

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



LA TESIS PRESENTADA POR *[Faint signature]* QUE LLEVA POR
TÍTULO:

**INSERCIÓN ELECTROQUÍMICA DE LITIO EN LA
SOLUCIÓN SÓLIDA $\text{Nb}_{8-n}\text{W}_{9+n}\text{O}_{47}$ ($1 \leq n \leq 6$).**

HA SIDO ACEPTADA COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS POR
L.Q.I. ISAÍAS JUÁREZ RAMÍREZ

COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS
ESPECIALIDAD EN INGENIERÍA CERÁMICA.

TM
QD565
.J8
1999
c.1

OCTUBRE DE 1999



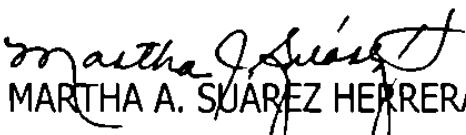


1080092541



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS


OCTUBRE DE 1999


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

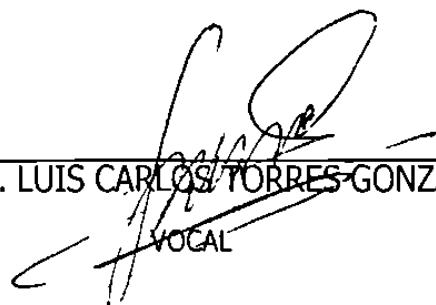
LA TESIS PRESENTADA POR EL SR. ISAÍAS JUÁREZ RAMÍREZ, QUE LLEVA POR
TÍTULO:


**INSERCIÓN ELECTROQUÍMICA DE LITIO EN LA
SOLUCIÓN SÓLIDA $\text{Nb}_{8-n}\text{W}_{9+n}\text{O}_{47}$ ($1 \leq n \leq 6$).**

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


Dr. AZAEL MARTÍNEZ DE LA CRUZ
PRESIDENTE Y ASESOR


Dr. ANTONIO FERNÁNDEZ FUENTES
SECRETARIO


Dr. LUIS CARLOS TORRES GONZÁLEZ
VOCAL


M.C. ANABEL ALVÁREZ MÉNDEZ
SUPLENTE

AGRADECIMIENTOS

A través de esta tesis quiero agradecer de forma muy especial a todas y cada una de las personas que me otorgaron su cariño, confianza y ayuda durante la preparación de este trabajo.

Igualmente, expreso mi gratitud a los doctores encargados de llevar el mando de la investigación a través del CIDEMAC (Centro de Investigación y Desarrollo de Materiales Cerámicos): Dra. Leticia M. Torres Guerra, Dr. Antonio Fernández Fuentes y Dr. Azael Martínez de la Cruz. Así como también a los M.C. Lorena L. Garza Tovar, Jorge Ibarra Rodríguez y Anabel Álvarez Méndez, quienes siempre han mostrado su entrega y amor a la ciencia.

Agradezco a todos los compañeros y personal que están y estuvieron en CIDEMAC, es mi deseo expresarles que esta tesis también es de ellos, pues cada uno logró escribir un capítulo en la historia de mi vida motivándome a llevar a buen término esta memoria.

Deseo agradecer al CONACYT (Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología), por la asistencia económica a través de los proyectos 3862P-A9607 y J28162-E y por la beca a crédito otorgada a mi persona (No. de registro 136470/140266). A la U.A.N.L. por el apoyo a través de los proyectos CA065-98 y CA212-99 (PAICYT). Así como también al departamento de microscopía electrónica de alta resolución del IFUNAM (Instituto de Física de la UNAM) en el D.F. y al departamento de Física del CINVESTAV unidad Mérida, en Yucatán.

Por último, quiero hacer un reconocimiento especial a Dios y a toda mi familia, por estar siempre conmigo y nunca abandonarme, porque a pesar de la distancia que nos separa, en verdad que es cuando más juntos estamos.

Eternamente agradecido

Isaías Juárez Ramírez

"A veces se piensa que si nos preocupamos mucho y nos vemos muy atareados y estresados, tendremos más éxito. Nos regodeamos hablando de lo poco que dormimos, de lo tensos que estamos, de lo poco que se aprecia nuestro trabajo y de lo mucho que batallamos. Creemos que esto contribuye a nuestro éxito profesional, pero no es así".

El éxito se consigue a pesar de estas molestias, no gracias a ellas.

Richard Carlson.

INDICE GENERAL

	Pág.
Indice de Tablas	I
Indice de Figuras	II
Resumen	VI
 Capítulo 1: Introducción	
1.1 Aspectos Generales	2
1.2 Reacciones de Inserción	3
1.2.1 Aspectos Estructurales de los Compuestos de Inserción	5
1.2.2 Termodinámica y Cinética de las Reacciones de Inserción	6
1.3 Baterías Secundarias o Recargables de litio	8
1.4 La Solución Sólida $\text{Nb}_{8-n}\text{W}_{9+n}\text{O}_{47}$ ($1 \leq n \leq 6$)	12
1.5 Objetivo	13
 Capítulo 2: Experimental	
2.1 Síntesis	15
2.2 Caracterización Estructural	17
2.2.1 Difracción de Rayos-X en Polvos	17
2.2.2 Difracción de Rayos-X <i>in situ</i>	18
2.2.3 Microscopía Electrónica de Alta Resolución(HRTM)	19
2.2.4 Análisis XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)	20

2.3 Inserción Electroquímica	21
2.3.1 Técnica GITT (Galvanostatic Intermittent Titration Technique)	22
2.3.2 Técnica PITT (Potentiostatic Intermittent Titration Technique)	22
2.3.3 Condiciones Experimentales	23
2.4 Evaluación del Coeficiente de Difusión Química, D	26

Capítulo 3: Resultados

3.1 Síntesis y Caracterización Estructural	29
3.2 Inserción Electroquímica de Litio	37
3.2.1 Inserción Electroquímica de Litio en $\text{Nb}_{8-n}\text{W}_{9+n}\text{O}_{47}$ ($1 \leq n \leq 6$) en el intervalo de potencial de 3.2-1.1 Voltios vs Li^+/Li^0	37
3.2.2 Inserción Electroquímica de Litio en $\text{Nb}_{8-n}\text{W}_{9+n}\text{O}_{47}$ ($1 \leq n \leq 6$) en el intervalo de potencial de 3.2-0.4 Voltios vs Li^+/Li^0	45
3.2.3 Inserción Electroquímica de Litio en $\text{Nb}_{8-n}\text{W}_{9+n}\text{O}_{47}$ ($1 \leq n \leq 6$) en el intervalo de potencial de 3.2-0.01 Voltios vs Li^+/Li^0	50
3.3 Seguimiento Estructural del Enrejado Cristalino a través de Rayos-X <i>In Situ</i>	54
3.4 Evaluación del Coeficiente de Difusión Química, D	59
3.5 Diagrama de Fases del Sistema $\text{Li}/\text{Nb}_{8-n}\text{W}_{9+n}\text{O}_{47}$ ($1 \leq n \leq 6$)	61
3.6 Discusión de Resultados	63

Capítulo 4: Conclusiones

4.1 Conclusiones	67
------------------	----

Capítulo 5: Bibliografía	70
---------------------------------	-----------

INDICE DE TABLAS

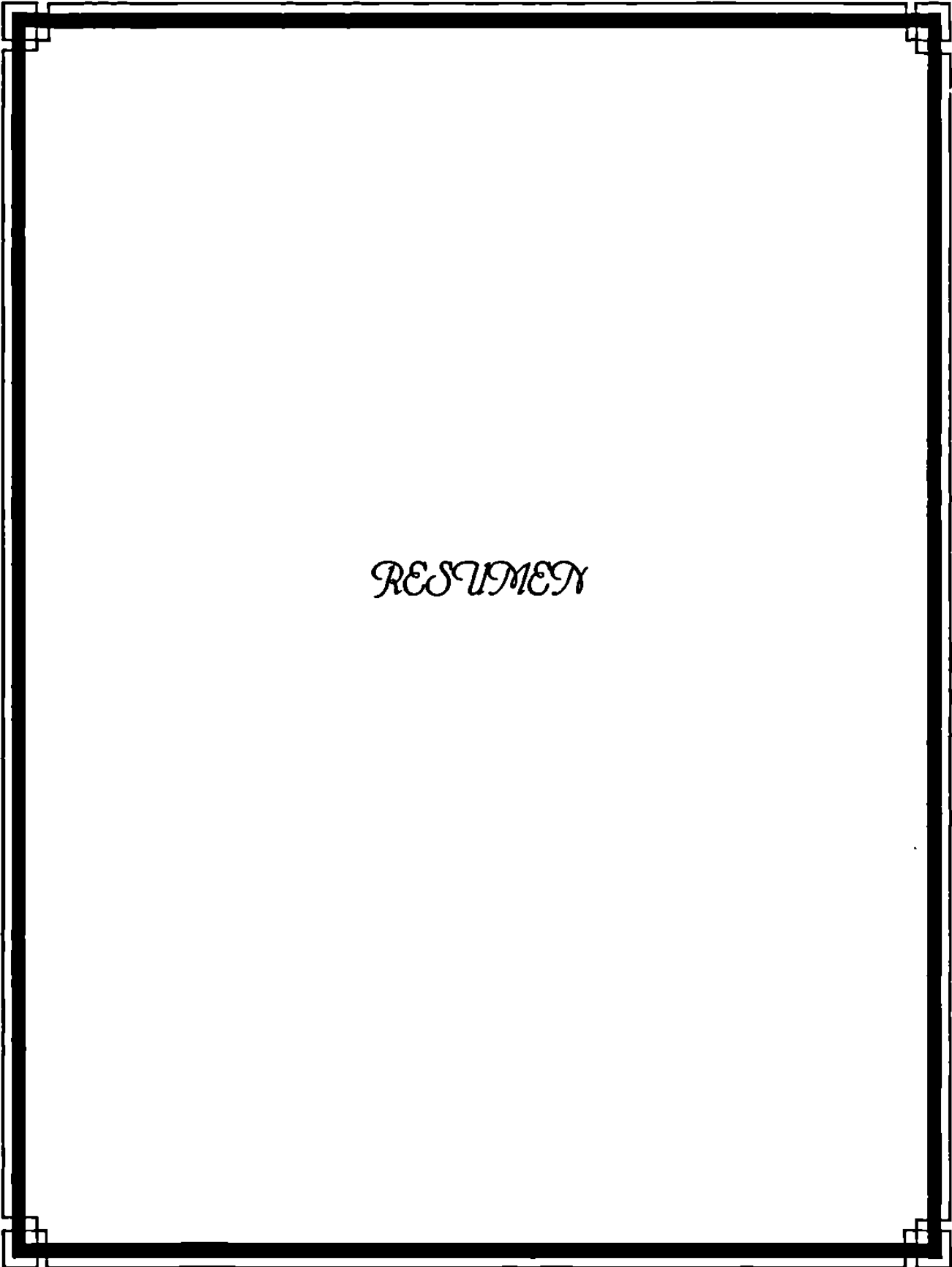
	Pág.
Tabla I. Desarrollo cronológico de las baterías secundarias.	8
Tabla II. Relaciones estequiométricas molares para la preparación de diferentes composiciones dentro de la solución sólida $Nb_{8-n}W_{9+n}O_{47}$ ($1 \leq n \leq 6$).	16
Tabla III. Parámetros de celda obtenidos a través del programa AFFMA para cada una de las composiciones de la solución sólida $Nb_{8-n}W_{9+n}O_{47}$ ($1 \leq n \leq 6$).	32
Tabla IV. Máxima cantidad de litio insertado y correspondiente capacidad específica para cada una de las composiciones pertenecientes a la solución sólida $Nb_{8-n}W_{9+n}O_{47}$ ($1 \leq n \leq 6$), durante dos ciclos completos de carga-descarga.	44
Tabla V. Valores aproximados de los potenciales de equilibrio promedio para los procesos de reducción que suceden en el electrodo durante la inserción electroquímica de litio.	53
Tabla VI. Parámetros de celda obtenidos a través de la difracción de rayos-X <i>in situ</i> para la composición $Nb_3W_{14}O_{47}$ durante el proceso de inserción de litio.	56
Tabla VII. Márgenes de composición para las regiones de solución sólida del sistema $Li//Nb_{8-n}W_{9+n}O_{47}$ ($1 \leq n \leq 6$).	62
Tabla VIII. Ocupancia sugerida para el llenado de los huecos por litio en los óxidos de la solución sólida $Nb_{8-n}W_{9+n}O_{47}$.	63

INDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Representación esquemática de una batería con sus componentes activos.	9
Figura 2. Enrejado Cristalino de $\text{Nb}_8\text{W}_9\text{O}_{47}$.	12
Figura 3. Celda Electroquímica para la toma de rayos-X <i>in situ</i> .	19
Figura 4. Esquema electroquímico donde hemos representado en a) la aplicación de una variable controlada, corriente o voltaje, y b) respuesta del sistema a esta variable.	21
Figura 5. Celda Electroquímica tipo Swagelok	25
Figura 6. Diagramas de difracción de rayos-X de las diferentes composiciones pertenecientes a la solución sólida $\text{Nb}_{8-n}\text{W}_{9+n}\text{O}_{47}$ ($1 \leq n \leq 6$).	30
Figura 7. Diagrama de difracción de electrones e imagen de la composición $\text{Nb}_2\text{W}_{15}\text{O}_{47}$ en el eje de zona $[0\ 1\ 0]$.	33
Figura 8. Diagrama de difracción de electrones e imagen de la composición $\text{Nb}_4\text{W}_{13}\text{O}_{47}$ en el eje de zona $[0\ 1\ 0]$.	34
Figura 9. Diagrama de difracción de electrones e imagen a lo largo del eje de zona $[0\ 1\ 0]$ para la composición $\text{Nb}_7\text{W}_{10}\text{O}_{47}$.	35
Figura 10. Diagrama E vs x de un conjunto de celdas con configuración $\text{Li}/\text{Nb}_{8-n}\text{W}_{9+n}\text{O}_{47}$ ($1 \leq n \leq 6$) durante 1 ciclo completo de carga-descarga. La intensidad de corriente aplicada fue de $\pm 60\ \mu\text{A}/0.5\ \text{h}$. con 2 h de relajación.	38

Figura 11. Diagrama I vs E de un conjunto de celdas con configuración $\text{Li//Nb}_{8-n}\text{W}_{9+n}\text{O}_{47} (1 \leq n \leq 6)$ que muestran 1 ciclo completo de carga-descarga. La velocidad de barrido utilizada fue de $\pm 10 \text{ mV/2 h}$.	40
Figura 12. Comportamiento de las curvas de relajación I vs t cuando atraviesan distintas regiones, a) región bifásica, y b) región de solución sólida.	41
Figura 13. Curvas de relajación I vs t para la composición $\text{Nb}_7\text{W}_{10}\text{O}_{47}$. La velocidad de barrido fue de $\pm 10 \text{ mV/2 h}$. a) Máximo I, b) Máximo II y c) Máximo III.	43
Figura 14. Diagrama E vs x de las celdas con configuración $\text{Li//Nb}_4\text{W}_{13}\text{O}_{47}$, $\text{Li//Nb}_5\text{W}_{12}\text{O}_{47}$ y $\text{Li//Nb}_6\text{W}_{11}\text{O}_{47}$ durante 1 ciclo completo carga-descarga. La intensidad de corriente aplicada fue de $\pm 60 \mu\text{A/0.5 h}$.	46
Figura 15. Diagrama E vs I que muestra el comportamiento electroquímico de las celdas con configuración $\text{Li//Nb}_{8-n}\text{W}_{9+n}\text{O}_{47}$, durante un ciclo completo de descarga. La velocidad de barrido fue de $\pm 10 \text{ mV/h}$.	47
Figura 16. Diagrama I vs t de las curvas de relajación correspondientes al máximo de reducción IV, en a) $\text{Li}_x\text{Nb}_6\text{W}_{11}\text{O}_{47}$ y b) $\text{Li}_x\text{Nb}_4\text{W}_{13}\text{O}_{47}$. Velocidad de barrido de $\pm 10 \text{ mV/h}$.	49
Figura 17. Diagrama E vs x para las celdas con configuración $\text{Li//Nb}_2\text{W}_{15}\text{O}_{47}$ y $\text{Li//Nb}_7\text{W}_{10}\text{O}_{47}$ en un intervalo de potencial de $3.0\text{-}0.01 \text{ Voltios vs Li}^+/\text{Li}^0$. La intensidad de corriente aplicada fue de $\pm 60 \mu\text{A/0.5 h}$.	50
Figura 18. Diagrama E vs I de las celdas con configuración $\text{Li//Nb}_4\text{W}_{13}\text{O}_{47}$, $\text{Li//Nb}_5\text{W}_{12}\text{O}_{47}$ y $\text{Li//Nb}_7\text{W}_{10}\text{O}_{47}$ en el rango de potencial $3.2\text{-}0.01 \text{ Voltios vs Li}^+/\text{Li}^0$. La velocidad de barrido fue de $\pm 10 \text{ mV/h}$.	51
Figura 19. Diagrama I vs t que muestra el comportamiento de las curvas de relajación del máximo de reducción V.	52

Figura 20. Comportamiento electroquímico de la celda con configuración $\text{Li//Nb}_3\text{W}_{14}\text{O}_{47}$, durante un ciclo completo carga-descarga para la toma de rayos-X <i>in situ</i> .	54
Figura 21. Diagrama de difracción de rayos-X <i>in situ</i> para la composición $\text{Li}_x\text{Nb}_3\text{W}_{14}\text{O}_{47}$.	55
Figura 22. Diagramas de difracción de rayos-X <i>in situ</i> para una celda de configuración $\text{Li//Nb}_{8-n}\text{W}_{9+n}\text{O}_{47}$ en el intervalo de potencial 3.2-0.01 V vs Li^+/Li^0 .	57
Figura 23. Diagrama de $\text{Log } D/L^2$ vs x , donde se muestra el comportamiento de la difusión química, D , en función de la composición para el óxido $\text{Nb}_7\text{W}_{10}\text{O}_{47}$.	60
Figura 24. Diagrama de fases para el sistema $\text{Li//Nb}_{8-n}\text{W}_{9+n}\text{O}_{47}$ ($1 \leq n \leq 6$).	61



RESUMEN

RESUMEN

En el presente trabajo se ha llevado a cabo el estudio de la inserción electroquímica de litio en 6 composiciones pertenecientes a la solución sólida $\text{Nb}_{8-n}\text{W}_{9+n}\text{O}_{47}$ ($1 \leq n \leq 6$), las cuales han sido preparadas por reacción en estado sólido y caracterizadas utilizando las técnicas de difracción de rayos-X en polvos y difracción de electrones.

Los experimentos electroquímicos mostraron que la inserción de litio en $\text{Nb}_{8-n}\text{W}_{9+n}\text{O}_{47}$ ocurre en una serie de procesos de reducción, algunos de los cuales guardan una estrecha relación con la relación molar Nb/W. La máxima cantidad de litio insertada en cada uno de los óxidos a las distintas condiciones de trabajo proporcionó capacidades específicas de celda de 170, 320 y 680 Ah/Kg, las cuales disminuyeron para el segundo ciclo de carga-descarga en un 25, 50 y 90 %, respectivamente.

Igualmente, se realizaron experimentos de difracción de rayos-X *in situ* para seguir la evolución del enrejado cristalino del material anfitrión a medida que ocurre la reacción de inserción, mostrando la capacidad del sistema para insertar hasta 26 átomos de litio/fórmula de manera reversible. De la misma forma se ha determinado la completa amorfización del material cuando se han insertado más de 40 litios/fórmula.

De esta manera, con la información del estudio electroquímico ha sido propuesto un *diagrama de fases* para el sistema $\text{Li}/\text{Nb}_{8-n}\text{W}_{9+n}\text{O}_{47}$ ($1 \leq n \leq 6$).

Capítulo 1

Introducción

- 1.1 Aspectos Generales*
- 1.2 Reacciones de Inserción*
- 1.3 Baterías secundarias o recargables de litio*
- 1.4 La Solución Sólida $Nb_{8-n}W_{9+n}O_{47}$ ($1 \leq n \leq 6$)*
- 1.5 Objetivo*

1.1 Aspectos Generales

Durante los últimos años las reacciones de inserción han recibido una especial atención dado el importante desarrollo tecnológico que puede proveer su estudio. De esta forma, en literatura podemos encontrar las propiedades y aplicaciones de distintos materiales preparados vía una reacción de inserción, así como las ventajas y beneficios que estos proveen^[1-4]. Esta situación no ha pasado desapercibida por las grandes compañías (Moli Energy Ltd., Sony Energytec, Sanyo, Fuji, NTT, Matsushita, Varta, SAFT, etc.) las cuales han dedicado importantes recursos para el desarrollo de dispositivos electroquímicos cuyo principio de operación sea una reacción de inserción.

Las características de una reacción de inserción hacen que ésta sea el principio activo en baterías recargables, sensores ópticos o electroquímicos, dispositivos electrocrómicos, etc^[5]. Así, actualmente se cuenta con una diversidad de dispositivos para la generación y almacenamiento de energía, cuyo uso encuentra cada vez más aplicación en la telefonía celular, cámaras de vídeo, baterías UPS, microbaterías, microcomputadoras, etc.

Cabe destacar que las líneas de investigación en la actualidad plantean la búsqueda de nuevas fuentes de energía que involucren sistemas que proporcionen mayor capacidad o potencia específica, un menor volumen, menor costo e incluso menos contaminantes dada la gran problemática ambiental que se vive en la actualidad. Una de estas líneas es el estudio de las baterías recargables, siendo las baterías de litio las que mayor atención han recibido en los últimos años^[6-7].

1.2 Reacciones de Inserción

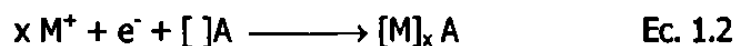
Los compuestos de inserción son sólidos formados básicamente por una especie denominada "huésped" y otra llamada "anfitrión", dada la función que desempeñan en la reacción^[8-9]. Usualmente, la especie huésped es móvil, esto es que se moverá dentro de la estructura del anfitrión, y puede ser agregada o removida del mismo cambiando su concentración. La característica principal de la especie huésped es que debe tener un tamaño pequeño, un alto coeficiente de difusión química y ser altamente electropositivo, por lo que frecuentemente se utilizan los elementos del grupo 1 de la tabla periódica para este propósito. Cuando la reacción procede a través de un proceso óxido-reducción generalmente ocurre la reducción de la especie anfitrión, el cual puede ser un óxido de algún metal de transición o bien un calcogenuro que aporte un enrejado cristalino con sitios libres para facilitar la introducción y la movilidad de los iones en su interior.

Electroquímicamente hablando, las reacciones de inserción se llevan a cabo en dos etapas:

a) El huésped es ionizado como lo muestra la siguiente reacción.



b) Ocurre la inserción del huésped en el enrejado cristalino del anfitrión.



Esta última etapa está acompañada de una cesión de electrones del huésped hacia el anfitrión^[10].

Las reacciones de inserción pueden realizarse por métodos químicos y electroquímicos, presentando cada método una serie de ventajas-desventajas con respecto al otro que son importantes a considerar de acuerdo a la necesidad de cada caso^[11]. Así, por métodos químicos se pueden obtener grandes cantidades de producto, pero no se puede tener un control sobre la reacción. Por otro lado, por métodos electroquímicos podemos conocer más acerca de la termodinámica y la cinética de la reacción puesto que se tiene un control directo sobre la reacción que está ocurriendo en el electrodo de inserción. No obstante, sólo es posible preparar cantidades pequeñas de producto.

Algunas de las propiedades importantes de una reacción de inserción que pueden ser evaluadas por métodos electroquímicos son la termodinámica de la reacción (ΔG , ΔH , ΔS), así como su cinética a partir del coeficiente de difusión química (D) de la especie insertada.

Es de nuestro interés el estudio de aquellas reacciones que ocurren topotácticamente y a través de un mecanismo cinéticamente favorecido a temperatura ambiente, ya que con ello los materiales involucrados pueden ser considerados útiles para la construcción de baterías recargables, las cuales en un futuro no muy lejano podrían llegar a sustituir por completo a las baterías clásicas o convencionales en equipos que forman parte importante en el trabajo cotidiano del usuario.

1.2.1 Aspectos Estructurales de los Compuestos de Inserción

Los compuestos de inserción presentan diferentes tipos de redes para poder albergar a los iones dentro de ellos. Los tipos de redes más frecuentes son los monodimensionales, que se presentan en forma de cadenas unidas por fuerzas de Van der Waals y pueden acomodar a los iones entre las cadenas; bidimensionales, generalmente se presentan en forma de capas o láminas acomodándose los iones entre éstas; y tridimensionales, donde el enrejado da origen a una serie de túneles o huecos interconectados entre sí que favorecen el alojamiento de los iones^[12].

La evolución del enrejado cristalino de la especie anfitrión a medida que procede la inserción de la especie huésped puede ser analizada a través de difracción de rayos-X *in situ* al proceso de inserción. Sin embargo, en la mayoría de los casos se presenta una problemática ya que a altos grados de inserción los productos son heterogéneos y debido a la baja velocidad de difusión de las especies insertadas, el equilibrio es lento, lo que ocasiona que la cristalinidad de los productos se vea afectada. Finalmente, la localización de átomos ligeros en presencia de átomos pesados se hace difícil a través de difracción de rayos-X. En estos casos, la difracción de neutrones es la técnica más indicada, ya que por su sensibilidad en el análisis permite localizar en forma precisa especies insertadas tales como el litio^[13].

1.2.2 Termodinámica y Cinética de las Reacciones de Inserción

El aspecto más importante en la termodinámica de inserción es que la concentración del huésped puede relacionarse directamente con el potencial químico, el cual está definido por la ecuación siguiente:

$$\mu = \partial G / \partial n \qquad \text{Ec. 1.3}$$

La ventaja de estudiar el proceso de inserción en celdas electroquímicas es que μ se puede medir directamente a partir del voltaje (E) entre los dos electrodos de la celda. Las representaciones de $E(x)$ y $-\partial x / \partial E$ revelan los distintos procesos que ocurren durante la reacción de inserción pudiendo estudiar aspectos importantes acerca de la termodinámica del sistema. Así, en una celda electroquímica el voltaje deberá ser constante en una región bifásica y $-\partial x / \partial E$ deberá divergir. En la práctica, efectos cinéticos generalmente causan una ligera disminución de E , provocando que $-\partial x / \partial E$ tenga un pico en vez de una divergencia. Las mesetas debidas a transformaciones bifásicas usualmente presentan un desplazamiento en los potenciales de reducción y oxidación para un mismo proceso, fenómeno que se conoce como histéresis. En una transición continua de fases por el contrario, no hay coexistencia de dos fases y $-\partial x / \partial E$ diverge en una composición simple^[14-15].

Uno de los aspectos cinéticos importantes a considerar en este tipo de reacciones es el coeficiente de difusión química (D) del ion a insertar. En una celda electroquímica, si aplicamos una intensidad de corriente se deposita sobre la superficie del cátodo una determinada concentración de la especie electroactiva, es decir, la concentración en la interfase electrodo-electrolito va a ser mayor que en el interior del electrodo.

Lo anterior provoca que haya una migración de las especies electroactivas a través del electrodo para eliminar ese gradiente de concentración entre la superficie y el interior del electrodo. El coeficiente de difusión química (D) es en estos casos el parámetro que domina la velocidad con que se lleva a cabo dicho fenómeno, es decir, será quien limite la velocidad de inserción. Actualmente para el desarrollo de dispositivos comerciales que involucran baterías en estado sólido es indispensable conocer la velocidad de inserción/desinserción del ion, lo cual determinará la potencia de la misma^[16].

1.3 Baterías Secundarias o Recargables de Litio.

Los dispositivos capaces de convertir energía química en energía eléctrica a través de un proceso electroquímico reversible, sin que se presente degradación del sistema en forma inmediata son llamados baterías secundarias o recargables^[17-18]. En la Tabla I se muestra una cronología sobre el desarrollo de algunos tipos de baterías secundarias^[19].

Tabla I. Desarrollo cronológico de las baterías secundarias.

Fecha	Tipo	Sistema
1860	ácido-plomo	$\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Pb}$
1900	Celda Edison	$\text{Ni}/2\text{NiOOH}/\text{Fe}$
	Celda Ni-Cd	$\text{Ni}/2\text{NiOOH}/\text{Cd}$
1965	Celda β -Alúmina	$\text{Na}/\beta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{S}$
1970	Zinc-Cloro	$\text{Zn}/\text{ZnCl}_2/\text{Cl}_2$
1980 - 1990	Li/SSE	$\text{Li}/\text{PC-Li}_2\text{ClO}_4/\text{MX}_2$
	Celdas Poliméricas	$\text{Li}/\text{PEO-LiClO}_4/\text{TIS}_2$
1991	Microbaterías de Li	$\text{Li}/\text{Li}^+\text{-glass}/\text{TIS}_2$
1992	Celdas Rocking-Chair	$\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{elect.}/\text{carbón}$
		$\text{LiCoO}_2/\text{elect.}/\text{carbón}$
		$\text{LiNiO}_2/\text{elect.}/\text{carbón}$

Uno de los primeros trabajos realizados que sugiere el aprovechamiento de la energía química liberada durante una reacción de inserción para la construcción de baterías fue el de Whittingham en 1973^[20]. Éste se fundamenta en la reacción de inserción de litio en TiS_2 para obtener un sistema capaz de producir energía. A partir de este trabajo, se han generado una gran cantidad de estudios para encontrar nuevos materiales que puedan ser utilizados como ánodos o cátodos en las baterías recargables. Podemos decir que una batería es el resultado de un conjunto de celdas electroquímicas que están representadas por la siguiente configuración:



En la figura 1 se muestra el esquema de los 3 componentes activos que conforman una batería.

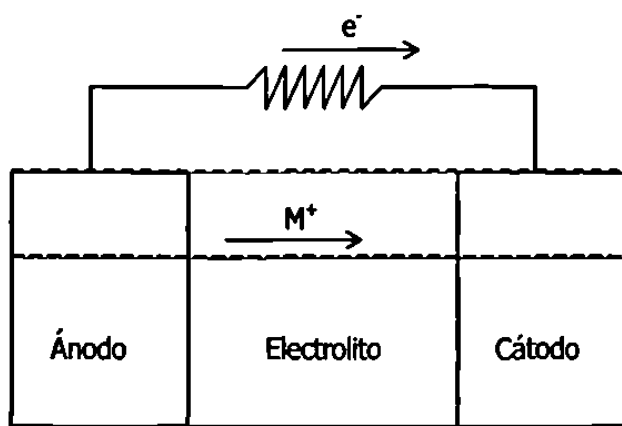


Figura 1. Representación esquemática de una batería con sus componentes activos.

El electrolito utilizado debe tener una alta conductividad iónica, baja transferencia electrónica, amplio intervalo de potencial de trabajo, compatibilidad con el material electroactivo y características electroquímicas que permitan un eficiente desempeño del proceso de inserción durante el funcionamiento de la batería^[21-23]. Generalmente, el electrolito utilizado es una sal de litio disuelta en un solvente no acuoso.

Los parámetros que caracterizan a una celda electroquímica y que a la vez determinan su eficiencia son su capacidad específica, la cual nos indica el número de electrones que circulan por el circuito externo durante la etapa de descarga, o lo que es lo mismo, la cantidad de electricidad que puede obtenerse en esta etapa; su potencia específica, la cual nos da una idea sobre la rapidez con que la energía específica almacenada puede ser tomada del sistema para ser utilizada; la vida media de la batería, la cual representa el número de ciclos carga-descarga a los que puede ser sometida antes de que la capacidad específica inicial disminuya en forma significativa; su costo, esto es que el proceso de obtención de los materiales utilizados como cátodos debe ser barato para tratar de disminuir el costo de las baterías recargables existentes; el reciclado, es decir, el material activo debe ser fácil de eliminar sin producir niveles altos de toxicidad^[24-25].

Basándose en la aplicación que se le vaya a dar a la batería, estos parámetros variarán, encontrando así que en algunas el principal requisito será mantener una alta capacidad específica sin importar el voltaje de salida, mientras que en otras lo importante será la potencia específica, etc. Evidentemente, queda claro que el material que desempeña el papel más importante, y sobre el que se centran la mayoría de los trabajos de investigación, es el cátodo o electrodo positivo. Así, encontramos que la elección del cátodo dependerá de los factores anteriormente mencionados como requisitos para la construcción de estos dispositivos. Los materiales utilizados como cátodos, frecuentemente son compuestos de metales de transición, con un bajo peso fórmula y con capacidad para insertar un gran contenido en litio.

Debido a la problemática de la alta reactividad del litio con el medio ambiente y del cortocircuito de la batería provocado por el crecimiento dendrítico de litio hacia el electrodo positivo, se han desarrollado otros tipos de baterías como son las baterías de estado sólido, y las baterías de iones litio o *rocking chair*^[26-28]. Sin embargo este trabajo en particular estará orientado en probar varias composiciones de la solución sólida $\text{Nb}_{8-n}\text{W}_{9+n}\text{O}_{47}$ ($1 \leq n \leq 6$) como material activo en una batería de litio.

1.4 La Solución Sólida $\text{Nb}_{8-n}\text{W}_{9+n}\text{O}_{47}$ ($1 \leq n \leq 6$)

Las composiciones pertenecientes a la solución sólida $\text{Nb}_{8-n}\text{W}_{9+n}\text{O}_{47}$ ($1 \leq n \leq 6$) presentan una estructura similar a la de los bronce tetragonales de tungsteno (TTB), en la cual unidades de MO_6 están unidas a través de sus vértices dando origen a una gran cantidad de túneles, de forma pentagonal, cuadrangular y triangular, los cuales están interconectados permitiendo con ello el alojamiento del ion litio^[30-33]. El llenado de un tercio de los túneles pentagonales, ya sea por Nb o W, da origen a la formación de las llamadas columnas pentagonales (unidades MO_7 unidas a través de sus aristas ecuatoriales con 5 octaedros MO_6), ver figura 2. Debido a la presencia de túneles vacíos en la estructura, resulta atractivo el estudio de la inserción de litio en la solución sólida $\text{Nb}_{8-n}\text{W}_{9+n}\text{O}_{47}$ ($1 \leq n \leq 6$), tal como fue mostrado recientemente en el trabajo realizado sobre la inserción de litio en $\text{Nb}_8\text{W}_9\text{O}_{47}$ ^[29] ya que esta fase es isoestructural a la que presenta la solución sólida a estudiar.

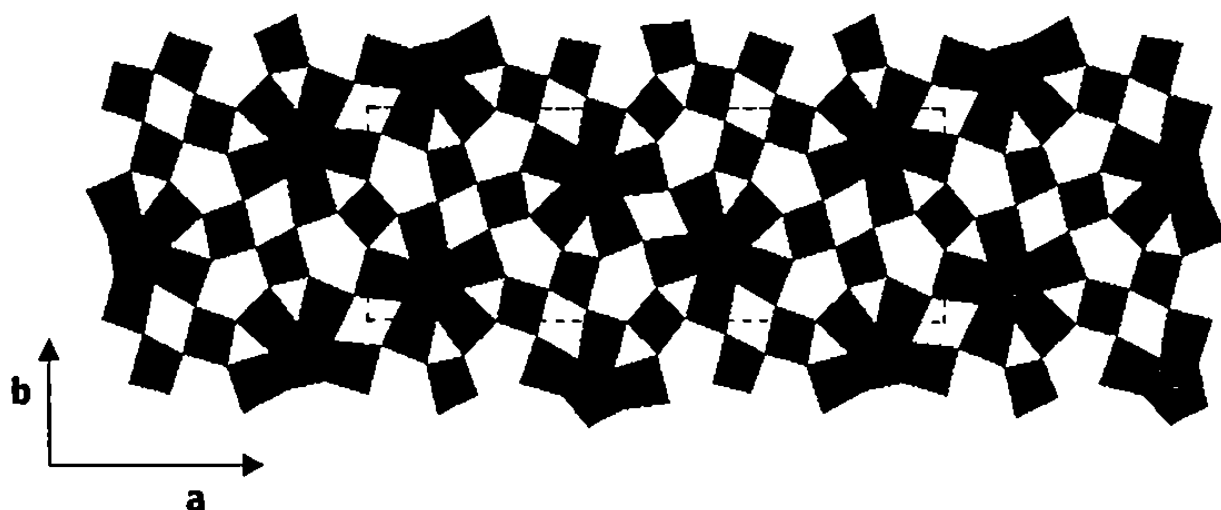


Figura 2. Enrejado Cristalino de $\text{Nb}_8\text{W}_9\text{O}_{47}$

1.5 Objetivo

El objetivo de esta tesis es realizar el estudio electroquímico de la inserción de litio en la solución sólida $\text{Nb}_{8-n}\text{W}_{9+n}\text{O}_{47}$ ($1 \leq n \leq 6$) observando a la vez el efecto ocasionado durante la inserción de litio al variar la relación molar Nb/W en sus estados de oxidación Nb^{+5} , Nb^{+4} y W^{+6} , W^{+4} .

Durante la realización de este trabajo se llevará a cabo la síntesis y caracterización de una serie de composiciones que forman parte de la solución sólida $\text{Nb}_{8-n}\text{W}_{9+n}\text{O}_{47}$. Asimismo, se realizará la inserción electroquímica de litio en cada una de ellas a través de técnicas galvanostáticas y potencioestáticas y se seguirá con detalle el proceso de inserción a través de la difracción de rayos-x *in situ*. Con la información obtenida acerca del comportamiento electroquímico de dichas composiciones se planteará un probable *diagrama de fases* del sistema $\text{Li}/\text{Nb}_{8-n}\text{W}_{9+n}\text{O}_{47}$ ($1 \leq n \leq 6$).

Capítulo 2

Experimental

2.1 *Síntesis*

2.2. *Caracterización Estructural*

2.3. *Inserción electroquímica*

2.4. *Evaluación del Coeficiente de Difusión Química, D*

2.1 Síntesis

La no estequiometría de la solución sólida $\text{Nb}_{8-n}\text{W}_{9+n}\text{O}_{47}$ conduce a una serie de composiciones en las cuales el niobio($\text{Nb}^{+4}, \text{Nb}^{+5}$) y el tungsteno($\text{W}^{+4}, \text{W}^{+6}$) se combinan de tal manera que la cantidad de oxígeno permanezca constante, como lo denota su fórmula^[34-35].

La síntesis de cada una de las composiciones se llevó a cabo mediante reacción en estado sólido de los reactantes. Se mezclaron los reactivos de partida, NbO_2 (malla 200), Nb_2O_5 (99.9%), WO_2 (malla 100), y WO_3 (99.995%) todos marca Aldrich, en la proporción estequiométrica requerida para cada composición según lo reportado en bibliografía^[36], ver Tabla II.

Se agregaron 4 mg de HgCl_2 (99%, Aldrich) como agente mineralizante^[37], posteriormente la mezcla se molió y homogeneizó en un mortero de ágata utilizando acetona como agente dispersante. Después de realizada la molienda, la mezcla se colocó en una ampolla de cuarzo la cual fue evacuada por espacio de 2 horas con la finalidad de eliminar el aire presente. Más tarde, la ampolla de cuarzo se cerró herméticamente con calor y se colocó en un horno eléctrico por 4 días a una temperatura de 1100°C . Transcurrido este tiempo, la ampolla se extrajo del horno, se dejó enfriar lentamente a temperatura ambiente, se sacó la muestra de la ampolla y se almacenó para su posterior estudio.

Tabla II. Relaciones estequiométricas molares para la preparación de diferentes composiciones dentro de la solución sólida $\text{Nb}_{8-n}\text{W}_{9+n}\text{O}_{47}$ ($1 \leq n \leq 6$).

Fase	WO_3	NbO_2	Nb_2O_5	WO_3
$\text{Nb}_7\text{W}_{10}\text{O}_{47}$	—	1	3	10
$\text{Nb}_6\text{W}_{11}\text{O}_{47}(\text{a})$	1	—	3	10
$\text{Nb}_6\text{W}_{11}\text{O}_{47}(\text{b})$	—	2	2	11
$\text{Nb}_5\text{W}_{12}\text{O}_{47}(\text{a})$	—	3	1	12
$\text{Nb}_5\text{W}_{12}\text{O}_{47}(\text{b})$	1.5	—	2.5	10.5
$\text{Nb}_4\text{W}_{13}\text{O}_{47}(\text{a})$	—	4	—	13
$\text{Nb}_4\text{W}_{13}\text{O}_{47}(\text{b})$	2	—	2	11
$\text{Nb}_3\text{W}_{14}\text{O}_{47}$	2.5	—	1.5	11.5
$\text{Nb}_2\text{W}_{15}\text{O}_{47}$	3	—	1	12

(a) y (b) indican que fueron preparados utilizando una mezcla distinta de los óxidos de partida y diferente relación estequiométrica.

2.2 Caracterización Estructural

La caracterización estructural es un aspecto importante dentro de este trabajo debido a que las composiciones de estudio son isoestructurales entre sí, además de no contar con suficiente información previa sobre la caracterización estructural de estos óxidos. Por lo anterior se han utilizado distintas técnicas analíticas en conjunto para llevar a cabo una caracterización más completa.

2.2.1 Difracción de Rayos-X en Polvos

El producto obtenido de cada una de las síntesis realizadas se analizó a través de la técnica de difracción de rayos-X en polvos. Para este propósito se utilizó un difractómetro SIEMENS D-5000 con radiación de $\text{Cu } \alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) y filtro de níquel.

En un análisis típico se utilizó un tamaño de paso de 0.3° a una velocidad de 7 s/paso. La indexación de los compuestos estudiados fue realizada tomando como base la celda ortorrómbica reportada para la fase $\text{Nb}_8\text{W}_9\text{O}_{47}$ ($n = 0$)^[31-32] la cual presenta los parámetros de celda, $a = 12.25 \text{ \AA}$, $b = 36.59 \text{ \AA}$ y $c = 3.897 \text{ \AA}$. Utilizando KCl como estándar interno y empleando el método de mínimos cuadrados a través del programa de refinamiento llamado AFFMA^[38], se calcularon los parámetros de red de cada una de las composiciones sintetizadas.

2.2.2 Difracción de Rayos-X *in situ*

La difracción de rayos-X en el momento en que se lleva a cabo la inserción electroquímica del litio nos permite detectar los cambios estructurales que sufre el enrejado cristalino (expansión o contracción de la red), cambios de simetría en el enrejado del anfitrión, o amorfización del mismo^[39-41], logrando con ello la caracterización de los procesos que ocurren en el electrodo. Para la realización de este análisis se utilizó un dispositivo diseñado especialmente para este fin^[42], tal y como lo muestra la figura 3.

Los electrodos empleados para este propósito fueron litio metálico como ánodo y una pastilla de 7 mm de diámetro del material activo mezclada con carbón y aglomerante en proporción 98:1:1 respectivamente, como cátodo. Para la inserción de litio y la toma de rayos-X *in situ*, el experimento se llevó a cabo descargando la celda mediante pulsos de densidad de corriente de 100-200 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante cierto tiempo, de tal manera que se intercalara una determinada cantidad de litio. La relajación entre cada pulso de corriente fue de 1.5 hrs, tiempo en el que la celda se acercó al estado de equilibrio, siendo éste el estado ideal para realizar la toma de difracción de rayos-X.

Para calcular el tiempo necesario para insertar un átomo de litio se utilizó la ley de Faraday:

$$\# \text{ hrs/Li} = \# \text{ meq} * F / I \quad \text{Ec. 2.1}$$

de donde #meq es el número de miliequivalentes de material activo, I es la intensidad de corriente en μA y F es la constante de Faraday multiplicada por un factor de conversión de unidades(26806 $\mu\text{Ah}/\text{meq}$).

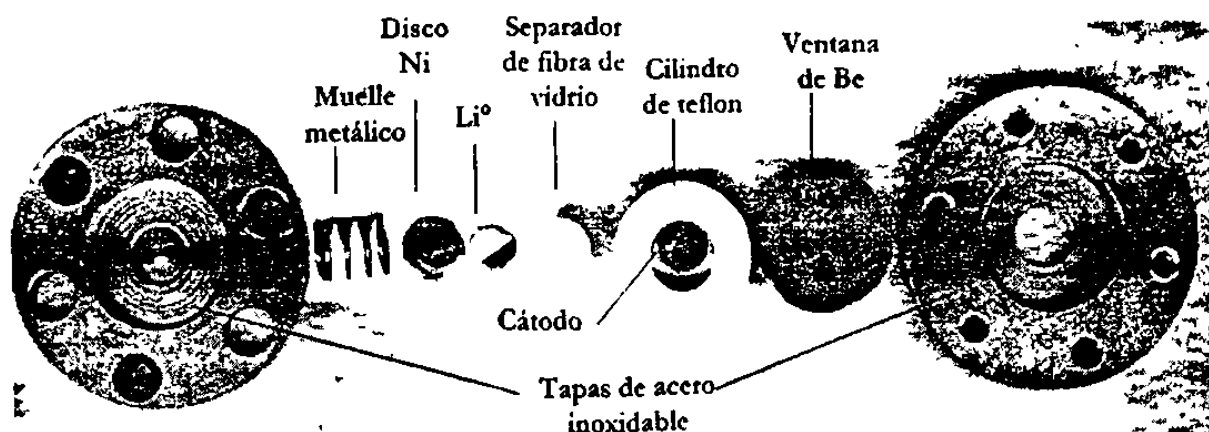


Figura 3. Celda Electroquímica para la toma de rayos-X *in situ*

2.2.3 Microscopía Electrónica de Alta Resolución (HRTM)

La microscopía electrónica de alta resolución es una técnica muy utilizada para la observación de estructuras a nivel atómico. Puede aplicarse para estudiar la frontera de grano en materiales cerámicos, para observar el reforzamiento en la interfase y en la estructura de los materiales, así como también para la observación directa de los defectos en la estructura cristalina^[43-44]. El patrón de difracción y su correspondiente imagen pueden ser interpretados directamente bajo ciertas condiciones experimentales, aunque para detectar pequeños cambios en esas condiciones será necesario utilizar un programa computacional de simulación de imagen para poder entenderlos.

Se llevó a cabo la difracción de electrones de algunas de las composiciones sintetizadas, así como también de algunos compuestos litiados. Para esto, se utilizó un microscopio JEOL JEM-4000EX con un voltaje de aceleración de 400kV, filamento de LaB₆, portamuestras giratorio de $\pm 15^\circ$ en dos direcciones perpendiculares y aberración monocromática de 1mm.

La muestra se colocó en una rejilla de cobre, la cual por un lado tenía una capa de carbón amorfo y por el otro lado una capa de acetato de amilo al 3%. Se dejó secando por un minuto aproximadamente y, utilizando un portamuestras especial, se colocó en la lente objetivo del microscopio para ser analizada.

Los análisis se llevaron a cabo en las instalaciones del Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México (IFUNAM) en el laboratorio de Microscopía Electrónica de Alta Resolución.

2.2.4 Análisis XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)

Las técnicas de análisis de superficies son utilizadas para entender varias propiedades físico-químicas de la superficie de los materiales sólidos, es decir, a través de estos análisis podemos identificar las fases presentes en la superficie de una muestra. De igual manera se pueden determinar las concentraciones atómicas relativas de los elementos o compuestos de dichas fases y medir la variación de la composición química en función de la posición, ya sea paralela o perpendicular a la superficie^[45]. Una de las técnicas de análisis de superficies que se utiliza con más frecuencia es la espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X (XPS), también conocida como espectroscopía de electrones para análisis químico (ESCA), la cual básicamente determina los tipos de compuestos que se forman en la superficie del material.

Los análisis XPS se llevaron a cabo en un equipo ESCA/SAM modelo 560 de Perkin-Elmer, equipado con un analizador cilíndrico de doble paso. Asimismo, se utilizó una fuente de rayos-X provenientes de un ánodo de Aluminio con una energía de 1486.6eV. Para evitar la contaminación la muestra se limpió con un cañón de iones argón. Estos análisis fueron realizados en el departamento de física aplicada del CINVESTAV Unidad Mérida, en Yucatán.

2.3 Inserción Electroquímica

Existen varias técnicas que se utilizan para detectar y caracterizar los procesos que ocurren en una celda electroquímica durante una reacción de inserción^[46-48], las cuales generalmente se llevan a cabo a través del método galvanostático, en el cual se aplican pequeños pulsos de intensidad de corriente provocando una variación en el potencial de la celda, y a través del método potencioestático, en el cual se realiza un barrido de potencial de la celda observando como varía la intensidad de corriente en función del potencial aplicado. En ambos casos, la medición puede hacerse de manera continua o intermitente, esto dependiendo de las condiciones experimentales y de los materiales a estudiar.

El uso de técnicas electroquímicas es de gran interés en la determinación de la relación voltaje-composición en una reacción de inserción, ya que con ello se puede inferir un posible *diagrama de fases*, así como obtener información cinética y termodinámica del proceso de inserción. En la figura 4 se muestra en forma esquemática la respuesta del sistema a la aplicación de una variable controlada.

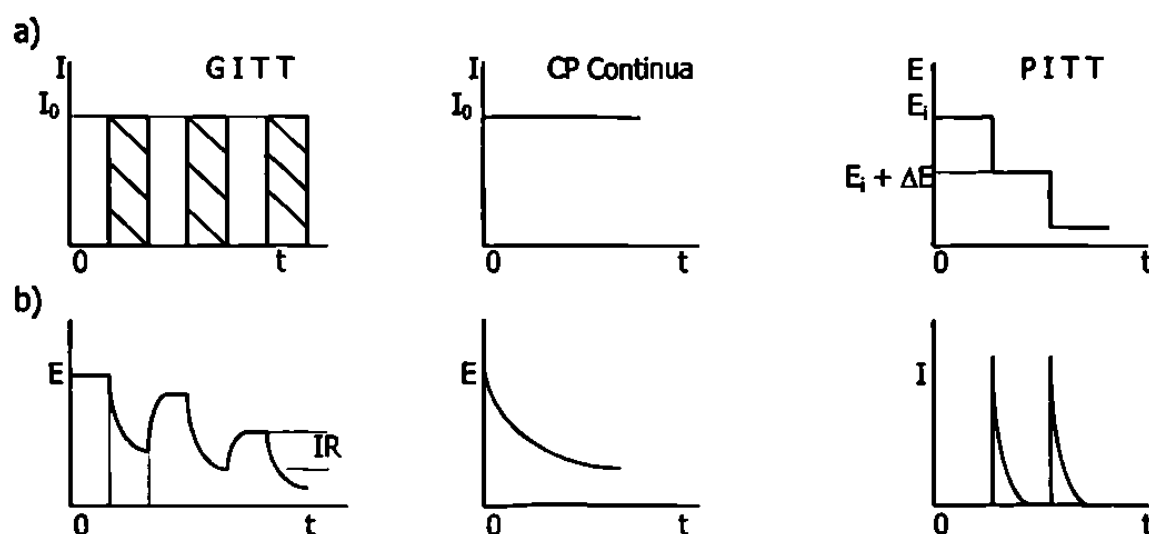


Figura 4. Esquema electroquímico donde hemos representado en a) la aplicación de una variable controlada, corriente o voltaje, y b) respuesta del sistema a esta variable^[11].

2.3.1 Técnica GITT (*Galvanostatic Intermittent Titration Technique*)

La valoración galvanostática intermitente es una técnica que se desarrolló en 1977 por Weppner y Huggins^[49] y se basa en imponer una intensidad de corriente constante(I), a una celda por un determinado intervalo de tiempo(t). Al momento de aplicar una cierta cantidad de corriente se establece un flujo constante de la especie electroactiva en la interfase electrodo electrolito. El potencial del electrodo tenderá a disminuir (o aumentar dependiendo del signo de la corriente) durante el tiempo t_1 hasta alcanzar un valor E_f . Durante este tiempo(t_1), la concentración de la especie electroactiva aumentará en la interfase electrodo-electrolito. Una vez transcurrido el tiempo(t_1), el paso de la corriente se interrumpe, y la composición en el electrodo tenderá a homogeneizarse. La especie electroactiva difundirá hacia el seno del electrodo distribuyéndose en forma homogénea hasta alcanzar así el estado de equilibrio. Cuando el tiempo de relajación t_2 , sea suficiente para lograr que las concentraciones se igualen, entonces podemos decir que el sistema ha alcanzado el equilibrio y por lo tanto podemos aplicar una nueva intensidad de corriente.

Una de las ventajas de utilizar esta técnica es que a través de ella podemos conocer el ΔG de reacción y el coeficiente de difusión química(D) de la especie electroactiva^[50].

2.3.2 Técnica PITT (*Potentiostatic Intermittent Titration Technique*)

Desarrollada por Thompson en 1979^[51], la valoración potencioestática intermitente implica la imposición de pequeños pasos de potencial a una celda por determinado tiempo, permitiendo que la corriente decaiga hasta valores muy pequeños en cada uno de los niveles de potencial, obteniendo así condiciones de *cuasi* equilibrio termodinámico. Inicialmente, la celda está en equilibrio, esto es, la concentración inicial C_0 , de la especie electroactiva es uniforme en todo el

electrodo positivo y corresponde con el potencial de equilibrio E_0 . Si se aplica un paso de potencial ΔE , la concentración de la especie electroactiva en la interfase electrodo-electrolito cambia abruptamente desde el valor C_0 hasta el nuevo valor de concentración C_1 , el cual corresponde al potencial E_1 . En el electrodo se crea un gradiente de concentración hacia el interior del mismo de tal manera que la concentración dentro del electrodo tiende a ser homogénea a medida que transcurre el tiempo. Es decir, se produce la difusión de la especie electroactiva hasta que se alcance una composición homogénea en todo el electrodo.

Analizando los diagramas de E vs I en condiciones prácticamente de equilibrio, o analizando la capacidad incremental, $-\partial E/\partial x$ vs x , se puede obtener información sobre la cinética de los procesos de óxido-reducción que se presentan en el electrodo^[14].

Una de las ventajas de utilizar esta técnica es que se evita la presencia de reacciones laterales con sólo mantener el voltaje dentro del rango de estabilidad de una determinada fase. Sin embargo, la principal desventaja de esta técnica es la caída óhmica del voltaje que aparece ya que es variable y no puede eliminarse fácilmente.

2.3.3 Condiciones Experimentales

Los experimentos electroquímicos se llevaron a cabo en una celda electroquímica tipo Swagelok (figura 5) utilizando litio metálico como ánodo. Como cátodo fue utilizada una mezcla (89:10:1) del óxido de partida con carbón y un compactante (EPDT, 0.5% de etilen-propilendien-terpolimero en ciclohexano). La mezcla utilizada fue prensada en pastillas de 7 mm de diámetro, conteniendo aproximadamente 20 mg de material activo $Nb_{8-n}W_{9+n}O_{47}$ para experimentos galvanostáticos, y cerca de 50 mg para experimentos potencioestáticos^[52]. En los experimentos se emplearon como electrolitos una solución de $LiClO_4$ 1M en EC-DEE (Carbonato de etileno-Dietoxietano) 1:1 para un intervalo de trabajo de 3.2-1.1 Voltios, y una solución de

LiPF_6 1M en EC-DMC (Carbonato de etileno-Dimetilcarbonato) 1:1, (EM Industries, Inc. an associate of Merck KGaA) para un intervalo de trabajo de 3.2-0.4 V y de 3.2- 0.01 Voltios. El ensamblaje de la celda se realizó en una caja seca MBraun con atmósfera de argón y un contenido de agua y O_2 menor a 1 ppm, ya que el litio es un elemento muy reactivo y puede ocasionar problemas al reaccionar con la humedad o el medio ambiente.

Una vez ensamblada la celda, ésta se extrajo de la caja seca y se conectó a un sistema multicanal potenciostato/galvanostato^[53] diseñado para este tipo de experimentos. Los canales galvanostáticos permiten realizar trabajos con intensidades de corriente entre 10 μA y 10 mA, con valores de corriente ajustables cada 2.5 μA . La duración del paso constante puede fijarse entre 10 s y 10000 h. En los canales potenciostáticos se puede trabajar en un intervalo de potencial entre 5 y -5 V, con una resolución de 1.25 mV. Cada paso de potencial puede durar de 10 s hasta 10000 h.

El registro, procesamiento y análisis de los datos generados por el sistema multicanal potenciostato/galvanostato se realizó con la ayuda del programa Kaleidagraph^[54].

En los experimentos galvanostáticos, se aplicó una intensidad de corriente de $\pm 60 \mu\text{A}/0.5 \text{ h}$, con 2 horas de relajación en un potencial de trabajo de 3.2-1.1 V; $\pm 60 \mu\text{A}/0.5 \text{ h}$, en un potencial de trabajo de 3.2-0.4 V y de 3.2-0.01 V sin relajación. Los experimentos potenciostáticos se llevaron a cabo a una velocidad de barrido de $\pm 10 \text{ mV}/2 \text{ h}$, para un potencial de trabajo de 3.2-1.1 V; y $\pm 10 \text{ mV}/1 \text{ h}$ para un potencial de trabajo de 3.2-0.01 V.

El ensamblaje de la celda electroquímica se realizó de la siguiente manera:

1.- *Armado del medio cuerpo.*- El primer paso consistió en tomar uno de los dos pistones y, colocándole los dos empaques de polipropileno se introdujo aproximadamente 1 cm dentro del cuerpo principal de la celda, el cual en su interior cuenta con un plástico(mailar) de tamaño

apropiado para evitar un posible corto circuito de la celda al actuar éste como aislante. El pistón es fijado al medio cuerpo de la celda por una tuerca de acero.

2.- Agregado del cátodo, ánodo y electrolito.- El medio cuerpo de la celda armado se colocó en forma vertical, de tal manera que nos permitiera acomodar una pastilla de material activo(cátodo) en su interior, encima de ella se pusieron dos trozos de papel de fibra de vidrio en forma de círculo(separador), a continuación se colocó un trozo pequeño de litio metálico(ánodo) y encima de todo esto un disco de níquel(colector de corriente). Después se agregó el electrolito en una cantidad suficiente para empapar en forma total el cátodo y el ánodo.

3.- Cerrado de la celda.- Para finalizar el montaje de la celda, se colocó un resorte sobre el disco de níquel y por último el otro pistón con sus respectivos empaques de polipropileno, presionamos con las manos ambas partes de la celda(superior e inferior) y utilizando una tuerca de acero se fijo el pistón sellando herméticamente la celda.

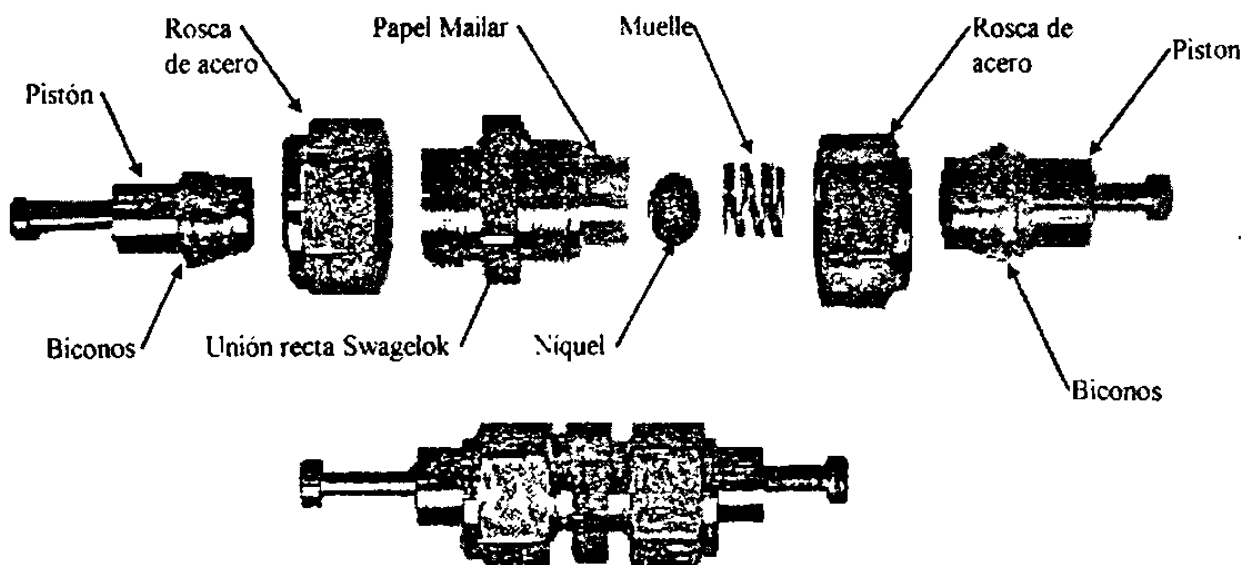


Figura 5. Celda Electroquímica tipo Swagelok

2.4 Evaluación del Coeficiente de Difusión Química, D

El parámetro cinético que describe la velocidad con la cual los iones difunden a través del enrejado cristalino es la difusión química y usualmente se le conoce como el coeficiente de difusión química (D)^[16]. Para la evaluación del mismo se puede hacer uso de las técnicas electroquímicas (GITT y PITT) y la Impedancia de Warburg, ya que mediante estas técnicas se puede obtener información cinética de los procesos ocurridos en el electrodo de inserción^[55-56].

En este estudio en particular se utilizará la técnica PITT para medir el coeficiente de difusión química de Li^+ , la cual se basa en la ecuación diferencial de la segunda ley de Fick:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} \quad \text{Ec. 2.2}$$

de donde x representa la distancia entre la interfase electrodo-electrolito, C_A la concentración local y D el coeficiente de difusión química.

Una vez alcanzado el equilibrio después de cada paso de potencial (ΔE), el cambio en la estequiometría (Δx), estará directamente relacionado al gradiente de concentración en función de:

$$\Delta x = V_M (C_s - C_0) = Q / Z_A F n_B \quad \text{Ec. 2.3}$$

de donde V_M representa el volumen molar del electrodo, $C_s - C_0$ es el gradiente de concentración electrodo-interfase, Q es la carga total transferida durante el paso de potencial (ΔE), Z_A es la carga efectiva de la especie insertada y n_B indica el número de moles del óxido^[57].

Las expresiones de intensidad de corriente-tiempo, $I(t)$, en términos de la carga(Q), estarán definidas por:

$$I(t) = (Q D^{1/2} / L \pi^{1/2}) (1/ t) \quad \text{si } t \ll L^2 / D \quad \text{Ec. 2.4}$$

$$I(t) = (2Q D / L^2) \exp (- \pi^2 D t / 4 L^2) \quad \text{si } t \gg L^2 / D \quad \text{Ec. 2.5}$$

de dónde se asume que $V_M n_B / S = L$, dónde S es el área seccional entre el electrodo-interfase, y Q la carga generada por el sistema después de cada paso de potencial^[57].

La ventaja de utilizar este método es que se evita la presencia de reacciones laterales como la nucleación de nuevas fases, aunque no se puede eliminar fácilmente la caída óhmica presente durante el paso de potencial aplicado(ΔE) la cual varía con el tiempo.

Las celdas electroquímicas con configuración $\text{Li} // \text{Nb}_{8-n}\text{W}_{9+n}\text{O}_{47}$ fueron descargadas aplicando pequeños pasos de potencial(ΔE), de -10 mV/12 h, en un intervalo de potencial de 3.2-1.1 Voltios vs Li^+/Li^0 .

Capítulo 3

Resultados

- 3.1 Síntesis y caracterización Estructural*
- 3.2 Inserción electroquímica de Litio*
- 3.3 Seguimiento Estructural a través de Rayos-X in situ*
- 3.4 Evaluación del Coeficiente de Difusión Química, D*
- 3.5 Diagrama de Fases del Sistema $\text{Li//Nb}_{8-n}\text{W}_{9+n}\text{O}_{47}$ ($1 \leq n \leq 6$)*
- 3.6 Discusión de Resultados*

3.1 Síntesis y Caracterización Estructural

Todas las composiciones preparadas e incluidas dentro de la solución sólida $\text{Nb}_{8-n}\text{W}_{9+n}\text{O}_{47}$ produjeron un polvo muy fino de color azul oscuro. Éste fue caracterizado en cada caso a través de las técnicas de difracción de rayos-X en polvos, microscopía electrónica de alta resolución y técnicas electroquímicas.

Los diagramas de difracción de rayos-X obtenidos para cada una de las composiciones preparadas se muestran en la figura 6.

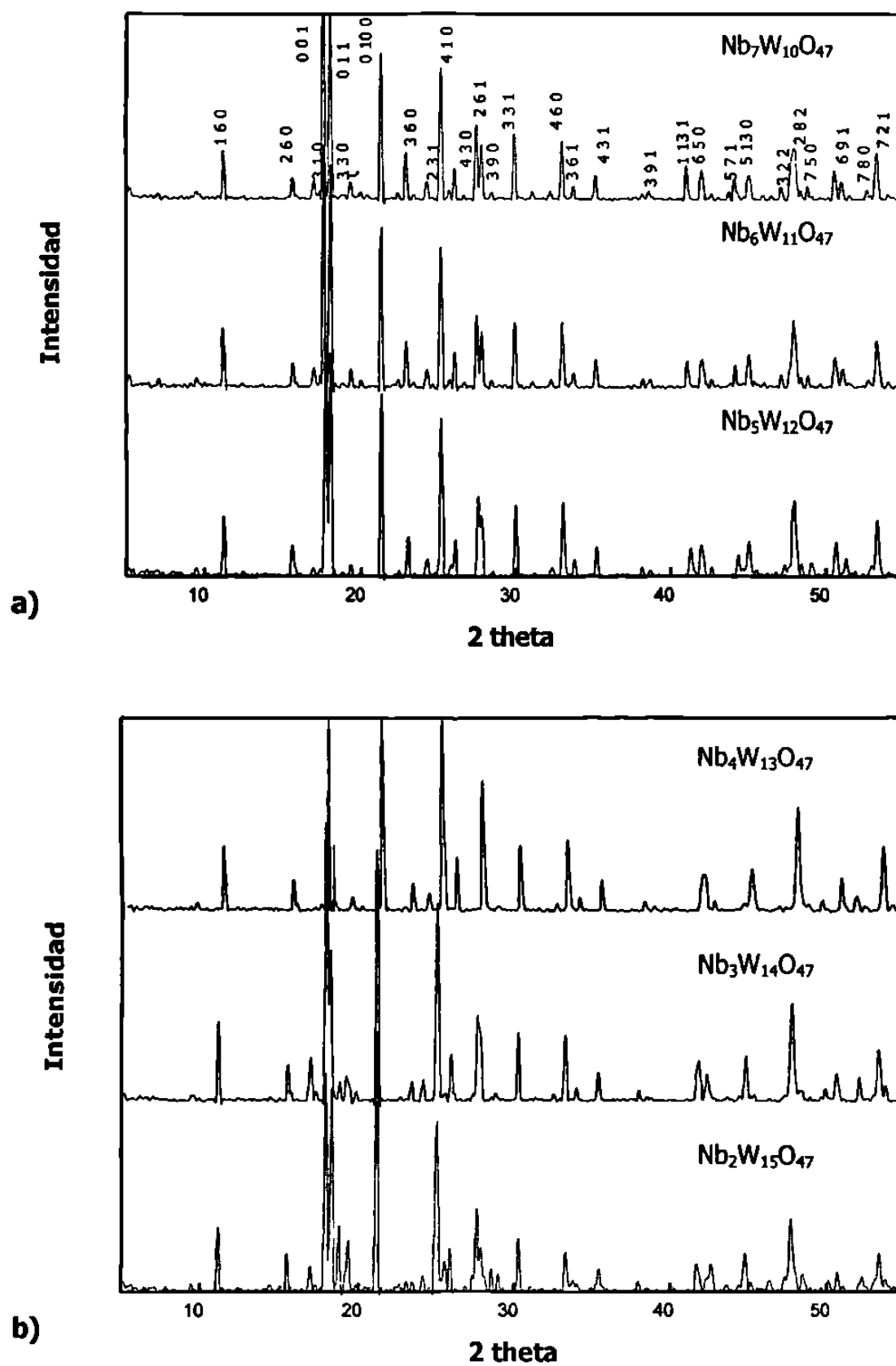


Figura 6.- Diagramas de difracción de rayos-X de las diferentes composiciones pertenecientes a la solución sólida $\text{Nb}_{8-n}\text{W}_{9+n}\text{O}_{47}$ ($1 \leq n \leq 6$).

Todas las reflexiones presentes en los diagramas de difracción pudieron ser asignadas tomando como referencia el patrón de difracción de rayos-X de $\text{Nb}_8\text{W}_9\text{O}_{47}$ ^[58]. Para llevar a cabo una caracterización inicial, fue necesario realizar la difracción de rayos-X con KCl (25 % aprox.) como estándar interno. El tratamiento de los datos se hizo a través del programa de refinamiento de parámetros de celda llamado AFFMA, tomando como base la celda ortorrómbica de $\text{Nb}_8\text{W}_9\text{O}_{47}$ reportada en bibliografía^[31-32]. Los valores obtenidos de los parámetros de red y el volumen de la celda para cada composición son muy similares entre sí, no existiendo una relación entre estos y la relación molar Nb/W de cada una de las composiciones sintetizadas, ver Tabla III.

Tabla III.- Parámetros de celda obtenidos a través del programa AFFMA para cada una de las composiciones de la solución sólida $\text{Nb}_{8-n}\text{W}_{9+n}\text{O}_{47}$ ($1 \leq n \leq 6$).

Composición	Parámetros de Celda (Å)			Volumen (Å ³)
	a	b	c	
$\text{Nb}_8\text{W}_9\text{O}_{47}$ *	12.25	36.59	3.897	1746
$\text{Nb}_7\text{W}_{10}\text{O}_{47}$	12.25(4)	36.4(9)	3.90(0)	1744
$\text{Nb}_6\text{W}_{11}\text{O}_{47}$ (a)	12.25(0)	36.5(7)	3.90(4)	1749
$\text{Nb}_5\text{W}_{12}\text{O}_{47}$ (a)	12.24(4)	36.5(0)	3.89(8)	1742
$\text{Nb}_5\text{W}_{12}\text{O}_{47}$ (b)	12.24(0)	36.5(7)	3.90(0)	1746
$\text{Nb}_4\text{W}_{13}\text{O}_{47}$ (a)	12.2(5)	36.5(5)	3.89(7)	1745
$\text{Nb}_4\text{W}_{13}\text{O}_{47}$ (b)	12.2(6)	36.5(4)	3.89(6)	1745
$\text{Nb}_3\text{W}_{14}\text{O}_{47}$	12.26(0)	36.4(9)	3.89(7)	1743
$\text{Nb}_2\text{W}_{15}\text{O}_{47}$	12.2(5)	36.5(1)	3.89(5)	1743

(a) y (b) indican que se utilizaron mezclas distintas de los óxidos de partida y diferentes proporciones estequiométricas en su preparación. * es la fase representativa de la solución sólida $\text{Nb}_{8-n}\text{W}_{9+n}\text{O}_{47}$ ($1 \leq n \leq 6$), $n=0$, tomado de la referencia 32.

De acuerdo a lo observado en la Tabla III, la similitud en los parámetros de red obtenidos para cada una de las composiciones hacen difícil su completa caracterización a través de esta técnica.

Para poder tener una certeza en la caracterización estructural de los materiales estudiados se decidió realizar un análisis estructural más profundo a través de la microscopía electrónica de alta resolución, la cual como se sabe, nos permite además observar el ordenamiento y los posibles defectos del enrejado cristalino a nivel local. Cabe mencionar que el análisis sólo fue hecho para algunas de estas composiciones.

La caracterización a través de la difracción de electrones se llevó a cabo en 3 de las composiciones de la solución sólida, $\text{Nb}_2\text{W}_{15}\text{O}_{47}$, $\text{Nb}_4\text{W}_{13}\text{O}_{47}$ y $\text{Nb}_7\text{W}_{10}\text{O}_{47}$. La difracción de electrones en las 3 composiciones analizadas mostró la red ortorrómbica típica para esta familia de fases^[59-60].

Para la composición $\text{Nb}_2\text{W}_{15}\text{O}_{47}$, el patrón de difracción de electrones y la correspondiente imagen a lo largo del eje $[0\ 1\ 0]$ se muestran en la Figura 7. En la imagen puede observarse un tipo de arreglo estructural que corresponde a la formación de columnas pentagonales similar al presente en los bronce tetragonales de tungsteno, y aun cuando en bibliografía se menciona que esta composición debería presentar intercrecimiento de unidades del tipo ReO_3 ^[36,61], en esta imagen es difícil apreciarlo ya que solamente se observa un tipo de estructura que corresponde al tipo TTB.

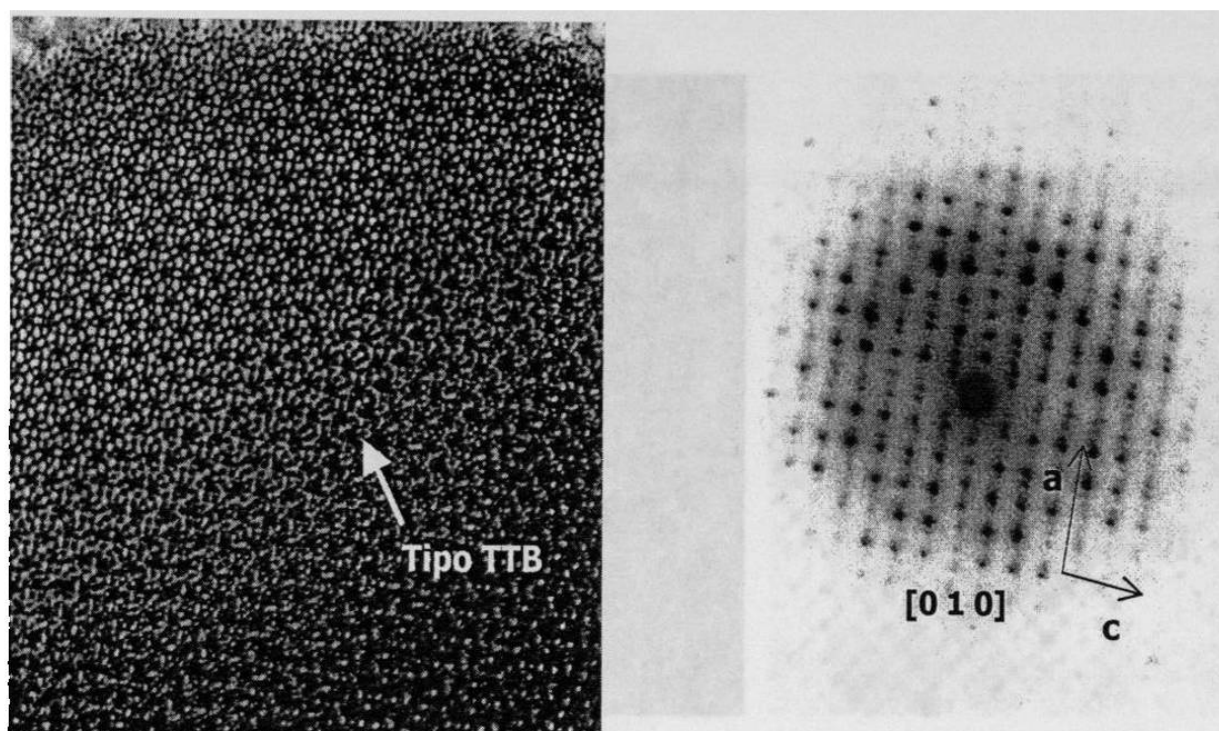


Figura 7.- Diagrama de difracción de electrones e imagen de la composición $\text{Nb}_2\text{W}_{15}\text{O}_{47}$ en el eje de zona $[0\ 1\ 0]$.

La figura 8 muestra el diagrama de difracción de electrones a lo largo del eje $[0\ 1\ 0]$ y su correspondiente imagen para la composición $\text{Nb}_4\text{W}_{13}\text{O}_{47}$. En ésta, puede apreciarse claramente la formación de las columnas pentagonales que constituyen la base de la estructura tipo TTB.

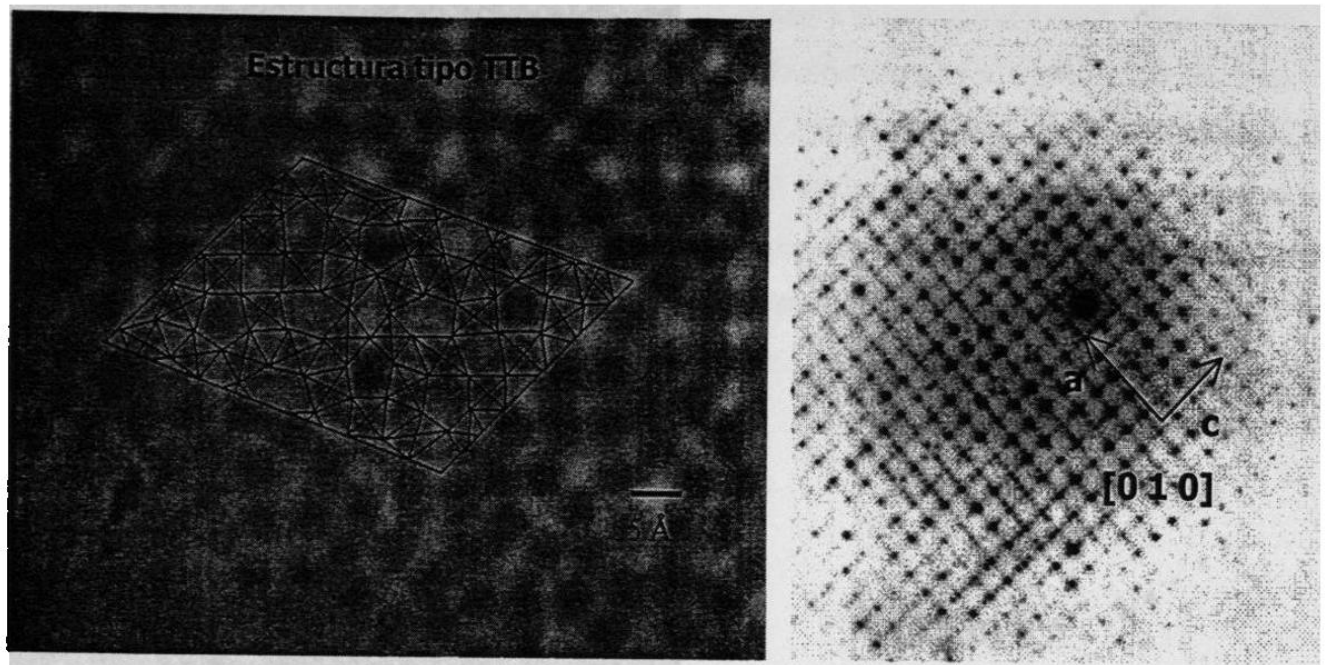


Figura 8.- Diagrama de difracción de electrones e imagen de la composición $\text{Nb}_4\text{W}_{13}\text{O}_{47}$ en el eje de zona $[0\ 1\ 0]$.

El patrón de difracción de electrones y la correspondiente imagen para la composición $\text{Nb}_7\text{W}_{10}\text{O}_{47}$ en el eje de zona $[0\ 1\ 0]$ se muestran en la figura 9. La interpretación del diagrama ha sido realizada tomando en cuenta nuevamente la red ortorrómbica tipo TTB de $\text{Nb}_8\text{W}_9\text{O}_{47}$.

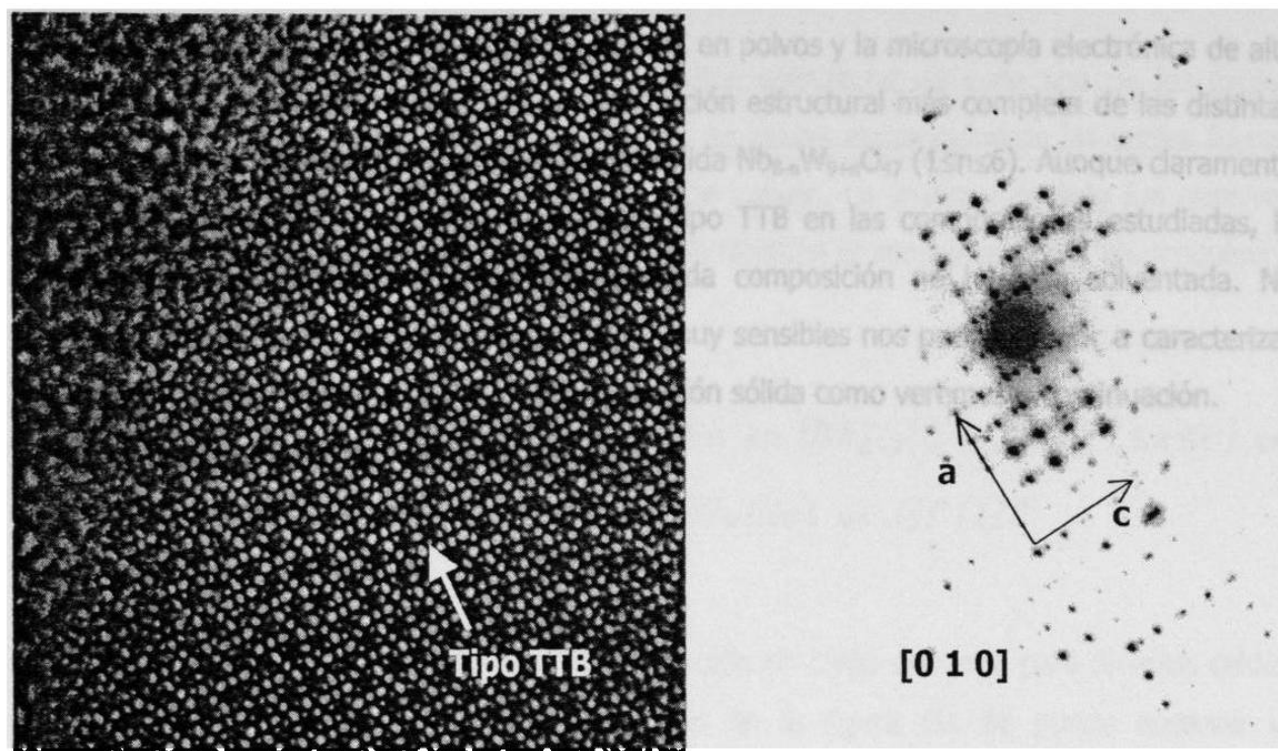


Figura 9.- Diagrama de difracción de electrones e imagen a lo largo del eje $[0\ 1\ 0]$, para la composición $\text{Nb}_7\text{W}_{10}\text{O}_{47}$.

Aunque en algunos casos ha sido observado cierto desorden en los cristales estudiados, en general la difracción de electrones nos ha mostrado la formación de la estructura tipo TTB en todo el intervalo de la solución sólida $\text{Nb}_{8-n}\text{W}_{9+n}\text{O}_{47}$.

Los análisis XPS no resultaron del todo provechosos ya que las señales de energía tanto de Nb^{+5} como de Nb^{+4} (206.4 y 207.2 eV, respectivamente) y de W^{+6} como de W^{+4} (35.4 y 35.8 eV, respectivamente) están muy próximas entre sí. Esto hace difícil la interpretación de los diagramas obtenidos para nuestras composiciones, ya que las señales aparecen entre los valores anteriormente mencionados, provocando con ello el error en la determinación del estado de oxidación del elemento presente. De esta manera encontramos que la técnica XPS no es muy adecuada para este caso.

A partir de toda la información descrita anteriormente, podemos decir que utilizando técnicas en conjunto como la difracción de rayos-X en polvos y la microscopía electrónica de alta resolución ha sido posible realizar una caracterización estructural más completa de las distintas composiciones que forman parte de la solución sólida $\text{Nb}_{8-n}\text{W}_{9+n}\text{O}_{47}$ ($1 \leq n \leq 6$). Aunque claramente hemos mostrado la formación de la estructura tipo TTB en las composiciones estudiadas, la dificultad en la caracterización individual de cada composición no ha sido solventada. No obstante, el empleo de técnicas electroquímicas muy sensibles nos puede ayudar a caracterizar de manera particular cada composición de la solución sólida como veremos a continuación.

3.2 Inserción Electroquímica de Litio

Después de haber realizado la caracterización estructural de cada uno de los óxidos sintetizados, éstos fueron utilizados como cátodos en celdas electroquímicas las cuales fueron sometidas a distintas condiciones experimentales de trabajo. La finalidad de esto fue observar los procesos que ocurren en el electrodo, así como también el comportamiento electroquímico de los óxidos ante la inserción de litio.

3.2.1 Inserción Electroquímica de Litio en $Nb_{8-n}W_{9+n}O_{47}$ ($1 \leq n \leq 6$) en el intervalo de potencial de 3.2-1.1 Voltios vs Li^+/Li^0

Los resultados obtenidos durante el primer ciclo de carga-descarga para diversas celdas con configuración $Li//Nb_{8-n}W_{9+n}O_{47}$ son mostrados en la figura 10. Se puede observar la evolución del potencial de la celda con respecto a la composición de litio insertado, E vs x , para cada una de las composiciones de la solución sólida, en un rango de potencial de trabajo de 3.2-1.1 V vs Li^+/Li^0 . Aunque con algunas diferencias en los valores de composición, las curvas electroquímicas presentan una gran similitud entre sí, de aquí que podamos pensar que el proceso de inserción de litio se lleva a cabo a través de un mecanismo similar. Lo anterior no es de extrañar si tomamos en cuenta la naturaleza isoestructural de las mismas.

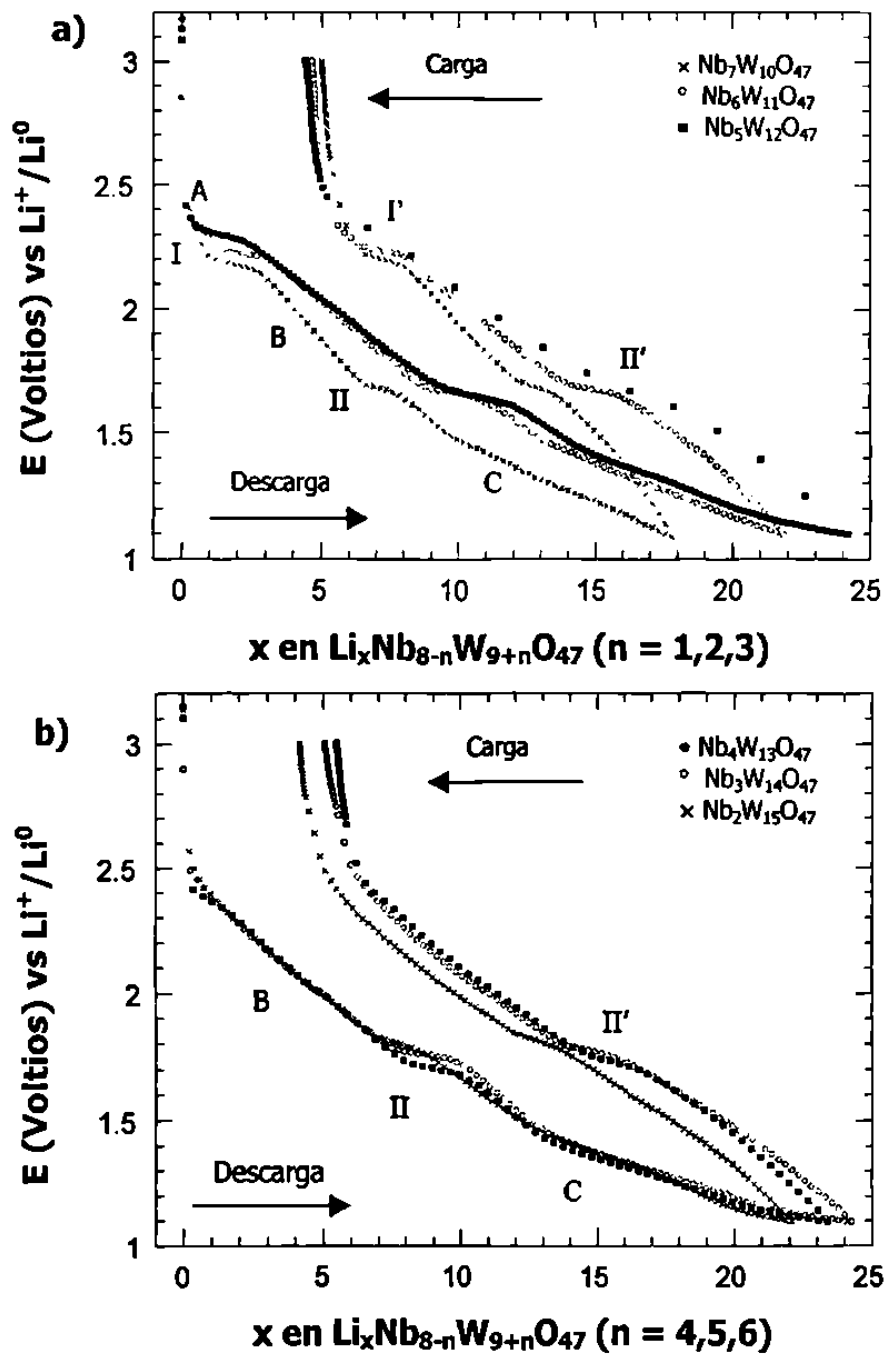


Figura 10.- Diagrama E vs x de un conjunto de celdas con configuración $\text{Li}/\text{Nb}_{8-n}\text{W}_{9+n}\text{O}_{47}$ ($1 \leq n \leq 6$) durante 1 ciclo completo de carga-descarga. La intensidad de corriente aplicada fue de $\pm 60 \mu\text{A} / 0.5 \text{ h}$. con 2 h de relajación.

El común denominador en estas curvas es la presencia de 2 regiones o mesetas de potencial constante, las cuales aparecen a un potencial promedio(\bar{E}) de 2.25 y 1.70 Voltios vs Li^+/Li^0 , marcadas como I y II respectivamente, separadas a su vez por tres regiones donde el potencial varía abruptamente en función de la composición (A, B, C).

En una primera aproximación podemos asignar las regiones I y II como zonas donde 2 fases coexisten en equilibrio (durante una transición de primer orden) y las zonas A, B, y C como regiones de solución sólida. Analizando en conjunto las gráficas observamos una gradual desaparición de la meseta I a medida que disminuye el contenido en niobio en cada óxido. Incluso, para composiciones con $n \leq 4$ dicha región desaparece completamente.

La inserción electroquímica de litio a través de la técnica PITT nos permite detectar a través de las curvas E vs I, los distintos procesos que ocurren durante la reducción u oxidación en una celda al llevarse a cabo el proceso de carga - descarga de la misma^[62-63]. Por otra parte, la representación I vs t , muestra en forma detallada el comportamiento electroquímico del sistema, así como también la cinética del proceso de inserción.

En la figura 11 se ha representado la variación del potencial de un conjunto de celdas con configuración $\text{Li}/\text{Nb}_{8-n}\text{W}_{9+n}\text{O}_{47}$ en función de la intensidad de corriente generada, E vs I. En ella podemos observar la presencia de tres máximos de reducción, los cuales han sido identificados como I, II y III, respectivamente. Los dos primeros corresponden con las mesetas de potencial detectadas en la curva E-x e identificadas de igual manera. Por lo mismo, no es de extrañar que se detecte un ligero desplazamiento de los dos máximos de reducción hacia potenciales menores conforme aumenta el contenido en niobio, y que el máximo I desaparezca en forma gradual a medida que disminuye el contenido en niobio. Por otra parte, el máximo III que aparece a un potencial promedio(\bar{E}) de 1.4 Voltios vs Li^+/Li^0 , aunque para algunas composiciones parece estar bien definido para otras no lo es tanto, de ahí la problemática para su identificación. Por otra parte, todos los procesos detectados durante la descarga de las celdas

también han sido identificados en el proceso de carga de las mismas, lo cual corrobora la reversibilidad de la reacción en este rango de potencial de trabajo.

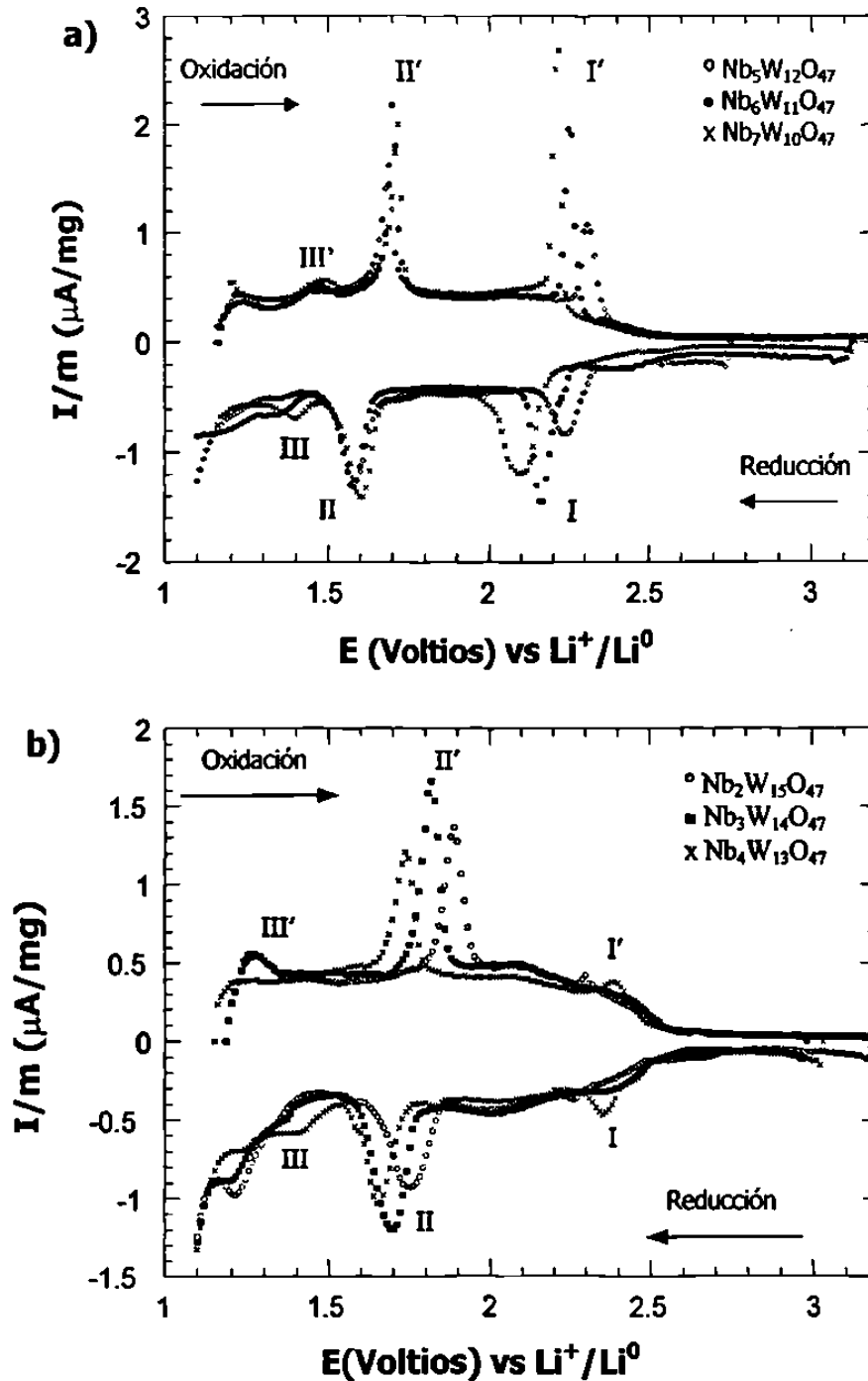


Figura 11.- Diagrama I vs E de un conjunto de celdas con configuración $\text{Li} // \text{Nb}_{8-n}\text{W}_{9+n}\text{O}_{47}$ ($1 \leq n \leq 6$) que muestran 1 ciclo completo de carga-descarga. La velocidad de barrido utilizada fue de $\pm 10 \text{ mV}/2 \text{ h}$.

El análisis del perfil de las curvas de relajación I vs t es muy útil ya que nos permite conocer la naturaleza de los procesos existentes en el electrodo de inserción^[14,48,64]. Por ejemplo, si en cada paso de potencial (ΔE) se observa como varía, al relajarse el sistema, la intensidad de corriente en función del tiempo podemos deducir si el sistema atraviesa una transición de primer orden, o bien, una solución sólida.

A manera de ejemplo general ambos casos han sido representados en la figura 12. Así, observando en detalle la relajación de $I(t)$ para la región vecina a un máximo de reducción se detecta una clara diferencia en la forma de las curvas I - t para cada valor de potencial antes y después del máximo, ver figura 12a. Por el contrario, la figura 12b muestra un comportamiento homogéneo en la relajación de $I(t)$ para cada valor de potencial. Estos comportamientos pueden generalizarse a lo que se debe esperar para regiones bifásicas y monofásicas respectivamente.

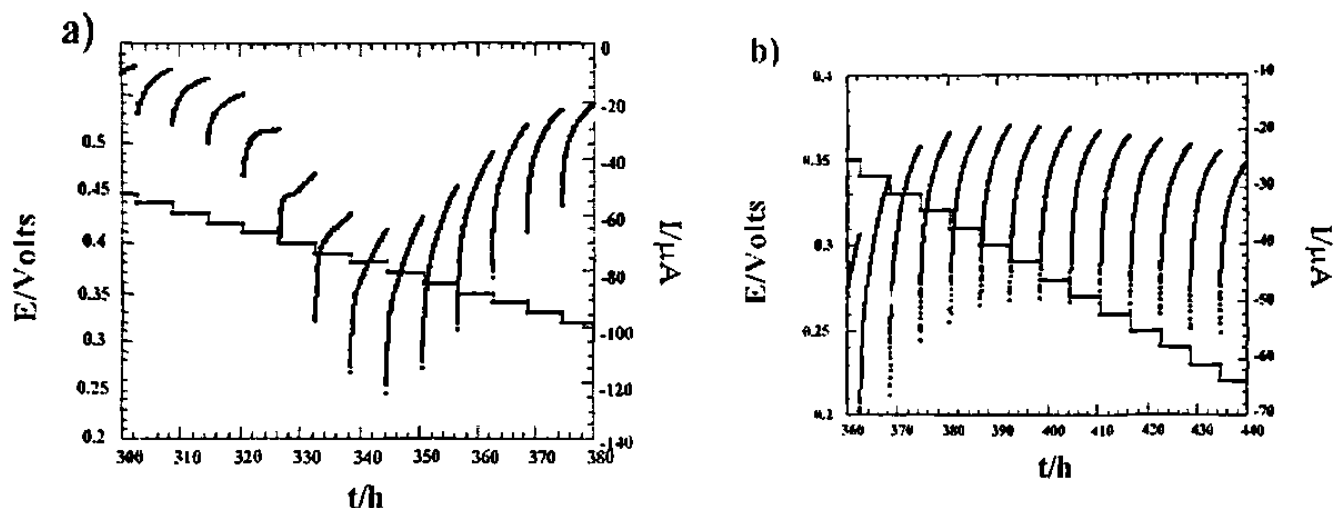


Figura 12.- Comportamiento de las curvas de relajación I vs t cuando atraviesa distintas regiones, a) región bifásica, y b) región de solución sólida.

El análisis de las curvas de relajación $I-t$ para los máximos de reducción I, II y III observados en la figura 11 arrojó que el comportamiento de dichas curvas antes y después de cada máximo es heterogéneo. Así, de esta manera, después de analizar las curvas de relajación en forma detallada, deducimos que los tres procesos que suceden en el electrodo corresponden a transiciones de primer orden, es decir, regiones donde coexisten dos fases en equilibrio. En las figuras 13 se muestran los diagramas $I-t$ de los máximos de reducción I, II y III, respectivamente, observando el comportamiento típico de las curvas de relajación $I(t)$ para la composición $Nb_7W_{10}O_{47}$.

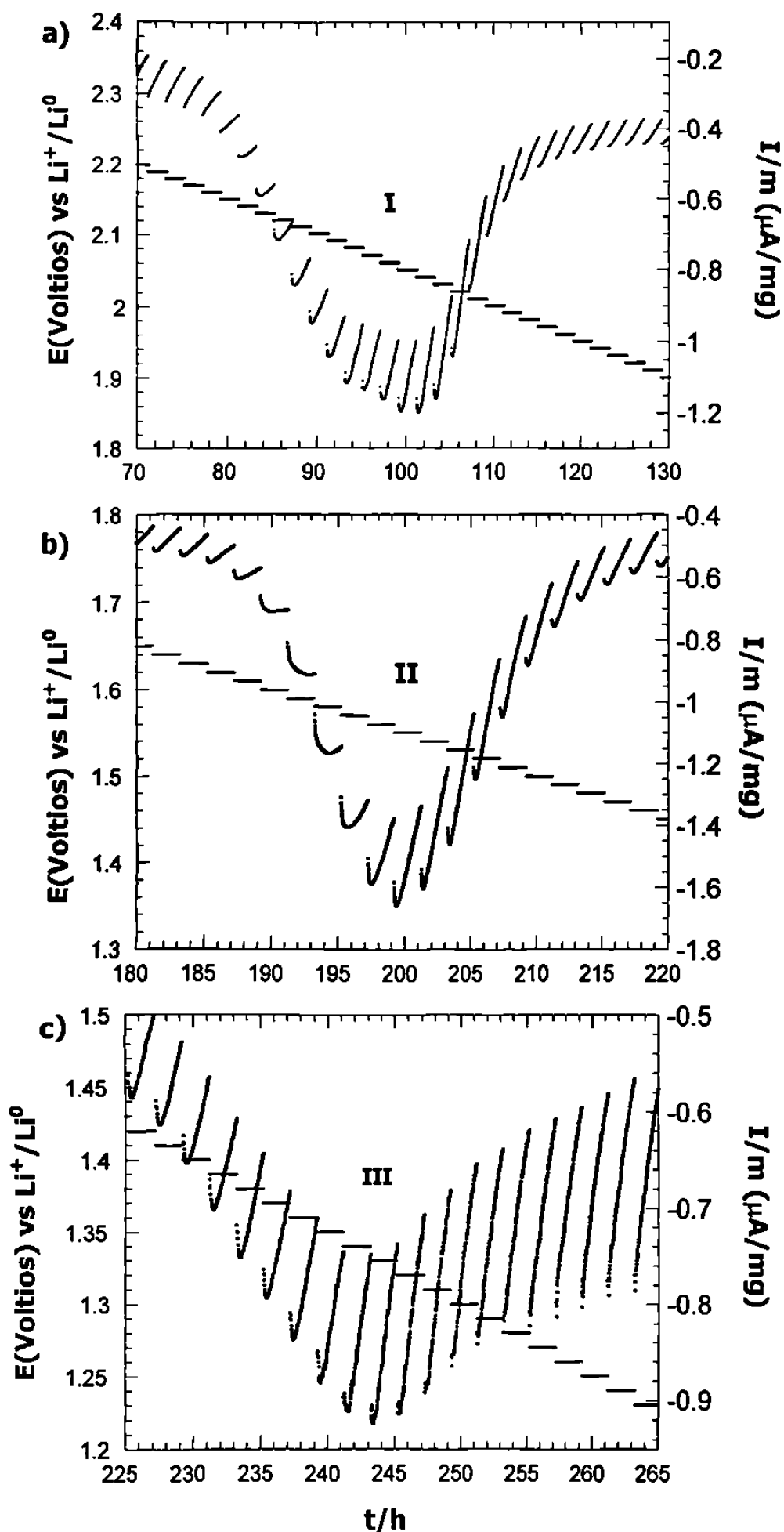


Figura 13. Curvas de relajación I vs t para la composición $\text{Nb}_7\text{W}_{10}\text{O}_{47}$. La velocidad de barrido utilizada fue de $\pm 10 \text{ mV}/2 \text{ h}$. a) Máximo I, b) Máximo II y c) Máximo III.

La Tabla IV resume los resultados obtenidos de la inserción de litio en $\text{Nb}_{8-n}\text{W}_{9+n}\text{O}_{47}$ cuando diversas celdas fueron cicadas en un intervalo de potencial de 3.2-1.1 V vs Li^+/Li^0 . La cantidad promedio de litio insertado fue de 22 litios/fórmula, valor que nos proporciona una capacidad específica promedio de celda de aproximadamente 170 Ah/Kg durante el primer ciclo. Aunque parece ser un valor aceptable, éste disminuye en subsecuentes ciclos de carga-descarga en un 25%. De hecho en la actualidad los sistemas que encontramos en el mercado utilizan diversos óxidos y sulfuros de metales de transición los cuales presentan capacidades específicas por encima de los 200 y 400 Ah/Kg para sistemas secundarios y primarios, respectivamente^[4,65].

Tabla IV. Máxima cantidad de litio insertado y correspondiente capacidad específica para cada una de las composiciones pertenecientes a la Solución Sólida $\text{Nb}_{8-n}\text{W}_{9+n}\text{O}_{47}$ ($1 \leq n \leq 6$), durante dos ciclos completos de carga-descarga.

Composiciones de la solución sólida	Átomos de Litio Insertados (Li^+)		Capacidad Específica (Ah/kg.)		Perdida después del 1er. ciclo
	1er. ciclo	2do. ciclo	1er. ciclo	2do. ciclo	%
$\text{Nb}_7\text{W}_{10}\text{O}_{47}$	18	13	149	108	27
$\text{Nb}_6\text{W}_{11}\text{O}_{47}$ (a)	20.5	15	169	121	28
$\text{Nb}_6\text{W}_{11}\text{O}_{47}$ (b)	22	17	177	137	22
$\text{Nb}_5\text{W}_{12}\text{O}_{47}$ (a)	25	20	195	156	20
$\text{Nb}_5\text{W}_{12}\text{O}_{47}$ (b)	20	16	156	125	20
$\text{Nb}_4\text{W}_{13}\text{O}_{47}$ (a)	23.5	18	174	136	22
$\text{Nb}_4\text{W}_{13}\text{O}_{47}$ (b)	23	19	175	145	17
$\text{Nb}_3\text{W}_{14}\text{O}_{47}$	24	19	178	141	21
$\text{Nb}_2\text{W}_{15}\text{O}_{47}$	22	18	160	131	18
Promedio	22	17	170	130	23

(a) y (b) indican que fueron preparadas utilizando distintas mezclas de los óxidos de partida y diferente relación estequiométrica.

3.2.2 Inserción Electroquímica de Litio en $Nb_{8-n}W_{9+n}O_{47}$ ($1 \leq n \leq 6$) en el intervalo de potencial de 3.2-0.4 Voltios vs Li^+/Li^0 .

Recientemente se ha encontrado que algunos óxidos de metales de transición han mostrado resultados interesantes ante el proceso de inserción de litio en intervalos de trabajo por encima de 4 Voltios y por debajo de 1.0 Voltios vs Li^+/Li^0 ^[66-67]. Lo anterior nos ha motivado a realizar el estudio electroquímico ampliando el intervalo de potencial de trabajo, buscando así un incremento considerable en la capacidad media de la celda, así como también una mayor reversibilidad.

Debido a que el comportamiento electroquímico para las composiciones de la solución sólida en el intervalo de 3.2-1.1 Voltios vs Li^+/Li^0 fue muy similar para todas ellas, se han seleccionado solamente algunas de éstas para trabajar en este intervalo de potencial. De esta manera, celdas con configuración $Li//Nb_{8-n}W_{9+n}O_{47}$ fueron descargadas hasta 0.4 Voltios vs Li^+/Li^0 encontrando los resultados que mostramos a continuación.

El estudio a través de la técnica GITT muestra en el diagrama E-x la presencia a bajos potenciales de una cuarta región de potencial constante, IV en la figura 14. Es importante resaltar el hecho de que la meseta IV abarca un amplio rango de composición (cerca de 10 litios), conduciendo así a una máxima cantidad de litio insertada en la celda durante esta etapa de alrededor de 40 litios/fórmula, lo cual produce una capacidad específica de celda promedio de 320 Ah/Kg. No obstante, dicho valor no puede ser mantenido en subsecuentes ciclos de carga-descarga. Así, la capacidad específica de la celda comienza a perderse en más del 50%, hecho que atribuimos al proceso correspondiente a la meseta IV, el cual puede tener su origen en transformaciones estructurales irreversibles en el material anfitrión.

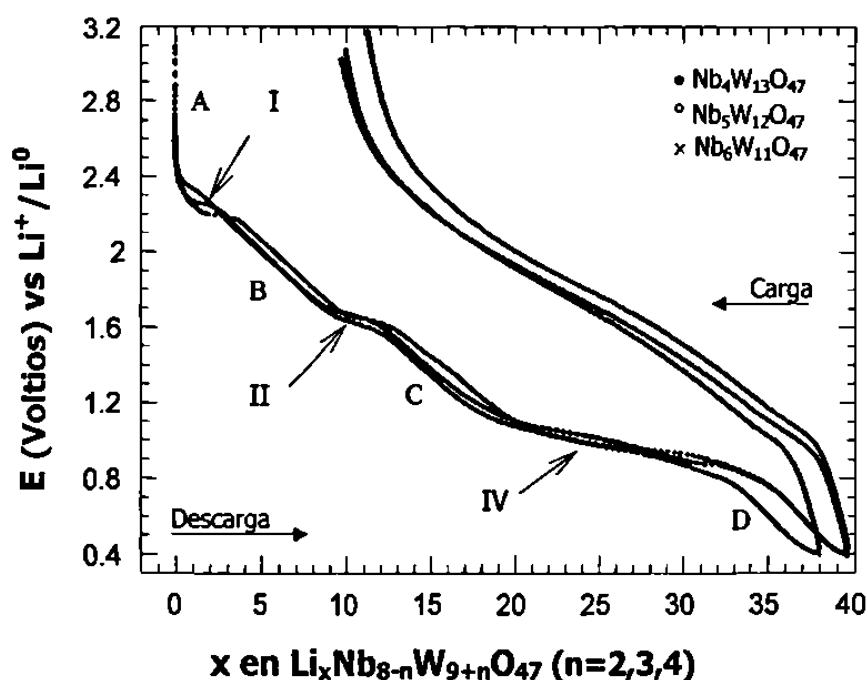


Figura 14.- Diagrama E vs x de las celdas con configuración Li//Nb₄W₁₃O₄₇, Li//Nb₅W₁₂O₄₇ y Li//Nb₆W₁₁O₄₇, durante 1 ciclo completo carga-descarga. La intensidad de corriente aplicada fue de $\pm 60 \mu\text{A} / 0.5 \text{ h}$.

Los resultados de los experimentos potencioestáticos en este intervalo de potencial se muestran en la figura 15. En ella se representa para cada composición su correspondiente proceso de descarga. Podemos observar la presencia del máximo de reducción identificado como IV que aparece a un potencial promedio (\bar{E}) de 1.1 V vs Li⁺/Li⁰, de acuerdo a cada una de las composiciones de la solución sólida. Aun más, podemos apreciar que para los compuestos donde $n \geq 4$, el máximo de reducción IV parece estar formado por dos procesos conformados por sus respectivos máximos de reducción. De hecho para las composiciones ricas en niobio, Nb₇W₁₀O₄₇ y Nb₆W₁₁O₄₇, el máximo de reducción IV esta formado por un solo máximo de reducción.

Por otra parte, también se pudo observar que durante el proceso de carga no aparece ningún máximo de oxidación, lo cual nos confirma la irreversibilidad de la reacción tal y como se había mencionado al analizar los experimentos galvanostáticos anteriormente.

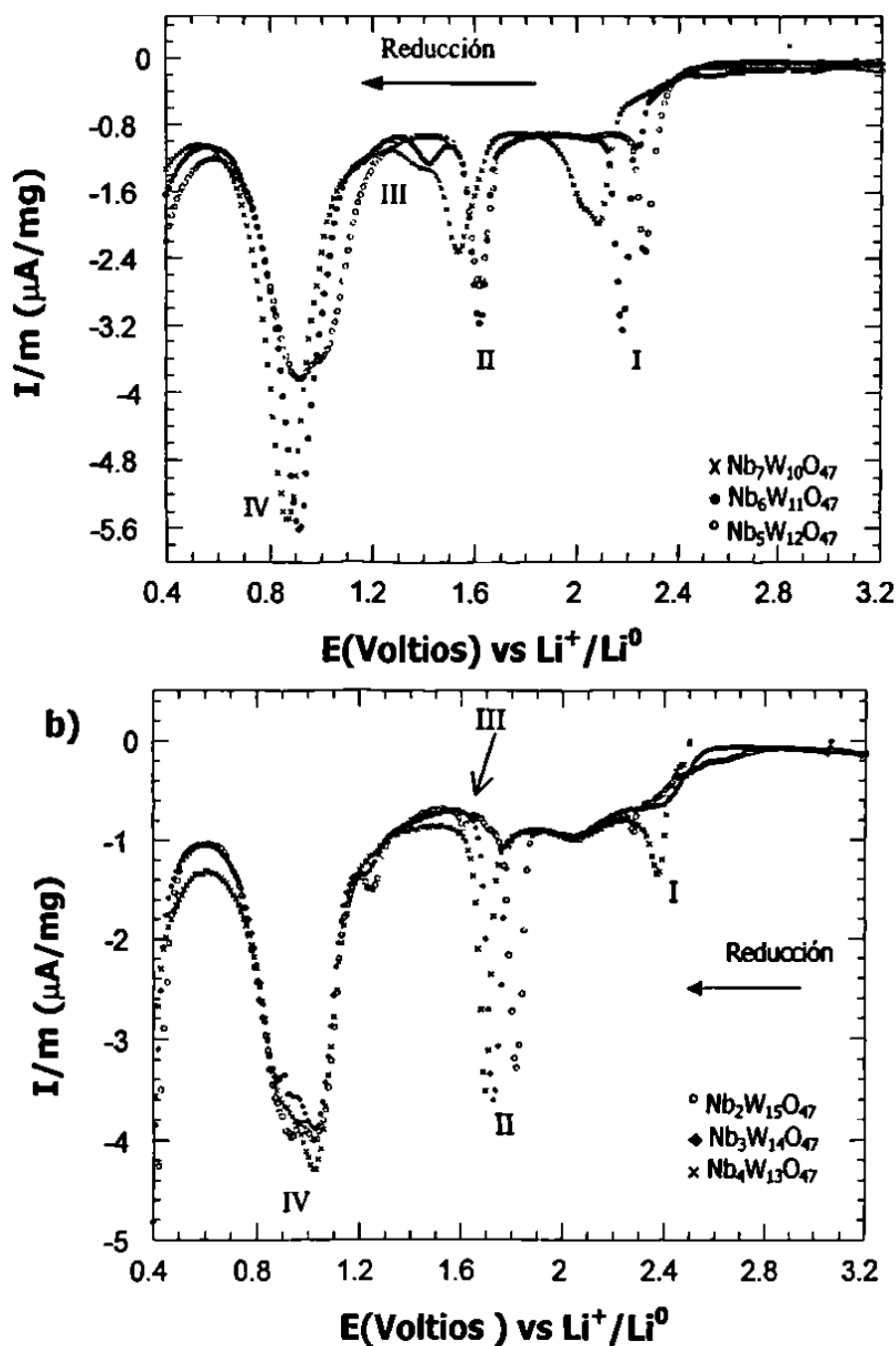


Figura 15. Diagrama E vs I que muestra el comportamiento electroquímico de las celdas con configuración $\text{Li}/\text{Nb}_{8-n}\text{W}_{9+n}\text{O}_{47}$, durante un ciclo completo de descarga. La velocidad de barrido fue de $\pm 10 \text{ mV/h}$.

El análisis de las curvas de relajación $I-t$ en la región de potencial vecina al máximo de reducción IV en la figura 16, mostró para la celda $\text{Li}/\text{Nb}_6\text{W}_{11}\text{O}_{47}$ en el inciso a) que dichas curvas siguen un comportamiento distinto antes y después del mismo, el cual es típico de una transición de primer orden. Mientras que para la celda $\text{Li}/\text{Nb}_4\text{W}_{13}\text{O}_{47}$ en el inciso b) de la misma figura, las curvas de relajación antes y después del máximo parecen tener un comportamiento muy similar, típico de una transición continua de fases, razón por la cual se podría pensar que realmente se trate de ésta. Así de esta manera, encontramos que en este intervalo de potencial para composiciones ricas en niobio ($n \leq 4$) el proceso está asociado a una transición de primer orden y para composiciones deficientes en niobio ($n > 4$), el proceso parece estar asociado a una transición continua de fases. De cualquier forma, para poder tener una certeza en ver si se trata efectivamente de una transición continua de fases en esta última, se tendrían que hacer experimentos a velocidades más lentas para conocer mejor la cinética del sistema.

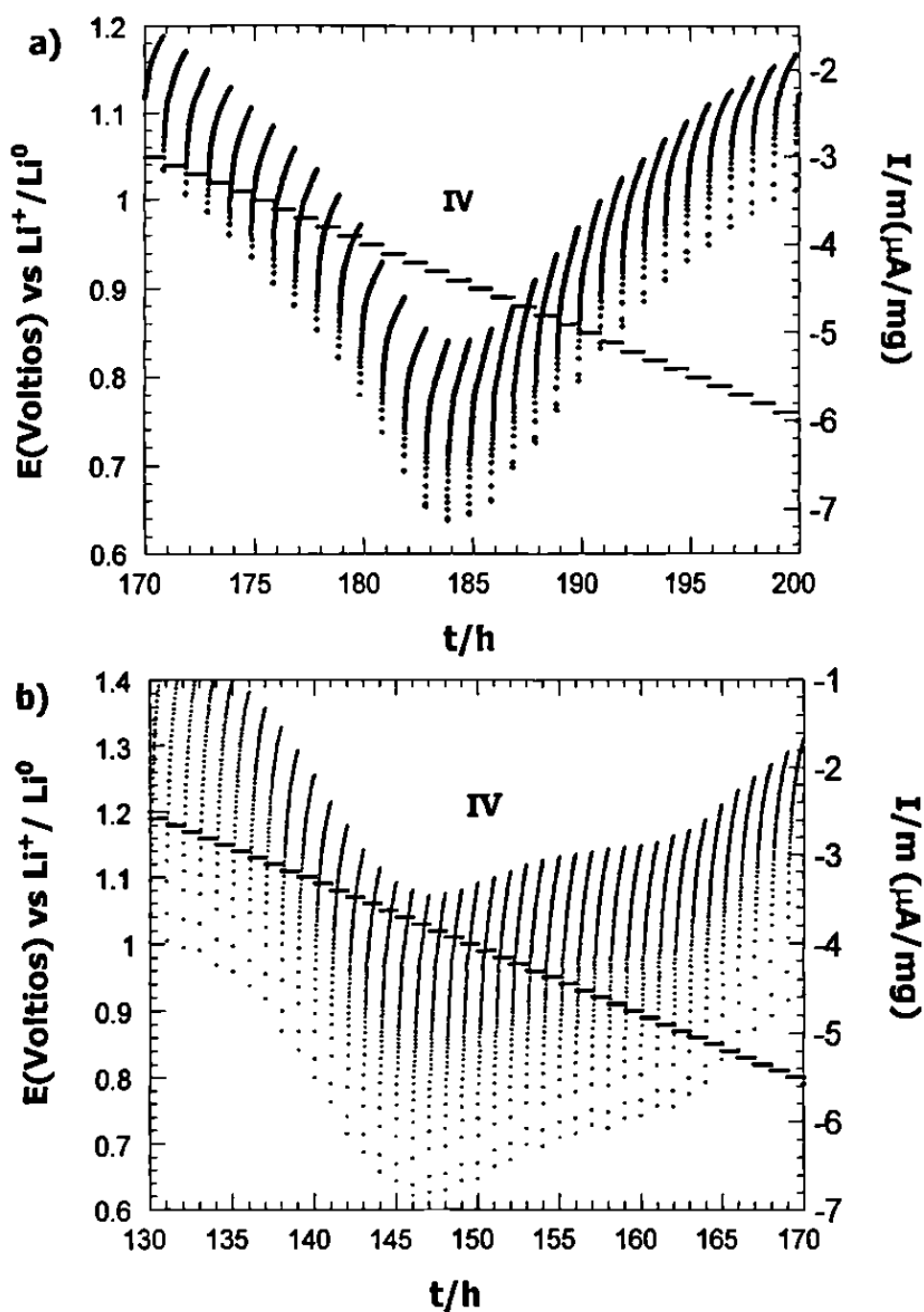


Figura 16. Diagrama I vs t de las curvas de relajación correspondientes al máximo de reducción IV, en a) $\text{Li}_x\text{Nb}_6\text{W}_{11}\text{O}_{47}$ y b) $\text{Li}_x\text{Nb}_4\text{W}_{13}\text{O}_{47}$. Velocidad de barrido de ± 10 mV/h.

3.2.3. Inserción Electroquímica de Litio en $Nb_{8-n}W_{9+n}O_{47}$ ($1 \leq n \leq 6$) en el intervalo de potencial de 3.2-0.01 Voltios vs Li^+/Li^0 .

Considerando la ventaja de contar con un electrolito que soporta un amplio intervalo de potencial sin degradarse, como es la sal de $LiPF_6$ disuelta en un solvente orgánico (EC-DMC, 1:1), se realizó la descarga de las celdas con configuración $Li//Nb_{8-n}W_{9+n}O_{47}$ hasta 0.01 Voltios vs Li^+/Li^0 .

Los resultados obtenidos en los experimentos galvanostáticos durante la descarga de las celdas mostraron la aparición de una quinta región de potencial constante la cual existe cerca de 0.4 V vs Li^+/Li^0 . El diagrama E-x de la figura 17 muestra la evolución del potencial en función de la cantidad de litio insertado para las celdas con configuración $Li//Nb_2W_{15}O_{47}$ y $Li//Nb_7W_{10}O_{47}$ en esta región de potencial.

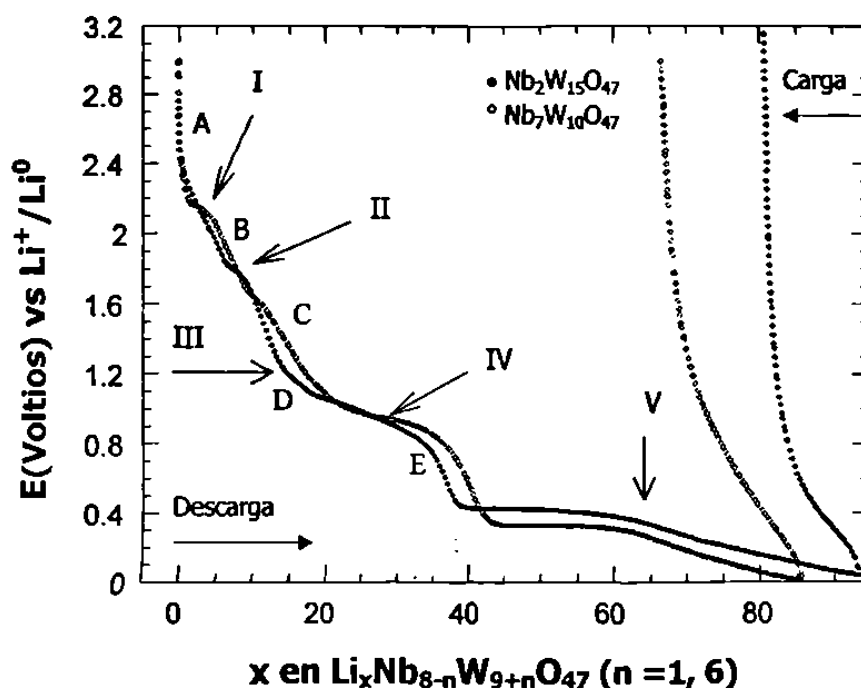


Figura 17. Diagrama E vs x para las celdas con configuración $Li//Nb_2W_{15}O_{47}$ y $Li//Nb_7W_{10}O_{47}$, en un intervalo de potencial de 3.0-0.01 Voltios vs Li^+/Li^0 . La intensidad de corriente aplicada fue de $\pm 60 \mu A / 0.5 h$.

Se puede apreciar que la meseta V esta completamente definida y abarca un amplio intervalo de composición (50 litios aprox.), asimismo, hemos encontrado que la cantidad de litio insertado durante el primer ciclo es de alrededor de 88 litios/formula, conduciendo a una capacidad especifica media de la celda de 680 Ah/Kg, valor que se pierde en un 90 % en subsecuentes ciclos de carga-descarga.

La presencia de este quinto proceso también se ha detectado en los experimentos potencioestáticos. Así, la presencia de un nuevo máximo de reducción ocurre en la zona de cercana 0.4 V vs Li^+/Li^0 . En la figura 18 se han representado la descarga de algunas de estas celdas para este intervalo de potencial.

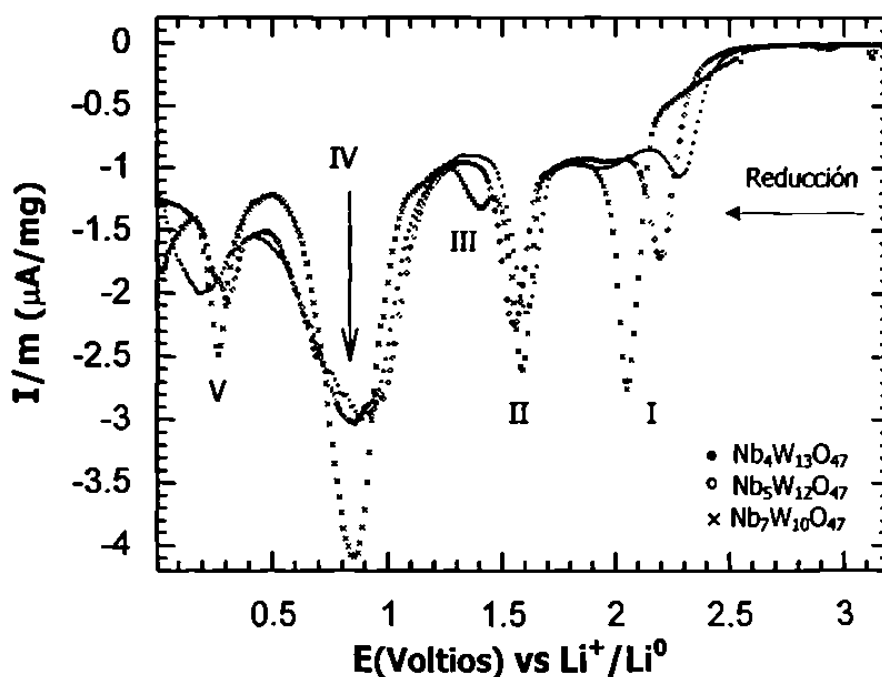


Figura 18. Diagrama E vs I de las celdas con configuración $\text{Li}/\text{Nb}_4\text{W}_{13}\text{O}_{47}$, $\text{Li}/\text{Nb}_5\text{W}_{12}\text{O}_{47}$ y $\text{Li}/\text{Nb}_7\text{W}_{10}\text{O}_{47}$ en el rango de potencial 3.2-0.01 Voltios vs Li^+/Li^0 . La velocidad de barrido fue de $\pm 10 \text{ mV}/\text{h}$.

Del perfil de las curvas I-t, podemos inferir nuevamente que la naturaleza de este máximo es debida a una transición de primer orden, ver figura 19.

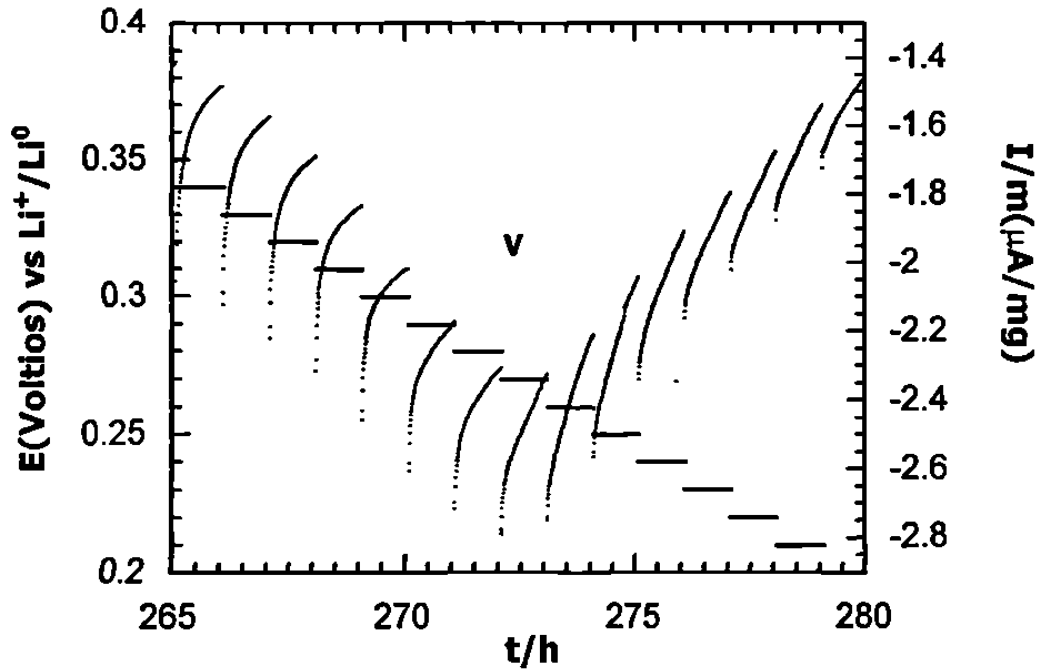


Figura 19.- Diagrama I vs t que muestra el comportamiento de las curvas de relajación del máximo de reducción V.

En la Tabla V se muestra el potencial de equilibrio de los cinco procesos que ocurren en el electrodo de inserción en cada una de las composiciones pertenecientes a la solución sólida $\text{Nb}_{8-n}\text{W}_{9+n}\text{O}_{47}$ ($1 \leq n \leq 6$) durante la inserción electroquímica de litio.

Tabla V. Valores aproximados de los potenciales de equilibrio promedio para los procesos de reducción que suceden en el electrodo durante la inserción electroquímica de litio.

Composición	1 ^{er} Proceso	2 ^{do} Proceso	3 ^{er} Proceso	4 ^o Proceso	5 ^o Proceso
$\text{Nb}_2\text{W}_{15}\text{O}_{47}$	-----	1.80	1.20	1.10	0.40
$\text{Nb}_3\text{W}_{14}\text{O}_{47}$	-----	1.75	1.30	1.20	*
$\text{Nb}_4\text{W}_{13}\text{O}_{47}$ (a)	2.35	1.65	-----	1.25	0.50
$\text{Nb}_4\text{W}_{13}\text{O}_{47}$ (b)	2.35	1.70	1.40	1.20	0.80
$\text{Nb}_5\text{W}_{12}\text{O}_{47}$ (a)	2.25	1.60	1.40	1.20	0.50
$\text{Nb}_5\text{W}_{12}\text{O}_{47}$ (b)	2.25	1.60	-----	1.20	*
$\text{Nb}_6\text{W}_{11}\text{O}_{47}$ (a)	2.20	1.60	1.40	1.10	0.35
$\text{Nb}_6\text{W}_{11}\text{O}_{47}$ (b)	2.20	1.60	1.40	1.00	0.40
$\text{Nb}_7\text{W}_{10}\text{O}_{47}$	2.20	1.70	1.45	1.00	0.40

* No fue calculado este valor.

3.3 Seguimiento Estructural del Enrejado Cristalino a través de Rayos-X *In Situ*

Uno de los aspectos importantes que se ha detectado durante el presente estudio es la irreversibilidad del sistema a potenciales menores a 0.4 Voltios vs Li^+/Li^0 , y la consiguiente pérdida de la capacidad específica ante subsecuentes ciclos de carga-descarga de la celda. Lo anterior puede tener origen en transformaciones de tipo estructural en el enrejado cristalino del óxido a medida que se incorporan grandes cantidades de litio. En este sentido, la técnica de difracción de rayos-X *in situ* nos permite seguir la evolución estructural del enrejado cristalino durante el proceso de la inserción electroquímica de litio^[39].

La descarga de la celda con configuración $\text{Li}/\text{Nb}_3\text{W}_{14}\text{O}_{47}$ representada en la figura 20 muestra la inserción de 26 litios/fórmula, mismos que son removidos en su mayor cantidad en el intervalo de potencial de 3.2-1.0 Voltios.

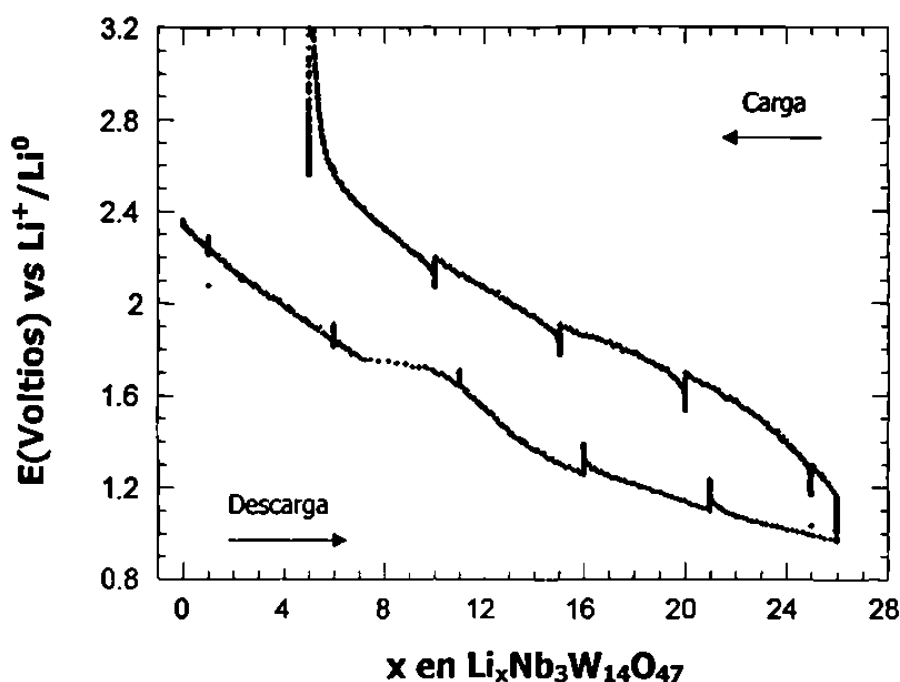
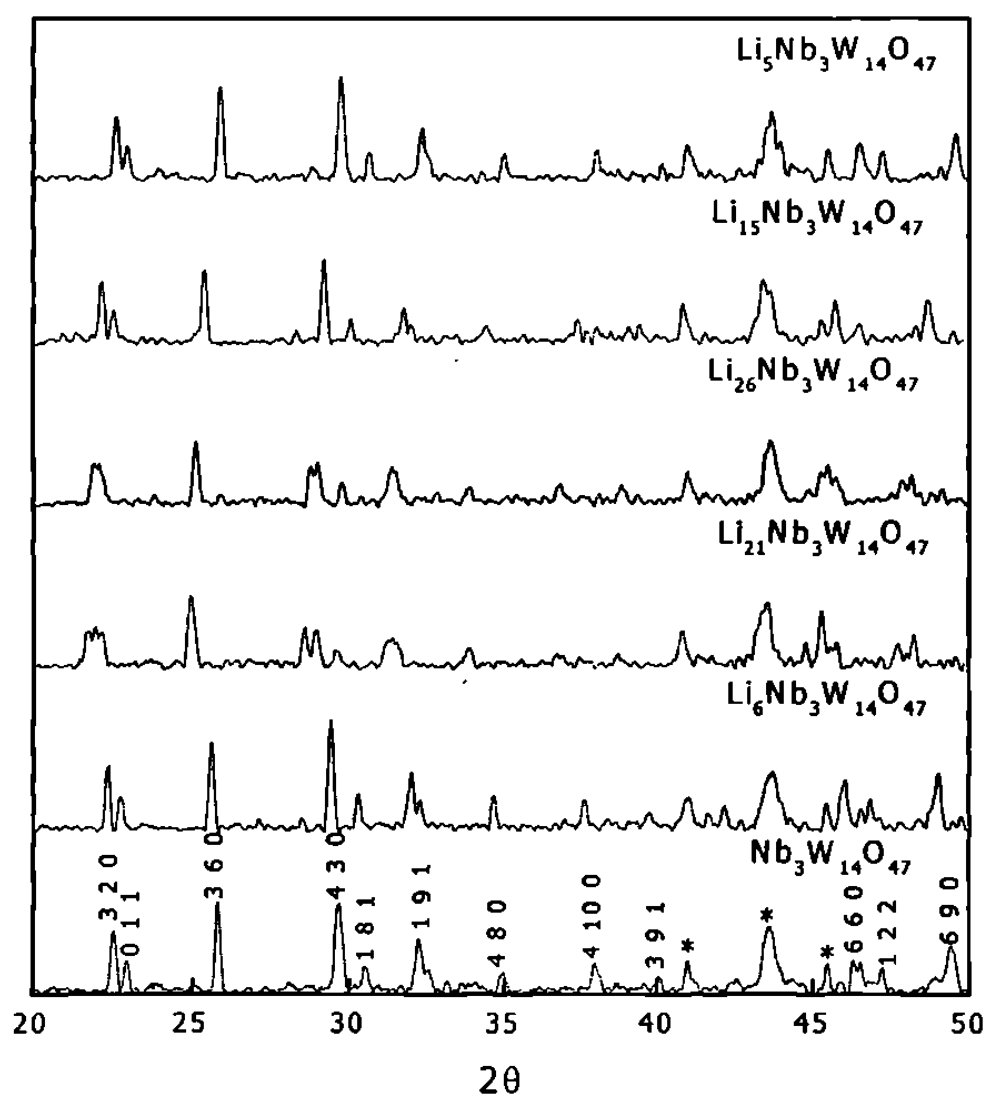


Figura 20. Comportamiento electroquímico de la celda con configuración $\text{Li}/\text{Nb}_3\text{W}_{14}\text{O}_{47}$ durante un ciclo completo de carga-descarga para la toma de rayos-X *in situ*.

En la figura 21 se muestran una serie de diagramas de difracción de rayos-X para la composición $\text{Nb}_3\text{W}_{14}\text{O}_{47}$, en los cuales podemos observar la gradual pérdida de la cristalinidad a medida que aumenta la cantidad de litio insertado. Dicho proceso es revertido durante la carga de la celda, dónde se observa de nuevo como aparecen las principales reflexiones del óxido de partida.



* señal del portamuestras

Figura 21. Diagrama de difracción de rayos-X *in situ* para la composición $\text{Li}_x\text{Nb}_3\text{W}_{14}\text{O}_{47}$.

Como se desprende de la figura 21, a medida que progresa la inserción de litio se produce un desplazamiento gradual de las reflexiones hacia ángulos menores durante el proceso de descarga de la celda y hacia ángulos mayores en el proceso de la carga, comportamiento característico de una solución sólida.

Tal comportamiento ante la inserción de litio fue muy similar en cada una de las composiciones de la solución sólida y por ello solamente hemos representado la difracción de rayos-X *in situ* de la composición $\text{Nb}_3\text{W}_{14}\text{O}_{47}$. En la Tabla VI se muestran los valores de los parámetros de celda obtenidos durante el proceso de inserción y desinserción de litio para la composición anteriormente mencionada.

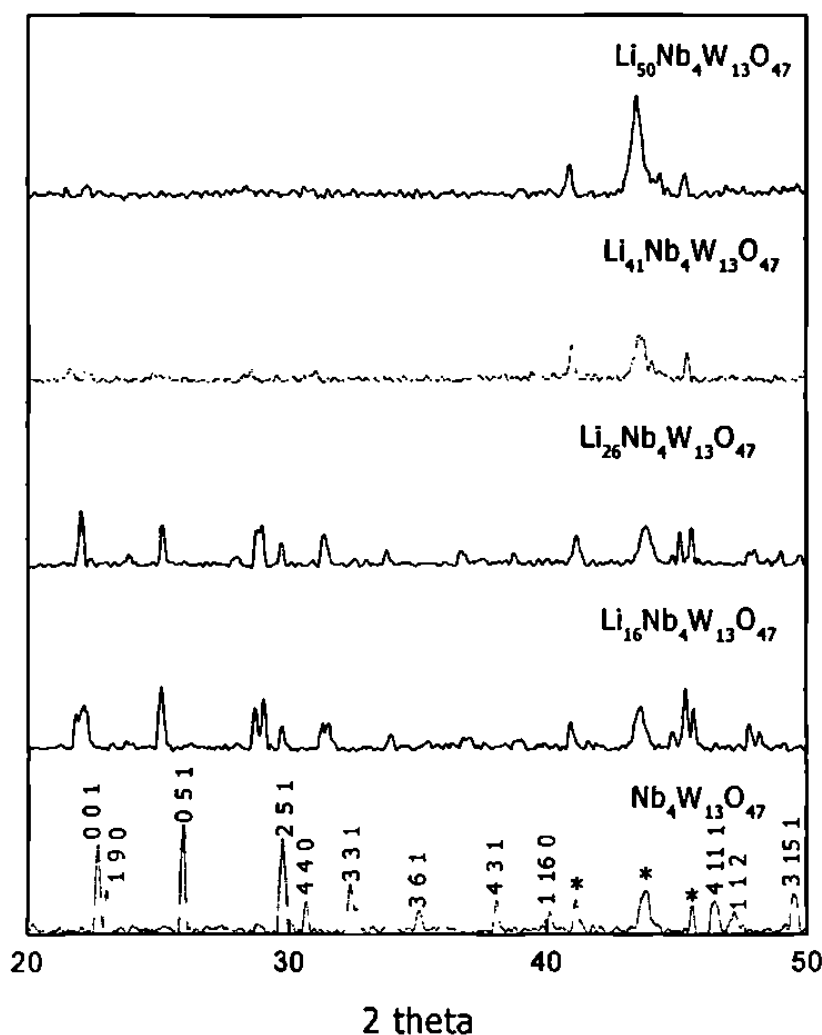
Tabla VI. Parámetros de celda obtenidos a través de la difracción de rayos-X *in situ* para la composición $\text{Nb}_3\text{W}_{14}\text{O}_{47}$ durante el proceso de inserción de litio.

Composición	Parámetros de Celda (Å)			Volumen (Å ³)
	a	b	c	
$\text{Nb}_3\text{W}_{14}\text{O}_{47}$ *	12.2(5)	36.5(1)	3.90(2)	1747
$\text{LiNb}_3\text{W}_{14}\text{O}_{47}$	12.2(7)	36.6(2)	3.91(0)	1757
$\text{Li}_6\text{Nb}_3\text{W}_{14}\text{O}_{47}$	12.3(6)	36.7(5)	3.93(2)	1787
$\text{Li}_{11}\text{Nb}_3\text{W}_{14}\text{O}_{47}$	12.4(0)	36.(8)	3.9(6)	1814
$\text{Li}_{16}\text{Nb}_3\text{W}_{14}\text{O}_{47}$	12.4(6)	36.(9)	3.9(7)	1832
$\text{Li}_{21}\text{Nb}_3\text{W}_{14}\text{O}_{47}$	12.5(7)	37.(0)	3.9(8)	1858
$\text{Li}_{26}\text{Nb}_3\text{W}_{14}\text{O}_{47}$	12.(4)	37.(2)	4.0(2)	1867
$\text{Li}_{15}\text{Nb}_3\text{W}_{14}\text{O}_{47}$	12.3(8)	36.8(4)	3.9(4)	1801
$\text{Li}_5\text{Nb}_3\text{W}_{14}\text{O}_{47}$	12.2(3)	36.3(4)	3.89(7)	1733

* Representa el óxido de partida

La introducción de litio en el seno del enrejado cristalino trae como consecuencia un aumento en el volumen de la celda, producto del incremento en el valor de los parámetros de celda. Tal situación se revierte durante la desinserción de litio como se observa en la Tabla VI.

Con el fin de confirmar si el origen de la irreversibilidad observada por debajo de 0.4 V vs Li^+/Li^0 es debido a transformaciones estructurales, hemos descargado diversas celdas con configuración $\text{Li}/\text{Nb}_{8-n}\text{W}_{9+n}\text{O}_{47}$ hasta 0.01 V vs Li^+/Li^0 y seguido paralelamente la evolución estructural a través de los rayos-X tomados *in situ*. Los resultados obtenidos de la difracción de rayos-X se muestran en la figura 22.



* Señal debido al portamuestras

Figura 22.- Diagramas de difracción de rayos-X *in situ* para una celda de configuración $\text{Li}/\text{Nb}_{8-n}\text{W}_{9+n}\text{O}_{47}$ en el intervalo de potencial 3.2-0.01 V vs Li^+/Li^0 .

En ella se puede observar la pérdida total de la cristalinidad, encontrando que después de que se han alojado en su seno alrededor de 40 litios, prácticamente todas las reflexiones han desaparecido. Este resultado corrobora lo observado en los experimentos electroquímicos, en donde se observó que después de insertar 40 átomos de litio el sistema era irreversible.

Se llevó a cabo la difracción de electrones de algunas composiciones litiadas, pero los resultados obtenidos no muestran información que pudiera ser utilizada para explicar el efecto del litio en el enrejado cristalino debido a la problemática de la alta reactividad del litio y a su constante movilidad dentro del material anfitrión.

3.4 Evaluación del Coeficiente de Difusión Química, D

La evaluación de la difusión química no es sencilla ya que lleva implícita en su medida muchas fuentes de error, sobre todo considerando la dificultad en conocer con exactitud el área superficial del electrodo. Por otro lado, generalmente los experimentos suelen requerir tiempos relativamente largos para poder asegurar que la medida ha sido realizada en condiciones de equilibrio. Debido a lo anterior, la variación del coeficiente de difusión en función de la cantidad de ion insertado, $D(x)$, suele dar información más valiosa que el mismo valor absoluto del parámetro cinético, $D^{[11]}$.

La preparación de los electrodos utilizados durante la evaluación de D fue realizada de manera similar a la antes expuesta. No obstante, con el fin de homogeneizar el tamaño promedio de partícula, antes de empastillar el polvo éste fue pasado a través de una malla #200 la cual conduce a un tamaño de partícula menor a $75\mu\text{m}$. La descarga de diversas celdas con configuración $\text{Li//Nb}_{8-n}\text{W}_{9+n}\text{O}_{47}$ se llevó a cabo en el sistema multicanal MacPile, el cual se utilizó como un coulombímetro para evaluar la carga que pasa por el sistema durante el paso de potencial, ΔE . La velocidad de barrido utilizada fue de $\pm 10 \text{ mV}/12 \text{ h}$, los experimentos se realizaron con un estricto control de temperatura ($25 \pm 0.1^\circ\text{C}$) en una incubadora marca Shell Lab. Las mediciones fueron hechas en las regiones donde se encontró que el sistema es monofásico y por lo tanto el proceso de inserción en esta zona sólo está regido por la difusión química del ion.

En nuestro estudio en particular, el coeficiente de difusión fue evaluado a través de la aproximación de tiempos cortos^[57]. Dada la dificultad en la determinación de L , hemos considerado más significativo el determinar la variación de D/L^2 en función de x , ver figura 23.

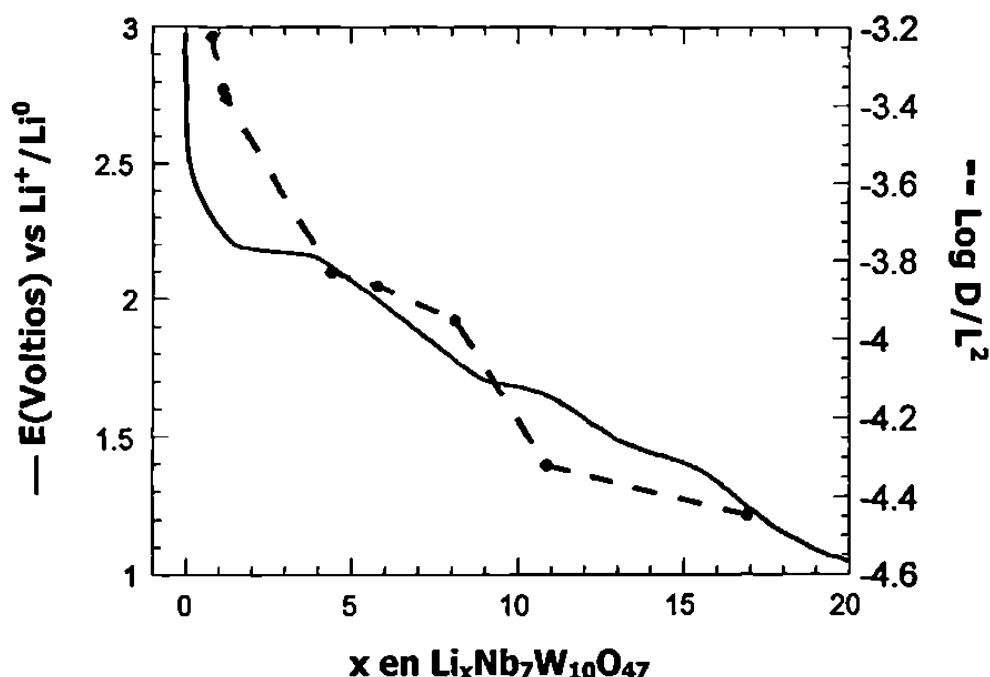


Figura 23.- Diagrama de $\text{Log } D/L^2$ vs x , dónde se muestra el comportamiento de la difusión química, D , en función de la composición para el óxido de $\text{Nb}_7\text{W}_{10}\text{O}_{47}$.

Como es de esperarse, a medida que se incrementa el contenido en x , la difusión del litio disminuye en forma gradual, dada la creciente dificultad en acomodar litio dentro del enrejado cristalino. Es importante mencionar que se observó un comportamiento similar en cada una de las composiciones analizadas, por ello en la figura anterior se ha representado sólo el comportamiento para una de ellas.

Los valores de D/L^2 obtenidos son del orden de 10^{-4} a 10^{-6} s^{-1} , los cuales muestran un valor típico para estos compuestos, aun más, si consideramos que la partícula es esférica de $75 \mu\text{m}$ de diámetro obtendríamos valores para D aproximados de 10^{-10} a $10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$, los cuales pueden ser equiparables con los valores presentados por algunos otros óxidos de metales de transición y calcogenuros que forman compuestos de inserción, como el TiS_2 , TaS_2 , TaTe_2 , grafito, etc., los cuales muestran valores alrededor de 10^{-9} a $10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ ^[50,56].

3.5 Diagrama de Fases del Sistema $\text{Li}/\text{Nb}_{8-n}\text{W}_{9+n}\text{O}_{47}$ ($1 \leq n \leq 6$)

Para resumir lo observado en el estudio electroquímico, se ha elaborado un *diagrama de fases* para el sistema $\text{Li}/\text{Nb}_{8-n}\text{W}_{9+n}\text{O}_{47}$ ($1 \leq n \leq 6$) conteniendo toda la información electroquímica del mismo, así como la existencia de diversas fases en la relación $E(x)$, ver a manera de ejemplo la figura 24. En el diagrama se pueden observar los procesos que ocurren en el sistema, los cuales han sido asociados con transiciones de primer orden y que fueron discutidos con anterioridad. De esta forma, se han propuesto 5 regiones de solución sólida, en donde el potencial cae abruptamente, separadas por 4 regiones de potencial casi constante, de las cuales en al menos 3 de ellas coexisten dos fases, tal y como se muestran en la figura. De la misma manera, podemos observar que la última región de potencial se mantiene constante en un amplio intervalo de composición, lo cual nos hace suponer que sea debido al proceso de reducción de W^{+4} a W^0 de acuerdo a la información electroquímica recabada.

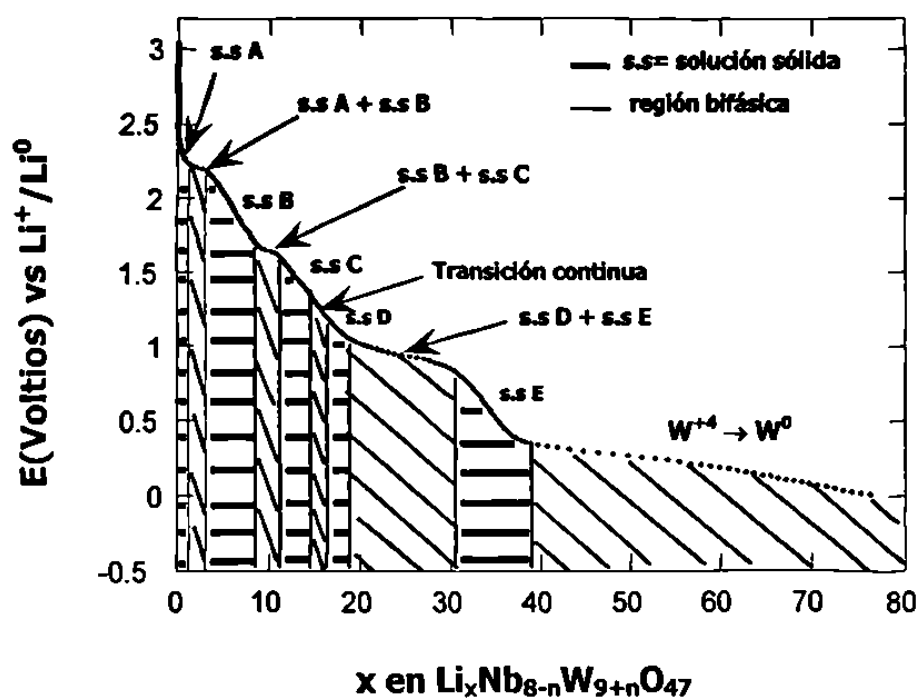


Figura 24. Diagrama de fases para el sistema $\text{Li}/\text{Nb}_{8-n}\text{W}_{9+n}\text{O}_{47}$ ($1 \leq n \leq 6$).

Los márgenes de composición que se han determinado para cada una de estas regiones están dados en la tabla VII. Las regiones para las composiciones ricas en niobio son más amplias en intervalos de composición que las composiciones deficientes en niobio. De hecho, encontramos que las composiciones $\text{Nb}_2\text{W}_{15}\text{O}_{47}$ y $\text{Nb}_3\text{W}_{14}\text{O}_{47}$ presentan características distintas a las demás composiciones. Este hecho puede estar de alguna manera relacionado a la existencia de intercrecimientos del tipo ReO_3 en estos óxidos.

Tabla VII. Márgenes de composición para las regiones de solución sólida del sistema $\text{Li//Nb}_{8-n}\text{W}_{9+n}\text{O}_{47} (1 \leq n \leq 6)$.

composición	S.S.A	S.S.B	S.S.C	S.S.D	S.S.E
$\text{Nb}_7\text{W}_{10}\text{O}_{47}$	$0 \leq x \leq 1$	$4.5 < x < 9.5$	$11.5 < x < 15$	$15 < x \leq 19.5$	$35 < x \leq 42.5$
$\text{Nb}_6\text{W}_{11}\text{O}_{47}$	$0 \leq x \leq 0.5$	$3 < x \leq 8.5$	$11.5 < x < 14$	$14 < x \leq 18.5$	$35 < x \leq 41$
$\text{Nb}_5\text{W}_{12}\text{O}_{47}$	$0 \leq x \leq 0.5$	$2.5 < x \leq 9$	$11.5 < x < 14$	$14 \leq x \leq 18$	$35 < x \leq 42$
$\text{Nb}_4\text{W}_{13}\text{O}_{47}$	$0 \leq x \leq 0.2$	$2 < x \leq 8.5$	$11.5 < x < 14$	$14 \leq x \leq 19$	$32.5 < x \leq 38$
$\text{Nb}_3\text{W}_{14}\text{O}_{47}$	*	$0 \leq x \leq 8$	$11 < x < 15$	$15 \leq x \leq 19$	$35 < x \leq 40$
$\text{Nb}_2\text{W}_{15}\text{O}_{47}$	*	$0 \leq x \leq 8$	$8.5 < x < 16$	$16 \leq x \leq 18$	$34 < x \leq 39$

* No se presenta en estas composiciones

3.6 Discusión de Resultados

De acuerdo a la estructura que presenta la solución sólida y que se mostró en la figura 2, hay un total de 26 túneles, los cuales están distribuidos de la siguiente manera: 8 túneles pentagonales, 6 túneles cuadrangulares y 12 túneles triangulares. Si consideramos que la celda unidad contiene dos unidades fórmula de $\text{Nb}_{8-n}\text{W}_{9+n}\text{O}_{47}$, y que, de acuerdo con estudios realizados en estructuras similares cada túnel triangular puede alojar un litio en su cavidad^[68], mientras que los túneles pentagonales y cuadrangulares pueden alojar dos átomos de litio^[69], entonces se podrían acomodar cerca de 40 átomos de litio para cumplir esta relación.

Los resultados obtenidos en este estudio para el rango de potencial de 3.2-1.1 Voltios vs $\text{Li}^+ / \text{Li}^0$ indican que se han logrado introducir en promedio 22 átomos de litio/fórmula en los 26 túneles posibles, esto es 44 átomos de litio por celda unidad. De acuerdo a lo anterior, podemos considerar como probable el modelo de ocupancia siguiente, ver Tabla VIII.

Tabla VIII. Ocupancia sugerida para el llenado de los huecos por litio en los óxidos de la solución sólida $\text{Nb}_{8-n}\text{W}_{9+n}\text{O}_{47}$.

Tipos de Túneles	Túneles / Celda	Ocupancia / Túnel	Total
Triangulares	12	1	12
Cuadrangulares	6	2	12
Pentagonales	8	2	16

Puesto que para esta composición la difracción de rayos-X *in situ* mostró aún las reflexiones de la estructura cristalina, es evidente la capacidad de algunos túneles para incorporar más de un litio sin que esto traiga como consecuencia el desmoronamiento total de la estructura.

De igual manera, si vemos los resultados obtenidos de la descarga de la celda en el potencial de trabajo 3.2-0.4 V vs Li^+/Li^0 encontramos que se logran insertar cerca de 40 átomos de litio/fórmula. De acuerdo a como se ha planteado anteriormente, este resultado nos lleva a suponer una multi-ocupancia de alto orden para justificar la entrada de 80 litios en los 26 túneles. No obstante, puesto que para esta composición ocurre la degradación total de la estructura, carece de sentido el plantear algún modelo de ocupación.

Para encontrar una probable explicación a la posible degradación de la estructura, se decidió analizar el residuo de algunas baterías descargadas por debajo de 0.4 Voltios, y después de someterlo a un calentamiento de 800°C por 12 horas en una ampolla a vacío, se detectó por difracción de rayos-X la presencia de varias fases (Li_2WO_4 , $\text{Li}_6\text{W}_2\text{O}_9$, LiNbO_3 y LiNbO_4), lo cual nos da indicios de que la estructura de la solución sólida se fragmentó en éstas. De lo anterior, podemos suponer que la fragmentación de la estructura es la causa que provoca la irreversibilidad del sistema en este rango de potencial de trabajo.

Por otra parte, para el potencial de trabajo de 3.2-0.01 V vs Li^+/Li^0 , notamos que el sistema es completamente irreversible, lográndose *insertar* en promedio alrededor de 88 átomos de litio/fórmula. Lo anterior implica prácticamente la reducción de los metales de transición a su estado basal, situación para lo cual es necesario la transferencia de 94 electrones.

Un aspecto importante a considerar en este estudio fue encontrar una relación entre los procesos que suceden en el electrodo de inserción y los distintos estados de oxidación en que se encuentran el niobio y el tungsteno. Independientemente de la composición elegida, se necesitan 26 electrones para la reducción total de todo el Nb^{+5} a Nb^{+4} y de todo el W^{+6} a W^{+4} . Así, la región de potencial constante presente en todas las curvas y que fue marcada como IV, podría ser atribuida a esto. Asimismo, la región marcada como V, nos hace suponer que se deba a la reducción total del tungsteno a su estado basal en base a la longitud de la meseta, la cual abarca una gran cantidad de litio (50 átomos aproximadamente), que es una cantidad de

electrones aproximada a la requerida por el sistema para compensar la deficiencia en carga provocada por los 54 electrones necesarios para la reducción total del W^{+4} a su estado elemental.

por oxidar?

Cabe mencionar que lo expuesto anteriormente no puede ser asegurado categóricamente en virtud de que se tendrían que hacer estudios más profundos para determinar los estados de oxidación de los metales de transición presentes en cada una de las composiciones de la solución sólida, así como también la utilización de técnicas más sensibles que nos permitan realizar la detección de los mismos.

Capítulo 4

Conclusiones

4.1 Conclusiones

4.1 Conclusiones

Los resultados obtenidos en esta investigación mostraron información muy interesante que nos permite disertar las siguientes conclusiones:

La caracterización individual de cada una de las composiciones estudiadas de la solución sólida $\text{Nb}_{8-n}\text{W}_{9+n}\text{O}_{47}$ ($1 \leq n \leq 6$) es complicada por las técnicas utilizadas, difracción de rayos-X y difracción de electrones. Aunque ésta última muestra a través de la imagen la formación del arreglo estructural tipo TTB esperado, es difícil diferenciar una composición de otra. Basándonos en la técnica XPS para determinar el estado de oxidación de cada elemento hemos encontrado dificultades similares dadas las cercanías en las bandas de energía de Nb^{+5} y Nb^{+4} , así como de las correspondientes de W^{+6} y W^{+4} . En contraparte a lo anterior, la sensibilidad de las técnicas electroquímicas puede ser utilizada para la caracterización individual de cada composición pudiendo así ser considerada como una herramienta muy valiosa en el proceso de caracterización.

El estudio electroquímico reveló que la inserción de litio en $\text{Nb}_{8-n}\text{W}_{9+n}\text{O}_{47}$ ($1 \leq n \leq 6$) ocurre en al menos cuatro procesos de reducción. De acuerdo al estudio cinético del sistema, tres de ellos están asociados a transiciones de primer orden y el otro probablemente corresponda a una transición continua de fases. Por otro lado, descargando la celda hasta 1.1, 0.4 y 0.01 V vs Li^+/Li^0 , la máxima cantidad de litio introducido en el enrejado cristalino fue de alrededor de 22, 40, y 88 litios/fórmula, proporcionando capacidades específicas promedio de 170, 320, y 680 Ah/Kg, respectivamente. Tales capacidades disminuyeron significativamente en subsecuentes ciclos carga-descarga. De esta forma, debido a las necesidades existentes en el mercado de las baterías recargables, estos materiales no son buenos candidatos para ser utilizados como material activo en este tipo de dispositivos.

A través de la técnica de difracción de rayos-X *in situ* se logró seguir la evolución del enrejado cristalino durante la reacción de inserción de litio, observando que al introducir una cantidad mayor a 40 litios/fórmula, el material anfitrión sufre transformaciones estructurales irreversibles, provocando una completa amorfización del mismo corroborando con ello lo observado en el estudio electroquímico.

Dada la dificultad experimental en la determinación del área superficial del electrodo, hemos evaluado el coeficiente de difusión química en función del tamaño de partícula (D/L^2), representándolo en función de la composición y analizado su tendencia. Aunque carece de mucho significado, el valor obtenido para D/L^2 nos hace pensar en un valor de coeficiente de difusión química (D) de la magnitud encontrada para el grafito, TiS_2 , $TaTe_2$, etc.

Por último, con toda la información obtenida se elaboró un *diagrama de fases* para el sistema $Li//Nb_{8-n}W_{9+n}O_{47}$ ($1 \leq n \leq 6$) en el que se determinaron cinco regiones de solución sólida separadas por tres regiones bifásicas y una región de transición continua de fases.

Capítulo 5

Bibliografía

BIBLIOGRAFÍA

- [1]. Peter G. Bruce; Solid State Electrochemistry; Cambridge University Press (1995).
- [2]. A. Honders and G H. J. Broers; Solid State Ionics **15**, parte I y II, p 265-286 (1985).
- [3]. Junichi Nagai; Solid State Ionics **40/41**, p 383-387 (1990).
- [4]. C. Delmas, M. M. Ménétrier, L. Croguennec; J. of Inorganic Materials **1**, p 11-19 (1999).
- [5]. D. W. Murphy; Insertion Reactions in Electrode Materials; Elsevier Science Publishers B. V. p 847-851 (1986).
- [6]. F. García-Alvarado en Avances en Ciencia y Tecnología de Materiales, Ed. por Jesús Martín Gil y Francisco J. Rey Martínez, p 183-205 (1993).
- [7]. K. M. Abraham; Electrochimica Acta, **Vol. 38**, N° 9, p 1233-1248 (1993).
- [8]. Julian Morales; Síntesis de Materiales por Métodos Suaves "Chimie Douce", **Vol. 87**, P 691-702 (1991).
- [9]. D. M. Schleich; Solid State Ionics **70/71**, p 407-411 (1994).
- [10]. D. W. Murphy; Advances in Synthesis and Reactivity of Solids; **Vol. 1**, p 237-272, JAI Press Ltd (1991).

- [11]. A. Martínez de la Cruz, Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, España, 1997.
- [12]. W. R. McKinnon, Insertion Electrodes I, Examples of Host compounds, Solid State Electrochemistry, Edited by Peter G. Bruce, Cambridge University Press, p 169-174 (1995).
- [13]. A. M. Chippindale et al; Progress in Solid State Chemistry; **Vol. 21**, p 133-198 (1991).
- [14]. Y. Chabre and J. Pannetier , Prog. Solid State Chem. **23**, p 1-130 (1995).
- [15]. W. R. McKinnon, Insertion Electrodes I, Thermodynamics of insertion, Solid State Electrochemical, Edited by Peter G. Bruce, Cambridge University Press, p 174-179 (1995).
- [16]. A. A. Andriiko, P. V. Rudenok, and L. I. Nyrkova; Journal of Power Sources, **72**, p 146-149 (1998).
- [17]. M. S. Whittingham; J. Electrochem. Soc: Science **192**, p 1126-1127 (1976).
- [18]. Christian Julien and Gholam-Abbas Nazri; Solid State Batteries : Materials Design and Optimization, Kluwer, Boston, 1994.
- [19]. P. J. Gellings, H. J. M. Bouwmeester; The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry, CRC Press Inc, p 373, 1997.
- [20]. M. S. Whittingham, Mater. Res. Bull. **9**, p 1981 (1974).

- [21]. M. S. Whittingham, *Materials Aspects of the New Batteries*, Academic Press. Inc. p 455- 490 (1979).
- [22]. Raymond Jasinski; *Adv. Electrochem. Eng.* **8**, p 253-267 (1971).
- [23]. J. O. Besenhard and G. Eichinger; *J. Electroanal. Chem.* **68** p 1-18 (1976).
- [24]. M^a Elena Arroyo y de Dompablo, *Tesis Doctoral*, Universidad Complutense de Madrid, España 1998.
- [25]. D. W. Murphy, J. Broadhead and B. C. H. Steele; *Materials for Advanced Batteries*, p 3-28, Plenum Press, New York (1980).
- [26]. K. M. Abraham, D. M. Pasquariello and E. B. Willstaedt; *J. Electrochem. Soc.*, **Vol. 137** No.3, p 743-749 (1990).
- [27]. D. Fauteux and R. Koksang; *Journal of Applied Electrochemistry* **23** p 1-10 (1993).
- [28]. R. Koksang, J. Barker, H. Shi, and M. Y. Saïdi; *Solid State Ionics* **84** p 1-21 (1996).
- [29]. Sagrario M. Montemayor, A. Alvarez Méndez, A. Martínez-de la Cruz, A.F. Fuentes and Leticia M. Torres-Martínez, *Journal of Materials Chemistry*, **8**, p 2777-2782 (1998).
- [30]. Monica Lundberg, Margareta Sundberg and Arne Magnéli; *Journal of Solid State Chemistry* **44**, 32-40 (1982).

- [31]. Arthur W. Sleight; *Acta Chemica Scandinavica* **20** p 1102-1112 (1966).
- [32]. D. C. Craig and N. C. Stephenson; *Acta Cryst.* **B 25**, p 2071-2083 (1969).
- [33]. Shigeo Horiuchi, Kunitaka Muramatsu and Yoshio Matsui; *Acta Cryst.* **A 34** p 939-946 (1978).
- [34]. F. Krumeich; *Journal of Solid State Chemistry* **119**, p 420-427 (1995).
- [35]. F. Krumeich, C. Bartsch and R. Gruehn; *J. Solid State Chemistry* **120**, p 268-274 (1995).
- [36]. F. Krumeich, A. Hussain, C. Bartch und R. Gruehn; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **621**, p 799-806 (1995).
- [37]. A. Hussain and R. Gruehn; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **571**, p 91-100 (1989).
- [38]. J. Rodríguez-Carvajal; AFFMA "Calcul des distances reticulaires avec tri affinement des parameters de maille" (1995).
- [39]. J. R. Dahn, M. A. Py, and R. R. Haering; *Can. J. Phys.* **Vol. 60**, p 307-313 (1982).
- [40]. R. R. Chianelli, J. C. Scanlon and B. M. L. Rao; *J. Solid State Chemistry* **29**, p 323-337 (1979).
- [41]. J. R. Dahn and W. R. McKinnon; *Physical Review B*, **Vol. 32**, No.5, p 3003-3005 (1985).

- [42]. Treviño Martínez L. Tesis de Maestría, Universidad Autónoma de Nuevo León, Monterrey, N.L. (1998).
- [43]. J. W. Edington; Electron Diffraction in the Electron Microscopy, Macmillan Press. Ltd. N. V. Philips' Gloelampenfabrieken, Eindhoven, Vol. 1-2 (1975).
- [44]. William E. Lee D Phil and W. Mark Rainforth PhD; Ceramic Microstructures, Chapman & Hall, p 140-216 (1994).
- [45]. P. Bartolo-Pérez y J. L. Peña, M. H. Farías; Revista Mexicana de Física, **44**, p 9-23 (1998).
- [46]. W. Weppner y R. A. Huggins; J. Electrochem. Soc. **125**, No.1, p 7-14 (1977).
- [47]. W. R. McKinnon and J. R. Dahn, Solid State Comm. **48**, p 43-45 (1983).
- [48]. Yves Chabre; NATO ASI Series **305**, p 181-192 (1993).
- [49]. W. Weppner y R. A. Huggins; J. Electrochem. Soc. **124**, p 1569-1578 (1977).
- [50]. L. Sánchez, J. L. Tirado, C. Pérez Vicente, J. C. Dumas; J. Solid State Electrochem. **2**, p 328-333 (1998).
- [51]. A. H. Thompson ; J. Electrochem. Soc. **126**, p 608-616 (1979).
- [52]. A. F. Fuentes, A. Martínez de la Cruz, Leticia M. Torres-Martínez, Solid State Ionics **92**, p 103-111 (1996).

- [53]. C. Mouget and Y. Chabre; Multichannel Potentiostatic & Galvanostatic System "MacPile II", Claix, France (1991).
- [54]. Kaleidagraph 3.08, Fourth Edition, Published by SYNERGY SOFTWARE (1996).
- [55]. Matsuhiko Nishizawa, Ryuichi Hashitani, Takashi Itoh, Tomokazu Matsue and Isamu Uchida; *Electrochemical and Solid-State Letters* **1**, p 10-12 (1998).
- [56]. Ping Yu, B. N. Popov, J. A. Ritter and R. E. White; *Journal of the Electrochemical Society* **146**, p 8-14 (1999).
- [57]. C. John Wen, B. A. Boukamp, and R. A. Huggings; *J. Electrochem. Soc. Solid-State Science and Technology*, **Vol. 126**, Num. 12, p 2258-2266 (1979).
- [58]. Sagrario M. Montemayor, Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma de Nuevo León, Monterrey, N.L. 1998.
- [59]. S. Iijima and J. Alipress; *Acta Cryst. A* **30**, p 22-36 (1974).
- [60]. P. J. England and R. J. D. Tilley; *Chemica Scripta*, **Vol. 23**, p 15-22 (1984).
- [61]. Sumio Iijima; *Acta Cryst. A* **34**, p 922-931 (1978).
- [62]. G. B. M. Vaughan, M. Barral, T. Pagnier and Y. Chabre; *Synthetic Materials* **77**, p 7-11 (1996).
- [63]. Y. Chabre, David Djurado and Muriel Barral; *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Vol. 245*, p 307-312 (1994).

- [64]. Y. Chabre, J. Electrochem. Soc. **138**, p 329-330, (1991).
- [65]. Alan I. Attia; The Electrochemical Society, p 3-5 (1997).
- [66]. D. Guyomard, J. M. Tarascon; The Electrochemical Society Inc., Pennington, 1992.
- [67]. D. Guyomard, J. M. Tarascon; J. Electrochem. Soc. **140**, 1993.
- [68]. A Magneli; Acta Chem. Scand. **7** P 315 (1953).
- [69]. K. H. Cheng and M. S. Whittingham; Solid State Ionics **1**, p 151 (1980).



