1 2/m 1 --Space group symbol
! Atom Typ X Y Z Biso Occ In Fin N_t Spc/Codes
! O 0.23948 0.50000 0.38744 0.34403 1.00000 0 0 0 4
! 81.00 0.00 71.00 301.00 0.00
! Ni Ni 0.62088 0.50000 0.24771 1.89113 0.98800 0 0 0 1
! 101.00 0.00 91.00 281.00 0.00
! Co Co 0.62088 0.50000 0.24771 1.89113 0.01200 0 0 0 3
! 101.00 0.00 91.00 281.00 0.00
! Oa O 0.92492 0.50000 0.14743 0.34403 1.00000 0 0 0 4
! 121.00 0.00 111.00 301.00 0.00
! H1 H 0.26285 0.00000 0.52532 0.34403 0.89780 0 0 0 2
! 61.00 0.00 51.00 301.00 361.00
! H2 H 0.44700 0.00000 -0.04536 0.34403 0.15036 0 0 0 2
! 351.00 0.00 221.00 301.00 311.00
!
! Profile Parameters for Pattern# 1
! Scale Shape1 Bw Str1 Str2 Str3 Strain-Model
! 1.7962 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 2
! -41.00000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
! U V W X Y GauSiz LorSiz Size-Model
! 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.192874 0.000000 30
! 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 291.000 0.000
! a b c alpha beta gamma #Cell Info
! 4.883452 2.919694 9.243149 90.000000 88.817451 90.000000
! 231.00000 241.00000 251.00000 0.00000 271.00000 0.00000
! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4 S_L D_L
! 1.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.00000 0.00000
! 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
!
! Generalised size parameters (quadratic form):
! h2 k2 l2 2hk 2hl 2kl
! 0.88215 0.29120 0.93973E-01 0.0000 0.0000 0.0000
! 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
! Y00 Y20 Y22+ Y22- Y40 (Strain)
! 1176.331910 906.834595 776.443420 0.000000 -838.780334
! 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
! Y42+ Y42- Y44+ Y44- (Strain)
! 978.034546 484.903320 -264.375946 0.000000
! 0.00 0.00 0.00 0.00
!
! Lorentzian strain coeff + code
! 0.00060 0.00000
!
! Profile Parameters for Pattern# 2
! Scale Shape1 Bw Str1 Str2 Str3 Strain-Model
! 0.40712E-02 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 2
! 11.00000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
! U V W X Y GauSiz LorSiz Size-Model
! 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.192874 0.000000 30
! 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 291.000 0.000
! a b c alpha beta gamma #Cell Info
! 4.883452 2.919694 9.243149 90.000000 88.817451 90.000000
! 231.00000 241.00000 251.00000 0.00000 271.00000 0.00000
! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4 S_L D_L
! 1.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.00000 0.00000
! 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
!
! Generalised size parameters (quadratic form):
! h2 k2 l2 2hk 2hl 2kl
! 0.88215 0.29120 0.93973E-01 0.0000 0.0000 0.0000
! 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
! Y00 Y20 Y22+ Y22- Y40 (Strain)
! 1176.331910 906.834595 776.443420 0.000000 -838.780334
! 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
! Y42+ Y42- Y44+ Y44- (Strain)
! 978.034546 484.903320 -264.375946 0.000000
! 0.00 0.00 0.00 0.00
!
! Lorentzian strain coeff + code
! 0.02473 0.00000

```

Figura A.15: Fitxer pcr de l'afinament Rietveld combinat (raigs X/neutrons) de la fase β -NiOOH.

```

COMM Ni(OH)2 H40red
! Files => DAT-file , _PCR-file
! Job Npr Nph Nba Nex Nac Nor Dum Neg Ito Ias Res Sls Nre Cry Uri Cor Opt Aut
0 7 1 5 1 0 1 0 0 0 0 0 1 0 0 0 0 0 0 1
!
! Resolution file for Pattern# 1
D:\MONTSE\mstrates_defected\arctic\Chem_mater\positrons_bonsi_dir\lab6_res1.af
! Ppr Ppl loc Mat Por La1 La2 La3 NJJ Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana
0 0 1 0 1 0 4 0 0 1 9 0 0 0 0 0 0
!
! lambda1 Lambda2 Ratio Bpoc Wdt Cthn muR AsyLim Rpolarz ->Pat# 1
1.540598 1.544430 0.4970 0.00020 0.0000 0.7999 0.0000 40.00 0.0000
!
! INCY Eps Rat Ran Rpr Rgt Thmin Step Thmax PSD Sent0
5 0.02 1.00 1.00 1.00 1.00 5.0000 0.030000 160.0000 0.000 13.200
!
! 2Theta/TOF(E) Background for Pattern# 1
15.004 368.163 201.000
25.946 287.979 211.000
77.955 285.340 221.000
92.241 250.759 231.000
104.741 200.467 241.000
!
! Excluded regions (LowT HighT) for Pattern# 1
0.00 15.00
!
!
! 24 Number of refined parameters
!
! Zero Code SyCoe Code SySn Code Lambda Code MORE ->Pat# 1
0.09746 11.00 0.00000 0.00 0.00000 0.00 0.000000 0.00 1
!
! Microabsorption coefficients for Pattern# 1
! P0 Cod_P0 Cp Cod_Cp Tau Cod_Tau
0.1867 0.00 0.7378 0.00 0.1559 0.00
!
! Data for PHASE number: 1 ==> Current RBragg for Pattern# 1: 0.00
!-----
Ni(OH)2
! Nat Da Ang P1 P2 P3 Jct Hf Iby Str Furth ATZ Nvk Npr More
3 0 0 0 0 0 1 0 0 0 0 1 0 13060.627 0 7 1
!
! Uri Jd Hel Sol Mom Ter Brnd RMus RMub RMuc Jyp Nsp_Ref Ph_Shift
5 0 0 0 0 0 1.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0 4 0
!
! P-3 m 1 --Space group symbol
! Atom Typ X Y Z Biso Occ In Fin N I Spc ICodes
Ni Ni 0.00000 0.00000 0.00000 0.98931 1.00000 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 161.00 0.00
O O 0.33333 0.96666 0.24402 1.94881 2.00000 0 0 0 0
0.00 0.00 41.00 171.00 0.00
H H 0.33333 0.96666 0.45447 1.94881 2.00000 0 0 0 0
0.00 0.00 41.00 171.00 0.00
!-----> Profile Parameters for Pattern# 1
! Scale Shape1 Bw Srt Sr2 Sr3 Strain-Model
0.23994E-02 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 9
21.00000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
! U V W X Y Gaussz LorSz Size-Model
1.824245 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 21.965478 16
151.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 61.000
! a b c alpha beta gamma #Cell Info
3.126094 3.126094 4.691720 90.000000 90.000000 120.000000
31.00000 31.00000 51.00000 0.00000 0.00000 31.00000
! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4 S_L D_L
1.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
! Y00 Y20 Y40 Y43 Y60 Y63
21.995478 28.833881 -17.680386 -15.151985 -23.530920 -17.448156
! Y64
81.00 71.00 81.00 91.00 101.00 111.00
! Y65
-0.109481
121.00
! S_400 S_004 S_112
0.000000 127.335274 971.408325
0.00 131.00 141.00
! Lorentzian strain coeff.+ code
0.00000 0.00000
! Special reflectors:

```

Figura A.16: Fitxer pcr de l'afinament Rietveld del difractograma de raigs X de la mostra I4_{oxred}.

Bibliografía

- [1] Fullea García J. *Acumuladores electroquímicos. Fundamentos, nuevos desarrollos y aplicaciones*. McGraw-Hill, Madrid, 1994.
- [2] Berndt D. *Maintenance-Free Batteries based on aqueous electrolyte. Lead-Acid, Nickel/Cadmium, Nickel/Metal hydride. A handbook of battery technology*. Research Studies Press Ltd., Somerset, 1997.
- [3] Falk S.U. and Salkind A.J. *Alkaline storage batteries*. Wiley, New York, 1969.
- [4] [http : //hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/HBASE/chemical/electrochem.html](http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/HBASE/chemical/electrochem.html) (visitada el 12/5/2006).
- [5] [http : //news.bbc.co.uk/2/hi/science/nature/2822095.stm](http://news.bbc.co.uk/2/hi/science/nature/2822095.stm) (visitada el 12/5/2006).
- [6] Lauren P. *Chemistry*, 47(11):6–9, 1974.
- [7] [http : //www.mediahistory.umn.edu/time/1700s.html](http://www.mediahistory.umn.edu/time/1700s.html) (visitada el 12/5/2006).
- [8] [http : //lipa.electricuniverse.com/eu/frontier/history/bio/plante.html](http://lipa.electricuniverse.com/eu/frontier/history/bio/plante.html) (visitada el 12/05/2006).
- [9] [http : //www.aei.it/ita/museo/mp4_aaa4.htm](http://www.aei.it/ita/museo/mp4_aaa4.htm) (visitada el 12/5/2006).
- [10] [http : //www.auction-team.de/new_highlights/nh_o112003.htm](http://www.auction-team.de/new_highlights/nh_o112003.htm) (visitada el 12/05/2006).
- [11] [http : //www.schoene-aktien.de/edisonstorage_alte_aktien.html](http://www.schoene-aktien.de/edisonstorage_alte_aktien.html) (visitada el 13/5/2006).

- [12] <http://www.vintage-technology.info> (visitada el 13/5/2006).
- [13] *Nature*, 441:146–4047, 2006.
- [14] Alper J. *Chemistry*, Autumn:15–18, 2002.
- [15] Oliva P., Leonardi J., Laurent J. F., Delmas C., Braconnier J. J., Figlarz M., Fievet F., and Guibert A. de. *J. Power Sources*, 8:229–255, 1982.
- [16] Delmas C., Fouassier C., and Hagenmuller P. *Physica B*, 99:81–85, 1980.
- [17] Greaves C. and Thomas M. A. *Acta Cryst. Sect. B*, 42:51–55, 1986.
- [18] Bihan S. Le, Guenot J., and Figlarz M. *C. R. Acad. Sci. Ser. C*, 270:2131–3133, 1970.
- [19] McEwen R.S. *J. Phys. Chem.*, 75(12):1782–1789, 1971.
- [20] Glemser O. and Einerhand J. *Z. Anorg. Chem.*, 261:43–51, 1950.
- [21] Bode H., Dehmelt K., and Witte J. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 366(1-2):1–21, 1969.
- [22] Kober F. P. *J. Electrochem. Soc.*, 114(3):215–218, 1967.
- [23] Van der Ven A., Morgan D., Meng Y.S., and Ceder G. *J. Electrochem. Soc.*, 153:A210–A215, 2006.
- [24] Pandya K.I., Hoffman R.W., McBreen J., and O’Grady E. *J. Electrochem. Soc.*, 137:383–388, 1990.
- [25] Demourgues A., Gautier L., Chadwick A.V., and Delmas C. *Nucl. Instrum. Meth. B*, 133:39–44, 1997.
- [26] Glemser O. and Einerhand J. *Z. Anorg. Chem.*, 261:26–42, 1950.
- [27] Bartl H., Bode H., Sterr G., and Witte J. *Electrochim. Acta*, 16:615–621, 1971.
- [28] Sac-Epée N., Palacin M.R., Delahaye-Vidal A., Chabre Y., and Tarascon J.M. *J. Electrochem. Soc.*, 145(5):1434–1441, 1998.

- [29] Bode H. and Dehlmert K. and Witte J. *Electrochim. Acta*, 11:1079–1087, 1966.
- [30] Le Bihan S. and Figlarz M. *J. Cryst. Growth*, 13/14:458–461, 1972.
- [31] Bourgault P.L. and Conway B.E. *Can. J. Chem.*, 38(9):1557–1575, 1960.
- [32] Delahaye-Vidal A., Beaudoin B., and Figlarz M. *React. Solid.*, 2:223–233, 1986.
- [33] Figlarz M., Gérard B., Delahaye-Vidal A., Dumont B., Harb F., and Coucou A. *Solid State Ionics*, 43:143–170, 1990.
- [34] Bardé F., Palacín M.R., Chabre Y., Isnard O., and Tarascon J.M. *Chem. Mater.*, 16:3936–3948, 2004.
- [35] Barnard R., Randell C. F., and Tye F. L. *J. Appl. Electrochem.*, 10:109–125, 1980.
- [36] Barnard R., Crickmore G. T., Lee J. A., and Tye F. L. *J. Appl. Electrochem.*, 10:61–70, 1980.
- [37] Barnard R., Randell C.F., and Tye F.L. *J. Appl. Electrochem.*, 10:127–141, 1980.
- [38] Sac-Epée N., Palacin M.R, Beaudoin B., Delahaye-Vidal A., Jamin T., Chabre Y., and Tarascon J.M. *J. Electrochem. Soc.*, 144(11):3896–3907, 1997.
- [39] Léger C., Tessier C., Ménétrier M., Denage C., and Delmas C. *J. Electrochem. Soc.*, 146(3):924–932, 1999.
- [40] Sato Y., Ito K., Arakawa T., and Kobayakawa K. *J. Electrochem. Soc.*, 143(10):L225–L228, 1996.
- [41] Sato Y., Takeuchi S., and Kobayakawa K. *J. Power Sources*, 93:20–24, 2001.
- [42] Pralong V., Delahaye-Vidal A., Beaudoin B., Leriche J. B., and Tarascon J. M. *J. Electrochem. Soc.*, 147(4):1306–1313, 2000.
- [43] Fritts D. H. *J. Electrochem. Soc.*, 129(1):118–122, 1982.

- [44] Cressent A., Pralong V., Audemer A., Leriche J., Delahayer-Vidal A., and Tarascon J.M. *Solid State Sci.*, 3:65–80, 2001.
- [45] Audemer A., Delahaye A., Fahri R., Sac-Epée N., and Tarascon J. M. *J. Electrochem. Soc.*, 144(8):2614–2620, 1997.
- [46] McBreen J. *Modern aspects of electrochemistry*, volume 21, chapter The nickel oxide electrode, pages 29–63. Plenum Press, New York, 1990.
- [47] Warren B. E. *X-ray diffraction*. Dover Publications, New York, 1990.
- [48] Langford J.I. and Louër D. *Rep. Prog. Phys.*, 59:131–234, 1996.
- [49] Cullity B.D. *Elements of X-Ray Diffraction*. Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ., 2001.
- [50] Scherrer P. *Nachr. Ges. Wiss. Gött.*, 2:98–100, 1918.
- [51] Laue M. *Z. Kristal.*, 64:115–121, 1926.
- [52] Caglioti G., Paoletti A., and Ricci F.P. *Nucl. Instrum. Methods*, 3:223–228, 1958.
- [53] Langford J.I. *J. Appl. Cryst.*, 11:10–14, 1978.
- [54] Wertheim G.K., Butler M. A., West K.W., and Buchanan D.N.E. *Rev. Sci. Instrum.*, 11:1369–1371, 1974.
- [55] Thompson P., Cox D.E., and Hastings J.B. *J. Appl. Cryst.*, 20:79–83, 1987.
- [56] Young R. A. and Desai P. *Arch. Nauk. Mater.*, 10:71–90, 1989.
- [57] Jones F.W. *Proc. Phys. Soc. Lond.*, 61:382, 1948.
- [58] Stokes A.R. *Proc. Phys. Soc. B*, 61:382–391, 1948.
- [59] Burger H.C. and van Cittert P.H. *Z. Phys.*, 79:722, 1932.
- [60] Klug H.P. and Alexander L.E. *X-RAY DIFFRACTION PROCEDURES For Polycrystalline and Amorphous Materials*, chapter 9, pages 618–708. John Wiley and Sons, Inc., New York, 1974.

- [61] Wilson A.J.C. *X-ray Optics*. Methuen, London, 1962.
- [62] Langford J. I. and Louër D. *J. Appl. Cryst.*, 15:20–26, 1982.
- [63] Stokes A.R. and Wilson A.J.C. *P. Phys. Soc. Lond.*, 56:174–181, 1944.
- [64] editor Young R.A. *The Rietveld method*. International Union of Crystallography Book Series. Oxford University Press, Oxford, 1993.
- [65] Guinebretière R., Boule A., Masson O., and Dauterive A. *Powder Diffr.*, 20(4):294–305, 2005.
- [66] McCusker L.B., Von Dreele R.B., Cox D.E. ad Louër D., and Scardi P. *J. Appl. Cryst.*, 32:36–50, 1999.
- [67] Mullin J. W. *Crystallization*, chapter 2, pages 68–71. Butterworth Heineman, Oxford, 1997.
- [68] Hornborgen E. and Petzow G. *Z. Metallkd.*, 61:81–94, 1970.
- [69] [http : //courses.eas.ualberta.ca/eas421/lecturepages/microstructures.html](http://courses.eas.ualberta.ca/eas421/lecturepages/microstructures.html) (visitada el 16/5/2006).
- [70] Ungár T. *IUCr Newsletter*, 24:14–16, 2000.
- [71] Ungár T. *Adv. Eng. Mater.*, 5(5):323–329, 2003.
- [72] Williamson G.K. and Hall W.H. *Acta Metall.*, 1:22–31, 1953.
- [73] Snyder R.L., Fiala J., and editors Bunge H. *Defect and microstructure analysis by diffraction*. International Union of Crystallography monographs on crystallography. Oxford University Press Inc., Oxford, 1999.
- [74] Scardi P., Leoni M., and Delhez R. *J. Appl. Cryst.*, 37:381–390, 2004.
- [75] Warren B.E. and Averbach B.L. *J. Appl. Phys.*, 21:595–599, 1950.
- [76] Warren B.E. and Averbach B.L. *J. Appl. Phys.*, 23(4):497, 1952.
- [77] Rietveld H.M. *Acta Crystallogr.*, 22:151–2, 1967.

- [78] Rietveld H.M. *J. Appl. Cryst.*, 2:65–71, 1969.
- [79] Young R.A., Mackie P.E., and von Dreele R.B. *J. Appl. Cryst.*, 10:262–269, 1977.
- [80] Briggs G.W.D. and Wynne-Jones W.F.K. *Electrochim. Acta*, 7:241–246, 1962.
- [81] Louër D., Weigel D., and Langford J.I. *J. Appl. Cryst.*, 5:353, 1972.
- [82] Barnard R., Randell C.F., and Tye F.L. *Power Sources*, 8:401–425, 1981.
- [83] Terasaka M., Kanbayashi M., and Toshiaki S. Technical Report JP5041213, SANYO Electric Co., 1993.
- [84] Watanabe K., Kikuoka T., and Numagai N. *J. Appl. Electrochem.*, 25:219–226, 1995.
- [85] Cornilsen B.C., Shan X., and Loyselle P.L. *J. Power Sources*, 29:453–466, 1990.
- [86] Bernard M. C., Cortes R., Keddani M., Takenouti H., Bernard P., and Senyari S. *J. Power Sources*, 63:247–254, 1996.
- [87] Delahaye-Vidal A., Sac-Epée N., Portemer F., Beaudoin B., Figlarz M., and Jamin T. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 369:107–117, 1995.
- [88] Wronski Z.S., Carpenter G.J.C., and Kalal P.J. *Proceedings of the 190th Electrochemical Society Meeting, San Antonio*, 96-14:177–188, 1996.
- [89] Treacy M.M.J., Newsam J.M., and Deem M.W. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 433:499–520, 1991.
- [90] Delmas C. and Tessier C. *J. Mater. Chem.*, 7(8):1439–1443, 1997.
- [91] Tessier C., Haumesser P. H., Bernard P., and Delmas C. *J. Electrochem. Soc.*, 146(6):2059–2067, 1999.
- [92] Deabate S., Fourgeot F., and Henn F. *J. Power Sources*, 87:125–136, 2000.

- [93] Rajamathi M., Kamath P. Vishnu, and Seshadri R. *J. Mater. Chem.*, 10:503–506, 2000.
- [94] Ramesh T.N., Vishnu Kamath P., and Shivakumara C. *J. Electrochem. Soc.*, 152(4):A806–A810, 2005.
- [95] Ramesh T.N., Jayashree R.S., and Kamath P.V. *Clays Clay Min.*, 51:570–576, 2003.
- [96] Fierro C., Zallen A., Koch J., and Fetcenko M.A. *J. Electrochem. Soc.*, 153:A492–A496, 2006.
- [97] Radha A.V., Vishnu Kamath P., and Subbama G.N. *Mat. Res.*, 38:731–740, 2003.
- [98] Le Bihan S. and Figlarz M. *Electrochimica Acta*, 18:123–124, 1973.
- [99] Coman G.T. *The art and science of growing crystals.*, chapter Precipitation of crystals from solution., pages 152–162. John Wiley and Sons Inc., New York, 1963.
- [100] Ostwald W. *Z. Phys. Chem.*, 34:495–503, 1900.
- [101] Besson J. *Nouveau traité de chimie minérale*, volume XII, chapter Nickel, pages 727–759. Paris, 1960.
- [102] Bardé F., Palacín M.R., Beaudoin B., and Tarascon J.M. *Chem. Mater.*, 17:470–476, 2005.
- [103] Kober F. P. *J. Electrochem. Soc.*, 112(11):1064–1067, 1965.
- [104] Nakamoto K. *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. John Wiley and Sons, New York, 1970.
- [105] Fievet F. and Figlarz M. *J. Catal.*, 39:350–356, 1975.
- [106] Holmes C.F. and Landgrebe A.R., editors. *Microstructure, morphology and disorder in spherical Ni hydroxides for pasted nickel electrodes in high energy density rechargeable alkaline batteries*, Paris 1997.

- [107] Weibel a., Bouchet R., Boucl'h F., and Knauth P. *Chem. Mater.*, 17:2378–2385, 2005.
- [108] Faure C., Delmas C., and Fouassier M. *J. Power Sources*, 35:279–290, 1991.
- [109] Faure C., Borthomieu Y., Delmas C., and Fouassier M. *J. Power Sources*, 36:113–125, 1991.
- [110] Oswald H. R. and Asper R. *Bivalent metal hydroxides*. D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, 1977.
- [111] Rodriguez Carvajal J. *Physica B*, 192:55–69, 1993.
- [112] Rodríguez-Carvajal J. and González-Platas J. *Compcomm Newsletter (IUCr)*, 1:50–58, Jan 2003.
- [113] Bréger J., Jiang M., Dupré N., Meng Y.S., Shao-Horn Y., Ceder G., and Grey C.P. *J. Solid State Chem.*, 178:2575–2585, 2005.
- [114] Guerlou-Demourgues L., Tessier C., Bernard P., and Delmas C. *J. Mater. Chem.*, 14:2649–2654, 2004.
- [115] Gautam U.K., Rajamathi M., Meldrum F., Morgan P., and Seshadri R. *Chem. Commun.*, pages 629–630, 2001.
- [116] Van Koningsveld H. and Lobo R.F. *J. Phys. Chem. B*, 107:10983–10989, 2003.
- [117] Dobrocka E., Vávra I., and Wallenberg L.R. *J. Appl. Phys.*, 89(5):2653–2664, 2001.
- [118] Kirkpatrick S., Gelatt C.D. Jr., and Vecchi M.P. *Science*, 220:671–680, 1983.
- [119] Nelder J.A. and Mead R. *Comput. J.*, 7:308–313, 1965.
- [120] Metropolis N., Rosenbluth A., Rosenbluth M., Teller A., and Teller E. *J. Chem. Phys.*, 21:1087–1092, 1953.
- [121] Roisnel T. and Rodriguez Carvajal J. *Mater. Sci. Forum*, 378(3):128–123, 2001.

-
- [122] Sebastian M.T. and Krishna P. *Random, non-random and periodic faulting in crystals*. Gordon and Breach Science Publishers, 1993.
- [123] <http://valmap.dfis.ull.es/fullprof/index.php> (visitada el 8/9/2006).
- [124] González-Platas J. and Rodríguez-Carvajal J. Graphic fourier program gfourier. version 4.02, 2002.
- [125] Stephens P.W. *J.Appl. Cryst.*, 32:281–289, 1999.
- [126] Rodríguez-Carvajal J. *Comission on Powder Diffraction (IUCr) Newsletter*, 26:12–19, 2001.
- [127] Rodríguez-Carvajal J., Fernández-Díaz M.T., and Martínez J.L. *J. Phys. Condens. Matter*, 3:3215–3234, 1991.
- [128] Järvinen M. *J. Appl. Cryst.*, 26:525–531, 1993.
- [129] Leoni M. *Mater. Sci. Forum*, 443-444:1–10, 2004.
- [130] Warren B.E. and Wakerois E.P. *J. Appl. Phys.*, 24(7):951–952, 1953.
- [131] Briggs G. W. D. and Wynne-Jones W. F. K. *J. Electrochem. Soc.*, Apr.:1846–1847, 1957.
- [132] Larcher D. PhD thesis, Université de Picardie Jules Verne, 1997.
- [133] Boultif A. and Louër D. *J. Appl. Cryst.*, 37:724–731, 2004.
- [134] Baddour-Hadjean R., Fillaux F., and Tomkinson J. *Physica B*, 213-214:637–639, 1995.

Índex alfabètic

- α -Ni(OH)₂
 - estructura, 10
- β -Ni(OH)₂
 - estructura, 9
 - microestructura, 46
 - síntesi, 53
- β -NiOOH
 - estructura, 10, 186
 - microestructura, 186
 - síntesi, 54
- γ -NiOOH
 - estructura, 11
- absorció (factor d'), 44
- acumuladors, 2
- amplada a mitja alçada, 22
- amplada integral, 22
- aparent (mida), 28
- Bagdad (cel·la), 3
- bateria
 - AgO/Zn, 5
 - alcalina, 6
 - ió/Li, 6
 - Ni/Cd, 5
 - Ni/Fe, 5
 - Ni/H₂, 6
 - Ni/Zn, 5
 - Pb/àcid, 4
 - primària, 2
 - secundària, 2
 - Zn/HgO, 5
 - Zn/MnO₂, 5
- Bode (diagrama de), 12
- Bragg-Brentano (geometria), 33
- Caglioti (funció de), 24
- CrysFML, 114
- Daniel, John F., 4
- Davy, Humphry, 4
- Debye, Peter, 19
- Debye-Scherrer (geometria), 33
- defecte
 - d'apilament, 36, 198
 - lineal, 36
 - planar, 36
 - puntual, 36
- DIFFaX, 49, 115
- difracció de pols, 18
- dislocació, 36
- dispersió (factor de), 30

- domini d'antifase, 36
domini de difracció coherent, 27
dopant, 15
- Edison, Thomas Alva, 5
- elèctrode
- embossat, 16, 63
 - empastat, 17, 63
 - negatiu, 1, 65
 - positiu, 1
 - sinteritzat, 16
- electròlit, 1, 63
- escala (factor d'), 43
- estructura (factor d'), 30
- Faraday, Michael, 4
- FAULTS, 114
- fons, 31, 43
- forma (factor de), 35
- Fortran, 114
- frontera de gra, 36
- FullProf, 142
- funció de cost, 119
- funció de resolució instrumental, 26
- Galvani, Luigi, 3
- Gassner, Carl, 5
- Gauss (funció de), 24
- gradient composicional, 36
- harmònics esfèrics, 145
- Hull, Albert W., 19
- Jugner, Waldemar, 5
- Leclanché, Georges, 5
- Lorentz (factor de), 30
- matèria activa, 2
- memòria (efecte), 15
- microestructura, 35
- monolític, 13
- mosaic, 13, 188
- multiplicitat, 30
- Nelder-Mead Simplex, 121
- NOE, 8
- optimització, 119
- orientació preferencial, 34
- Ostwald ripening, 53, 85, 99, 164
- pila, 2
- Planté, Gaston, 4
- polarització (factor de), 30
- pseudo-Voigt (funció de), 24
- pseudomòrfica (reacció), 13
- recursivitat, 115
- relaxació superficial, 167, 174
- Rietveld (mètode de), 19, 42, 142
- critèris d'ajust, 45
- Scherrer (equació de), 28, 38
- Scherrer, Paul, 19
- segon *plateau*, 14
- Simulated Annealing, 120
- Stokes i Wilson (equació de), 29
- Stokes i Wilson (equació de), 38
- tensions, 29

topotàctica (reacció), **13**

Urry, Lew, **6**

Voigt (funció de), **24**

Volta, Alessandro, **3**

Warren-Averbach (mètode de), **39, 48**

Williamson-Hall (mètode de), **38, 49**

Publicaciones

- **Rationalization of the industrial nickel hydroxide synthetic process in view of optimizing its electrochemical performances**
M. Casas-Cabanas, C. Hernández, V. Gil, M.L. Soria, M.R. Palacín
Ind. Eng. Chem. Res., 43:4957-4963, 2004.
- **On the key importance of homogeneity in the electrochemical performance of industrial positive active materials in nickel batteries**
M. Casas-Cabanas, C. Hernández, V. Gil, M.L. Soria, M.R. Palacín
J. Power Sources, 134:298-307, 2004.
- **Microstructural analysis of nickel hydroxide: Anisotropic size versus stacking faults**
M. Casas-Cabanas, J. Rodríguez-Carvajal, M.R. Palacín
Powder Diffr., 20:334-344, 2005.
- **FAULTS, a new program for refinement of layered structures powder diffraction patterns.** M. Casas-Cabanas, J. Rodríguez-Carvajal, M.R. Palacín
Z. Krist., Suppl. 23:243-248, 2006
- **New insights on the microstructural characterisation of nickel hydroxides and correlation with electrochemical properties**
M. Casas-Cabanas, J. Rodríguez-Carvajal, J. Canales-Vázquez, M.R. Palacín
J. Mater. Chem., 16:2925-2939, 2006
- **Microstructural characterisation of battery materials using powder diffraction data: DIFFaX, FAULTS and HS-FullProf approaches**

M. Casas-Cabanas, J. Rodríguez-Carvajal, J. Canales-Vázquez, Y. Lalignant,
P. Lacorre, M.R.Palacín
J. Power Sources. En publicació.

- **Deciphering the structural transformations during Ni-battery operation**

M. Casas-Cabanas, J. Canales-Vázquez, J. Rodríguez-Carvajal, M.R. Palacín
Enviat.

- **Study of nickel hydroxide crystallite size determination using powder diffraction data: a survey of diverse approximations**

M. Casas-Cabanas, J. Oró, J. Rodríguez-Carvajal, M.R. Palacín
Proceedings MRS. En preparació.