

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



INSERCIÓN ELECTROQUÍMICA DE LITIO EN
COMPUESTOS DE FÓRMULA GENERAL
 MWO_x (M = Co, Cu, Mn, Ni y Zn)
PREPARADOS POR DOS RUTAS DE SÍNTESIS

TESIS

Como requisito parcial para
obtener el grado Académico de:

MAESTRO EN CIENCIAS
CON ESPECIALIDAD EN INGENIERÍA CERÁMICA

PRESENTA:

SAGRARIO MARTÍNEZ MONTEMAYOR

MONTERREY, NUEVO LEÓN DICIEMBRE DE 1999

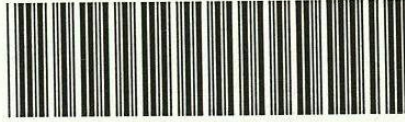
TM

Z5521

FCQ

1999

M3



1020129204

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



INSERCIÓN ELECTROQUÍMICA DE LITIO EN COMPUESTOS
DE FÓRMULA GENERAL MWO_4 (M= Co, Cu, Mn, Ni y Zn)
PREPARADOS POR DOS RUTAS DE SÍNTESIS

TESIS

Como requisito parcial para obtener el grado de

MAESTRO EN CIENCIAS

CON ESPECIALIDAD EN INGENIERÍA CERÁMICA

PRESENTA

SAGRARIO MARTÍNEZ MONTEMAYOR

MONTERREY, NUEVO LEÓN

DICIEMBRE DE 1999

TM
Z5521
FCQ
1999
M3

032-6



FONDO
TESIS

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

DICIEMBRE DE 1999

M.C. MARTHA ALICIA SUÁREZ HERRERA
COORDINADORA DE LA ESCUELA DE GRADUADOS EN CIENCIAS

LA TESIS PRESENTADA POR SAGRARIO MARTÍNEZ MONTEMAYOR, QUE LLEVA POR TÍTULO:

INSERCIÓN ELECTROQUÍMICA DE LITIO EN COMPUESTOS
DE FÓRMULA GENERAL MWO_4 (M= Co, Cu, Mn, Ni y Zn)
PREPARADOS POR DOS RUTAS DE SÍNTESIS

HA SIDO ACEPTADA COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ESPECIALIDAD EN INGENIERÍA CERÁMICA

Dr. Antonio Fernández Fuentes
Presidente y Asesor

Dr. Azael Martínez de la Cruz
Secretario

Dr. Nelson Álvarez Aveláis
Revisor y Vocal

Dra. Leticia Myriam Torres-Martínez
Revisor y Suplente

*Dame, Señor, agudeza para entender,
capacidad para retener,
método y facultad para aprender,
sutileza para interpretar,
gracia y abundancia para hablar.*

*Dame acierto al empezar,
dirección al progresar y
perfección al acabar.*

Sto. Tomás de Aquino

AGRADECIMIENTOS

A Dios:

Por prestarme esta vida, en este momento y en este lugar...

A mi Familia:

Teresa y Antonio, por ser el motivo de mi vida...

A mi Madre:

Por ser no solo la Madre sino la MEJOR AMIGA...

Al seno Familiar:

Por ayudarme a llegar hasta aquí acompañada de buenos recuerdos...

A mi nueva Familia:

Por ese cariño que no merezco...

A mis amigos:

Porque se que HOY cuento con ustedes igual que AYER...

A mis Maestros:

Por hacer del aprendizaje algo además de interesante, agradable...

A todos los miembros de CIDEMAC:

Porque de cada uno de ellos aprendí algo valioso...

A CONACyT:

Por el apoyo económico brindado a través del programa nacional de becas, con el número de referencia. Y por el proyecto 3862P-A9607.

A PAICyT:

Por el apoyo económico brindado a través del proyecto CA060-98.

ÍNDICE

	<i>Página</i>
<i>Índice de figuras</i>	<i>iii</i>
<i>Índice de tablas</i>	<i>vi</i>
<i>Abreviaturas</i>	<i>vii</i>
<i>Resumen</i>	<i>viii</i>
 CAPÍTULO I	
INTRODUCCIÓN	
1.1 <i>Generalidades</i>	<i>1</i>
1.2 <i>Métodos de síntesis</i>	<i>4</i>
1.3 <i>Estructura cristalina de los compuestos MWO₄</i>	<i>5</i>
1.4 <i>Reacciones de inserción</i>	<i>6</i>
1.5 <i>Objetivo</i>	<i>8</i>
 CAPÍTULO II	
EXPERIMENTAL	
2.1 <i>Síntesis</i>	<i>9</i>
2.1.1 <i>Reacción en estado sólido</i>	<i>10</i>
2.1.2 <i>Reacción en solución</i>	<i>11</i>
2.2 <i>Caracterización</i>	<i>11</i>
2.2.1 <i>Difracción de rayos-X en polvos (DRX)</i>	<i>12</i>
2.2.2 <i>Análisis térmico (ATD/ATG)</i>	<i>12</i>
2.2.3 <i>Espectroscopía de infrarrojo con transformadas de Fourier (FTIR)</i>	<i>13</i>
2.3 <i>Estudio electroquímico</i>	<i>13</i>
2.3.1 <i>Técnicas electroquímicas</i>	<i>16</i>
 CAPÍTULO III	
RESULTADOS	
3.1 <i>Síntesis y caracterización</i>	<i>18</i>
3.1.1 <i>Reacción en estado sólido</i>	<i>18</i>
3.1.2 <i>Reacción en solución</i>	<i>22</i>
3.1.2.1 <i>MWO₄, M= Co, Cu y Ni</i>	<i>22</i>
3.1.2.2 <i>MnWO₄</i>	<i>32</i>
3.1.2.3 <i>ZnWO₄</i>	<i>34</i>

3.2	<i>Estudio electroquímico</i>	42
3.2.1	<i>Sistema Li//CuWO₄</i>	42
3.2.2	<i>Sistemas Li//MWO₄, M= Co y Ni</i>	51
3.2.3	<i>Sistemas Li//MWO₄, M= Mn y Zn</i>	

CAPÍTULO IV
CONCLUSIONES

CAPÍTULO V
BIBLIOGRAFÍA

ÍNDICE DE FIGURAS

Página

Figura 1. Ocupancia de los sitios octaédricos en un empaquetamiento hexagonal compacto para la estructura de la wolframita. 6

Figura 2. Estructura idealizada del NiWO₄. 7

Figura 3. a) Etapa de descarga (inserción), b) etapa de carga (desinserción) en una celda electroquímica. 8

Figura 4. Celda electroquímica tipo Swagelok. 15

Figura 5. a) Gráfica de I vs. t para una CP continua. b) Respuesta del sistema. 16

Figura 6. a) Gráfica de ΔE vs. t para un experimento SPECS. b) Respuesta del sistema. 17

Figura 7. Difractogramas de los compuestos MWO₄ (M= Co, Cu, Mn, Ni y Zn) sintetizados por el método de reacción en estado sólido. 18

Figura 8. Evolución, con respecto a la temperatura, de los difractogramas obtenidos para el CoWO₄ sintetizado por el método de reacción en solución. 23

Figura 9. Evolución, con respecto a la temperatura, de los difractogramas obtenidos para el CuWO₄ sintetizado por el método de reacción en solución. 24

Figura 10. Evolución, con respecto a la temperatura, de los difractogramas obtenidos para el NiWO₄ sintetizado por el método de reacción en solución. 25

Figura 11. Termograma obtenido para el CoWO₄ sintetizado por el método de reacción en solución y tratado térmicamente a 100 °C durante 15 horas. 27

Figura 12. Termograma obtenido para el CuWO₄ sintetizado por el método de reacción en solución y tratado térmicamente a 100 °C durante 15 horas. 28

Figura 13. Termograma obtenido para el NiWO₄ sintetizado por el método de reacción en solución y tratado térmicamente a 200 °C durante 15 horas. 29

Figura 14. Comparación entre los resultados del ATD del NiWO₄ bajo diferentes condiciones de análisis. 31

Figura 15. Comparación entre los espectros I.R. obtenidos para el NiWO_4 , sintetizado por reacciones en estado sólido y en solución. 32

Figura 16. Evolución, con respecto a la temperatura, de los difractogramas obtenidos para el MnWO_4 sintetizado por el método de reacción en solución. 33

Figura 17. Termograma obtenido para el MnWO_4 sintetizado por el método de reacción en solución y tratado térmicamente a $100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 15 horas. 33

Figura 18. Evolución, con respecto a la temperatura, de los difractogramas obtenidos para el precipitado formado al mezclar las soluciones precursoras del ZnWO_4 . 35

Figura 19. Termograma obtenido del precipitado formado al mezclar las soluciones precursoras de ZnWO_4 tratado térmicamente a $100\text{ }^\circ\text{C}$. 36

Figura 20. Difractograma obtenido para el precipitado formado al mezclar las soluciones precursoras del ZnWO_4 tratado térmicamente a $400\text{ }^\circ\text{C}$ comparado con el patrón reportado para el compuesto ZnWO_4 . 37

Figura 21. Termograma obtenido del precipitado formado al mezclar las soluciones precursoras de ZnWO_4 tratado térmicamente a $400\text{ }^\circ\text{C}$. 37

Figura 22. Difractograma obtenido para el precipitado formado al mezclar las soluciones precursoras del ZnWO_4 tratado térmicamente a $600\text{ }^\circ\text{C}$ comparado con los patrones reportados para los compuestos ZnWO_4 y $\text{Na}_{2.4}\text{Zn}_{0.8}\text{W}_2\text{O}_8$. 39

Figura 23. Termograma obtenido del precipitado formado al mezclar las soluciones precursoras de ZnWO_4 tratado térmicamente a $600\text{ }^\circ\text{C}$. 39

Figura 24. Diagrama de fases Temperatura vs. composición para el sistema $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-ZnWO}_4$. 40

Figura 25. . Difractograma obtenido para el precipitado formado al mezclar las soluciones precursoras del ZnWO_4 tratado térmicamente a $800\text{ }^\circ\text{C}$ comparado con los patrones reportados para los compuestos ZnWO_4 , Na_2WO_4 y ZnO . 41

Figura 26. Diagrama $E(x)$ para el sistema Li-CuWO_4 obtenido de un experimento típico SPECS. 43

Figura 27. Voltamograma del sistema Li-CuWO_4 obtenido de un experimento típico SPECS. 44

Figura 28. Comportamiento cinético ideal, representado en una curva I vs. t de a) una transformación de primer orden y b) una transición continua de fases. 47

Figura 29. Diagrama $I(t)$ del sistema Li-CuWO_4 obtenido de un experimento típico SPECS. 48

Figura 30. Diagramas $E(x)$ para el sistema Li-CuWO_4 ciclado a diferentes intervalos de potencial. 50

Figura 31. Voltamograma del sistema Li-CuWO_4 en el intervalo de 3.0 a 1.2 V vs. Li^+/Li . 50

ÍNDICE DE TABLAS

	<i>Página</i>
<i>Tabla I. Parámetros característicos de las baterías recargables de litio comparados con los de las baterías tradicionales de níquel-cadmio. 2</i>	
<i>Tabla II. Grado de pureza de los reactivos utilizados. 10</i>	
<i>Tabla III. Temperatura y tiempo utilizados en la síntesis de los compuestos MWO_4 ($M= Co, Cu, Mn, Ni$ y Zn) sintetizados por reacción en estado sólido. 10</i>	
<i>Tabla IV. Fases elegidas para estudiar su comportamiento electroquímico frente a la reacción de inserción de litio. 13</i>	
<i>Tabla V. Comparación entre los parámetros de celda reportados y calculados para las fases MWO_4 ($M= Co, Cu, Mn, Ni$ y Zn). 20</i>	
<i>Tabla VI. Resultados obtenidos del ATD/ATG de los compuestos identificados como MWO_4, $M= Co, Cu$ y Ni. 30</i>	
<i>Tabla VII. Límites de composición de las regiones de solución sólida encontradas en el sistema $Li-CuWO_4$. 48</i>	

RESUMEN

CAPÍTULO I



INTRODUCCIÓN

1.1 Aspectos generales

Desde hace mucho tiempo el ser humano descubrió los beneficios de la explotación de los recursos naturales para la obtención de energía, siendo la mayoría de ellos de naturaleza no renovable. La explotación del petróleo, así como el uso de carbón mineral, nos condujo al avance tecnológico que vivimos actualmente. Un efecto lateral a este desarrollo fue la crisis energética acontecida en el ámbito mundial en la década de los 70. Como consecuencia de esta crisis, muchos grupos de investigadores formalizaron e intensificaron la búsqueda de fuentes alternas de energía tales como la energía solar, la energía eólica, la energía hidráulica, la nuclear o la química. En este último tipo de energía es en el que se fundamentan las BATERÍAS RECARGABLES.

Las baterías recargables o secundarias más conocidas hasta hace algunos años son las de Plomo-Ácido sulfúrico, utilizadas en el sistema de ignición de coches convencionales, centrales telefónicas, hospitales, etc. y las de Níquel-Cadmio utilizadas en teléfonos celulares, sistemas de alimentación ininterrumpida (UPS), etc. Tales dispositivos fueron y son utilizados a pesar de presentar algunas desventajas importantes como la elevada toxicidad de sus componentes químicos, su alto peso y su bajo rendimiento. En 1991, Sony™ revolucionó el mercado al introducir baterías recargables de litio, ya que éstas duplicaban la densidad de energía que poseían las anteriores y su capacidad para “recargarse” también era mayor^{REF}. La Tabla I muestra una relación de los parámetros característicos de las baterías recargables comercializadas hasta ahora comparados con los de las baterías convencionales de Níquel-Cadmio^{REF}. De manera general este tipo de dispositivos utiliza un material cerámico como electrodo positivo y litio metálico como electrodo negativo, entre ambos electrodos ocurre una reacción conocida como *reacción de inserción*^{REFS}. Hasta ahora los materiales cerámicos que han sido utilizados en baterías ya comercializadas son LiCoO_2 , LiNiO_2 y LiMn_2O_4 ^{REF}.

Tabla I. Parámetros característicos de las baterías recargables comparados con los de las baterías tradicionales de níquel-cadmio^{REF}

Casa comercial	Cátodo	Voltaje (V)	Capacidad (mAh)	Energía (Wh/L)	Densidad (Wh/Kg)	Aplicación
	Ni/Cd	1.2	850	-	45	TC ¹ , etc.
Matsushita Battery	LiCoO ₂	3.7	500	250	125	TC
Sony	LiCoO ₂	3.7	540	245	125	TC, PC ²
Japan Storage Batt.	LiCoO ₂	3.6	510	210	125	TC, MD ³
Hitachi Maxell	LiCoO ₂	3.6	500	130	90	TC, PC
Sanyo	LiCoO ₂	3.6	550	200	120	TC
Toshiba Battery	LiCoO ₂	3.6	650	245	115	TC, PC
Yuasa Corp.	LiCoO ₂	3.6	400	165	95	TC, MD
Hirion/Mitsubishi	LiCoO ₂	3.7	500	280	130	TC, PC
Ultralife (US)	LiMn ₂ O ₄	3.7	1700	185	105	TC, PC
Valence (US)	LiMn ₂ O ₄	3.7	1200	220	110	PC
Thomas and Betts	LiCoO ₂	3.7	530	220	120	TC
Lithium Tech. (US)	LiCoO ₂	3.6	2400	240	125	PC
Shubila (Malaysia)	LiCoO ₂	3.65	450	215	120	TC
Electrofuel (CA)	LiCoO ₂	3.6	10800	435	175	PC
Moltech (US)	Polímero orgánico con azufre	2.1	800	210	170	TC

1 Teléfonos celulares

2 Computadoras tipo PC

3 Minidiscos

La competencia comercial que se produjo en este campo ha provocado una división muy marcada en la investigación, principalmente existen dos direcciones a seguir: a) mejorar las propiedades electroquímicas de los óxidos ya utilizados o proponer nuevos materiales que puedan ser utilizados como electrodos positivos y b) buscar alternativas al electrodo de carbón. El presente trabajo está orientado hacia la investigación de las propiedades electroquímicas de nuevos materiales.

Recientemente Idota et al.^{REF} abrieron nuevas posibilidades de investigación al mostrar las interesantes propiedades electroquímicas que presentan diversos vanadatos de litio. Cuando celdas con electrodos de dichos materiales son sometidas a potenciales de trabajo cercanos a 0.2 V vs. Li^+/Li , al cual se vuelven semiamorfos, intercalan *reversiblemente* hasta 7 átomos de litio por fórmula, proporcionando capacidades específicas entre 800 y 900 Ah/Kg. Los favorables resultados de esta investigación dieron pie al estudio del comportamiento electroquímico de otros vanadatos.

Un grupo de investigadores franceses dirigidos por el Dr. D. Guyomard^{REF} ha orientado sus más recientes investigaciones hacia vanadatos cristalinos de algunos metales de transición (MVO_4 , $\text{M} = \text{Cd}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Cu}$ y Mg) con o sin litio. Al descargar celdas electroquímicas cuyo electrodo positivo posee alguno de dichos vanadatos hasta potenciales de trabajo bajos, se produce una transformación irreversible del compuesto de partida originándose un material amorfo capaz de insertar litio reversiblemente. Los autores mencionan que después del primer ciclo de carga-descarga, la capacidad de la batería aumenta hasta en un 150% con respecto a la capacidad inicial. Por ejemplo, para el compuesto Li_8NiVO_4 encontraron capacidades alrededor de 600 Ah/Kg después de 100 ciclos de carga-descarga. Sin embargo, como resultado de la transformación producida en el material de partida se observa una diferencia drástica entre la forma de la primera y la segunda curva de descarga (potencial vs. composición). Desafortunadamente, la construcción y comercialización de baterías recargables con un primer ciclo de carga-descarga diferente al resto, no se puede llevar a cabo, ya que por razones de seguridad, toda batería debe estar perfectamente balanceada.

Con base en los resultados obtenidos por Idota y Guyomard, otro grupo de investigadores (Tarascon et al.^{REF}) propusieron un método de síntesis a baja temperatura para la preparación de vanadatos amorfos de fórmula general RVO_4

(R= In, Cr, Fe, Al, Y) y estudiaron su comportamiento electroquímico frente a la inserción de litio. En el caso del InVO_4 tratado a $50\text{ }^\circ\text{C}$ encontraron que éste es capaz de reaccionar de forma reversible con 8 átomos de litio, lo que equivale a una capacidad cercana a 900 Ah/Kg (el doble de la capacidad obtenida con un electrodo convencional de grafito). En contraste, las fases tratadas a 500 y $700\text{ }^\circ\text{C}$ que poseen un grado de cristalinidad considerablemente mayor, pueden reaccionar solamente con 5 y 7 átomos por fórmula, respectivamente.

La propuesta de nuevos materiales que puedan ser utilizados como electrodos positivos en baterías recargables no se ha limitado a la familia de los vanadatos. Investigadores norteamericanos (Manthiram y Goodenough^{REF}) han realizado un estudio comparativo entre el comportamiento reversible de la reacción de inserción de litio en molibdato y tungstato férrico. Por otra parte, investigadores de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León, han estudiado el comportamiento electroquímico de la reacción de inserción de litio en diversos materiales. Por ejemplo, este año han publicado en revistas internacionales con arbitraje artículos referentes a la inserción electroquímica de litio en una serie de niobatos de fórmula general MNb_2O_6 , donde $\text{M} = \text{Cd}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Mn}, \text{Ni}$ y Zn ^{REF}, en una serie de vanadatos de fórmula general $\text{M}_x\text{V}_2\text{O}_{5+x}$, donde $\text{M} = \text{Cd}, \text{Ni}$ y Zn ^{REF}, así como también en una serie de molibdatos de fórmula general MMoO_4 , donde $\text{M} = \text{Al}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Mn}, \text{Ni}$ y Zn ^{REF}.

Siguiendo la dirección de las más recientes investigaciones en el campo de las baterías recargables de litio, se propuso, como trabajo de tesis estudiar el comportamiento electroquímico de la inserción de litio en una familia de tungstatos con fórmula general MWO_4 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Mn}, \text{Ni}$ y Zn) sintetizados por dos diferentes rutas. Por una parte, el método preparativo de sólidos tradicional (reacción en estado sólido) y por otra, un método de solución-precipitación que pertenece al grupo de reacciones conocidas como "Soft Chemistry" (reacción en solución).

1.2 *Métodos de síntesis*

Los métodos de síntesis de compuestos sólidos se pueden dividir en dos grupos: i) los métodos clásicos^{REF}, en los que se involucra la mezcla, homogeneización y molienda de los reactivos para posteriormente someterlos a tratamientos térmicos drásticos y ii) los métodos vía “Soft Chemistry”^{REF}, que en condiciones de reacción “suaves”, por lo regular bajas temperaturas, permiten sintetizar compuestos que no pueden ser obtenidos por los métodos tradicionales de síntesis.

Ambos grupos poseen ventajas y desventajas, por mencionar algunas de ellas podemos decir que la principal ventaja de los métodos clásicos es la obtención de compuestos puros y cristalinos. Los métodos vía Soft Chemistry permiten la síntesis controlada, a bajas temperaturas, de compuestos con propiedades físicas y químicas específicas, como pueden ser: tamaño de partícula, composición, grado de cristalinidad, etc.

Las dos rutas de síntesis utilizadas en la realización de esta tesis fueron: *reacción en estado sólido* (método cerámico tradicional), que es el método clásico más empleado para la preparación de sólidos, y *reacción en solución*, uno de los métodos de síntesis suave que consiste en la mezcla, a temperatura ambiente, de soluciones que contengan a los compuestos precursores y la precipitación del producto de interés. El objetivo de utilizar dos rutas de síntesis es obtener, por cada una de ellas, compuestos con la misma composición promedio pero con diferentes características estructurales.

1.3 Estructura cristalina de los compuestos MWO_4

La familia de óxidos binarios elegida, MWO_4 ($M = Co, Cu, Mn, Ni$ y Zn), pertenece a un pequeño grupo de compuestos isoestructurales similares al mineral $(Fe, Mn)WO_4$ llamado wolframita^{REF}. Cabe mencionar que aunque la estructura del $CuWO_4$ pertenece al tipo wolframita ésta presenta cierta distorsión ocasionada por la deficiencia de oxígeno que suele presentar^{REF}.

La descripción de dicha estructura mediante la teoría del empaquetamiento compacto nos dice que los átomos metálicos ocupan, de manera alterna, una cuarta parte de los sitios octaédricos en un empaquetamiento hexagonal compacto de iones oxígeno^{REF} (ver Figura 1). La teoría de los poliedros describe a la wolframita como octaedros unidos a través de vértices a lo largo del eje a , mientras que a lo largo del eje c , se unen a través de aristas^{REF}. La Figura 2 nos muestra con poliedros la estructura idealizada del compuesto $NiWO_4$.

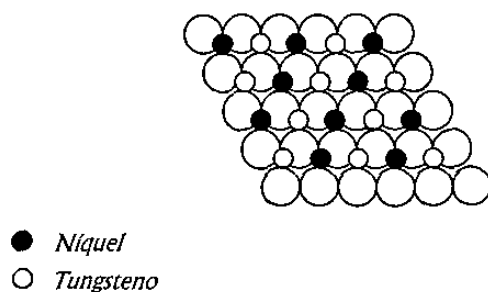


Figura 1. Ocupancia de los sitios octaédricos en un empaquetamiento hexagonal compacto para la estructura de la wolframita^{REF}.

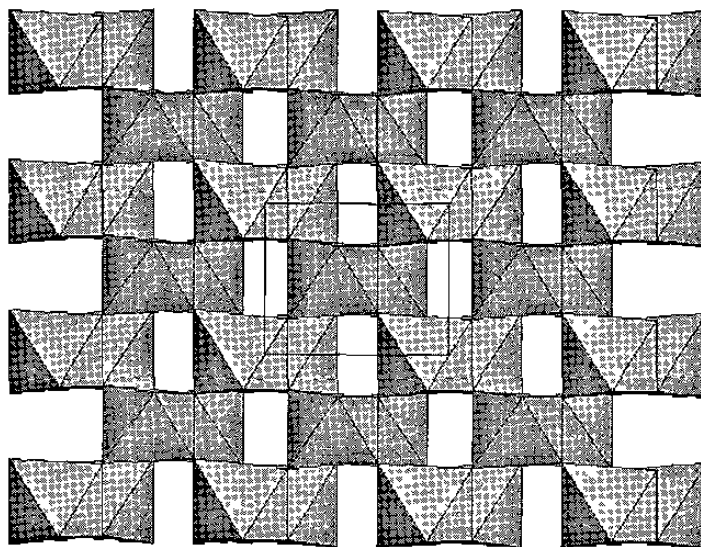


Figura 2. Estructura idealizada del $\text{NiWO}_4^{\text{REF}}$.

1.4 *Reacciones de inserción*

Las reacciones de inserción^{REF5} que se llevan a cabo mediante un proceso de óxido reducción permiten la construcción de una serie de dispositivos electroquímicos de alto interés tecnológico, por ejemplo, baterías recargables, dispositivos electrocrómicos, entre otros^{REF}.

Este tipo de reacciones consiste en dos procesos: i) la ionización de una especie llamada huésped (en nuestro caso, $\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^-$), y ii) la introducción de dicha especie en los huecos de la estructura de un material cerámico utilizado como especie anfitrión, ocurriendo de manera simultánea, la reducción de este material ($x\text{Li}^+ + x\text{e}^- + \square\text{MWO}_4 \rightarrow \text{Li}_x\text{MWO}_4$).

En una celda electroquímica la especie anfitrión es el material activo en el electrodo positivo, la especie huésped constituye el electrodo negativo y una sal de ésta disuelta en un solvente no acuoso el electrolito. En la Figura 3 se muestran las etapas de descarga y carga en una celda electroquímica correspondientes a los procesos de inserción-desinserción en una reacción de inserción electroquímica.

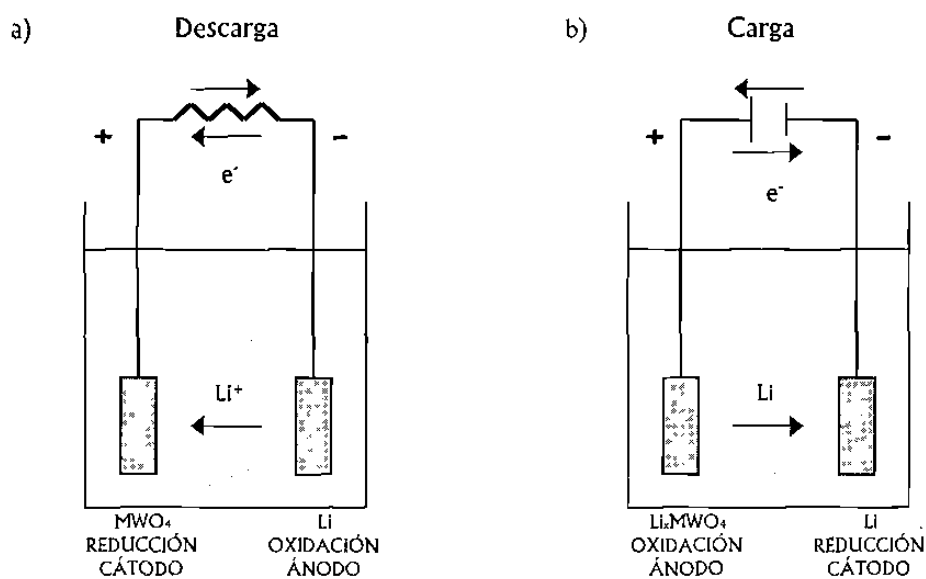


Figura 3. a) Etapa de descarga (inserción),
b) etapa de carga (desinserción) en una celda electroquímica.

1.5 *Objetivo*

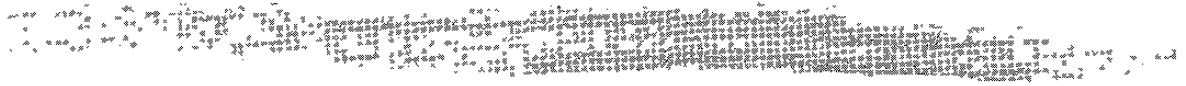
El objetivo general de este trabajo es llevar a cabo el estudio electroquímico de la reacción de inserción de litio en la familia de tungstos MWO_4 ($M = Co, Cu, Mn, Ni$ y Zn) sintetizados por dos rutas, reacción en estado sólido y reacción en solución. Para la caracterización de las fases obtenidas se utilizarán las técnicas de difracción de rayos-X en polvos (DRX), análisis térmico (ATD/ATG) y espectroscopía de infrarrojo con transformadas de Fourier (FTIR).

El objetivo general de este trabajo se puede dividir en tres objetivos específicos:

1. Sintetizar mediante una reacción en estado sólido la familia de tungstos MWO_4 , $M = Co, Cu, Mn, Ni$ y Zn , proponiendo la temperatura de síntesis así como el tiempo de reacción. Posteriormente, caracterizar el producto obtenido de cada síntesis mediante la técnica de DRX.
2. Sintetizar mediante una reacción en solución la familia de tungstos antes mencionada, proponiendo así una ruta de síntesis alterna al método tradicional de estado sólido. La caracterización de cada producto obtenido se apoyará en las cuatro técnicas de análisis mencionadas en el objetivo general.
3. Llevar a cabo el estudio del comportamiento electroquímico de la reacción de inserción de litio en cada una de las fases obtenidas, proponiendo, en caso de ser posible, un diagrama de fases Voltaje vs. Composición. Así como también, analizar el efecto que el método de síntesis tiene sobre el comportamiento electroquímico de la fase en este tipo de reacciones.

Además de lo expuesto anteriormente, se pretende controlar las diferentes técnicas de síntesis, análisis y caracterización que envuelven el desarrollo de este trabajo.

CAPÍTULO II



EXPERIMENTAL

El trabajo experimental que se llevó a cabo en esta tesis se puede dividir en tres partes: i) la síntesis de una serie de compuestos de fórmula general MWO_4 ($M = Co, Cu, Mn, Ni$ y Zn) por dos rutas, reacción en estado sólido y reacción en solución; ii) la caracterización de los mismos, utilizando las técnicas de difracción de rayos-X en polvos (DRX), análisis térmico (ATD/ATG) y espectroscopía de infrarrojo con transformadas de Fourier (FTIR); y iii) el estudio electroquímico, para el cual se realizaron experimentos galvanostáticos (CP continua) y potencioestáticos (SPECS).

2.1 Síntesis

La síntesis de los compuestos MWO_4 se llevó a cabo por dos rutas. Por una parte, el método de reacción en estado sólido, que mediante un tratamiento térmico de la mezcla de los óxidos de partida nos conduce a compuestos completamente cristalinos, y por otra, el método de reacción en solución, que mediante una reacción de disolución-precipitación de sales que contengan a los metales de interés nos puede conducir a compuestos amorfos, los cuales mediante un tratamiento térmico adecuado pueden ser obtenidos con diferentes grados de cristalinidad. El objetivo principal de llevar a cabo estos dos métodos de síntesis es, como ya se mencionó, realizar un estudio comparativo del comportamiento de los compuestos cristalinos y amorfos frente a la inserción electroquímica de litio.

En la Tabla II se muestra el grado de pureza de los reactivos utilizados en la síntesis de las fases MWO_4 por ambas rutas.

Tabla II. Grado de pureza de los reactivos utilizados

Compuesto	Marca	Pureza
CoO	Aldrich	-
CuO	Baker Analyzed	99.99 %
MnO	Aldrich	99 %
NiO	Baker Analyzed	99 %
ZnO	Baker Analyzed	99.6 %
WO ₃	Aldrich	99.995 %
Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Aldrich	98 %
Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O	Aldrich	98 %
Mn(NO ₃) ₂	Aldrich	Sol'n 45-50 % P/V
Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Aldrich	-
Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Aldrich	98 %
Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O	-	-

2.1.1 Reacción en estado sólido

La síntesis de los compuestos MWO₄ (M= Co, Cu, Mn, Ni y Zn) por esta ruta se llevó a cabo utilizando el método cerámico tradicional, es decir, se mezclaron los óxidos MO y WO₃ en relación molar 1:1, se homogeneizaron en un mortero de ágata y se colocaron en crisoles de porcelana. En un horno eléctrico cada mezcla fue sometida a un tratamiento térmico durante un determinado intervalo de tiempo que dependía de la refractariedad del óxido MO (ver Tabla III).

Tabla III. Temperatura y tiempo utilizados en la síntesis de los compuestos MWO₄ (M= Co, Cu, Mn, Ni y Zn) sintetizados por reacción en estado sólido

Fase	Temperatura (° C)	Tiempo (horas)
CoWO ₄	600	más de 180
CuWO ₄	800	72
MnWO ₄	800	120
NiWO ₄	850	48
ZnWO ₄	850	120

2.1.2 *Reacción en solución*

Para la síntesis de los compuestos MWO_4 por esta ruta fue necesario preparar las siguientes soluciones acuosas: $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ 0.4 M y $M(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ 0.4 M ($M = Co, Cu, Mn, Ni$ y Zn). Al mezclar ambas soluciones en relación molar 1:1 se formó espontáneamente un precipitado, el cual se filtró y se secó a $100^\circ C$ durante 15 horas. Este material se dividió en pequeñas porciones que fueron sometidas a tratamientos térmicos a temperaturas de 200, 400, 600 y $800^\circ C$ durante 15 horas para mejorar su grado de cristalinidad.

2.2 *Caracterización*

La caracterización del producto obtenido mediante la síntesis por reacción en estado sólido fue sencilla. El producto obtenido de la síntesis de cada tungstato fue analizado mediante la técnica de difracción de rayos-X en polvos. El difractograma obtenido en cada caso se comparó con el reportado en literatura y posteriormente se refinaron los parámetros de celda mediante un programa computacional (GSAS) basado en el método de Rietveld.

La caracterización de las fases sintetizadas por el método de reacción en solución necesitó, en cambio, el sustento de técnicas adicionales a la de DRX en polvos. Por las características propias de este método de síntesis fue necesario descartar o cuantificar la presencia de agua de cristalización e hidratación así como de algún posible contaminante (nitratos, hidróxidos, etc.). En todos los casos con excepción del $MnWO_4$, el precipitado formado al mezclar las soluciones correspondientes y quemado a 100 y $200^\circ C$ durante 15 horas fue amorfo, por lo tanto aunque se empleó la técnica de DRX, la información que ésta arrojó no fue suficiente.

Sin embargo, al analizar estas mismas muestras mediante la técnica de análisis térmico (ATD/ATG) fue posible comprobar el comportamiento termo-químico normal de éstas, determinando la temperatura de cristalización y la pérdida en peso debida a la evaporación de agua de cristalización. Para identificar la causa de la pérdida en peso mostrada en el ATG se utilizó además la técnica de espectroscopía de infrarrojo (FTIR). Por otra parte, al tratar las muestras a 400, 600 y 800° C éstas cristalizaron, de tal manera que fue posible analizarlas por DRX en polvos, comparando los difractogramas obtenidos con los reportados en literatura. Al igual que para las fases sintetizadas por reacción en estado sólido los parámetros de celda fueron refinados con base en el método de Rietveld.

2.2.1 *Difracción de rayos-X en polvos (DRX)*

El difractómetro utilizado fue un SIEMENS D-5000 con radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) y filtro de níquel. El tamaño de paso en un experimento típico de caracterización fue de $0.12^\circ/\text{min}$ en un intervalo 2θ de 5 a 80° .

2.2.2 *Análisis térmico (ATD/ATG)*

El equipo utilizado fue un TA-Instruments modelo SDT-2960, que realiza simultáneamente el análisis térmico diferencial y el análisis termogravimétrico de una muestra sometida a un programa de calentamiento. La muestra fue tratada térmicamente en un intervalo de 50 a 800° C con una velocidad de calentamiento típica de $5^\circ \text{ C}/\text{min}$, bajo un flujo de aire de $100 \text{ mL}/\text{min}$. Cabe mencionar que se realizaron algunos experimentos bajo un flujo de argón, sin embargo la información arrojada fue similar en ambos casos.

2.2.3 Espectroscopía de infrarrojo (FTIR)

El espectrómetro utilizado fue un FTIR Perkin Elmer Paragon 1000 PC. Para el análisis las muestras fueron prensadas en forma de pastillas utilizando KBr como matriz, el intervalo de frecuencias de trabajo fue de 4000 a 500 cm^{-1} . El espectro obtenido de una muestra sintetizada por reacción en solución y quemada a 100° C fue comparado con el obtenido para el mismo compuesto sintetizado por reacción en estado sólido, los mínimos de transmitancia restantes de esta comparación fueron identificados de manera tradicional.

2.3 Estudio electroquímico

Una vez que las fases sintetizadas fueron caracterizadas se eligieron algunas de ellas para estudiar su comportamiento electroquímico frente a la inserción de litio (ver Tabla IV). El equipo utilizado para esta finalidad fue un Potenciostato-Galvanostato MacPile II, diseñado especialmente para el estudio de procesos de óxido-reducción lentos^{REF}.

Tabla IV. Fases elegidas para estudiar su comportamiento electroquímico frente a la inserción de litio

Fase	Método de síntesis	Tipo de experimentos
CoWO ₄	ES ^I , 400 ^{II} y 800	G ^{III} y P ^{IV}
	600	P
CuWO ₄	200	G
	ES, 400 y 800	G y P
	600	P

Tabla IV. Fases elegidas para estudiar su comportamiento electroquímico frente a la inserción de litio (continuación)

Fase	Método de síntesis	Tipo de experimentos
MnWO ₄	ES ^I , 400 ^{II} y 800	G ^{III} y P ^{IV}
NiWO ₄	200	G
	ES, 400 y 800	G y P
	600	P
ZnWO ₄	ES	G y P

^I ES, muestras sintetizadas por reacción en estado sólido

^{II} 200, 400, 600 y 800, T a la cual fue tratada la muestra sintetizada por el método de reacción en solución

^{III} G, experimentos galvanostáticos

^{IV} P, experimentos potencioestáticos

La celda electroquímica utilizada para llevar a cabo este tipo de experimentos fue una celda tipo Swagelok^{REF} (ver Figura 4) con la siguiente configuración:

Li / LiPF₆ 1 M en 2CE:1DMC / MWO₄

CE: Carbonato de Etileno

DMC: Dimetil Carbonato

M= Co, Cu, Mn, Ni y Zn

El cátodo se preparó mezclando MWO₄, carbón amorfo y etilenpropilendienterpolímero (EPDT) al 0.5 % P/V en ciclohexano, en proporciones 89:10:1 respectivamente.

Como electrolito se utilizó una solución 1 M de LiPF₆ en una mezcla 2:1 de Carbonato de etileno:Dimetilcarbonato.

1020129204

El ánodo utilizado fue litio metálico y debido a la gran facilidad que presenta el litio elemental para reaccionar con el oxígeno y la humedad del aire, el ensamblaje de la celda se llevó a cabo en una caja seca MBraun bajo atmósfera de argón.

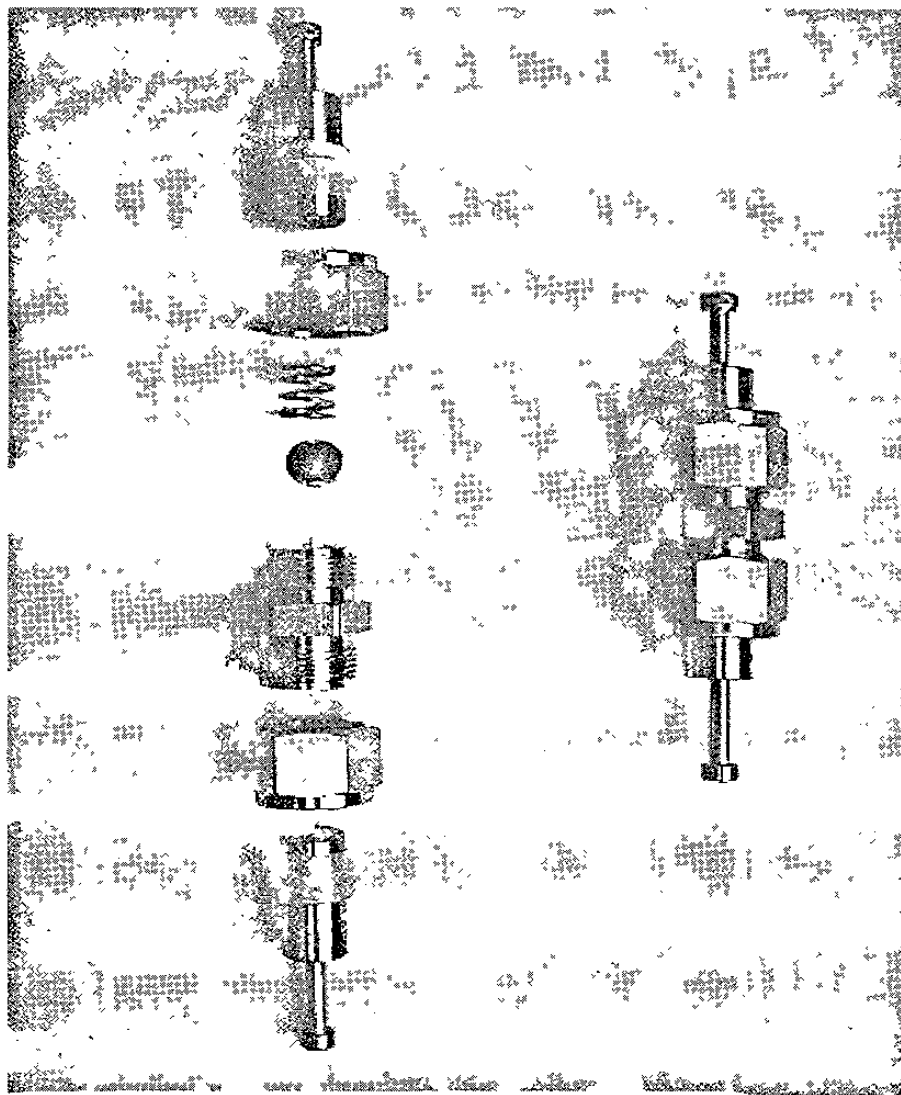


Figura 4. Celda electroquímica tipo Swagelok^{REF}

2.3.1 Técnicas electroquímicas

Una vez ensambladas las celdas electroquímicas se conectaron al sistema galvanostático o potencioestático, dependiendo del tipo de experimento a realizar.

En los experimentos galvanostáticos, comúnmente conocidos como cronopotenciometrías, se controla la intensidad de corriente y se mide la cantidad de voltaje producido en el sistema. Se pueden realizar de dos maneras: aplicando una intensidad de corriente continua (CP continua, Cronopotenciometría continua^{REF}) o por pulsos es decir, de forma intermitente (GITT, Galvanostatic Intermittent Titration Technique^{REF}). En este trabajo la intensidad de corriente se aplicó de forma continua (ver Figura 5). En un experimento típico la celda electroquímica fue sometida a $-30 \mu\text{A}$ durante 600 horas hasta que el potencial de trabajo alcanzó un valor mínimo de 0.01 V, valor en el cual el sentido de la intensidad de corriente fue invertido.

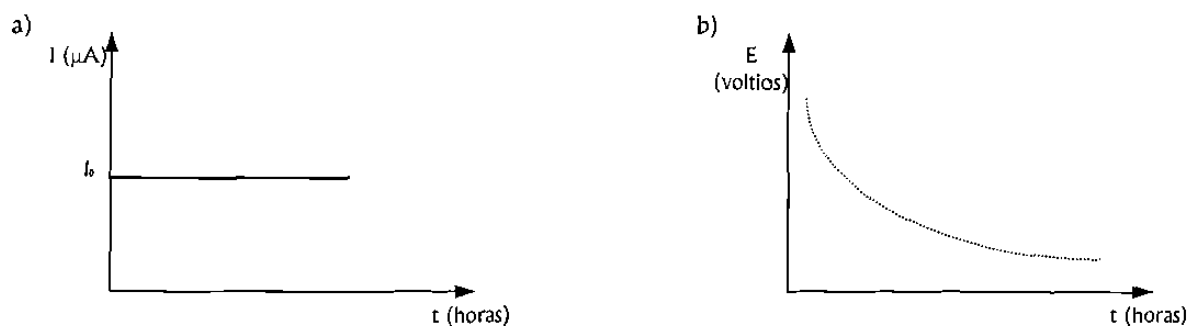


Figura 5. a) Gráfica de I vs. t para una CP continua.

b) Respuesta del sistema

Por otra parte, en los experimentos potenciostáticos o cronoamperometrías se controla el potencial y se mide la intensidad de corriente producida. En un experimento SPECS (Step Potential Electrochemical Spectroscopy^{REF}) la celda es sometida a un barrido de potencial por pasos. En nuestro caso, durante la descarga se aplicó una pequeña cantidad de voltaje negativo ($\Delta E = -10$ mV) y el potencial resultante se mantuvo constante durante una hora (ver Figura 6). En el proceso de carga se invierte el signo del potencial aplicado. El intervalo de potencial estudiado fue de 3 a 0.01 V.

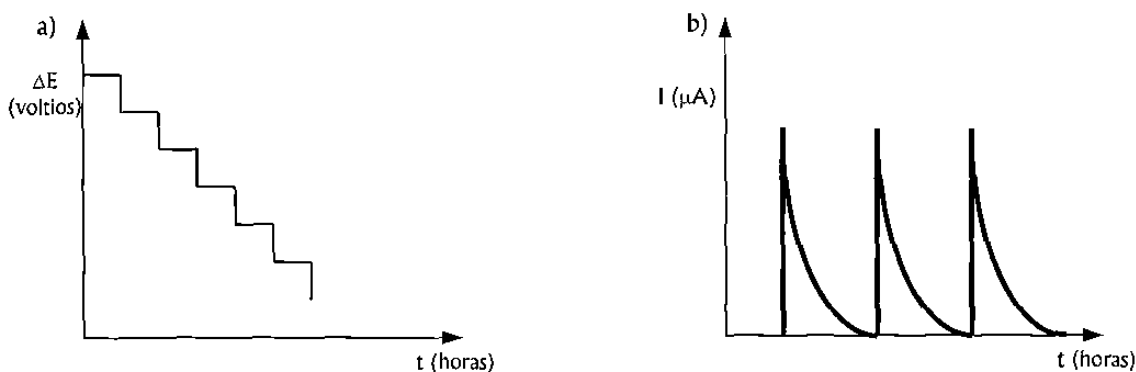


Figura 6. a) Gráfica de ΔE vs. t para un experimento SPECS.

b) Respuesta del sistema.

CAPÍTULO III

.....

RESULTADOS

3.1 Síntesis y caracterización

3.1.1 Reacción en estado sólido

La obtención de los tungstatos MWO_4 ($M = Co, Cu, Mn, Ni$ y Zn) preparados por reacción en estado sólido fue relativamente sencilla, ya que la temperatura de síntesis no superó en ningún caso los $850^\circ C$ (ver Tabla III en la Parte Experimental). La comparación entre el patrón experimental y el reportado para cada fase mostró una gran similitud entre ellos. Los difractogramas obtenidos se muestran en la Figura 7.

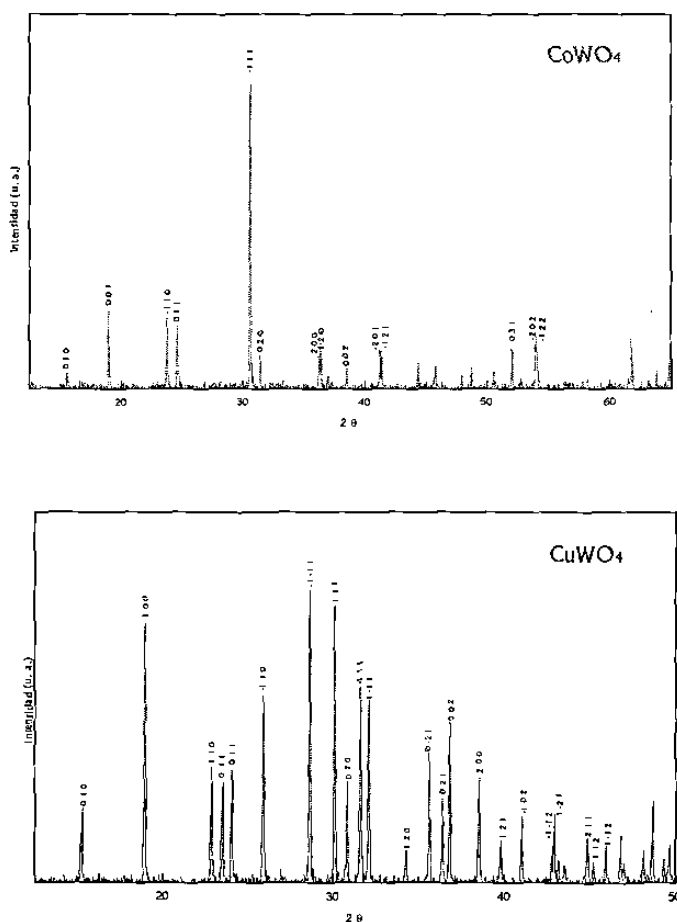


Figura 7. Difractogramas de los compuestos MWO_4 ($M = Co, Cu, Mn, Ni$ y Zn) sintetizados por el método de reacción en estado sólido.

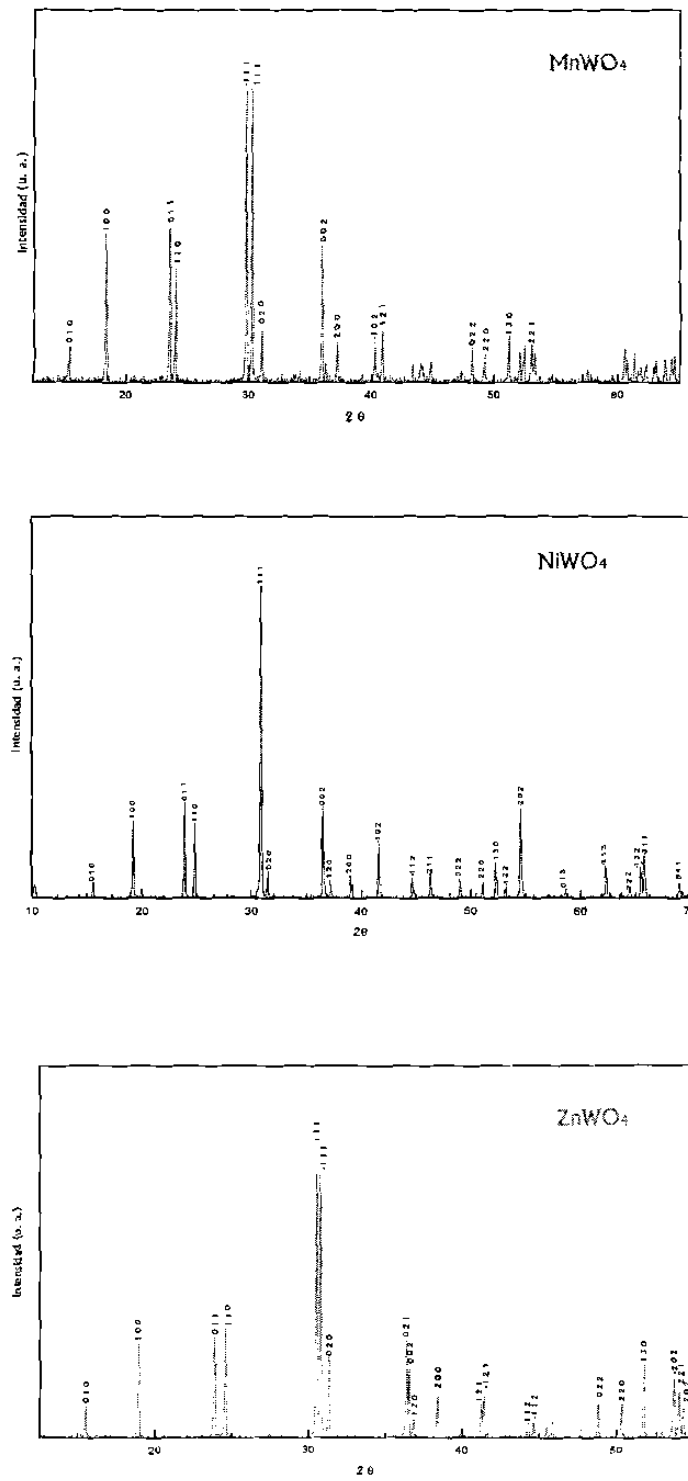


Figura 7. Difractogramas de los compuestos MWO_4 ($M= Co, Cu, Mn, Ni$ y Zn) sintetizados por el método de reacción en estado sólido (continuación).

La Tabla V nos muestra los parámetros de celda reportados y los calculados para las fases antes mencionadas. Se puede observar la congruencia entre los valores comparados.

Tabla V. Comparación entre los parámetros de celda reportados y calculados para las fases MWO_4 (M= Co, Cu, Mn, Ni y Zn).

Compuesto MWO_4	Sistema Cristalino	Parámetros de celda (Å)	Ángulos (°)
CoWO ₄ REPORTADO ^{REF} JCPDS 15-0867	Monoclínico	a= 4.948 b=5.683 c=4.669	$\alpha = \beta = \gamma = 90$
CoWO ₄	Monoclínico	a= b= c=	
CuWO ₄ REPORTADO ^{REF} JCPDS 21-0307	Triclínico	a=4.703 b=5.839 c=4.878	$\alpha = 91.7$ $\beta = 92.5$ $\gamma = 82.8$
CuWO ₄	Triclínico	a= b= c=	
MnWO ₄ REPORTADO ^{REF} JCPDS 13-0434	Monoclínico	a=4.829 b=5.759 c=4.998	$\alpha = 90$ $\beta = 91.16$ $\gamma = 90$
MnWO ₄	Monoclínico	a= b= c=	

Tabla V. Comparación entre los parámetros de celda reportados y calculados para las fases MWO_4 ($M = Co, Cu, Mn, Ni$ y Zn). Continuación.

Compuesto MWO ₄	Sistema Cristalino	Parámetros de celda (Å)	Ángulos (°)
NiWO ₄ REPORTADO ^{REF} JCPDS 15-0755	Monoclínico	a=4.600 b=5.665 c=4.912	$\alpha = \beta = \gamma = 90$
NiWO ₄	Monoclínico	a= b= c=	
ZnWO ₄ REPORTADO ^{REF} JCPDS 15-0774	Monoclínico	a=4.691 b=5.720 c=4.925	$\alpha = 90$ $\beta = 90.64$ $\gamma = 90$
ZnWO ₄	Monoclínico	a= b= c=	

La congruencia entre los difractogramas experimentales y reportados, así como entre los parámetros de celda, nos hace pensar que el tratamiento térmico propuesto en este trabajo de la mezcla de WO_3 con MO ($M = Co, Cu, Mn, Ni$ y Zn) nos conduce en todos los casos a la obtención de la familia de tungstatos MWO_4 .

3.1.2 *Reacción en solución*

Desde el punto de vista experimental, la síntesis de cuatro de los compuestos MWO_4 ($M = Co, Cu, Mn$ y Ni), fue más sencilla por el método de reacción en solución que por el método de reacción en estado sólido, ya que por el primer método se produjo la precipitación instantánea del tungstato de interés. En el caso particular del $ZnWO_4$ se formó una mezcla de fases, los resultados de su caracterización se discutirán más adelante.

La caracterización del precipitado obtenido al mezclar las soluciones precursoras se llevó a cabo utilizando tres técnicas de análisis: DRX en polvos, ATD/ATG y FTIR, bajo las condiciones mencionadas en el capítulo anterior. Con el fin de discutir de forma clara y sencilla los resultados obtenidos en este apartado, éstos se dividirán en tres secciones: i) MWO_4 , $M = Co, Cu$ y Ni ; ii) $MnWO_4$ y iii) $ZnWO_4$.

3.1.2.1 *MWO_4 , $M = Co, Cu$ y Ni*

La técnica de DRX mostró en estos tres casos, MWO_4 donde $M = Co, Cu$ y Ni , que al tratar térmicamente a $400\text{ }^\circ\text{C}$ los productos obtenidos por el método de reacción en solución, éstos son parcialmente cristalinos, es decir, el difractograma de cada muestra presentaba ya las principales reflexiones reportadas para cada compuesto. Las Figuras 8, 9 y 10 muestran los difractogramas obtenidos de los tungstatos de cobalto, cobre y níquel, respectivamente, al tratarlos térmicamente a $100, 200, 400, 600$ y $800\text{ }^\circ\text{C}$ durante intervalos de 15 horas. Cabe mencionar que se observó una pérdida en la cristalinidad del $CoWO_4$ tratado a $800\text{ }^\circ\text{C}$ con respecto a la obtenida en la muestra tratada a $600\text{ }^\circ\text{C}$, debido probablemente, a la oxidación parcial del cobalto.

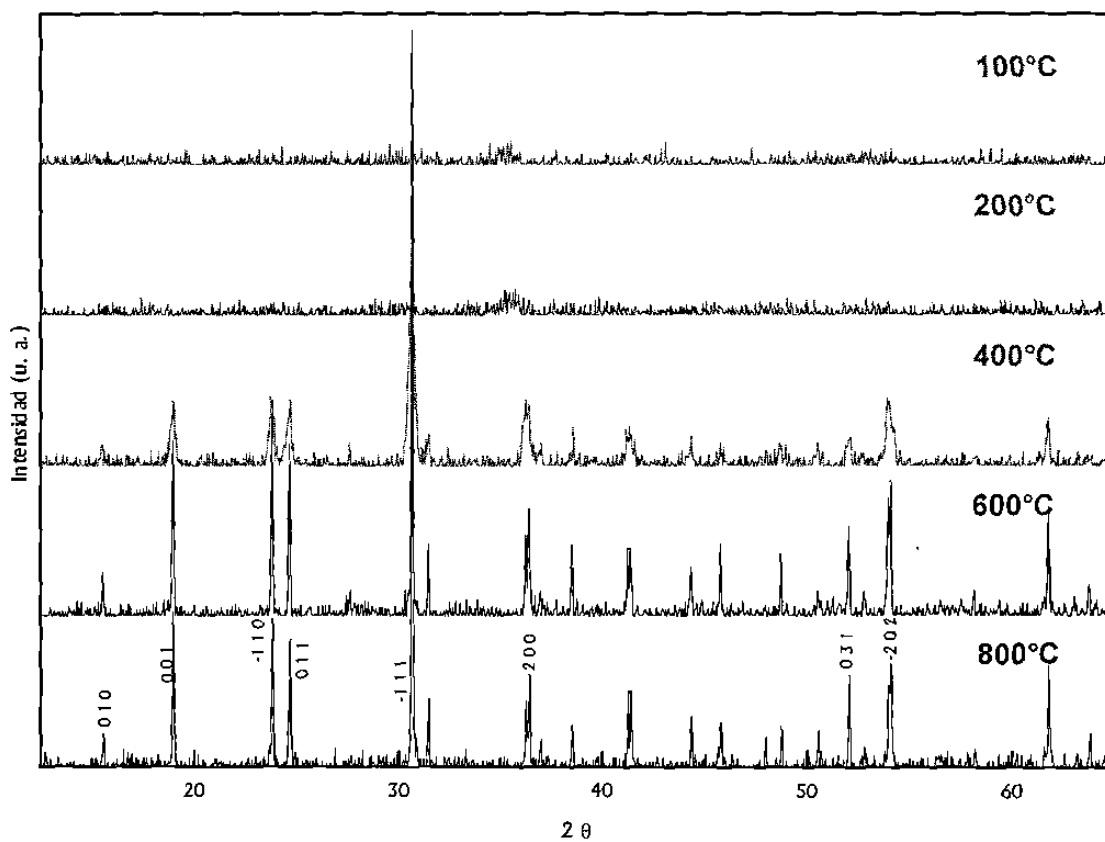


Figura 8. Evolución, con respecto a la temperatura, de los difractogramas obtenidos para el CoWO_4 sintetizado por el método de reacción en solución.

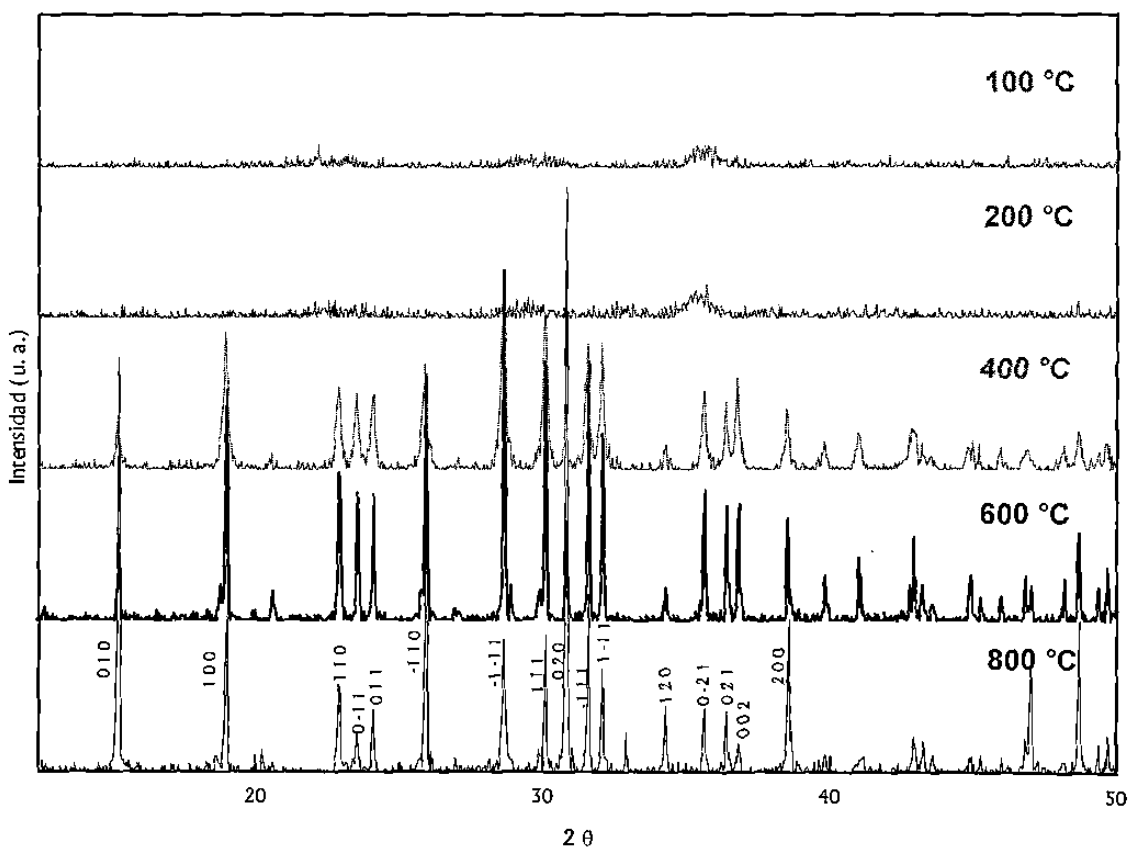


Figura 9. Evolución, con respecto a la temperatura, de los difractogramas obtenidos para el CuWO_4 sintetizado por el método de reacción en solución.

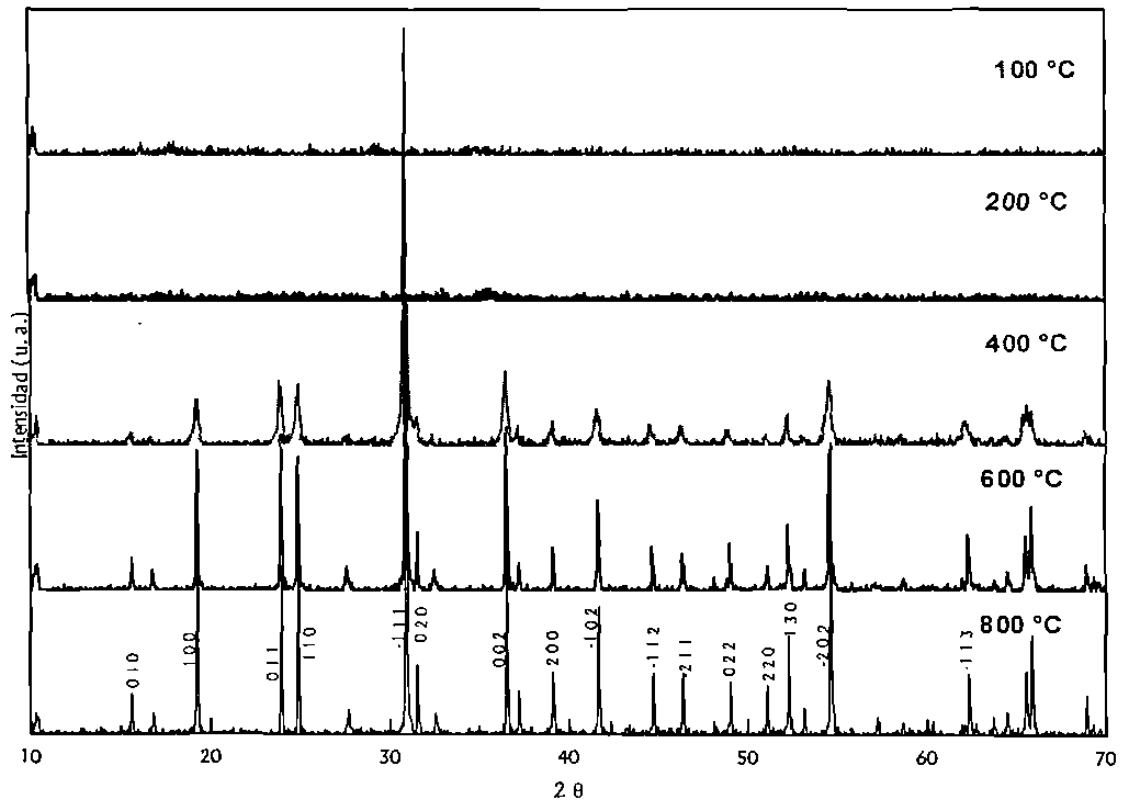


Figura 10. Evolución, con respecto a la temperatura, de los difractogramas obtenidos para el NiWO₄ sintetizado por el método de reacción en solución.

En las Figuras 11, 12 y 13 se puede observar que los resultados arrojados por las dos técnicas simultáneas de análisis térmico (ATD/ATG) mostraron el comportamiento esperado. Es decir, en la curva Diferencia de temperatura (entre el material de referencia: Al_2O_3 , y la muestra: MWO_4 , $\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}$ y Ni) vs. Temperatura se registró la presencia de dos máximos, el primero endotérmico, asociado a la pérdida de agua y el segundo exotérmico (a $400\text{ }^\circ\text{C}$ aproximadamente), relacionado con el rearrreglo atómico que involucra la cristalización del compuesto. Por otro lado, la curva % en Peso vs. Temperatura mostró la pérdida gradual de un total cercano al 7.5% P/P de muestra.

Los máximos endotérmicos registrados en el análisis de los compuestos identificados como CoWO_4 , CuWO_4 y NiWO_4 , asociados a la pérdida de agua en la muestra, ocurren siempre por debajo de $100\text{ }^\circ\text{C}$, hasta esta temperatura la pérdida en peso de muestra registrada fue solamente del 1.5-2% (Co-Cu y Ni), relacionada directamente con el agua de hidratación presente en el material al momento de llevar a cabo el análisis. Entre los 100 y $400\text{ }^\circ\text{C}$, se observó la pérdida del 5.5-6% P/P (Co y Cu-Ni) restante. Utilizando los factores gravimétricos correspondientes, se calculó que este último porcentaje corresponde a la pérdida de una molécula de agua, es decir, que se sugiere una fórmula molecular monohidratada ($\text{MWO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) para el compuesto obtenido en la reacción de solución-precipitación.

El reacomodo atómico que involucra el pasar de un estado de desorden, que existe en un compuesto amorfo, a un estado de orden, en un compuesto cristalino, implica en principio, la absorción de una determinada cantidad de energía, por lo cual, es de esperar que el análisis térmico diferencial de un proceso de cristalización presente un máximo endotérmico a la temperatura de cristalización de dicho compuesto. En nuestro caso, el máximo presente a esta temperatura, fue exotérmico, por lo que fue necesario determinar, bajo diferentes condiciones experimentales, las causas del mismo.

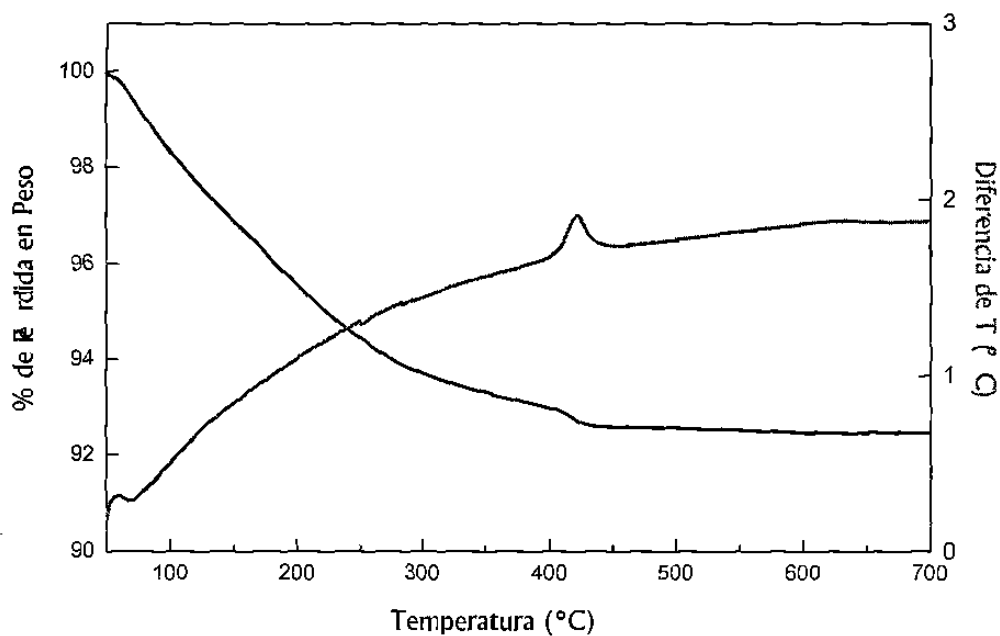


Figura 11. Termograma obtenido para el CoWO_4 sintetizado por el método de reacción en solución y tratado térmicamente a 100°C durante 15 horas.

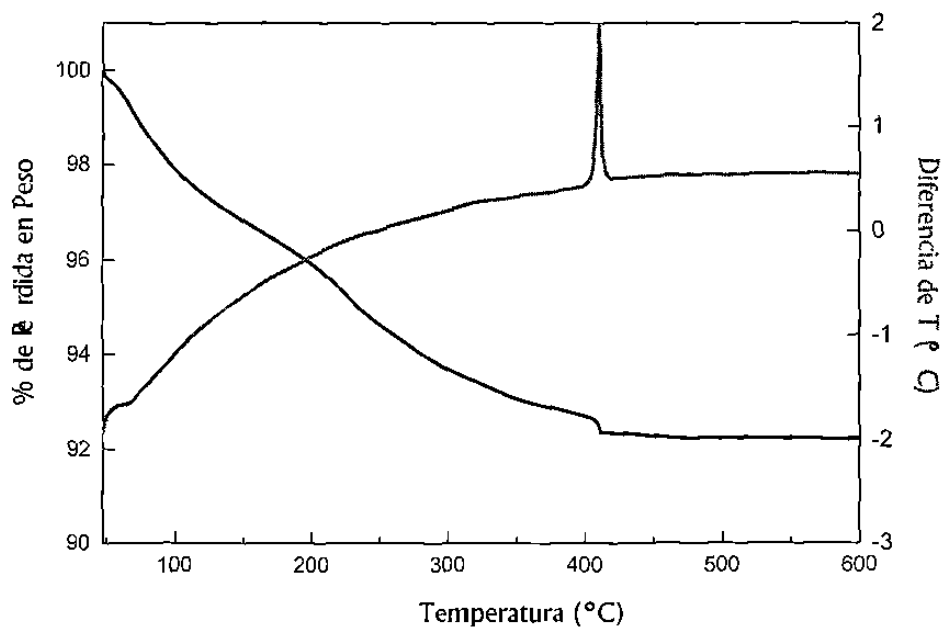


Figura 12. Termograma obtenido para el CuWO_4 sintetizado por el método de reacción en solución y tratado térmicamente a 100°C durante 15 horas.

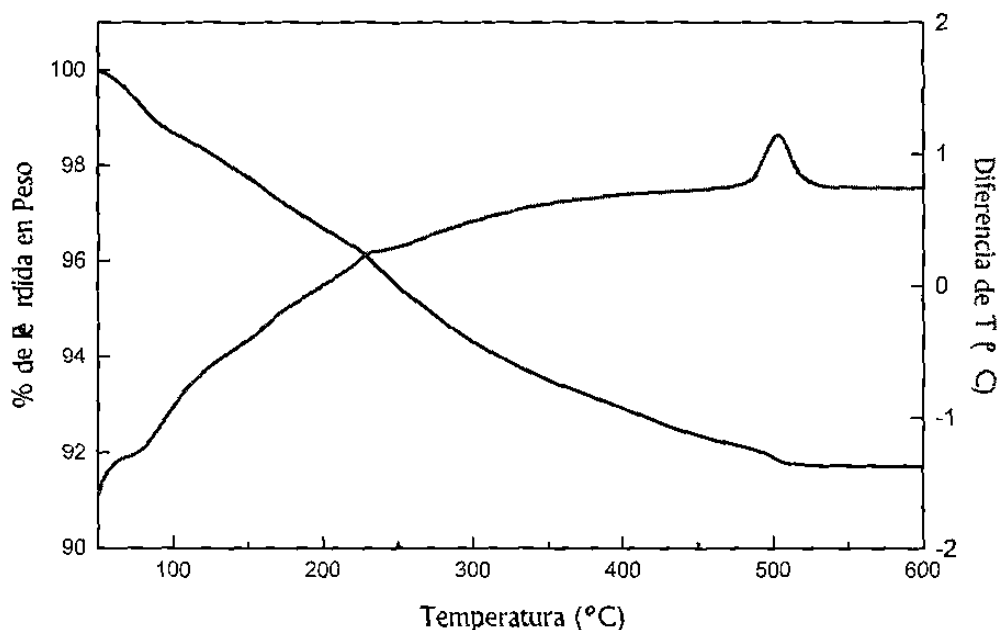


Figura 13. Termograma obtenido para el NiWO_4 sintetizado por el método de reacción en solución y tratado térmicamente a $200\text{ }^\circ\text{C}$ durante 15 horas.

Con el fin de corroborar que la causa del segundo máximo, exotérmico, presente en la gráfica Diferencia de temperatura (Temperatura) de estos tres tungstatos era la cristalización, se llevó a cabo el análisis térmico del NiWO_4 bajo diferentes condiciones. Por ejemplo, la Figura 14 nos muestra la comparación entre los resultados obtenidos del estudio térmico diferencial de dicha fase, en condiciones normales, es decir, bajo un flujo de aire y los obtenidos bajo un flujo de nitrógeno. La similitud entre ambas curvas descarta, como posible causa, la oxidación del segundo metal del tungstato. Este resultado y los obtenidos por DRX en polvos (ver Figura 10), permiten asegurar que el máximo exotérmico presente en el ATD se puede asociar a la cristalización del NiWO_4 .

En la Tabla VI se muestran los resultados obtenidos en este apartado al analizar térmicamente el precipitado formado al mezclar las soluciones precursoras de CoWO_4 , CuWO_4 y NiWO_4 calcinado a $100\text{ }^\circ\text{C}$.

Tabla VI. Resultados obtenidos del ATD/ATG de los compuestos identificados como MWO_4 , $M = Co, Cu$ y Ni

Fórmula molecular propuesta	Pérdida en peso registrada entre 100 y 400 °C (% P/P)	Temperatura de cristalización (°C)
$CoWO_4 \cdot H_2O$	5.5	410
$CuWO_4 \cdot H_2O$	5.5	410
$NiWO_4 \cdot H_2O$	6	495

Como un complemento importante en la caracterización de estos tungstatos, se estudió el espectro de infrarrojo del compuesto $NiWO_4$ sintetizado por el método de reacción en solución y tratado térmicamente a 200 °C durante 15 horas. Se observaron efectivamente, dos bandas características de la vibración debida a la tensión en los enlaces H-O presentes en el agua, en el intervalo de frecuencias de $3500-3400\text{ cm}^{-1}$ la primera, y a 1620 cm^{-1} la segunda. La Figura 15 muestra una comparación entre el espectro mencionado y el obtenido para el $NiWO_4$ sintetizado por el método de reacción en estado sólido. Se puede observar que, con excepción de las dos bandas pertenecientes a los enlaces H-O presentes en el agua, todas las bandas de absorción presentes en el espectro de la muestra sintetizada por el método de reacción en solución se encuentran también en el espectro obtenido para la fase sintetizada por el método de reacción en estado sólido.

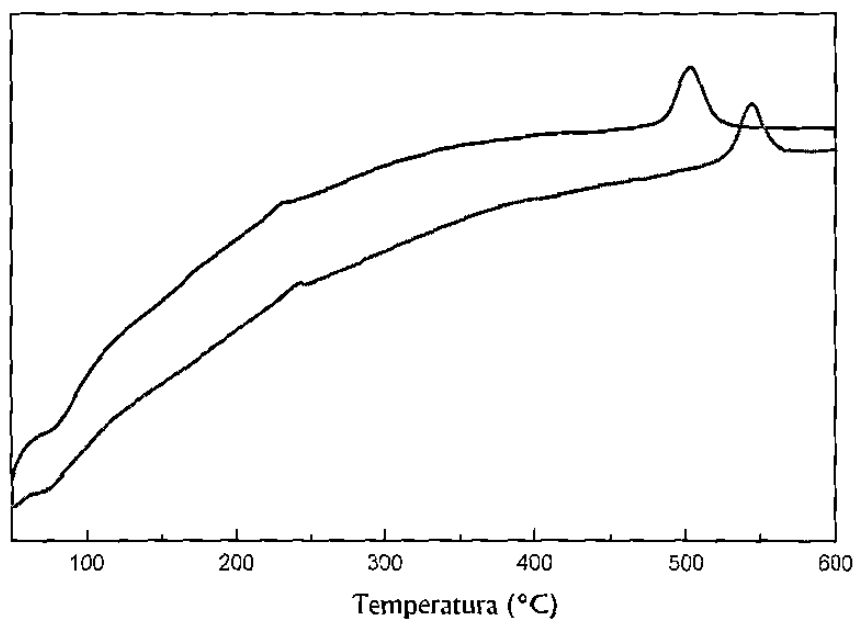


Figura 14. Comparación entre los resultados del ATD del NiWO_4 bajo diferentes condiciones de análisis.

Figura 15. Comparación entre los espectros I.R. obtenidos para el NiWO_4 , sintetizado por reacciones en estado sólido y en solución.

3.1.2.2 $MnWO_4$

Los difractogramas obtenidos de las diferentes muestras de $MnWO_4$ sintetizado por el método de reacción en solución, que se muestran en la Figura 16, nos permiten observar que, a diferencia de los tungstatos de cobalto, cobre y níquel, la fase tratada térmicamente a 100 °C durante 15 horas, presentaba ya las principales reflexiones reportadas para esta fase.

Como era de esperarse, la gráfica que muestra los resultados del ATD del tungstato de manganeso, ver Figura 17, presenta el primer máximo endotérmico, relacionado con la pérdida de agua, mas no el segundo, relacionado con la cristalización del compuesto. La pérdida en peso total, registrada en este caso, fue del 3% P/P de muestra (ver Figura 17). Se propone entonces una relación $H_2O/MnWO_4$ de 0.5 moléculas de agua por fórmula.

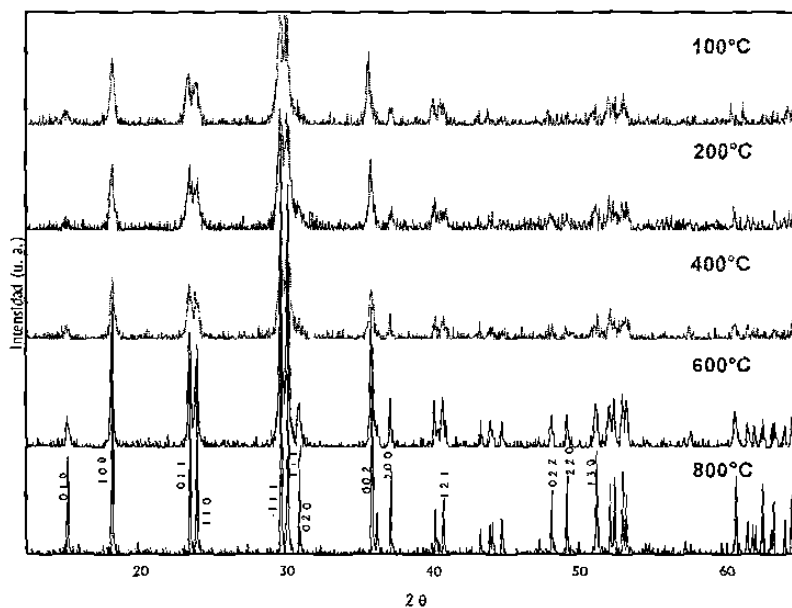


Figura 16. Evolución, con respecto a la temperatura, de los difractogramas obtenidos para el $MnWO_4$ sintetizado por el método de reacción en solución.

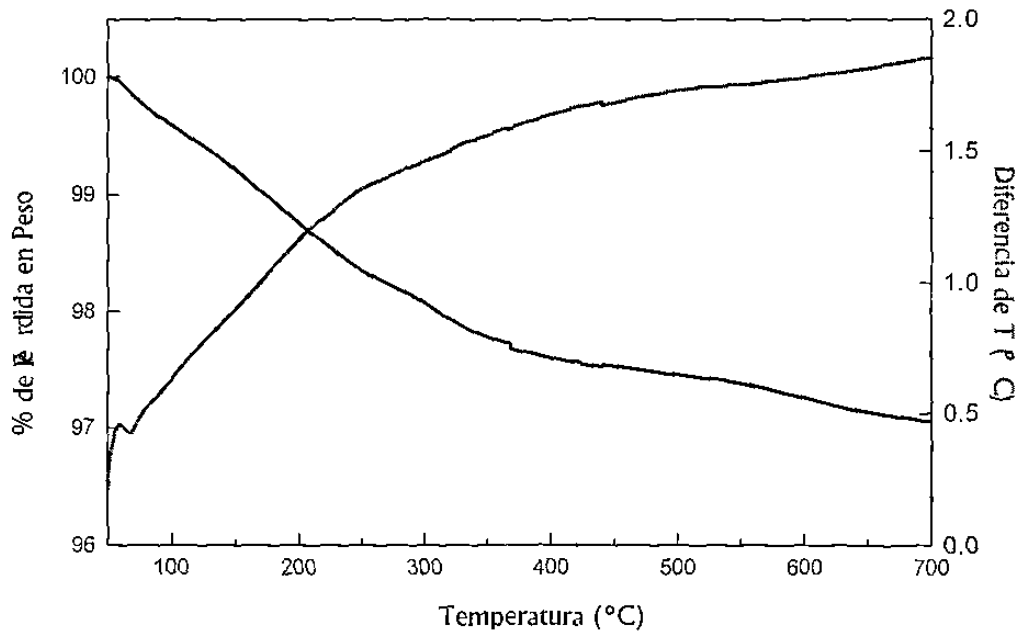


Figura 17. Termograma obtenido para el MnWO₄ sintetizado por el método de reacción en solución y tratado térmicamente a 100 °C durante 15 horas.

3.1.2.3 $ZnWO_4$

La síntesis del $ZnWO_4$ por este método dio como resultado una mezcla de fases. La Figura 18 muestra los difractogramas obtenidos al tratar térmicamente a 100, 200, 400, 600 y 800 °C el precipitado formado al mezclar las soluciones precursoras. Como podemos observar, los difractogramas de las fases cristalinas obtenidas a las diferentes temperaturas de calcinación, son completamente diferentes.

Así mismo, los resultados del ATD/ATG, mostrados en la Figura 19, fueron también diferentes a lo esperado de acuerdo a los resultados anteriores. La curva Diferencia de temperatura (Temperatura) presentó tres máximos endotérmicos a 70, 300 y 590 °C y la curva %P/P vs. Temperatura presentó una pérdida en peso total, de muestra, del 14%. Un 5%P/P de muestra se perdió de manera gradual entre los 50 y los 300°C y el resto se perdió de forma abrupta a 590 °C. Cabe mencionar que los resultados de este experimento fueron similares en condiciones normales y bajo una atmósfera de nitrógeno.

En la Figura 20 podemos observar que el análisis del difractograma obtenido del precipitado tratado a 400 °C muestra, aunque con baja cristalinidad, la presencia de $ZnWO_4^{REF}$ únicamente. En el ATD del mismo precipitado, mostrado en la Figura 21, se pueden observar únicamente dos máximos endotérmicos a 300 y 590 °C, en este caso desapareció el máximo esperado a 70 °C (observado en la muestra tratada a 100 °C). La pérdida en peso registrada, en este caso, fue de un 9% P/P de muestra, de forma abrupta a 590 °C (ver Figura 21). El análisis del conjunto de estos resultados, confirman la presencia de $ZnWO_4$ amorfo y probablemente hidratado en el precipitado formado al mezclar las soluciones precursoras. La temperatura que da inicio a la cristalización de este compuesto fue de 300 °C. Sin embargo, es necesario identificar el proceso que da lugar al máximo endotérmico observado a 590 °C y la pérdida en peso registrada a esa misma temperatura.

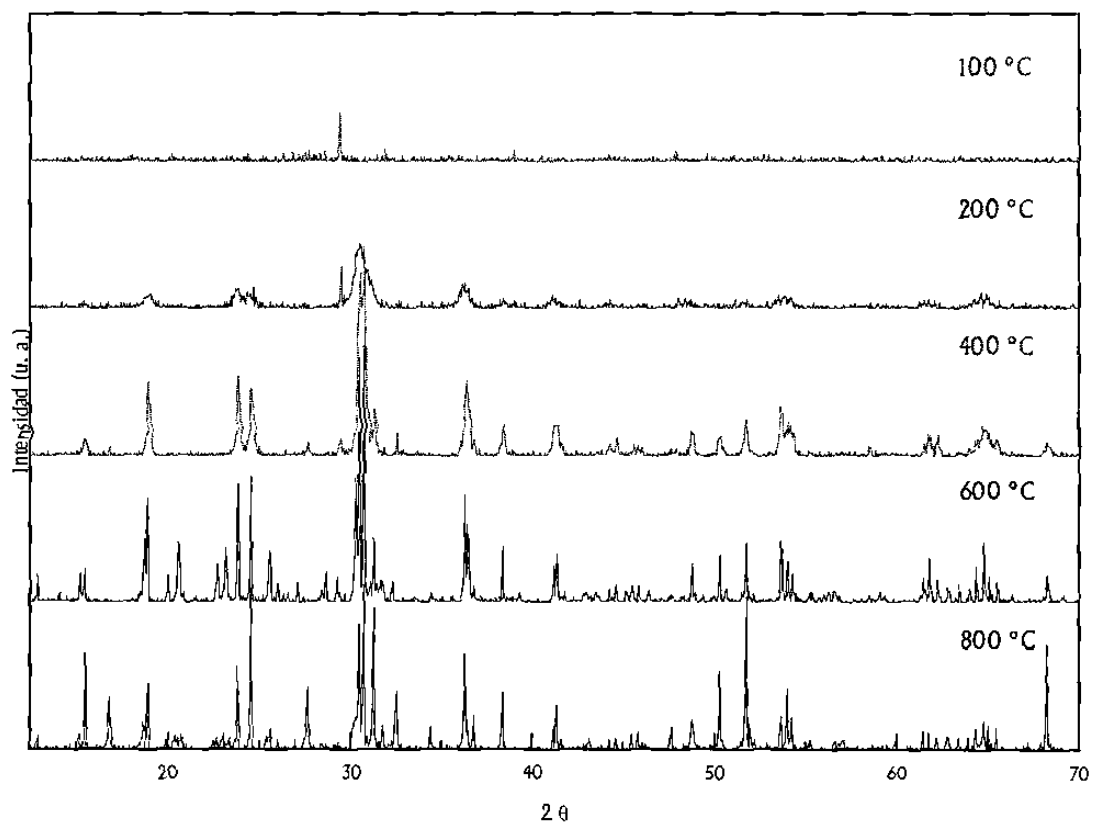


Figura 18. Evolución, con respecto a la temperatura, de los difractogramas obtenidos para el precipitado formado al mezclar las soluciones precursoras del ZnWO₄.

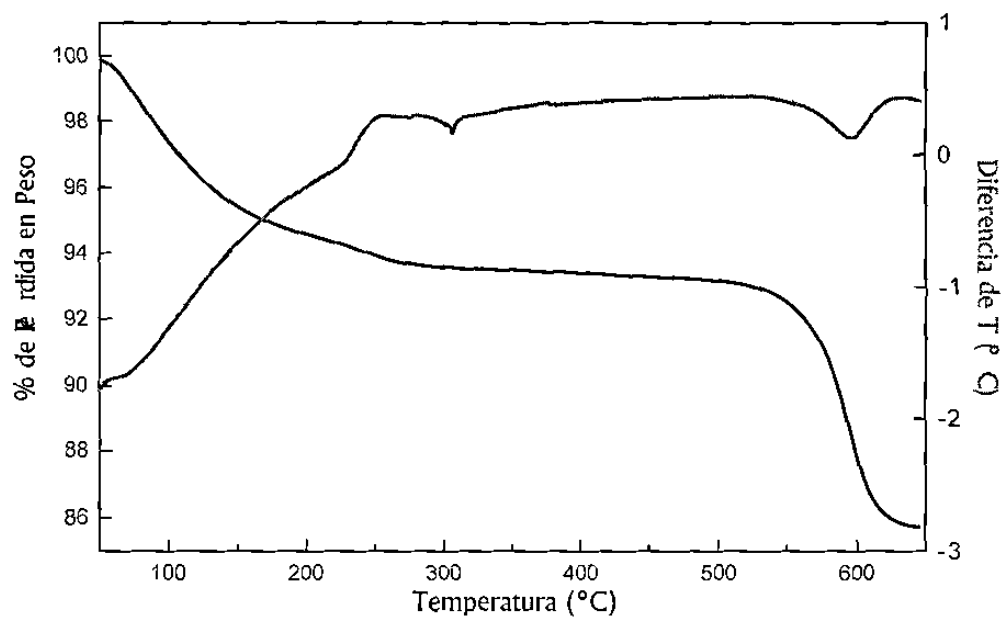


Figura 19. Termograma obtenido del precipitado formado al mezclar las soluciones precursoras de ZnWO_4 tratado térmicamente a 100°C .

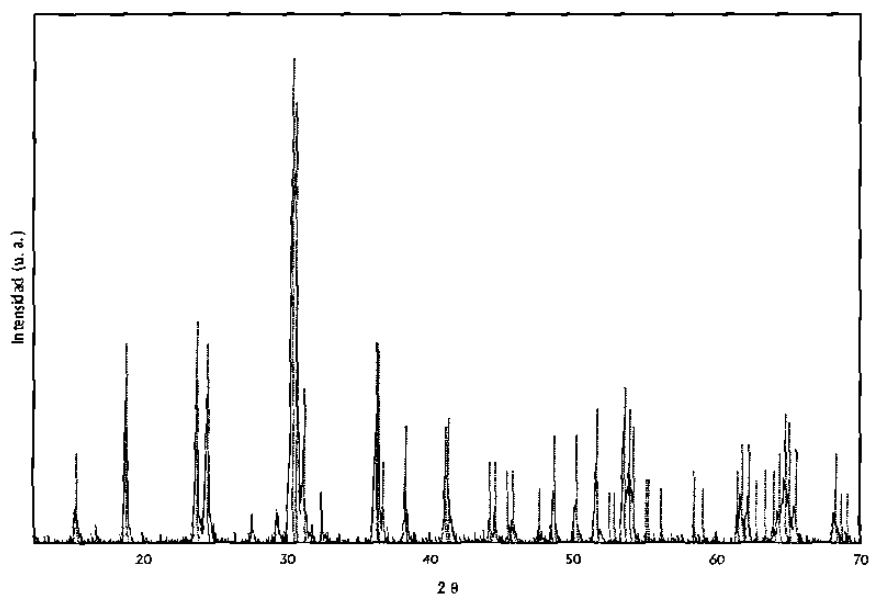


Figura 20. Difractograma obtenido del precipitado formado al mezclar las soluciones precursoras del ZnWO_4 tratado térmicamente a 400°C comparado con el patrón reportado para el compuesto $\text{ZnWO}_4^{\text{REF}}$.

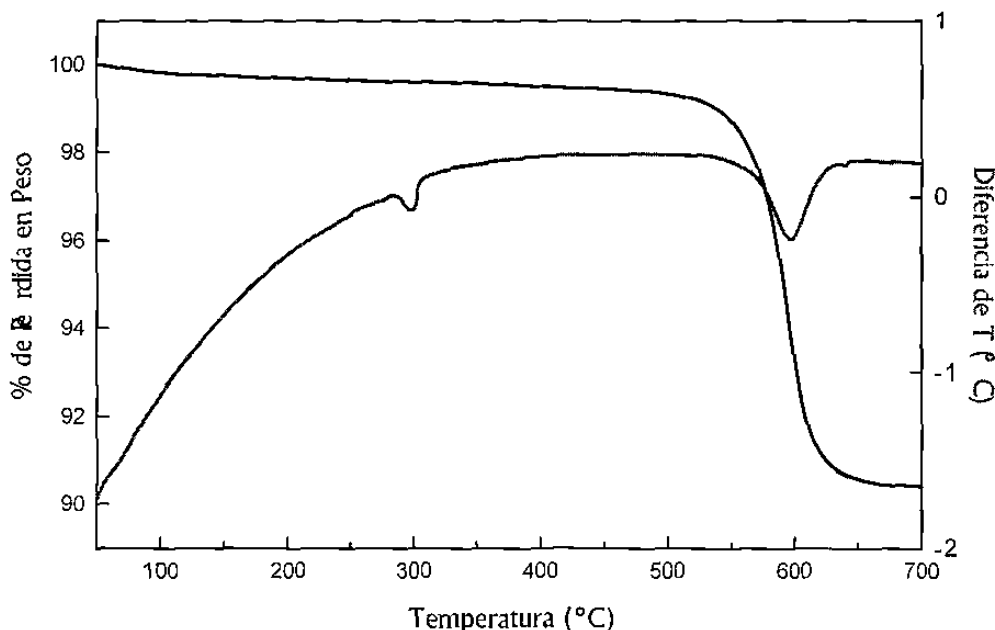


Figura 21. Termograma obtenido del precipitado formado al mezclar las soluciones precursoras del ZnWO_4 tratado térmicamente a $400\text{ }^\circ\text{C}$.

En la Figura 22 se puede observar el difractograma obtenido de la muestra tratada a $600\text{ }^\circ\text{C}$. El análisis del mismo corresponde a una mezcla de dos fases, $\text{ZnWO}_4^{\text{REF}}$, observado ya a $400\text{ }^\circ\text{C}$, además de un tungstato mixto de zinc y sodio de fórmula $\text{Na}_{2.4}\text{Zn}_{0.8}\text{W}_2\text{O}_8^{\text{REF}}$. El ATD/ATG de esta muestra (ver Figura 23) presenta principalmente un máximo endotérmico a $645\text{ }^\circ\text{C}$ y una pérdida en peso menor al 1% P/P de muestra. Los resultados obtenidos hasta ahora corroboran la presencia de una mezcla de dos fases en el precipitado inicial, ZnWO_4 y $\text{Na}_{2.4}\text{Zn}_{0.8}\text{W}_2\text{O}_8$. Sin embargo, debido a la presencia del máximo mostrado en la Figura 23, presente únicamente en este último análisis y no en los anteriores, se deduce también que el tungstato mixto de zinc y sodio sufre algún tipo de proceso que da lugar al máximo endotérmico observado a $645\text{ }^\circ\text{C}$ en el ATD de la muestra tratada a $600\text{ }^\circ\text{C}$.

Un máximo endotérmico registrado en el análisis térmico diferencial de una muestra puede ser provocado por varios tipos de procesos. Típicamente éste puede ser asociado a la cristalización de un componente, la transición polimórfica de alguna de las fases presentes, la descomposición del material, la fusión o evaporación parcial o total de la muestra, etc. En la Figura 24 se presenta el diagrama de fases Temperatura vs. Composición correspondiente al sistema $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-ZnWO}_4^{\text{REF}}$, este diagrama permite encontrar una explicación al máximo endotérmico encontrado a 645 °C en la Figura 23.

Según el diagrama de fases de la Figura 24, el compuesto $\text{Na}_{2.4}\text{Zn}_{0.8}\text{W}_2\text{O}_8$ es estable en un amplio intervalo de temperatura, es decir, este compuesto existe por debajo de 200 °C hasta llegar a 645 °C, donde se descompone para formar ZnWO_4 y una fase líquida de composición aproximada: 80% Na_2WO_4 y 20% ZnWO_4 . El ATD del producto obtenido al mezclar las soluciones precursoras del ZnWO_4 mostró que la temperatura de cristalización de este tungstato mixto es de 590 °C, lo que explica la presencia del máximo observado a 645 °C en la muestra tratada a 600 °C y la ausencia del mismo en el resto de las muestras.

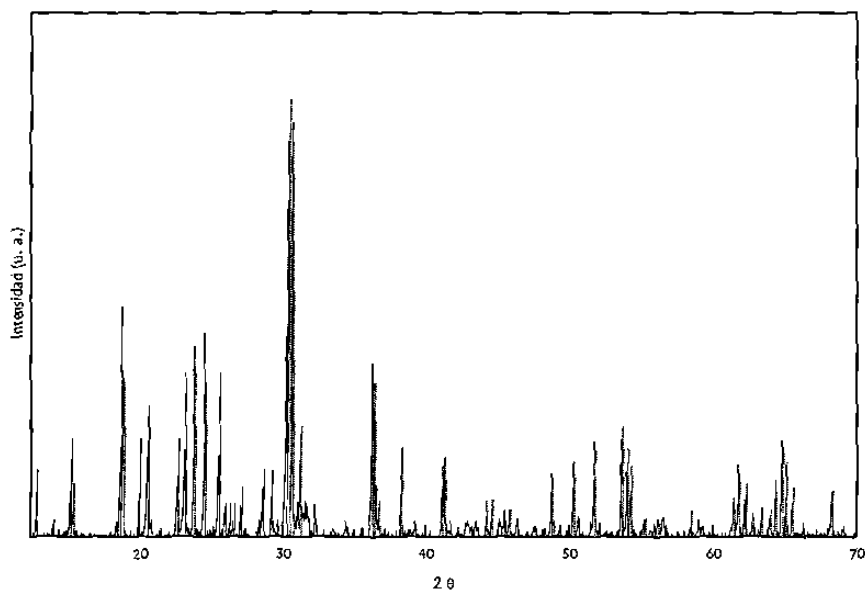


Figura 22. Difractograma obtenido del precipitado formado al mezclar las soluciones precursoras del ZnWO_4 tratado térmicamente a $600\text{ }^\circ\text{C}$ comparado con los patrones reportados para los compuestos $\text{ZnWO}_4^{\text{REF}}$ y $\text{Na}_{2.4}\text{Zn}_{0.8}\text{W}_2\text{O}_8^{\text{REF}}$.

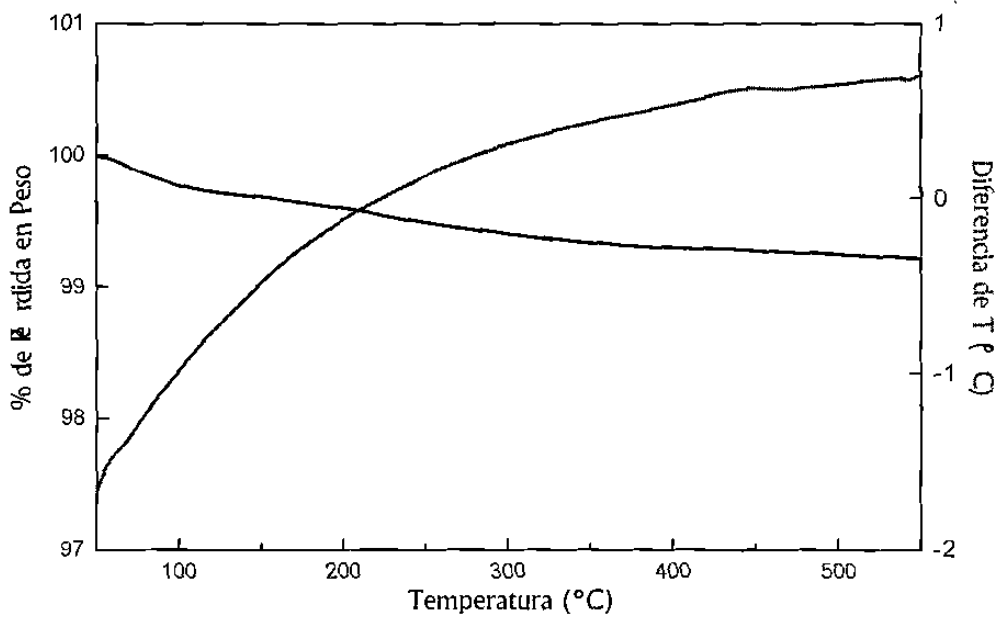


Figura 23. Termograma obtenido del precipitado formado al mezclar las soluciones precursoras del ZnWO_4 tratado térmicamente a $600\text{ }^\circ\text{C}$.

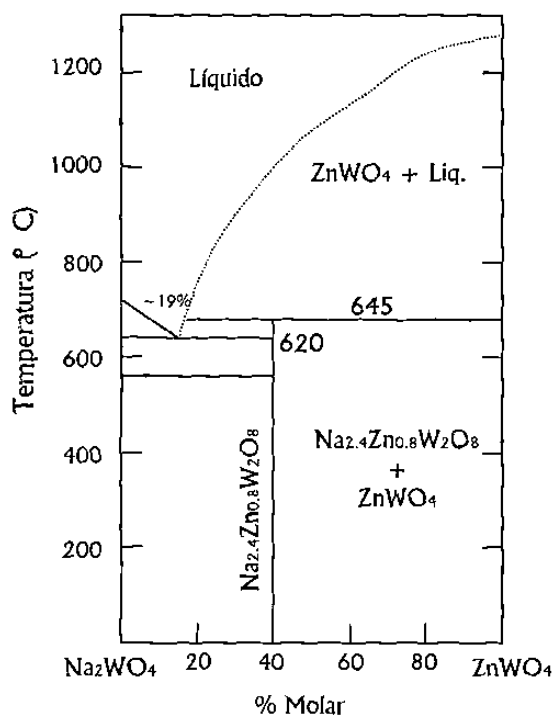


Figura 24. Diagrama de fases Temperatura vs. composición para el sistema $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-ZnWO}_4^{\text{REF}}$.

El análisis del difractograma obtenido de la muestra tratada a 800 °C, que se presenta en la Figura 25, permite corroborar la causa del máximo registrado en el ATD de la muestra tratada a 600 °C. En dicha figura se observa la presencia de los óxidos binarios ZnWO_4 y Na_2WO_4 principalmente, además de un poco de ZnO . Este resultado permite asociar el máximo registrado en el ATD de la Figura 23 a la descomposición del tungstato mixto de zinc y sodio en los respectivos óxidos binarios.

La pérdida en peso observada en el ATG de la Figura 23, sin embargo, sigue aun sin una explicación lógica. Una propuesta en este trabajo, es que la formación de una fase líquida facilita la difusión de moléculas de agua ocluidas en el enrejado cristalino de las fases formadas.

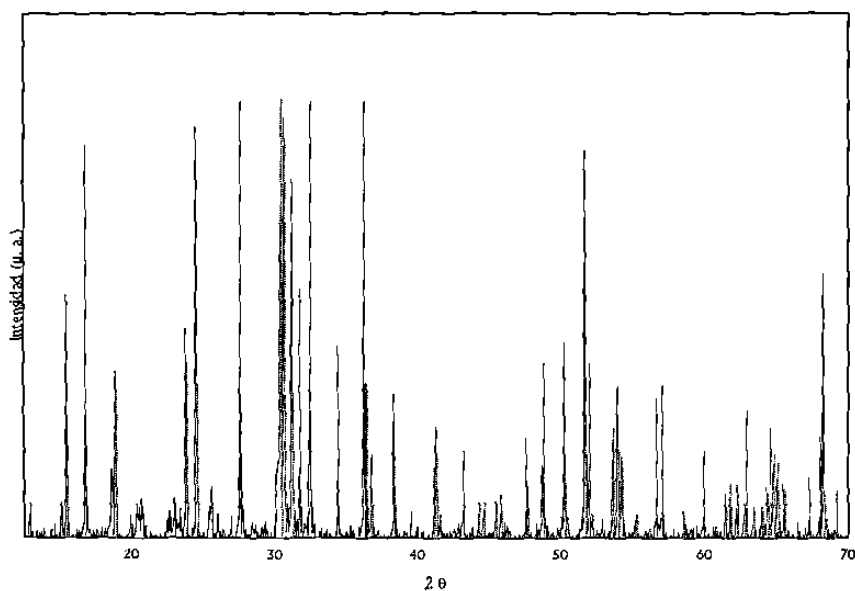


Figura 25. Difractograma obtenido del precipitado formado al mezclar las soluciones precursoras del ZnWO_4 tratado térmicamente a $800\text{ }^\circ\text{C}$ comparado con los patrones reportados para los compuestos $\text{ZnWO}_4^{\text{REF}}$, $\text{Na}_2\text{WO}_4^{\text{REF}}$ y ZnO^{REF} .

3.2 *Estudio electroquímico*

El estudio del comportamiento electroquímico de los tungstatos MWO₄ (M= Co, Cu, Mn, Ni y Zn) sintetizados y caracterizados en este trabajo se realizó de manera sistemática, llevándose a cabo experimentos preliminares tanto de tipo galvanostático (CP continua) como potencioestático (SPECs). Los compuestos estudiados fueron los cinco tungstatos sintetizados por reacción en estado sólido, así como también los tungstatos de cobalto, cobre, manganeso y níquel sintetizados por el método de reacción en solución y calcinados a 400 y 800 °C.

Con base en los resultados obtenidos de dichos experimentos se propusieron, en algunos casos, nuevas condiciones de trabajo. Por ejemplo, en el caso del CuWO₄, se propusieron algunos valores intermedios en el potencial mínimo de trabajo. En el caso del CoWO₄, en cambio, fue necesario estudiar el comportamiento electroquímico de la fase sintetizada por el método de reacción en solución y tratada a 600 °C. La discusión de los resultados más interesantes arrojados en cada caso se realizará en tres secciones: i) CuWO₄; ii) MWO₄, M= Co y Ni y iii) MWO₄, M= Mn y Zn.

3.2.1 *Sistema Li//CuWO₄*

La Figura 26 muestra la evolución del voltaje de la celda, E (voltios) vs. Li⁺/Li, con respecto a la cantidad de átomos de litio insertados en la estructura del CuWO₄ sintetizado por reacción en estado sólido, x en Li_xCuWO₄. Estos resultados se obtuvieron durante un ciclo de carga-descarga de un experimento típico SPECs. En este diagrama es posible observar en la etapa de descarga, la presencia de tres regiones en las que el potencial permanece prácticamente constante con respecto a x en Li_xCuWO₄ (I, II y III). Así mismo, es posible observar cuatro regiones en las que el

potencial cae abruptamente en un intervalo de composición, este comportamiento es el típico de una sola fase, es decir, el intervalo de composición durante el cual el voltaje de la celda cae abruptamente corresponde a la región de composición en la que existe una solución sólida. La causa de mesetas de potencial como las observadas en esta figura (I, II y III) es la coexistencia de las dos fases que dicha meseta separa, conocida en la literatura como transformación de primer orden^{REF}. Sin embargo, en algunas ocasiones la transformación de una fase en la otra sucede de manera continua, es decir, en un determinado valor de composición la primera fase formada sufre un reordenamiento atómico y como consecuencia cambia la estructura cristalina, este comportamiento se conoce como transición continua de fases^{REF}. La causa de las tres mesetas observadas en esta figura se analizará al estudiar el comportamiento cinético de la reacción de inserción de litio en el CuWO_4 en un intervalo de potencial cercano al valor de potencial en el que sucede la transformación. En este experimento fue posible determinar que la cantidad máxima de átomos de litio insertados por fórmula en este intervalo de potencial (3.2-0.01 V) fue de 5.9 (2.95 $\text{Li}/\Sigma\text{M}$). Durante la etapa de carga fue posible extraer únicamente un átomo de litio, es decir, el 84% de los átomos de litio insertados durante la etapa de descarga reaccionan de manera irreversible.

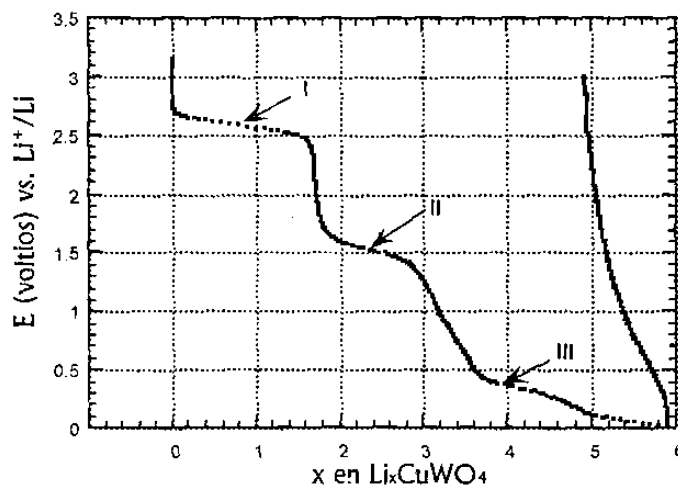


Figura 26. Diagrama $E(x)$ para el sistema $\text{Li}-\text{CuWO}_4$ obtenido de un experimento típico SPECS.

La Figura 27 muestra el voltamograma del sistema Li-CuWO_4 obtenido del experimento anterior. Ésta representa la variación de la corriente producida en el sistema, I (μA), con respecto a los pulsos de potencial aplicados a la celda, E (voltios) vs. Li^+/Li . Este diagrama muestra la formación de tres máximos de reducción correspondientes a las tres mesetas de potencial observadas en la Figura 26. Sin embargo, no es posible observar ningún máximo de oxidación, corroborando la irreversibilidad de la reacción de inserción de litio observada en la figura anterior. La principal ventaja que tiene este tipo de representaciones con respecto al diagrama $E(x)$ es que permite determinar el valor del potencial de equilibrio al cual sucede la transformación de fases. Esto se logra al trazar una recta tangente a la pendiente del máximo de reducción, u oxidación si así fuera el caso, y extrapolarla hasta encontrar el valor del potencial al cual el valor de la corriente es cero. El potencial de equilibrio correspondiente a la primera meseta de potencial observada en la Figura 26 (I) es de 2.7 V, el de la segunda meseta (II) es de 1.7 V y el de la tercera meseta (III) es de 0.5 V.

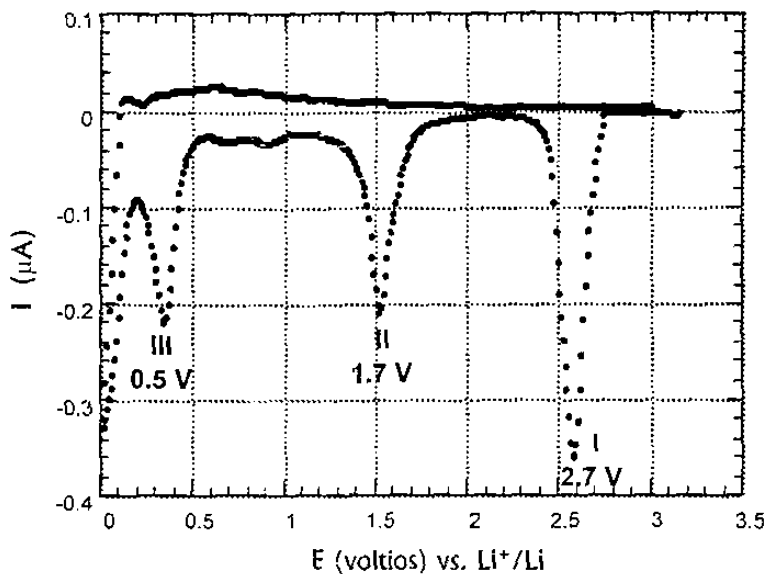


Figura 27. Voltamograma del sistema Li-CuWO_4 obtenido de un experimento típico SPECS.

La determinación de la causa que da lugar a una meseta de potencial en un diagrama E(x) o a un máximo de reducción (u oxidación) en un voltamograma se puede llevar a cabo estudiando el comportamiento cinético de la reacción de inserción de litio en la región de potencial en el que ocurre la transición de fases. Dicho comportamiento se estudia al representar gráficamente las curvas de relajación de la corriente producida en el sistema para cada pulso de potencial con respecto al tiempo, en un intervalo cercano al potencial de equilibrio. Este tipo de representación se conoce como cronoamperometría. El comportamiento ideal de una transformación de primer orden en este tipo de curvas se muestra en el inciso a de la Figura 28^{REF}. Por otra parte, en el inciso b de dicha figura se muestra el comportamiento esperado en una curva I vs. t para una transición continua de fases^{REF}.

Durante una transición continua de fases, es posible observar una tendencia clara y muy regular durante todo el intervalo de potencial correspondiente a la transición de fases. Es decir, se aplica un pulso de potencial y se produce una determinada cantidad de corriente que tiende a cero a medida que pasa el tiempo hasta la aplicación de otro pulso de potencial. La tendencia monótona de este amperograma se debe a que los procesos de este tipo son gobernados por un simple proceso de difusión. Durante una transformación de primer orden, en cambio, la respuesta del sistema a la aplicación de un paso de potencial dependerá además de la difusión del litio en cada fase, de la movilidad en la interfase que existe entre las dos, así como también de la difusión del litio en la interfase con el electrolito, asumiendo que no existe una limitante en la conductividad electrónica.

La curva de relajación I vs. t en un intervalo cercano al potencial de equilibrio del máximo I (2.7 V) se muestra en la Figura 29. Este diagrama presenta el comportamiento típico de una transformación de primer orden. Es decir, en el plato señalado como I en el diagrama $E(x)$ tenemos una mezcla de dos fases, CuWO₄ que es el material de partida y una solución sólida a la que se llamará S.S.₁ cuyo límite inferior de composición corresponde aproximadamente a $x \geq 1.6$ en Li_xCuWO₄.

En el caso de los máximos señalados como II y III se realizaron estudios cinéticos similares y se encontró como resultado, en ambos casos, transformaciones de primer orden al igual que en el máximo I. Por lo tanto, en el segundo plato (señalado como II en la Figura 26) existe una mezcla de la S.S.₁ y una solución sólida S.S.₂. El límite superior de composición encontrado en la S.S.₁ es de $x \leq 1.8$ en Li_xCuWO₄. En el tercer plato de la Figura 26 existe, así mismo, una mezcla de las soluciones sólidas S.S.₂ y S.S.₃. La Tabla VII muestra los límites de composición de las tres regiones de solución sólida encontradas en el sistema Li-CuWO₄.

Figura 28. Comportamiento cinético ideal, representado en una curva I vs. t , de: a) una transformación de primer orden y b) una transición continua de fases.

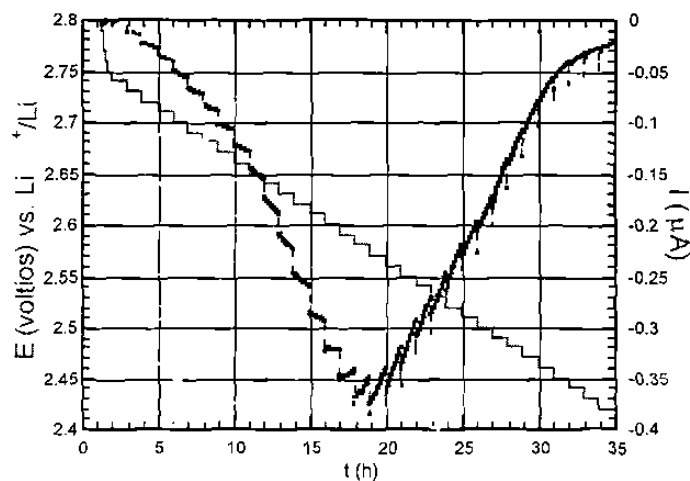


Figura 29. Diagrama $I(t)$ del sistema Li-CuWO₄ obtenido en un experimento típico SPECS.

Tabla VII. Límites de composición de las regiones de solución sólida encontradas en el sistema Li-CuWO₄.

Regiones de solución sólida en el sistema Li-CuWO ₄	Límites de composición x en Li _{x} CuWO ₄
S.S.1	$1.6 \leq x \leq 1.8$
S.S.2	$2.8 \leq x \leq 3.8$
S.S.3	$4.4 \leq x \leq 5.9$

Una vez identificado el tipo de proceso que da lugar a cada transformación de fases es importante determinar el grado de reversibilidad de cada uno de ellos. A fin de lograrlo, se propuso llevar a cabo experimentos con diferentes valores de potencial mínimo de trabajo. Por ejemplo, para determinar si la transformación del CuWO₄ en la S.S.₁ es un proceso reversible o no, se cicló una celda de configuración Li//CuWO₄ en un intervalo de potencial de 3.0 a 2.3 V vs. Li⁺/Li. En el caso de las transformaciones S.S.₁-S.S.₂ y S.S.₂-S.S.₃ se propusieron intervalos de potencial de 3.0 a 1.2 y de 3.0 a 0.5 V vs. Li⁺/Li respectivamente.

La Figura 30 muestra el diagrama E(x) de una celda Li//CuWO₄ ciclada en los tres diferentes intervalos de potencial correspondientes a las transformaciones de primer orden (señaladas como I, II y III) observadas en la Figura 26. La curva en color rojo corresponde al diagrama E(x) obtenido de una celda ciclada en el intervalo de potencial en el que ocurre la transformación del material de partida en la S.S.₁, este diagrama muestra la irreversibilidad de este proceso. Por otra parte, la curva en color azul muestra que la transformación estructural que sufre la S.S.₁ a medida que reacciona con el litio para producir la S.S.₂ es un proceso 100% reversible. Sin embargo, este grado de reversibilidad se ve afectado cuando las condiciones de trabajo permiten la transformación de la S.S.₂ en la S.S.₃, como se puede observar en la curva de color verde.

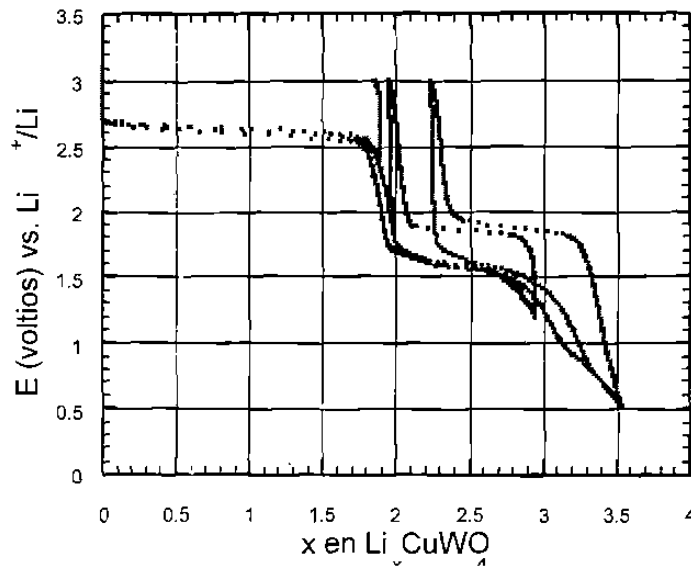


Figura 30. Diagramas $E(x)$ para el sistema Li-CuWO₄ ciclado a diferentes intervalos de potencial

El voltamograma del sistema Li//CuWO₄ ciclado hasta 1.2 V vs. Li⁺/Li se muestra en la Figura 31 con el fin de enfatizar la reversibilidad en el proceso de transformación señalado como II (en la Figura 26) sobre la irreversibilidad del primer proceso ocurrido.

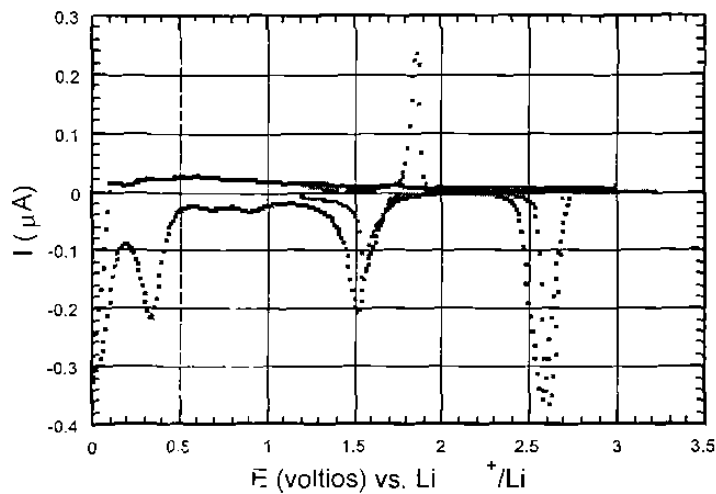
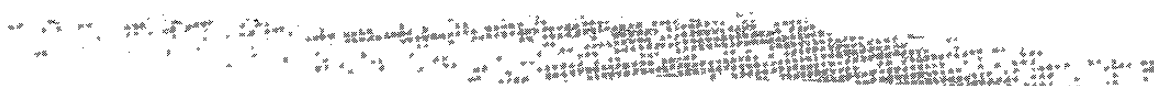


Figura 31. Voltamograma del sistema Li-CuWO₄ en el intervalo de 3.0 a 1.2 V

CAPÍTULO IV



CONCLUSIONES

- ⊗ El método de reacción en estado sólido permite la síntesis, a temperaturas cercanas a los 800 °C, de los cinco tungstatos estudiados (MWO_4 , $M = Co, Cu, Mn, Ni$ y Zn).
- ⊗ En el método de reacción en solución se produjo la precipitación instantánea de cuatro de los tungstatos estudiados (MWO_4 , $M = Co, Cu, Mn$ y Ni). El precipitado se obtuvo amorfo e hidratado.
- ⊗ La mezcla de las soluciones precursoras del $ZnWO_4$ en el método de reacción en solución produce una mezcla de dos fases: $ZnWO_4$ y $Na_{2.4}Zn_{0.8}W_2O_8$.
- ⊗ El diagrama $E(x)$ obtenido de un experimento SPECS mostró que la cantidad máxima de átomos de litio insertados por fórmula de especie anfitrión es de 5.9 al descargar una celda electroquímica hasta 0.01 V. Durante el proceso de inserción se observó la formación de tres regiones de solución sólida y tres regiones bifásicas. En este experimento el proceso de inserción-desinserción fue irreversible. El voltamograma de este experimento corroboró la irreversibilidad de esta reacción mostrando tres máximos durante la reducción y ninguno durante la oxidación.

- ⊛ La descarga de una celda electroquímica de configuración Li//CuWO_4 hasta distintos valores de potencial mostró la irreversibilidad del primer proceso de reducción así como la reversibilidad completa del segundo y parcial del tercero.
- ⊛ El comportamiento electroquímico de la inserción de litio en los tungstatos MWO_4 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Mn}$ y Ni) se ve afectado por el grado de cristalinidad del compuesto, obtenido en mayor o en menor grado dependiendo de la ruta de síntesis.
- ⊛ La cantidad de átomos de litio insertados así como los procesos que ocurren a lo largo de la reacción dependen del segundo metal del tungstato MWO_4 .

CAPÍTULO V



BIBLIOGRAFÍA

