

# INDICE GENERAL.

|  | <i>Pág.</i> |
|--|-------------|
| Indice de tablas.....  | III         |
| Indice de figuras.....   | IV          |
| Resumen.....   | IX          |
| <br>   |             |
| <b>Capítulo I: Introducción</b>  |             |
| 1.1 Introducción.....  | 1           |
| 1.2 Objetivos .....  | 3           |
| <br>   |             |
| <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          |
| <br>   |             |
| <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 |
| <br>  |    |
| <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<br>$\text{MNb}_2\text{O}_6$ (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 |
| <br>  |    |
| <b>Capítulo VI: Comportamiento electroquímico de los ánodos<br/>            <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 |
| <br>  |    |
| Conclusiones .....  | 72 |
| Bibliografía .....  | 73 |
| <br>  |    |
| <b>Apéndice</b>   |    |
| I. Diagrama del refinamiento obtenido por el método de Rietveld<br>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 1.3-0.5 V 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 3.2-0.5 V 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.