

# INDICE GENERAL.

	<i>Pág.</i>
Indice de tablas.....	III
Indice de figuras.....	IV
Resumen.....	IX
<b>Capítulo I: Introducción</b>	
1.1 Introducción.....	1
1.2 Objetivos .....	3
<b>Capítulo II: Experimental</b>	
2.1 Síntesis .....	5
2.1.1 <i>Síntesis de las fases en estudio</i> .....	5
2.1.2 <i>Síntesis de los materiales litados</i> .....	6
2.2 Caracterización estructural.....	7
2.2.1 <i>Difracción de rayos-x en polvo de las fases de partida</i> .....	7
2.2.2 <i>Difracción de rayos-x in situ de los materiales litados</i> .....	7
2.3 Inserción electroquímica.....	9
2.3.1 <i>Técnicas de inserción electroquímica</i> .....	9
2.3.2 <i>Condiciones experimentales</i> .....	11
<b>Capítulo III: Inserción de Li en <math>MNb_2O_6</math> (M=Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd)</b>	
3.1 Antecedentes.....	14
3.1.1 <i>Estructura de las fases de partida</i> .....	15
3.1.2 <i>Caracterización estructural</i> .....	17
3.2 Inserción electroquímica.....	17
3.2.1 <i>Inserción de Li en <math>MNb_2O_6</math> (M=Mn, Co y Ni)</i> .....	18
3.2.2 <i>Inserción de Li en <math>CuNb_2O_6</math></i> .....	21
3.2.3 <i>Inserción de Li en <math>MNb_2O_6</math> (M=Zn y Cd)</i> .....	30

<b>Capítulo IV: Inserción de Li en <math>\text{Li}_3\text{X}_2\text{NbO}_6</math> (X=Mn, Co, Ni)</b>	
4.1 Antecedentes.....	42
4.2 Caracterización estructural.....	42
4.2.1 Estructura de la fase $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$ .....	43
4.2.2 Caracterización de la fase $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$ .....	44
4.2.3 Caracterización de la fase $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{NbO}_6$ .....	44
4.2.4 Caracterización de la fase $\text{Li}_3\text{Mn}_2\text{NbO}_6$ .....	45
4.3 Inserción Electroquímica.....	46
<b>Capítulo V: Rayos-x in situ</b>	
5.1 Difracción de Rayos-x in situ .....	53
5.1.1 Difracción de Rayos-x in situ de las fases $\text{MNb}_2\text{O}_6$ (M=Mn, Co, Ni, Zn, Cd).....	54
5.1.2 Difracción de Rayos-x in situ de la fase $\text{CuNb}_2\text{O}_6$ .....	60
<b>Capítulo VI: Comportamiento electroquímico de los ánodos             <math>\text{Li}_x\text{MNb}_2\text{O}_6</math> (M= Cu y Cd)</b>	
6.1 Introducción .....	64
6.2 Síntesis electroquímica de los materiales intercalados .....	65
6.3 Pruebas electroquímicas de los ánodos.....	65
6.3.1 El sistema $\text{Li}_x\text{CuNb}_2\text{O}_6 // \text{W}_{18}\text{O}_{49}$ .....	67
6.3.2 El sistema $\text{Li}_x\text{CdNb}_2\text{O}_6 // \text{W}_{18}\text{O}_{49}$ .....	70
Conclusiones .....	72
Bibliografía .....	73
<b>Apéndice</b>	
I. Diagrama del refinamiento obtenido por el método de Rietveld para las fases estudiadas .....	i

# INDICE DE TABLAS.

Pág.

Tabla 1. Grado de pureza de los diferentes reactivos utilizados durante la síntesis....	5
Tabla 2. Condiciones de síntesis para cada una de las mezclas estequiométricas y color desarrollado durante la síntesis .....	6
Tabla 3. Resultados del refinamiento por Rietveld para cada una de las celdas ortorrómbicas de grupo espacial $Pbcn$ y fórmula $MNb_2O_6$ .....	17
Tabla 4. Resultados del refinamiento por Rietveld para cada una de las celdas ortorrómbicas y fórmula $Li_3X_2NbO_6$ .....	46
Tabla 5. Potenciales OCV de salida obtenidos en la celda $Li_xMNb_2O_6 // W_{18}O_{49}$ ( $M = Cu$ y $Cd$ ) y los esperados tomando como referencia al litio metal.....	66

# INDICE DE FIGURAS.

Figura	Pág.
1. Celda de difracción de rayos-x <i>in situ</i> .....	8
2. Representación gráfica de la respuesta que presenta el sistema (b) de acuerdo a la variable controlada (a) .....	10
3. Celda Swagelok utilizada para la inserción electroquímica .....	13
4. Estructura tipo columbita a lo largo del eje C correspondiente a la serie $MNb_2O_6$ (M=Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd) .....	16
5. Evolución de potencial (E) frente a la cantidad de litio insertada(x) para el proceso de reducción de cada una de las fases en un intervalo de 3.2-1.1V vs. $Li^+/Li^0$ .....	19
6. Evolución de potencial (E) frente a la cantidad de litio insertada(x) para cada una de las fases en un intervalo de 3.2-1.1V vs. $Li^+/Li^0$ después de tres ciclos completos de carga-descarga .....	19
7. Evolución de potencial (E) frente a la cantidad de litio insertada(x) para cada una de las fases (a) durante el proceso de reducción para un intervalo de 3.2-0.5 V vs. $Li^+/Li^0$ y(b) para el mismo intervalo después de tres ciclos completos de carga-descarga.....	21
8. Evolución de potencial (E) frente a la cantidad de litio insertada(x) para un intervalo de 3.2-1.1 V vs. $Li^+/Li^0$ después de tres ciclos completos de carga-descarga .....	22
9. Evolución de potencial (E) frente a la cantidad de litio insertada(x) para un intervalo de 3.2-0.5 V vs. $Li^+/Li^0$ después de tres ciclos completos de carga-descarga .....	23
10. Evolución de potencial (E) frente a la cantidad de litio insertada(x) después de diez ciclos completos de carga-descarga de la celda $Li / CuNb_2O_6$ en un intervalo de (a) 3.2-0.5 V vs. $Li^+/Li^0$ y (b) 3.2-1.1 V vs. $Li^+/Li^0$ .....	24

11. Voltamograma obtenido durante el ciclado de la celda $\text{Li} / \text{CuNb}_2\text{O}_6$ en un intervalo de 3.2-0.5 V vs. $\text{Li}^+ / \text{Li}^\circ$ .....	26
12. Cronoamperograma de la descarga de la celda $\text{Li} / \text{CuNb}_2\text{O}_6$ en un intervalo de 3.2-0.5 V vs. $\text{Li}^+ / \text{Li}^\circ$ a una velocidad de barrido de $\pm 20\text{mV} / 2\text{h}$ .....	27
13. Zonas a detalle del cronoamperograma correspondiente (a) al proceso I y (b) a los procesos a y II de la descarga de la celda $\text{Li} / \text{CuNb}_2\text{O}_6$ para un intervalo de 3.2-0.5 V vs. $\text{Li}^+ / \text{Li}^\circ$ .....	28
14. Región del cronoamperograma correspondiente al proceso III de la descarga de la celda $\text{Li} / \text{CuNb}_2\text{O}_6$ para un intervalo de 3.2-0.5 V vs. $\text{Li}^+ / \text{Li}^\circ$ .....	28
15. Porción del cronoamperograma correspondiente al proceso II' identificado durante la oxidación de la celda $\text{Li} / \text{CuNb}_2\text{O}_6$ .....	29
16. Evolución de potencial (E) frente a la cantidad de litio insertada ( $x$ ) para el proceso de reducción de cada una de las fases en un intervalo de 3.2-1.1 V vs. $\text{Li}^+ / \text{Li}^\circ$ a una densidad de corriente de $78\mu\text{A} / \text{cm}^2$ .....	31
17. Evolución de potencial (E) frente a la cantidad de litio insertada ( $x$ ) para cada una de las fases en un intervalo de 3.2-1.1 V vs. $\text{Li}^+ / \text{Li}^\circ$ después de tres ciclos completos de carga-descarga .....	32
18. Evolución de potencial (E) frente a la cantidad de litio insertada ( $x$ ) para cada una de las fases en un intervalo de 3.2-0.5 V vs. $\text{Li}^+ / \text{Li}^\circ$ después de tres ciclos completos de carga-descarga .....	33
19. Voltamograma obtenido después de un ciclo completo de carga-descarga de la celda $\text{Li} / \text{MNb}_2\text{O}_6$ ( $M = \text{Zn}, \text{Cd}$ ) en un intervalo de 3.2-0.5 V vs. $\text{Li}^+ / \text{Li}^\circ$ a una velocidad de barrido de $\pm 20\text{mV} / 2\text{h}$ .....	34
20. Porción del cronoamperograma cercana a un valor de potencial de 1.6V correspondiente al proceso identificado como A para la fase $\text{CdNb}_2\text{O}_6$ .....	35
21. Porción del cronoamperograma en el intervalo de potencial de 1.3-0.5V vs. $\text{Li}^+ / \text{Li}^\circ$ correspondiente a los procesos identificados como B y B' para la fase $\text{CdNb}_2\text{O}_6$ .....	36

22. Voltamograma obtenido a partir de la segunda reducción de la celda $\text{Li} / \text{CdNb}_2\text{O}_6$ en un intervalo de 3.2-0.5 V vs. $\text{Li}^+ / \text{Li}^\circ$ a una velocidad de barrido de $\pm 20 \text{mV} / 2\text{h}$ .....	37
23. Porción del cronoamperograma correspondiente a los procesos identificados en la figura 22 como (a) <b>a</b> en oxidación y (b) <b>A</b> en reducción respectivamente para la fase $\text{CdNb}_2\text{O}_6$ .....	37
24. Porción del cronoamperograma correspondiente a los procesos identificados en la figura 22 como (a) <b>B</b> en reducción y (b) <b>b</b> en oxidación para la fase $\text{CdNb}_2\text{O}_6$ ...	38
25. Porción del cronoamperograma a los procesos identificados en la figura 22 como <b>C</b> y <b>D</b> en reducción y (b) <b>c</b> y <b>d</b> en oxidación para la fase $\text{CdNb}_2\text{O}_6$ .....	39
26. Porción del cronoamperograma en el intervalo de potencial de 1.3-0.5V vs. $\text{Li}^+ / \text{Li}^\circ$ correspondiente a los procesos identificados como <b>II</b> y <b>II'</b> para la fase $\text{ZnNb}_2\text{O}_6$ .....	41
27. Estructura de la fase $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$ a lo largo del eje <b>a</b> mostrando en forma aislada los octaedros del niobio .....	43
28. Evolución de potencial (E) frente a la cantidad de litio insertada (x) para el proceso de reducción de las fases $\text{Li}_3\text{X}_2\text{NbO}_6$ (X=Mn, Co, Ni) en un intervalo de 3.2-0.5 V vs. $\text{Li}^+ / \text{Li}^\circ$ .....	47
29. Evolución de potencial (E) frente a la cantidad de litio insertada (x) para cada una de las fases $\text{Li}_3\text{X}_2\text{NbO}_6$ (X=Mn, Co, Ni) después de tres ciclos completos de carga-descarga en un intervalo de 3.2-0.5 V vs. $\text{Li}^+ / \text{Li}^\circ$ .....	49
30. Voltamograma obtenido durante el primer ciclo completo de la celda $\text{Li} / \text{Li}_3\text{X}_2\text{NbO}_6$ (X= Co, Ni) en un intervalo de 3.2-0.5 V vs. $\text{Li}^+ / \text{Li}^\circ$ .....	50
31. Zonas a detalle del cronoamperograma correspondiente al proceso <b>A</b> durante la descarga de la celda $\text{Li} / \text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$ para un intervalo de 3.2-0.5V vs. $\text{Li}^+ / \text{Li}^\circ$ .....	51
32. Zonas del cronoamperograma correspondiente al proceso identificado como <b>B</b> durante la descarga de la celda $\text{Li} / \text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$ .....	51

33. Diagramas de rayos-x in situ para $\text{Li}_x\text{CoNb}_2\text{O}_6$ obtenido durante la descarga de la celda a una densidad de corriente de $260\mu\text{A}/\text{cm}^2$ .....	55
34. Diagrama de rayos-x in situ para $\text{Li}_x\text{MnNb}_2\text{O}_6$ obtenido durante la descarga de la celda a una densidad de corriente de $260\mu\text{A}/\text{cm}^2$ .....	56
35. Diagramas de rayos-x in situ para $\text{Li}_x\text{CdNb}_2\text{O}_6$ obtenido durante la descarga de la celda a una densidad de corriente de $260\mu\text{A}/\text{cm}^2$ .....	57
36. Diagramas de rayos-x in situ para $\text{Li}_x\text{ZnNb}_2\text{O}_6$ obtenido durante la descarga de la celda a una densidad de corriente de $260\mu\text{A}/\text{cm}^2$ .....	58
37. Diagramas de rayos-x in situ para $\text{Li}_x\text{NiNb}_2\text{O}_6$ obtenido durante la descarga de la celda a una densidad de corriente de $260\mu\text{A}/\text{cm}^2$ .....	59
38. Diagrama de rayos-x in situ para $\text{Li}_x\text{CuNb}_2\text{O}_6$ obtenido durante la descarga de la celda a una densidad de corriente de $260\mu\text{A}/\text{cm}^2$ .....	61
39. Diagrama detallado de difracción de rayos-x in situ para $\text{Li}_x\text{CuNb}_2\text{O}_6$ correspondiente a $x = 0$ y $1.53$ .....	61
40. Evolución de potencial (E) frente a la cantidad de litio insertada (x) después de tres ciclos completos de carga-descarga de la celda $\text{Li}/\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ vs. $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$ .....	67
41. Evolución de potencial (E) frente a la cantidad de litio insertada (x) después de cuatro ciclos completos de carga-descarga de la celda $\text{Li}_x\text{CuNb}_2\text{O}_6/\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ vs. $\text{CuNb}_2\text{O}_6/\text{Li}_x\text{CuNb}_2\text{O}_6$ .....	68
42. Evolución de potencial (E) frente a la cantidad de litio insertada (x) después de cuatro ciclos completos de carga-descarga de la celda $\text{Li}_x\text{CuNb}_2\text{O}_6/\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ en un intervalo de potencial de $3.2-0.0\text{V}$ vs. $\text{CuNb}_2\text{O}_6/\text{Li}_x\text{CuNb}_2\text{O}_6$ .....	69
43. Evolución de potencial (E) frente a la cantidad de litio insertada (x) después de cuatro ciclos completos de carga-descarga de la celda $\text{Li}_x\text{CuNb}_2\text{O}_6/\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ en un intervalo de potencial de $3.2-0.5\text{V}$ vs. $\text{CdNb}_2\text{O}_6/\text{Li}_x\text{CdNb}_2\text{O}_6$ .....	70

RESUMEN

*Resumen.*

En el presente trabajo se muestran los resultados obtenidos de la inserción electroquímica de litio en a una serie de niobatos isoestructurales de fórmula general  $M\text{Nb}_2\text{O}_6$  ( $M = \text{Mn, Co, Ni, Cu; Zn, Cd}$ ) y un grupo de compuestos  $\text{Li}_3\text{X}_2\text{NbO}_6$  ( $X = \text{Mn, Co, Ni}$ ).

Los métodos electroquímicos utilizados durante el desarrollo del presente trabajo fueron llevados a cabo bajo diferentes condiciones experimentales, ya sea en corriente controlada o potencial controlado. Durante el estudio electroquímico se identificaron las regiones en las cuales el sistema atraviesa una transición de primer orden o bien una solución sólida, utilizando para ello el análisis cinético y termodinámico de las curvas obtenidas durante la inserción electroquímica realizada a los materiales.

La caracterización estructural durante la descarga de la celda de los materiales fue realizada utilizando la técnica de difracción de rayos-x *in situ*, para lo cual fue necesario utilizar una celda electroquímica diseñada especialmente para este objetivo.

Asimismo, se muestran los resultados del comportamiento electroquímico obtenido en las fases  $M\text{Nb}_2\text{O}_6$  ( $M = \text{Cu y Cd}$ ) cuando estos materiales fueron utilizados como ánodos en una batería de ion litio, encontrando que la fase  $\text{CuNb}_2\text{O}_6$  presentó las características más interesantes.