

Capítulo I.
Introducción

1.1 Introducción.

Con el continuo desarrollo obtenido durante los últimos años en el campo de la ciencia de los materiales, y debido a los requerimientos cada vez mayores de fuentes de energía, se ha incrementado la búsqueda de nuevos materiales sintéticos que sirvan para el desarrollo de nuevos sistemas capaces de generar energía de manera controlada.

En este aspecto la ciencia ha respondido a las necesidades de la población, entre otros, con la creación de nuevos dispositivos electroquímicos capaces de almacenar y suministrar energía a través de diversos procesos de oxidación-reducción. Estos sistemas, entre los que se encuentran las *baterías secundarias* (o recargables), son capaces de transformar energía química en energía eléctrica creando con esto nuevas fuentes alternas para el ahorro y consumo de energía.

Aunada a esta búsqueda de nuevas fuentes de energía, se suma la necesidad de encontrar sistemas que desarrollen una mayor potencia, buscando que ocupen el menor volumen o pesen menos, que sean más económicos e incluso dada la creciente preocupación por los problemas ambientales, que sean más seguros y con menos problemas para su reciclaje.

Es en este contexto en el que se ubica la conveniencia de un estudio profundo de algunos sistemas basados en reacciones de óxido-reducción de litio.

La construcción de baterías recargables, fundamentadas en las reacciones de inserción, se basan en el almacenamiento de energía en forma electroquímica equivalente a la variación energía libre para un tipo de reacciones llamadas de inserción. De manera general puede decirse que una reacción de inserción es una reacción en estado sólido en la cual una especie, denominada huésped (M), reacciona ocupando los sitios vacíos (\square) en la

estructura de otra especie denominada anfitrión (A), conservando ésta última ciertas características de su estructura original.^[1]

Dada la naturaleza y alto poder reductor de los metales alcalinos, éstos suelen ser utilizados como huésped en las reacciones de inserción. Generalmente el litio metálico posee mejores características para este fin ya que presenta un radio iónico pequeño que permite su fácil difusión a través del enrejado cristalino. Por otra parte, los compuestos que poseen elementos con varios estados de oxidación susceptibles de ser reducidos, tales como óxidos o sulfuros de elementos de transición, presentan una serie de ventajas en la búsqueda de mejores materiales anfitriones.

No obstante, el uso de litio metálico como electrodo negativo en estos dispositivos presenta el inconveniente de que su manejo es complicado debido a su reactividad con casi todos los componentes de la atmósfera.

En la actualidad es posible encontrar en la literatura reportes de estudios realizados con el afán de encontrar nuevos materiales que para este fin sustituyan al litio metálico en este tipo de baterías. Dentro de los materiales estudiados, los compuestos con litio intercalado que presentan mejores resultados según su capacidad a potenciales determinados. Así podemos mencionar los compuestos de WO_2 , MoO_2 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ y Fe_2O_3 .^[2] Los mejores resultados se han obtenido con el carbón grafito el cual presenta una capacidad reversible de 400Ah/kg a un potencial de 0.15V vs. Li.^[3]

Las baterías recargables que utilizan compuestos de litio intercalados en sustitución de litio metálico han sido conocidas desde hace algunos años y fueron originalmente denominadas por Armand *et al.* como *rocking chair batteries* (RCB).^[4] Al poco tiempo de que este concepto fue revelado, se demostró su validez utilizando compuestos de metales de transición como ánodos y cátodos.^[5] Más recientemente han aparecido reportes con nuevos

nombres para esta tecnología tales como *ion litio*,^[6] *Shuttlecock*,^[7] *Swing Electrode System*,^[8] etc. Sin embargo, el concepto fundamental es el mismo.

En el año de 1990, *Sony Energytech Inc.*^[9] anunció la posibilidad de comercializar baterías recargables de ion litio basadas en un ánodo de carbón no grafitico y LiCoO_2 como cátodo. *Sony* desde entonces se ha encaminado a la búsqueda de desarrollar sistemas particulares tipo RCB.

Recientemente una nueva serie de óxidos de metales de transición ha sido propuesta para ser utilizada como electrodo negativo y cuya capacidad reversible es tanto o mayor que la del grafito.^[10]

En este sentido y buscando encontrar algún nuevo material útil como ánodo, se realizó en el presente trabajo un estudio completo de una serie de óxidos isoestructurales de niobio conteniendo diferentes metales de transición. Se pretende poder determinar y caracterizar aspectos termodinámicos y cinéticos de la respuesta de estos materiales a la inserción de litio. Para finalizar, se evaluarán estos materiales como ánodos en baterías recargables de litio tomando como material de referencia algún sistema cuyo comportamiento electroquímico frente a litio metálico sea previamente conocido.

1.2 Objetivos.

En base a lo mencionado anteriormente, nos hemos propuesto los siguientes objetivos para la realización de nuestro trabajo:

1. Estudiar la inserción electroquímica de litio en los compuestos de la serie isoestructural MNb_2O_6 ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}$) y en los materiales $\text{Li}_3\text{X}_2\text{NbO}_6$ ($\text{X}=\text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$), así como determinar los intervalos de composición de las posibles regiones de solución sólida formadas en el transcurso de la misma.

2. Seguir los cambios estructurales por medio de difracción de rayos-x *in situ* de los materiales obtenidos durante la descarga de la celda.

3. Evaluar los parámetros que determinan el posible uso de estos materiales como electrodos en una batería recargable de ion litio, tales como reversibilidad del proceso y capacidad específica de la celda.

4. Estudiar el comportamiento electroquímico obtenido durante la reacción de inserción de los materiales utilizados como ánodos en una batería de ion litio, y determinar la capacidad y la reversibilidad del proceso.

Capítulo II.
Experimental

2.1 Síntesis

2.1.1 Síntesis de las fases en estudio.

Tanto los compuestos de la serie $M\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($M = \text{Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd}$) como los de la serie $\text{Li}_3\text{X}_2\text{NbO}_6$ ($X = \text{Mn, Co, Ni}$) fueron preparados por medio de la reacción en estado sólido de la mezcla estequiométrica de los óxidos MO_2 y Nb_2O_5 para la serie $M\text{Nb}_2\text{O}_6$, y de Li_2CO_3 , XO_2 y Nb_2O_5 para la serie $\text{Li}_3\text{X}_2\text{NbO}_6$.

Las mezclas estequiométricas de los óxidos fueron molidas y homogeneizadas en un mortero de ágata utilizando acetona como medio dispersante, posteriormente las mezclas fueron introducidas en un horno eléctrico y sometidas a un tratamiento térmico a alta temperatura según lo reportado en bibliografía.^[11,12]

El grado de pureza de cada uno de los óxidos de partida utilizados durante la síntesis de las diferentes fases se muestra en la Tabla 1.

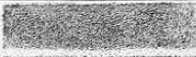
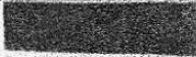



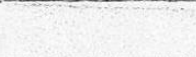



Tabla 1. Grado de pureza de los diferentes reactivos utilizados durante la síntesis.

ÓXIDO	GRADO DE PUREZA	Lote No.
MnO	Aldrich, 99 %	08725CY
CoO	Aldrich +99 %	01212DW
NiO	Baker Analyzed 99.7 %	22360
CuO	Baker Analyzed 99.999 %	25440
ZnO	Baker Analyzed 99.6 %	40132
CdO	Aldrich 99.5 %	03810EN
Nb_2O_5	Alfa products 99.5 %	052880
Li_2CO_3	Analit Reactivo 99 %	053090

En el caso de las muestras de la serie $\text{Li}_3\text{X}_2\text{NbO}_6$ ($X = \text{Mn, Co, Ni}$), las mezclas fueron colocadas en barcos de platino para poder ser llevadas primeramente a su descarbonatación

a una temperatura de 650°C por un espacio de 3 horas. Posterior a esta descarbonatación se procedió a realizar el tratamiento térmico a alta temperatura. En el caso de la fase $\text{Li}_3\text{Mn}_2\text{NbO}_6$, al no tener condiciones de síntesis reportadas, se recurrió a establecer experimentalmente las condiciones de síntesis. Las condiciones de reacción para cada una de las fases sintetizadas, así como el color que desarrollaron durante la síntesis se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Condiciones de síntesis para cada una de las mezclas estequiométricas y color desarrollado durante la síntesis.

FASE	TEMPERATURA (°C)	TIEMPO (h)	COLOR
MnNb_2O_6	1220	24	
CoNb_2O_6	1200	18 ^(c)	
NiNb_2O_6	1200	6	
CuNb_2O_6	1100	16	
ZnNb_2O_6	1400	6 ^(c)	
CdNb_2O_6	1000	12	
$\text{Li}_3\text{Mn}_2\text{NbO}_6$	900	3 días	
$\text{Li}_3\text{Co}_2\text{NbO}_6$	1050	2 días	
$\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$	900	20 h	

^(c) Enfriamiento rápido

2.1.2 Síntesis de materiales litiados.

El estudio final de los materiales analizados durante el desarrollo del presente trabajo consistió en probar los mismos como ánodos en baterías recargables de ion litio. Para poder lograr tal objetivo, fue necesario primero, sintetizar por vía electroquímica las fases litiadas. El procedimiento seguido para ello se describe en el capítulo IV.

2.2 Caracterización estructural.

2.2.1 Difracción de rayos-x en polvo de las fases de partida.

Los productos obtenidos de las distintas reacciones fueron caracterizados mediante difracción de rayos-x en polvo usando un difractómetro SIEMENS D-5000 con radiación Cu-K α ($\lambda = 1.5418\text{\AA}$) y filtro de níquel; el tamaño de paso en un experimento típico de caracterización fue de $0.15^\circ/\text{min}$ entre los valores de 2θ de 5° a 110° . La identificación de las fases obtenidas se realizó por comparación con los difractogramas reportados en la bibliografía para estos mismos materiales de fórmula MNb_2O_6 ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}$)^[13] y $\text{Li}_3\text{X}_2\text{NbO}_6$ ($\text{X} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$).^[12]

El refinamiento final de los parámetros de celda para cada una de las fases anteriormente mencionadas fue obtenido por el método Rietveld.

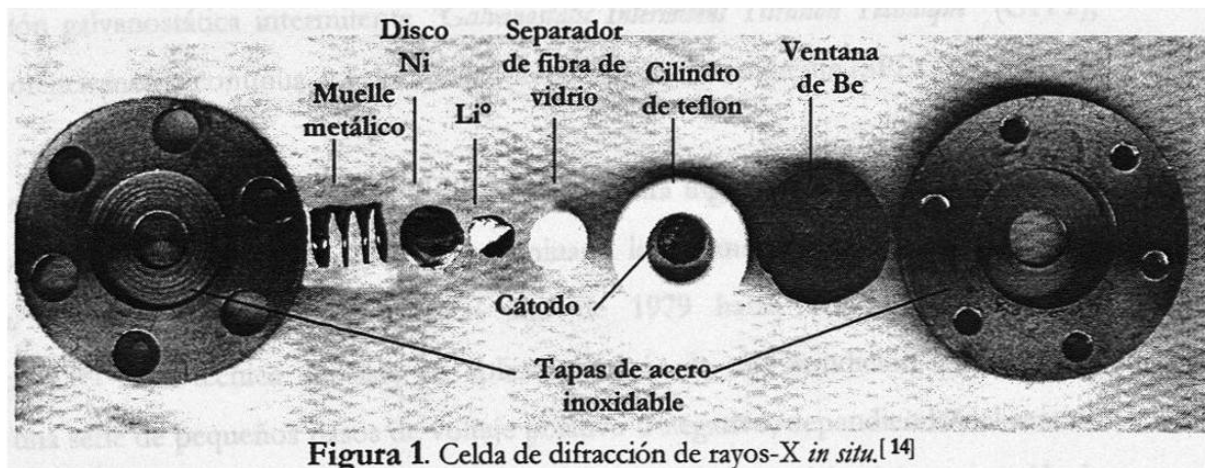
2.2.2 Difracción de rayos-x *in situ* de los materiales litiados

Con la finalidad de realizar una completa caracterización de los posibles cambios estructurales existentes durante el proceso de inserción, se requirió realizar un estudio especial de difracción de rayos-x *in situ*.

Para tal objetivo se construyó un dispositivo de celda especial^[14] mediante el cual fue posible realizar este tipo de experimentos. Como podemos ver en la figura 1., esta celda consta básicamente de las siguientes partes: dos discos de diseño especial en acero inoxidable; una ventana de berilio la cual se fija al fondo de la celda mediante grasa para alto vacío; un cilindro interior de teflón el cual sirve de soporte del cuerpo de la celda y a su vez de aislante; un disco de níquel (colector de corriente); un muelle de acero inoxidable y 6

tornillos de acero inoxidable con sus respectivos pivotes aislantes de polipropileno, con la finalidad de evitar el cortocircuito de la celda y que además permiten el cierre hermético de la misma.

El orden de ensamblaje de cada uno de los componentes electroquímicos de esta celda fue muy similar al utilizado para las celdas tipo Swagelok (Ver sección 2.3) con las correspondientes modificaciones debidas al diseño .



2.3 Inserción electroquímica.

2.3.1 Técnicas de inserción electroquímica.

Los métodos electroquímicos que se utilizaron durante el desarrollo del presente trabajo fueron llevados a cabo bajo diferentes condiciones experimentales, ya sea en corriente controlada o potencial controlado, los cuales son referidos en la bibliografía como valoración galvanostática intermitente "*Galvanostatic Intermitent Titration Technique*" (GITT), cronopotenciometría continua, y valoración potencioestática intermitente (SPECs).

En el año de 1991 Chabre^[15] introdujo en la literatura inglesa el término "*Step Potential Electrochemical Spectroscopy*" (SPECs) para denominar a la sistematización del "*Electrochemical Potential Spectroscopy*" (EPS) que en el año de 1979 había sido introducido por Thompson.^[16] Esta técnica consiste en aplicar después de una condición de equilibrio inicial, una serie de pequeños pasos de voltaje positivo o negativo, dependiendo del sentido en el cual se esté llevando a cabo la reacción. Este barrido de potencial origina una caída de corriente para cada nivel de potencial; esta corriente generada circula por el sistema hasta que el potencial impuesto corresponda al de equilibrio. El resultado obtenido de este tipo de análisis nos proporciona un espectro de incrementos o decrementos de carga según el proceso que se este llevando a cabo para cada paso de potencial, lo cual nos permite identificar regiones de solución sólida o transiciones de fase.

La Valoración Galvanostática Intermitente (GITT)^[17] consiste en la aplicación por un determinado espacio de tiempo de una cierta densidad de corriente a la celda, después de lo cual la corriente es interrumpida durante un intervalo definido; este tiempo de relajación es necesario para que el potencial de la celda E_w alcance un valor igual al potencial de equilibrio E_{eq} antes de continuar con el siguiente pulso de corriente. Este tipo de experimentos nos permite construir diagramas Voltaje-composición en condiciones de

equilibrio, pudiendo mantener a la vez un control directo sobre el cambio en la composición Δx .

Dentro de los métodos galvanostáticos también es posible realizar los experimentos de manera continua, los cuales son denominados en la bibliografía como *Cronopotenciometría continua*. Para esto se hace pasar a través del sistema una cierta densidad de corriente de manera constante, I , hasta un valor determinado de potencial final E , en el cual el sentido de la corriente es invertido. Esta técnica es utilizada principalmente para sistemas cuyo comportamiento cinético es relativamente rápido con baja polarización y es útil como estudio inicial de los sistemas que se pretenda caracterizar. En la figura 2, podemos observar una representación gráfica de la respuesta que presenta el sistema de acuerdo a la variable controlada.

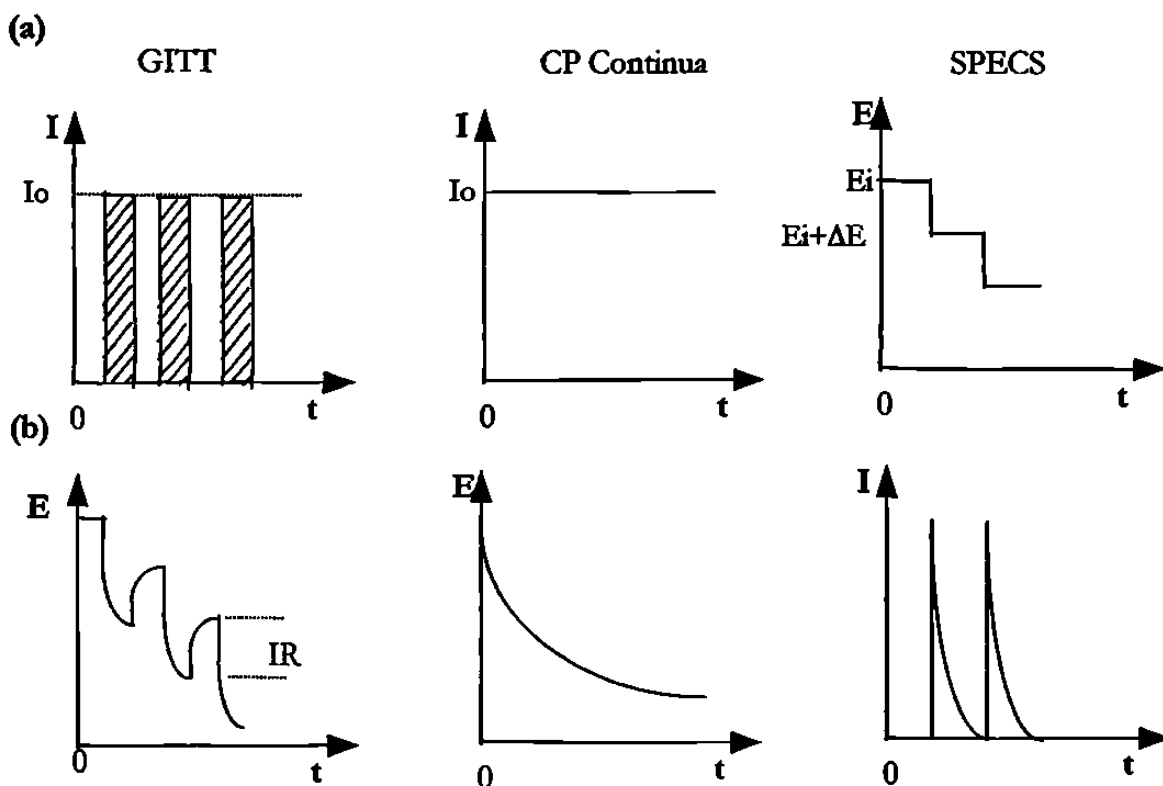


Figura 2. Representación gráfica de la respuesta que presenta el sistema (b) de acuerdo a la variable controlada (a).^[18]

2.3.2 Condiciones experimentales.

La inserción de litio para cada una de las fases sintetizadas fue realizado en una celda tipo Swagelok^[19] como la mostrada en la figura 3, utilizando litio metálico como electrodo negativo y de referencia.

El cuerpo principal de la celda se encuentra construido en acero inoxidable con la finalidad de evitar posibles reacciones secundarias con los reactivos utilizados. A su vez este cuerpo se encuentra recubierto en su interior por un plástico que actúa como aislante y de esta manera evita el cortocircuito de la celda.

El electrodo positivo fue preparado mezclando el óxido de partida con carbón conductor, con la finalidad de aumentar la conductividad eléctrica en el cátodo, y con una solución 0.5% (P/V) de etilen-propilen-dien-terpolímero en ciclohexano como aglutinante, en una relación típica de 88:10:2. Esta mezcla fue molida en un mortero de ágata hasta que se logró tener una completa homogeneización y evaporación del ciclohexano. Con esta mezcla se prepararon pastillas de 7 mm de diámetro, las cuales fueron secadas a una temperatura de 100°C durante una hora con la finalidad de eliminar posibles restos del solvente aún presente.

El electrolito utilizado consistió en una solución 1M de LiClO_4 en una mezcla 50:50 de carbonato de etileno (EC) y dietoxietano (DEE).^[20] Los componentes orgánicos de este electrolito fueron previamente secados por destilación en atmósfera inerte para lograr minimizar trazas de humedad.

El montaje de la celda fue realizado en el interior de una “caja seca” Mbraun con atmósfera de argón y cuyo contenido máximo de humedad y oxígeno es menor a 1ppm.

El procedimiento de montaje de cada uno de los componentes de la celda fue el siguiente :

- Cierre hermético de la parte inferior de la celda mediante la introducción de aproximadamente 1cm de uno de los pistones con la ayuda de un par de biconos de polipropileno, los cuales van sujetos al pistón, y de una tuerca de acero inoxidable que fija la parte inferior de la celda.
- Colocación del cátodo (pastilla del material en estudio) en el fondo de la celda, seguido de un par de discos de fibra de vidrio como separadores, un pequeño disco de litio metálico, disco de níquel (colector de corriente) y el muelle metálico.
- Adición de aproximadamente 1cm³ de electrolito y finalmente el cierre hermético de la celda a presión mediante la ayuda del otro pistón y de un par de biconos de polipropileno. Al igual que en la parte inferior, estos biconos van sujetos al pistón y sellados mediante una tuerca de acero inoxidable la cual fija la parte superior de la celda.

Una vez realizado el montaje completo, la celda fue extraída de la caja seca y conectada a un equipo galvanostato-potenciostato multicanal tipo MacPile II^[24] para realizar los experimentos electroquímicos. Cabe señalar que este tipo de experimentos fueron realizados en un baño de temperatura controlada de $33 \pm 2^\circ\text{C}$, debido a que los sistemas que fueron estudiados resultaron altamente sensibles a cambios de temperatura.

Los experimentos potencioestáticos se realizaron mediante la aplicación de una serie de pequeños pasos de voltaje de $\pm 20\text{mV}/2\text{h}$. Los rangos de potencial de trabajo, E_w , manejados fueron de 3.2-0.5V y de 3.2-1.1V *vs.* Li⁺/Li⁰.

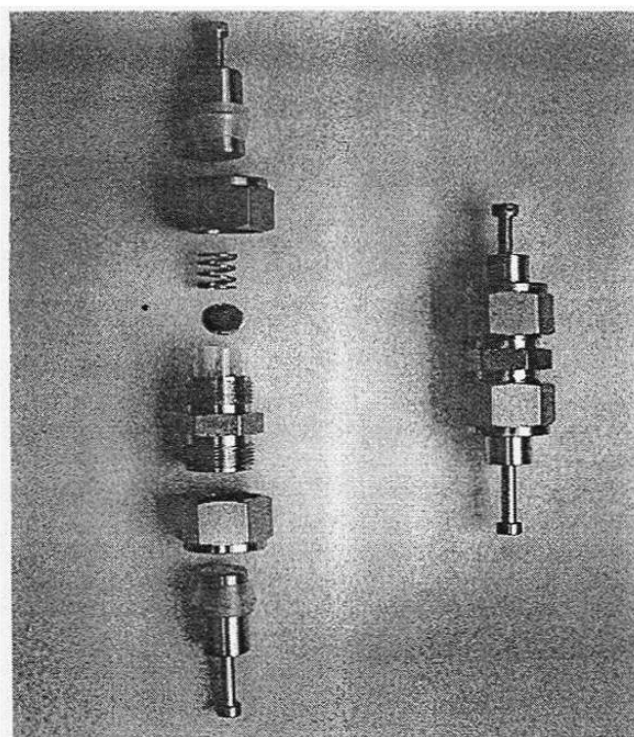


Figura 3 Celda *Swagelok* utilizada para la inserción electroquímica

Para el estudio electroquímico mediante métodos galvanostáticos se hizo pasar a través de la celda una cierta intensidad de corriente en forma continua hasta un determinado valor de potencial final E , en el cual el sentido de la corriente fue invertido.

Para las fases $M\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}$), las condiciones experimentales manejadas para el intervalo de potencial de 3.2-1.1 V consistieron en la aplicación de una densidad de corriente de $78\mu\text{A}/\text{cm}^2$ en forma continua, mientras que para el intervalo de potencial de 3.5-0.5 V se aplicó una densidad de corriente de $156\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Para el caso de las fases $\text{Li}_3\text{X}_2\text{NbO}_6$ ($X = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$), se aplicó una densidad de corriente de $78\mu\text{A}/\text{cm}^2$ en forma continua en un intervalo de potencial de 3.2-0.5 V.

Bajo estas condiciones fueron sometidos a varios ciclos sucesivos de carga-descarga cada una de las baterías que contenían a los materiales estudiados (Ver sección 3).

Capítulo III.

*Inserción de Li en $M\text{Nb}_2\text{O}_6$
($M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}$)*

3.1 Antecedentes.

En estudios previos reportados en la bibliografía se han encontrado referencias muy importantes para basar este trabajo. Primeramente en el año de 1995 Guyomard *et al.*^[22] reportaron estudios electroquímicos basados en precursores cristalinos de una serie de vanadatos utilizando metales de transición [$Li_{1+x}MVO_4$ ($1 \leq x \leq 8$; $M = Co, Ni, Cd, Zn$)], a los cuales proponen como buenos materiales para ser utilizados como ánodos en baterías de ion litio; posteriormente en el año de 1997 J.M. Tarascon *et al.*^[23] realizaron la síntesis por coprecipitación a baja temperatura y el estudio de propiedades electroquímicas de una serie de vanadatos amorfos de fórmula general RVO_4 ($R = In, Cr, Fe, Al, Y$), encontrando resultados muy similares a los reportados anteriormente por Guyomard *et al.*

En estos estudios electroquímicos realizados sugieren que después de la reducción de los materiales se genera un *nuevo material amorfo* que presenta características interesantes que lo hacen potencialmente útil como ánodo en una batería de ion litio.

M. Sato *et al.*^[41] reportan la inserción química y electroquímica de litio en $CuNb_2O_6$. En éste se menciona la existencia de una región de potencial aproximadamente constante a un valor de 2.6V *vs.* Li^+/Li^0 , el cual fue asociado a la reducción de Cu^{+2} a Cu^+ . Posterior a esta reducción de cobre, reportan que ocurre la reducción de Nb^{+5} a Nb^{+4} .

En base a estos reportes encontrados surgió el interés por realizar un estudio completo para la serie isoestructural MNb_2O_6 ($M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn, y Cd$), en el cual se pudiera caracterizar vía electroquímica la respuesta de los materiales al proceso de inserción, y posterior a esto, proponerlos como posibles ánodos en baterías de ion litio.

3.1.1 Estructura de las fases de partida.

La caracterización estructural de la serie $M\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($M = \text{Mn, Co, Ni, Cu, Zn, y Cd}$) fue realizada previamente,^[13] encontrando que estos materiales pueden ser asociados a una celda ortorrómbica de grupo espacial $Pbcn$ y cuyos parámetros de celda son $a = 14.416 \text{ \AA}$, $b = 5.76 \text{ \AA}$ y $c = 5.092 \text{ \AA}$.

En esta caracterización fue encontrado que tanto el metal de transición como el niobio se localizan en sitios octaédricos. Estos octaedros se encuentran unidos entre sí por medio de los vértices, formando láminas $M \text{ NbNb} M \text{ NbNb}$. A su vez estas uniones generan huecos en el interior de la estructura, con lo cual consideramos que podrían ser a primera instancia, útiles como materiales de inserción.

En la figura 4 se muestra la estructura tipo columbita correspondiente a la serie isoestructural $M\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($M = \text{Mn, Co, Ni, Cu, Zn, y Cd}$). Con la finalidad de poder distinguir claramente la distribución de los átomos en el interior de la estructura, se muestran en color verde a los octaedros correspondientes al metal de transición y en color café a los octaedros correspondientes al niobio.

Cabe señalar que en trabajos previos encontrados en la bibliografía,^[11,24] se han realizado estudios relacionados a propiedades magnéticas y electroquímicas de la fase CuNb_2O_6 , la cual presenta la estructura tipo columbita aquí mostrada. No obstante en ese estudio no se presenta la reducción a bajos potenciales, así como tampoco un estudio a fondo de la reversibilidad de la reacción de inserción de litio en la estructura. En base a esto se decidió realizar un estudio del comportamiento electroquímico de este material.

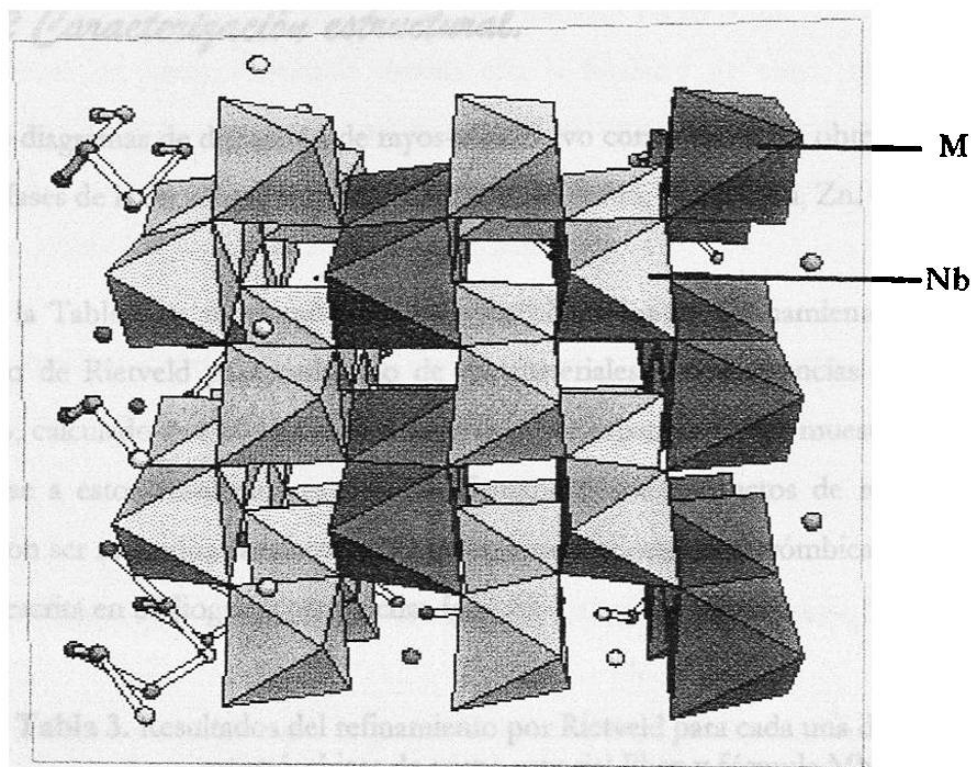


Figura 4 Estructura tipo columbita a lo largo del eje c correspondiente a la serie MNb_2O_6 ($M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd$).

3.1.2 Caracterización estructural.

Los diagramas de difracción de rayos-x en polvo corroboraron la obtención de cada una de las fases de la serie isoestructural MNb_2O_6 (M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd).^[13]

En la Tabla 3 se muestran los resultados obtenidos del refinamiento realizado por el método de Rietveld para cada uno de los materiales. Las diferencias entre el diagrama teórico, calculado por el método de Rietveld, y el experimental se muestra en el apéndice. En base a estos resultados es posible afirmar que los productos de reacción obtenidos pudieron ser refinados satisfactoriamente en base a la celda ortorrómbica de grupo espacial *Pbcn* descrita en bibliografía para dichas fases.^[13]

Tabla 3. Resultados del refinamiento por Rietveld para cada una de las celdas ortorrómbicas de grupo espacial *Pbcn* y fórmula MNb_2O_6 .

	$MnNb_2O_6$	$CoNb_2O_6$	$NiNb_2O_6$	$CuNb_2O_6$	$ZnNb_2O_6$	$CdNb_2O_6$
a (Å)	14.145(5)	14.1694(14)	14.0272(26)	14.406(26)	14.14513(1)	14.7871(18)
b (Å)	5.7139(21)	5.7178(6)	5.6789(10)	5.777(7)	5.71388(5)	5.8510(7)
c (Å)	5.0487(18)	5.0502(5)	5.0200(8)	5.140(7)	5.04868(4)	5.1449(5)
Vol. Å ³	408.04(26)	409.16(7)	399.89(12)	427.8(11)	408.053(6)	445.13(9)
R _p	0.189	0.0128	0.0124	0.0130	0.025	0.0265
wR _p	0.0374	0.0202	0.0206	0.0210	0.067	0.0567
Chi ²	15.63	5.642	5.391	13.361	15.262	3.301
Variables	10	12	13	12	11	12

3.2 Inserción Electroquímica.

Todos los compuestos obtenidos, una vez caracterizados, fueron utilizados como electrodos positivos en una celda electroquímica de configuración Li/LiClO₄ 1M en EC+DEE (50:50)/ MNb_2O_6 (M= Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd).

Como primer paso en esta parte del trabajo, todos ellos fueron estudiados en condiciones de *cronopotenciometría continua* con la finalidad de tener una idea rápida del comportamiento electroquímico presentado por cada material. Adicionalmente aquellos que proporcionaron resultados mas interesantes fueron estudiados a detalle mediante experimentos complementarios en condiciones de *SPECS*.

Los resultados para este apartado se muestran por grupos de fases de acuerdo a las características electroquímicas mostradas.

3.2.1 Inserción de Li en las fases MNb_2O_6 ($M = Mn, Co$ y Ni).

En la figura 5 se representa la gráfica de potencial (E) vs. átomos de litio insertados (x) para el proceso de reducción de cada una de estas tres fases en un intervalo de potencial de 3.2-1.1V vs. Li^+/Li^0 .

En dicha gráfica se puede observar que a las condiciones experimentales manejadas ($78\mu A/cm^2$) todas ellas muestran primero una caída abrupta de potencial hasta un valor de aproximadamente 1.5V; de igual manera, podemos observar que cada una de las fases incorpora una diferente cantidad *aparente* de átomos de litio por fórmula después de la primera descarga. Estas cantidades corresponden a valores de 0.15 para la fase $MnNb_2O_6$, 0.27 para la fase $CoNb_2O_6$ y 0.87 para la fase $NiNb_2O_6$.

Asimismo, se puede observar que la descarga de la celda transcurre sin la aparente presencia de transformaciones de fase. Con el objeto de analizar el comportamiento de estas fases frente a sucesivos ciclos de carga-descarga se llevó a cabo un experimento galvanostático cuyos resultados se muestran en la figura 6.

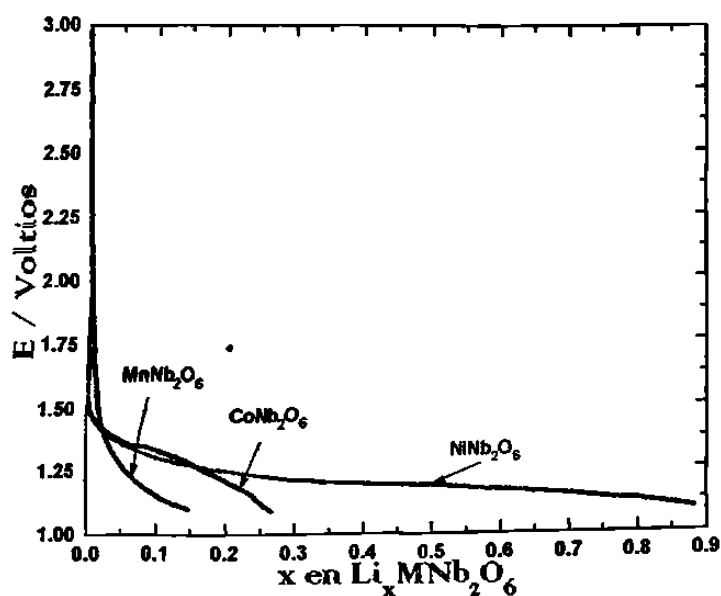


Figura 5 Evolución de potencial (E) frente a la cantidad de litio insertada (x) para el proceso de reducción de cada una de las fases en un intervalo de 3.2-1.1V vs. Li^+/Li^0 .

Al analizar las etapas sucesivas es posible observar que a partir del segundo barrido se aprecia una marcada irreversibilidad del sistema, con la mayor parte de los átomos de litio incorporados permaneciendo en la estructura aún después de completar un ciclo completo de carga-descarga. De igual manera se aprecia una gradual disminución de la capacidad de la celda.

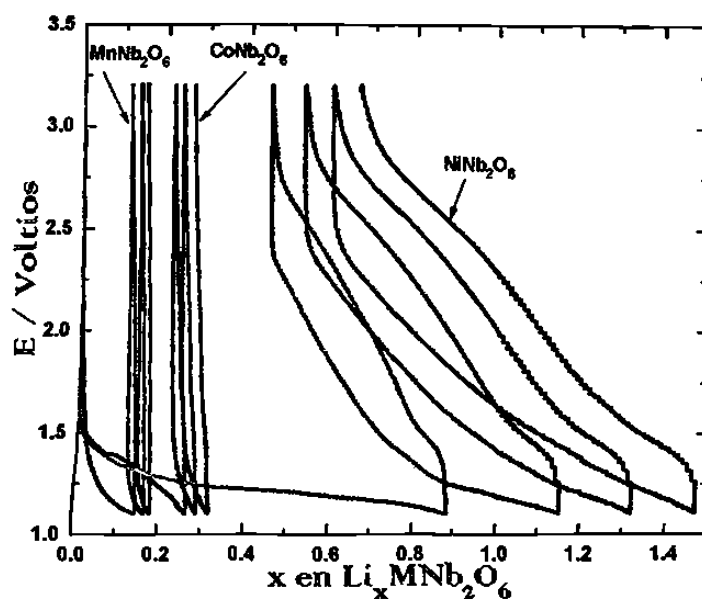


Figura 6 Evolución de potencial (E) frente a la cantidad de litio insertada (x) para cada una de las fases en un intervalo de 3.2-1.1V vs. Li^+/Li^0 después de tres ciclos completos de carga-descarga.

En reportes recientes de la bibliografía^[23] se han encontrado estudios para algunos compuestos cuyas características son similares a las de los materiales que son objeto de este estudio, en los cuales se menciona que cuando éstos son trabajados hasta valores de potencial bajos, sufren un proceso de deterioro del enrejado cristalino. Este proceso da como resultado un nuevo material amorfo que presenta ciertas características que les permiten ser utilizados como posibles ánodos en baterías recargables de litio.

En este sentido, y con la finalidad de estudiar el comportamiento de estos materiales a potenciales bajos, se procedió a realizar el estudio electroquímico utilizando una densidad de corriente de $156\mu\text{A}/\text{cm}^2$ en un intervalo de potencial de 3.2-0.5V vs. $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$. Cabe aclarar que el potencial inferior elegido para el estudio se encontró limitado por las condiciones de descomposición del electrolito utilizado.^[20]

En la figura 7a se observa que durante el proceso de descarga el comportamiento electroquímico de las fases MnNb_2O_6 y CoNb_2O_6 fue muy similar entre sí, encontrando que ambos materiales incorporan la misma cantidad aparente de átomos de litio al final de la descarga de la celda, correspondiendo esta cantidad a un valor de $x \sim 0.9$, además puede ser observado que para la fase MnNb_2O_6 existe la presencia de una serie de procesos los cuales se ponen de manifiesto por cambios de pendiente en la curva de reducción. En el caso de la fase NiNb_2O_6 podemos observar que presenta un comportamiento significativamente diferente. En este caso en particular, el proceso de reducción aparenta ser llevado a cabo en varias etapas, las cuales se ponen de manifiesto por diversos cambios de pendiente en la curva E-x.

Al analizar los posteriores barridos realizados a cada celda (figura 7b) se observó que la fase de NiNb_2O_6 sigue un comportamiento bastante similar al detectado anteriormente hasta un potencial de 1.1V, encontrando que continúa la sucesiva pérdida de capacidad del sistema.

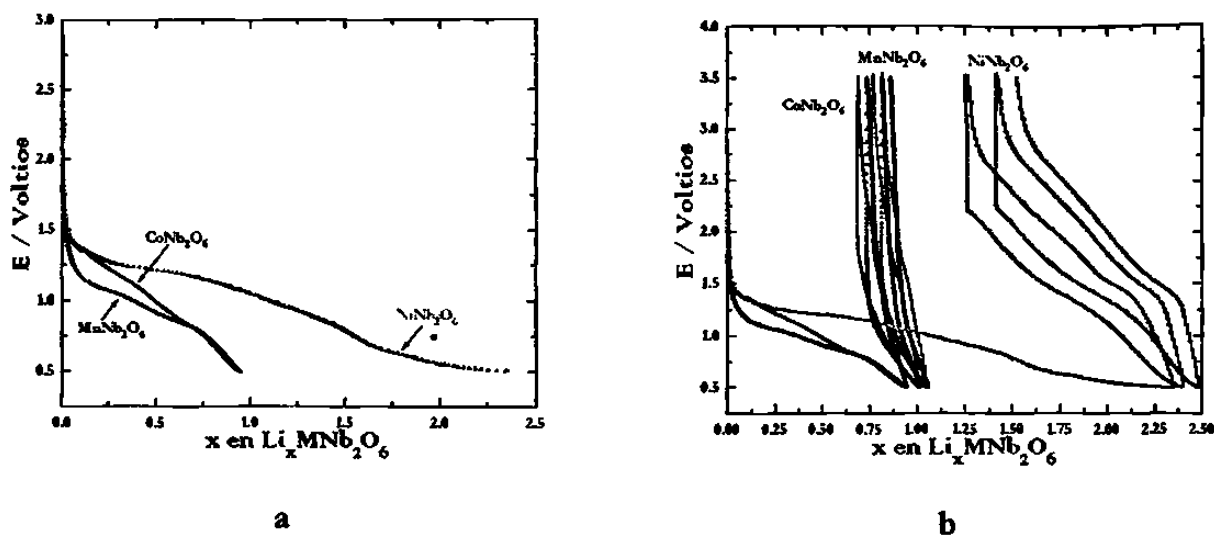


Figura 7 Evolución de potencial (E) frente a la cantidad de litio insertada (x) para cada una de las fases (a) durante el proceso de reducción para un intervalo de 3.2-0.5V vs. Li^+/Li^0 y (b) para el mismo intervalo después de tres ciclos completos de carga-descarga.

En esta misma gráfica (figura 7) se puede observar que para las fases MnNb_2O_6 y CoNb_2O_6 el comportamiento electroquímico es prácticamente el mismo, detectando que la zona en la que la reacción es reversible es muy corta ($\Delta x \approx 0.3$).

Debido a que a partir del segundo barrido se presenta una marcada irreversibilidad del sistema, y que las curvas de reducción denotan la ausencia de cambios de pendiente que pudieran sugerir la presencia de diferentes etapas durante la descarga de la celda, no se consideró necesario continuar con estudios en condiciones potencioestáticas.

3.2.2 Inserción de Li en CuNb_2O_6 .

En la figura 8 podemos observar la representación gráfica de los resultados obtenidos durante el ciclado de la celda $\text{Li}/\text{CuNb}_2\text{O}_6$ utilizando para ello una densidad de corriente de $78\mu\text{A}/\text{cm}^2$ en un intervalo de 3.2-1.1V vs. Li^+/Li^0 . En dicha gráfica se representan tres ciclos completos de carga-descarga, en los cuales es posible ver que para el primer barrido

existe una caída abrupta de potencial hasta un valor de $\sim 2.6\text{V}$, de igual manera, se observó que la cantidad de litio insertado fue de $x = 2.5$ después de la primera descarga de la celda. A partir de la primera oxidación se pudo detectar que existe una considerable pérdida de capacidad del sistema, la cual se ve disminuida a partir de la segunda carga de la celda.

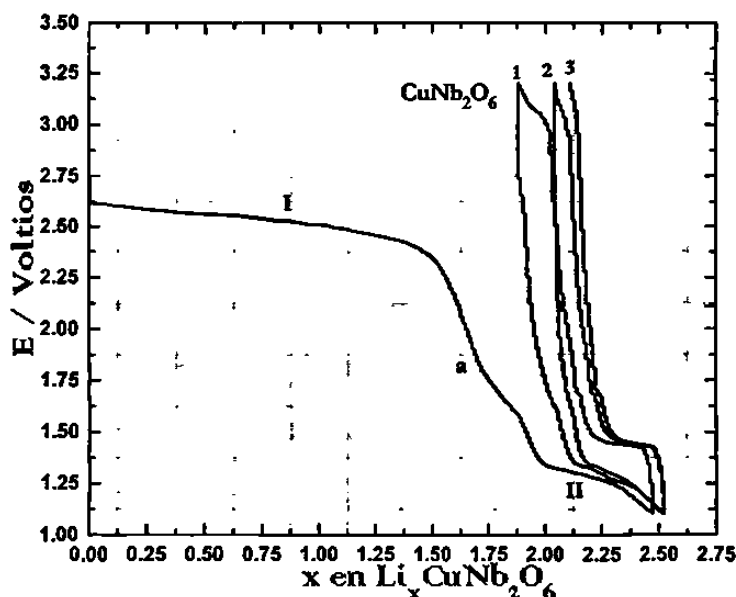


Figura 8 Evolución de potencial (E) frente a la cantidad de litio insertada (x) para un intervalo de 3.2-1.1V vs. Li^+/Li^0 después de tres ciclos completos de carga-descarga.

En este último gráfico puede ser observado que la primera descarga ocurre mediante un mecanismo que aparenta ser llevado a cabo a través de una serie de pasos o procesos, de los cuales se pueden apreciar claramente dos regiones de potencial aproximadamente constante identificadas como I y II, separadas por una región identificada como a. En esta región de la curva se puede apreciar la presencia de una serie de etapas que se manifiestan por ligeros cambios de pendiente en la curva E vs. x. La naturaleza de estos procesos se describe más adelante a través de experimentos realizados en condiciones SPECS.

Con el fin de continuar con este estudio y poder detectar posibles cambios a potenciales más bajos, se procedió a realizar nuevamente el estudio electroquímico a una densidad de corriente de $156\mu A/cm^2$ en un intervalo de potencial de 3.2-0.5V vs. Li^+/Li^0 tal como se muestra en la figura 9. En esta nueva gráfica se puede observar que existe una cantidad remanente de $x = 3.1$ después de la primera descarga de la celda, aunque para sucesivos ciclos es observado prácticamente el mismo comportamiento que para el experimento anterior realizado hasta un potencial de 1.1V vs Li^+/Li^0 .

En este último gráfico, al igual que en el anterior, se encuentran identificadas las zonas donde aparentan llevarse a cabo las diferentes etapas de reducción en el material. Se puede observar que al disminuir el potencial de trabajo se presenta la formación de una nueva región identificada como III para un valor aproximado de potencial de 0.8V vs. Li^+/Li . Es posible observar que las regiones II y III se encuentran separadas por una zona identificada como b en la que el potencial varía considerablemente para un pequeño intervalo de composición.

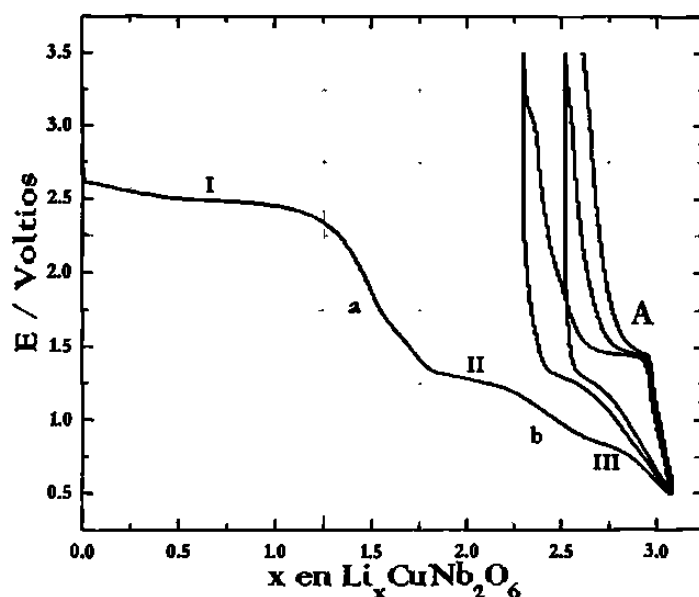


Figura 9 Evolución de potencial (E) frente a la cantidad de litio insertada (x) para un intervalo de 3.2-0.5V vs. Li^+/Li^0 después de tres ciclos completos de carga-descarga.

En ambos gráficos fue posible observar la aparición de una meseta muy marcada para un valor aproximado de potencial de $\sim 2.6V$. De igual manera, pudimos observar que a partir de la primera carga existe la formación de un *nuevo producto* el cual presenta una cierta capacidad a la inserción de litio. De igual manera, podemos observar que durante la oxidación del material existe la formación de una zona identificada como **A** la cual se repite en los sucesivos ciclos de carga-descarga.

Es bien sabido que para que un material pueda ser considerado como útil en baterías de litio debe presentar una buena ciclabilidad. Por esta razón y debido a los resultados mostrados con anterioridad se procedió a realizar en ambos intervalos de potencial (3.2-1.1 y 3.2-0.5V vs. Li^+/Li^0) diez ciclos sucesivos de carga-descarga con la finalidad de observar la ciclabilidad y pérdida de capacidad del sistema. En la figura 11 se observan los resultados obtenidos de este ciclado de la celda para el intervalo de potencial de (a) 3.2-0.5V y (b) 3.2-1.1V vs. Li^+/Li^0 , respectivamente.

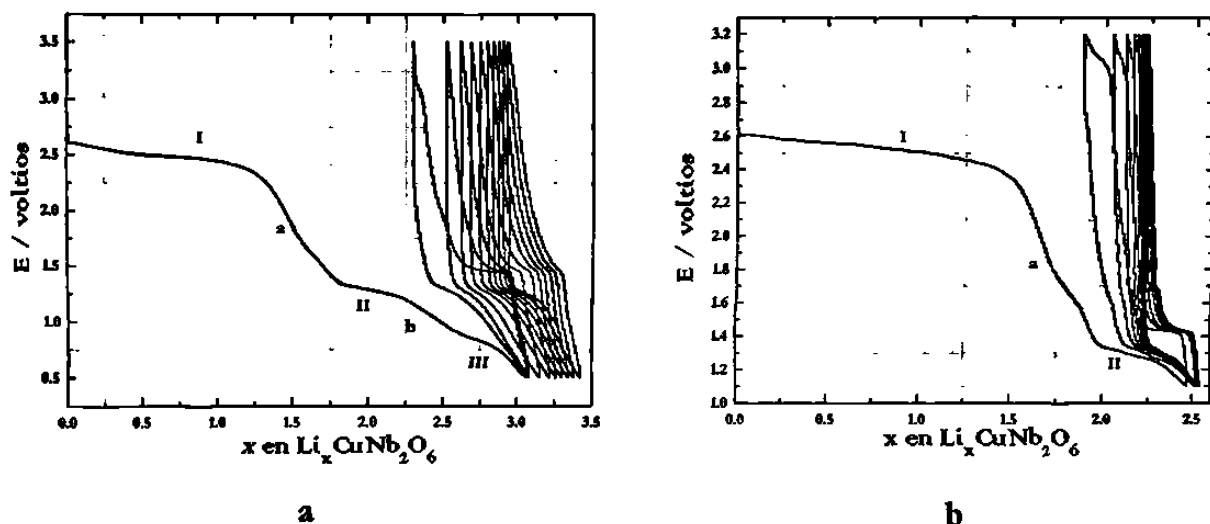


Figura 10 Evolución de potencial (E) frente a la cantidad de litio insertada (x) después de diez ciclos completos de carga-descarga de la celda $Li//CuNb_2O_6$ en un intervalo de (a) 3.2-0.5V vs. Li^+/Li^0 y (b) 3.2-1.1V vs. Li^+/Li^0 .

En esta gráfica se puede observar que para el intervalo de potencial de 3.2-1.1V (figura 10b) existe una pérdida gradual en la capacidad del sistema conforme aumenta el número de ciclos, mientras que en la figura 10a para el intervalo de 3.2-0.5V esta pérdida de capacidad, en términos generales, se ve acrecentada.

Dados los resultados obtenidos en los estudios anteriores, las características observadas para cada zona y con la finalidad de conocer los fenómenos y transformaciones que suceden en la fase CuNb_2O_6 durante la inserción electroquímica de litio, se procedió a realizar el estudio en modo potencioestático bajo condiciones de SPECS con pasos de potencial de $\pm 20\text{mV}/2\text{h}$.

Debido a que el comportamiento para el intervalo de potencial de 3.2-1.1V vs. $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$ se encuentra implícito en el experimento realizado entre 3.2-0.5V vs. $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$, solamente se muestra el análisis detallado de éste último. La representación gráfica de los resultados obtenidos se encuentra ilustrada en la figura 11.

En este gráfico último gráfico se puede observar que existe un valle muy amplio y muy marcado a un valor próximo a 2.6V vs. $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$, el cual corresponde a la zona del diagrama E vs. x (figura 9) identificada anteriormente como I. Se observa además que existe la formación de dos valles sucesivos a valores próximos de potencial de 1.2 V y 0.9 V vs. $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$ respectivamente, los cuales corresponden a las regiones identificadas como II y III respectivamente. Estas regiones se encuentran en concordancia con las identificadas de la misma manera en la figura 9. Sin embargo, es posible observar que además existe una región que aparenta corresponder a la formación de un valle muy ancho pero con poca intensidad de corriente, el cual podría corresponder a parte de la zona identificada en la figura 9 como a. Analizando la curva de oxidación para este material se observa que existe la formación de un máximo de oxidación muy marcado identificado como II' aparentando corresponder a su homólogo II. Dada la histéresis observada en este par de procesos es

posible suponer a primera instancia que se está llevando a cabo una transformación de primer orden. De igual manera, observamos que a partir de la primera oxidación del material no se presenta el homólogo correspondiente al proceso I, lo cual es una confirmación de que se está llevando a cabo un proceso irreversible, posiblemente de tipo estructural.

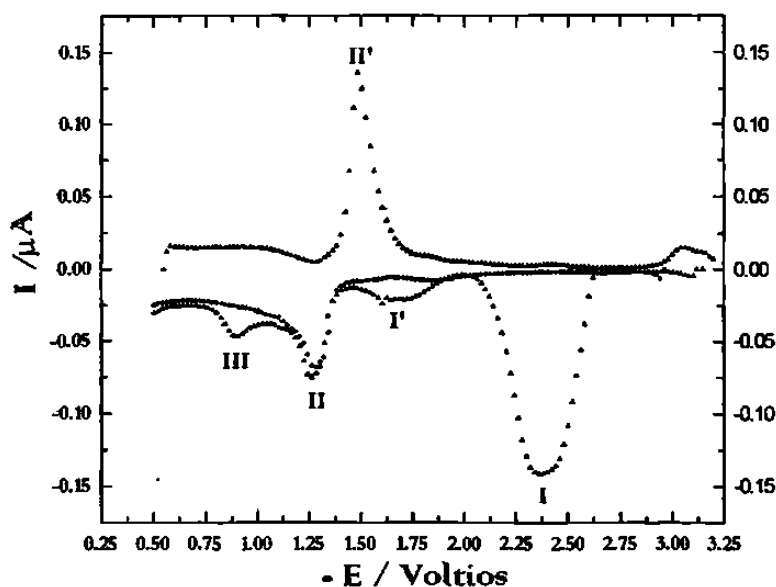


Figura 11 Voltamograma obtenido durante el ciclado de la celda $\text{Li}/\text{CuNb}_2\text{O}_6$ en un intervalo de 3.2-0.5V vs. Li^+/Li^0 .

Con el objeto de poder dilucidar con una mayor certeza la naturaleza de los procesos que se están llevando a cabo, éstos se estudiaron a detalle a través de la información cinética que aportan las curvas I vs. t . En la figura 12 se encuentra a detalle la primera descarga de la celda. En este cronoamperograma podemos confirmar la existencia de las regiones anteriormente mencionadas en la figura 11. Cabe señalar que cada paso de potencial fue realizado en condiciones alejadas de las condiciones de equilibrio, sin embargo los resultados de relajación de la corriente en función del tiempo a las condiciones utilizadas de $\pm 20\text{mV}/2\text{h}$ son suficientes para poder realizar un análisis general del sistema.

En la figura 13a se encuentra detallada la zona identificada como I comprendida en un valor próximo a $2.6V$ vs. Li^+/Li^0 . Podemos observar que la relajación de las curvas I-t siguen un comportamiento alejado de $t^{1/2}$ característico de una región monofásica, siendo la forma de relajación de las curvas diferente antes y después del máximo de reducción. Combinado esto con los resultados anteriormente citados para esta misma zona, podemos decir que el fenómeno que se lleva a cabo en esta región corresponde a una degradación del material, el cual tal y como se ha postulado anteriormente en la bibliografía,^[11] puede estar asociada a la reducción del cobre.

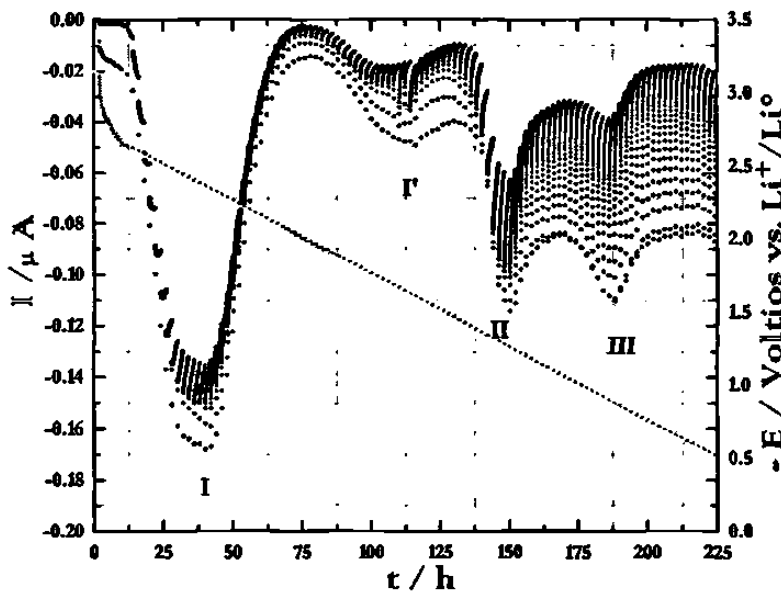


Figura 12 Cronoamperograma de la descarga de la celda $Li//CuNb_2O_6$ en un intervalo de $3.2-0.5V$ vs. Li^+/Li^0 a una velocidad de barrido de $20mV/2h$.

En la figura 13b se encuentran a detalle las zonas consecutivas I' y II identificadas anteriormente. De aquí es posible observar que las curvas de relajación I-t siguen manteniendo el comportamiento asimétrico a un lado y otro de cada máximo de reducción. Dado el comportamiento presentado por la celda en sucesivos ciclos de carga-descarga, se puede deducir que el fenómeno que se está presentando es una transformación de primer orden.

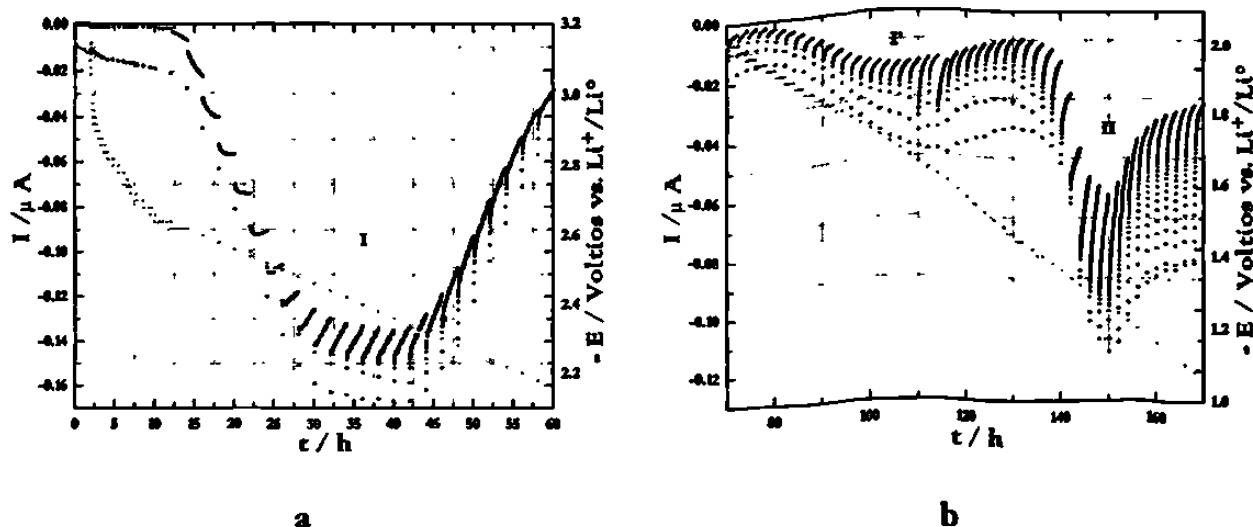


Figura 13 Zonas a detalle del cronoamperograma, correspondiente (a) al proceso I y (b) a los procesos a y II de la descarga de la celda $\text{Li//CuNb}_2\text{O}_6$ para un intervalo de 3.2-0.5V vs. Li^+/Li^0 .

En la figura 14 se encuentra a detalle la región identificada como III, en la cual podemos observar que aunque la relajación del sistema no es en condiciones de completo equilibrio, podemos detectar que las curvas I-t antes y después del mínimo siguen una relajación similar entre sí y similar a $t^{1/2}$, propias de regiones donde se lleva a cabo una transformación continua de fase. De ello se puede decir que para esta etapa el proceso de reducción está siendo gobernado por la difusión del litio en el interior de la estructura.

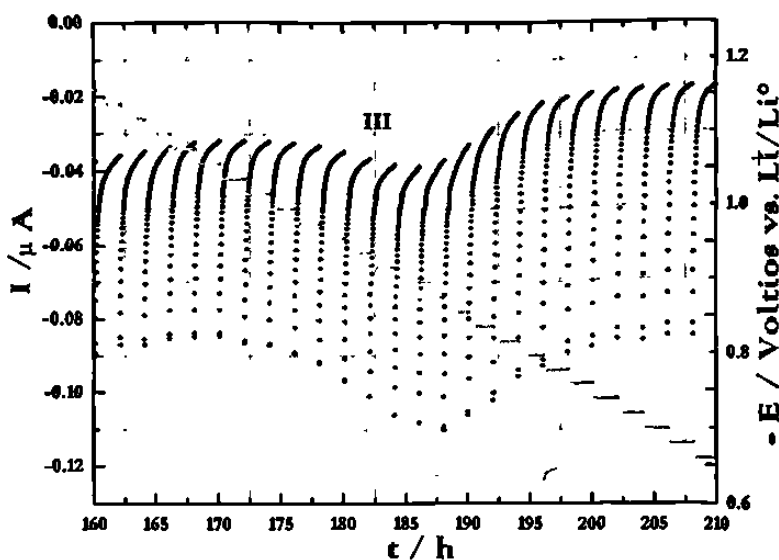
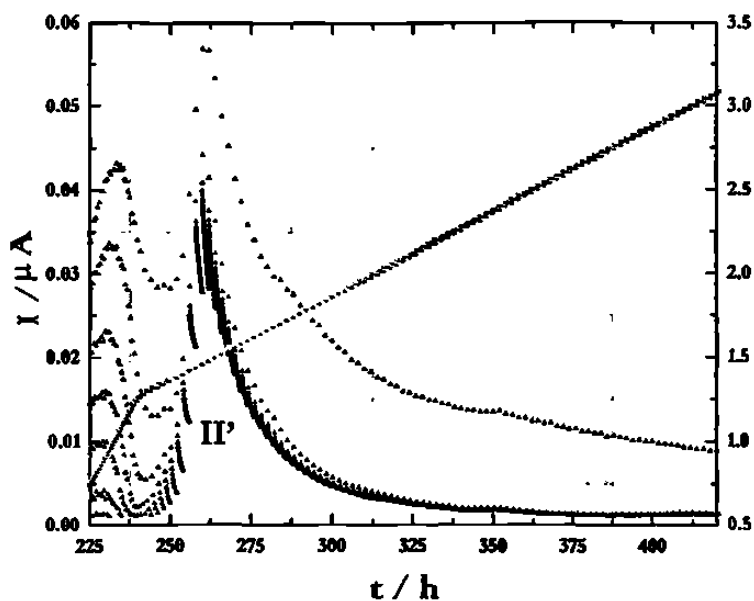


Figura 14 Región del cronoamperograma correspondiente al proceso III de la descarga de la celda $\text{Li//CuNb}_2\text{O}_6$ para un intervalo de 3.2-0.5V vs. Li^+/Li^0 .

Al realizar a detalle el análisis de la zonas identificada anteriormente como II y II' fue posible detectar tanto en el proceso de reducción como en el de oxidación, la relajación de las curvas sigue un comportamiento diferente antes y después del máximo o mínimo de potencial, lejano al comportamiento de $t^{1/2}$, lo que nos confirma que en esta región se presenta la coexistencia de dos fases. Dada esta similitud, en la figura 15 solamente se muestra el detalle de la zona identificada como II'.



a

Figura 15 Porción del cronoamperograma correspondiente al proceso II' identificado durante la oxidación de la celda Li// CuNb_2O_6 .

3.2.3 Inserción de Li en las fases $M\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($M = \text{Zn}$ y Cd).

En la figura 16 se observa la representación gráfica del potencial (E) vs. átomos de litio insertados (x) dentro de un intervalo de 3.2-1.1V vs. $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$ realizado a una densidad de corriente de $78\mu\text{A}/\text{cm}^2$ para cada una de las fases citadas en este apartado. En dicha gráfica se representa el proceso de reducción de los materiales ZnNb_2O_6 y CdNb_2O_6 , pudiéndose observar que ambos materiales incorporan cantidades máximas similares aparentes de litio $x = 0.32$. De igual manera es posible observar que en ambos casos existe una caída abrupta de potencial hasta un valor de $E \sim 1.65\text{V}$.

Se detectó que en ambas fases existe la formación de una pequeña zona en la cual el potencial permanece aproximadamente constante a un valor de alrededor de 1.65V vs. $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$, identificada en la figura 16 como **A** y **I** para las fases ZnNb_2O_6 y CdNb_2O_6 , respectivamente. Es posible detectar que para la fase CdNb_2O_6 este escalón se observa muy marcado, sin embargo en ambos casos las curvas fueron muy similares entre sí. Seguido de esta zona de potencial constante existe la formación de una pequeña caída seguida de una zona en la que se observa una prolongada meseta a un potencial de alrededor de 1.2V vs. $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$ en cada fase. Estas regiones se encuentran identificadas como **B** y **II** para cada fase respectivamente.

Continuando con el análisis de estos materiales en etapas sucesivas del ciclado, como se muestra en la figura 17, se pudo detectar que a partir del segundo barrido existe una considerable pérdida de capacidad inicial del sistema, observando que esta pérdida de capacidad continúa en forma progresiva durante los sucesivos ciclos realizados en cada celda.

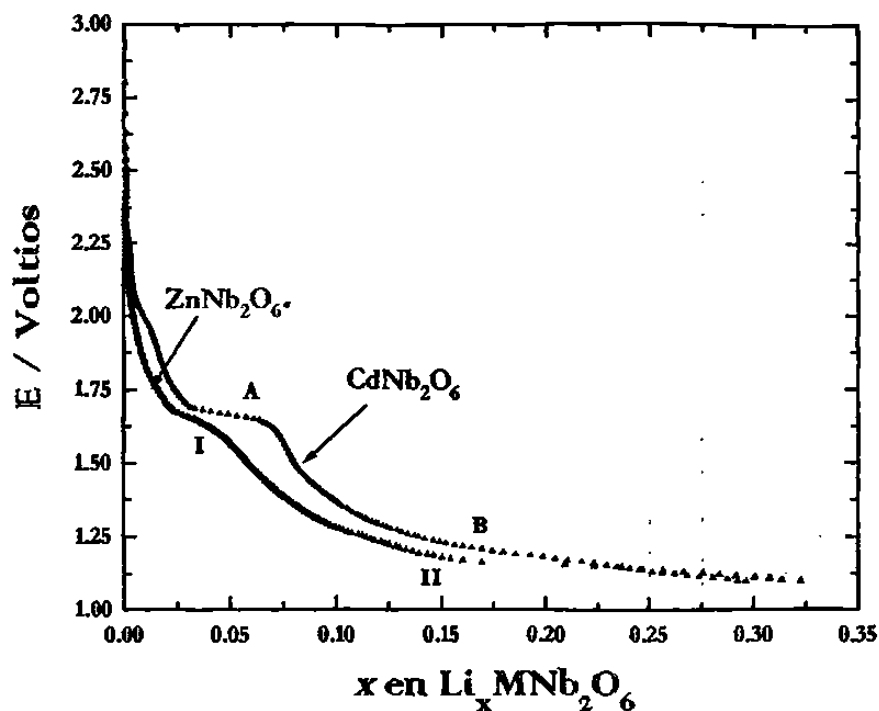


Figura 16 Evolución de potencial (V) frente a la cantidad de litio insertada (x) para el proceso de reducción de cada una de las fases en un intervalo de 3.2-1.1V vs. Li^+/Li^0 a una densidad de corriente de $78\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Al realizar el análisis en la etapa final de oxidación se pudo detectar, tal como se muestra en la figura 17, que los cambios de pendiente observados en las correspondientes curvas de reducción aparentan conservarse durante la primera oxidación, a pesar de la considerable pérdida de capacidad presente en el sistema. De igual manera se observó que a partir de la segunda descarga se presenta en cada fase un comportamiento similar en la forma de las curvas conforme transcurren los sucesivos ciclos de carga-descarga de la celda, removiéndose la mayor parte del litio incorporado en esta zona.

Podemos detectar que durante todo el proceso de ciclado de la celda se conserva la zona en la cual el potencial permanece aproximadamente constante en 1.65V vs. Li^+/Li^0 , lo cual puede ser indicativo de la formación de una región reversible, a pesar de la considerable pérdida de capacidad presente en el sistema.

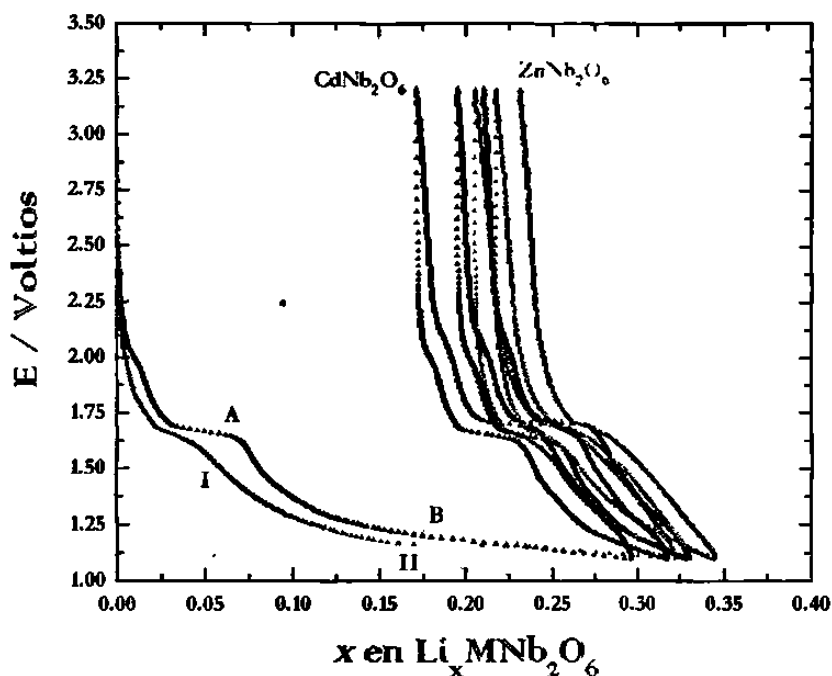


Figura 17 Evolución de potencial (E) frente a la cantidad de litio insertada (x) para cada una de las fases en un intervalo de 3.2-1.1V vs. Li^+/Li^0 después de tres ciclos completos de carga-descarga.

Tal y como ya se mencionó para el estudio de las fases anteriores, con el objeto de poder establecer de una manera clara el comportamiento de los materiales de este trabajo a potenciales bajos y con la posibilidad de transformarlos mediante degradación de los mismos en otros cuyas características puedan ser utilizadas como ánodos en baterías recargables, se realizó un estudio complementario a una densidad de corriente de $156\mu\text{A}/\text{cm}^2$ hasta un valor de potencial de 0.5V vs Li^+/Li^0 .

La representación gráfica de los resultados obtenidos después de tres ciclos completos de carga-descarga de la celda se muestra en la figura 18. En dicha representación se puede observar que no se presenta ningún cambio adicional a los mostrados anteriormente, conservándose la progresiva pérdida de capacidad del sistema.

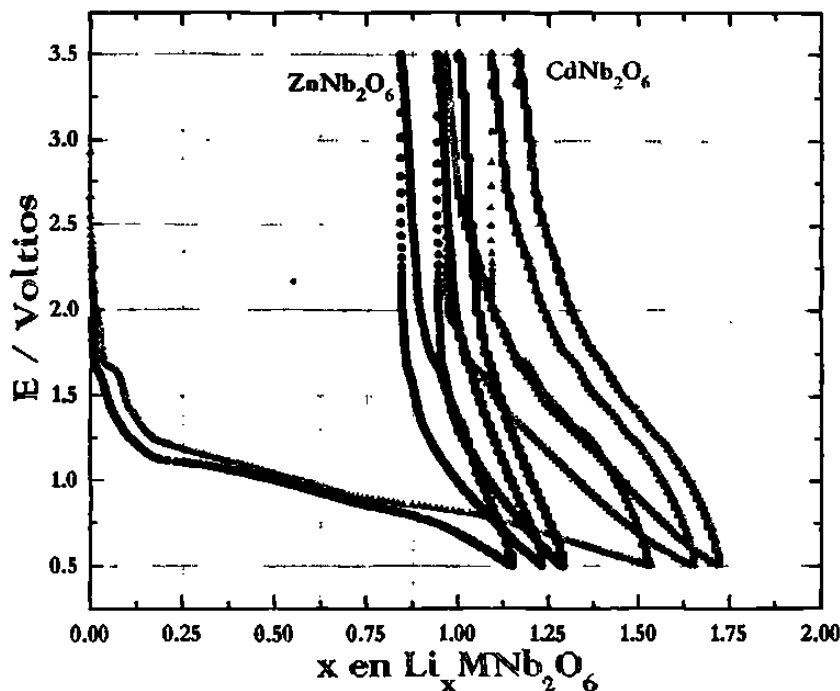


Figura 18 Evolución de potencial (E) frente a la cantidad de litio insertada (x) para un intervalo de potencial de 3.2-0.5V vs. Li^+/Li^0 después de tres ciclos completos de carga-descarga.

Sin embargo, fue posible observar que para este intervalo de potencial de 3.2-0.5V ambos materiales insertan una diferente cantidad de átomos de litio después de la primera descarga de la celda, siendo estos valores correspondientes a $x = 1.15$ y $x = 1.5$ para las fases ZnNb_2O_6 y CdNb_2O_6 , respectivamente.

Con la finalidad de poder caracterizar la naturaleza de las transformaciones que se están llevando a cabo durante la descarga de cada celda estudiada, se procedió a realizar el estudio electroquímico en modo potencioestático bajo condiciones de *SPECS* mediante un barrido de $\pm 20\text{mV}/2\text{h}$.

La representación gráfica de los resultados obtenidos después de un ciclo completo de carga-descarga en cada fase se encuentran ilustrados en la figura 19 en la cual se representa para cada paso de potencial el valor promedio de la corriente generada en dicho paso.

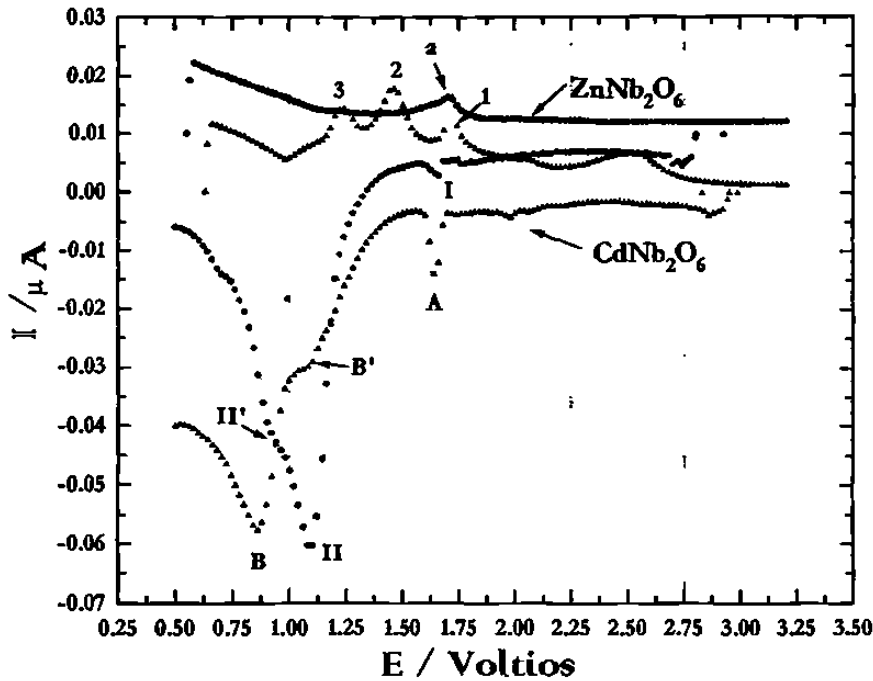


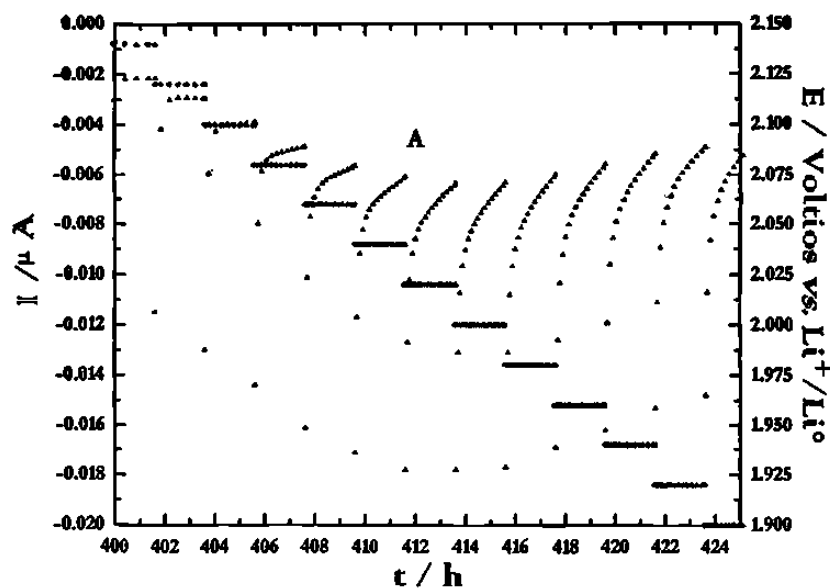
Figura 19 Voltamograma obtenido después de un ciclo completo de carga-descarga de la celda $\text{Li}/\text{M}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($M = \text{Zn}, \text{Cd}$) en un intervalo de 3.2-0.5V vs. Li^+/Li^0 a una velocidad de barrido de $\pm 20\text{mV}/2\text{h}$.

En la gráfica de la figura 19 se observa que el comportamiento seguido durante el proceso de descarga en ambos materiales es muy similar. Podemos detectar que para un valor de potencial próximo a 1.6V ambos materiales presentan un pequeño valle (A y I). Comparando los resultados obtenidos por los métodos galvanostáticos, se encontró que este valle se halla en concordancia con las zonas identificadas en la Fig.16 como A y I respectivamente.

Seguido a esta última zona se encuentra la formación en cada caso de un segundo valle (B y II), los cuales se correlacionan claramente con los cambios de pendiente identificados en la figura 17 como B y II respectivamente; estos valles en cada caso aparentan estar formados por dos procesos muy próximos entre sí, identificados como B, B' y II, II' (valores de potencial próximos a 1V y 1.1V, respectivamente).

Al realizar el análisis de los correspondientes procesos durante la primera etapa de oxidación, figura 19, se encontró que en el caso de la fase ZnNb_2O_6 se detecta la existencia de una sola etapa identificada como **a**. En el caso de la fase CdNb_2O_6 encontramos la presencia de por lo menos tres etapas las cuales se ponen de manifiesto en forma de máximos de oxidación los cuales se encuentran identificados como 1, 2 y 3.

En la figura 20 se muestra a detalle la región próxima a 1.6V durante la etapa de reducción. Es posible apreciar que el proceso identificado anteriormente como **A** para la fase CdNb_2O_6 siguen un comportamiento en la forma de relajación de las curvas muy diferentes entre sí antes y después del máximo siendo éste comportamiento lejano a $t^{-1/2}$.



a

Figura 20 Porción del cronoamperograma cercana a un valor de potencial de 1.6V correspondiente al proceso identificado como **A** para la fase CdNb_2O_6 .

En la figura 21 se muestra a detalle la zona comprendida en el valor de potencial próximo a 1.0V correspondiente a las zonas identificadas como **B** y **B'** en la fase CdNb_2O_6 . Se puede observar que en la región identificada como **B** se presenta una diferente forma de

las curvas antes y después del máximo de reducción, lejano a $t^{1/2}$. Sin embargo, para la región próxima identificada como **B'** se requieren más elementos para poder determinar la naturaleza del proceso que se está llevando a cabo, para lo cual probablemente se requieran condiciones de reacción electroquímica más lentas.

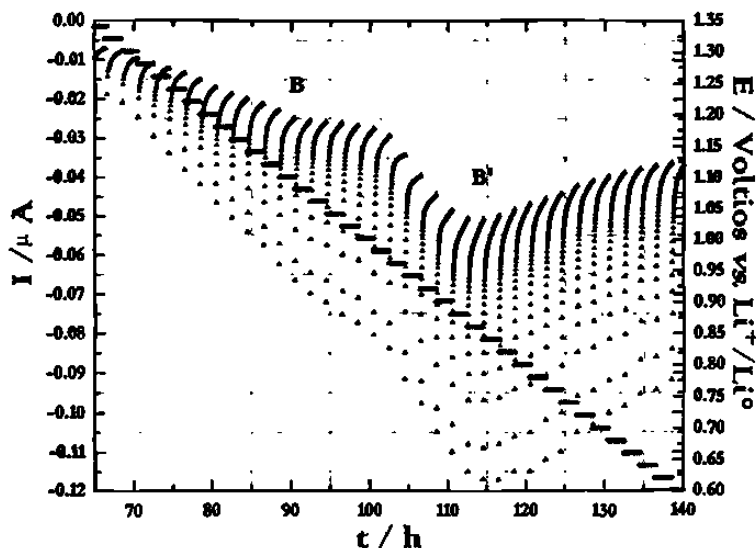


Fig.21 Porción del cronoamperograma en el intervalo de potencial de 1.3-0.5V *vs.* $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$ correspondiente a los procesos identificados como **B** y **B'** para la fase CdNb_2O_6 .

Durante el proceso de la segunda oxidación para la fase CdNb_2O_6 (figura 22) podemos observar que existe la formación de por lo menos cuatro etapas, las cuales aparentan estar en concordancia con sus homólogos de la segunda reducción. Estos procesos se encuentran identificados en dicho gráfico como **A**, **B**, **C**, y **D** para la reducción y **a**, **b**, **c**, y **d** para la oxidación respectivamente. Nótese la diferencia existente entre la primera reducción mostrada en la figura 19 y la segunda reducción mostrada en la figura 22.

En la figura 23 se encuentra a detalle para esta fase la región del cronoamperograma comprendida a un valor de potencial próximo a (a) 3.0V para la zona identificada como **a** y

(b) 2.0V para la zona identificada como **A** obtenidas durante el 2º ciclo completo de carga-descarga de la celda Li//CdNb₂O₆.

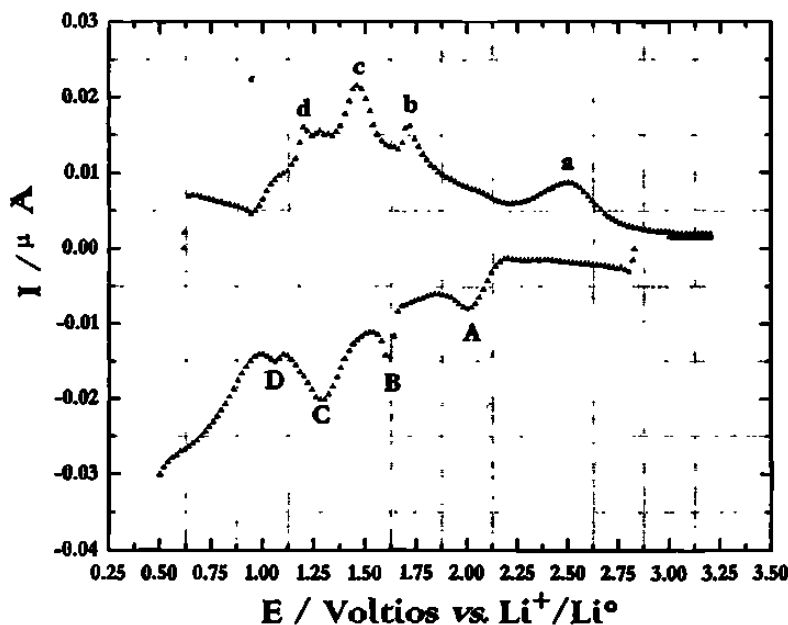
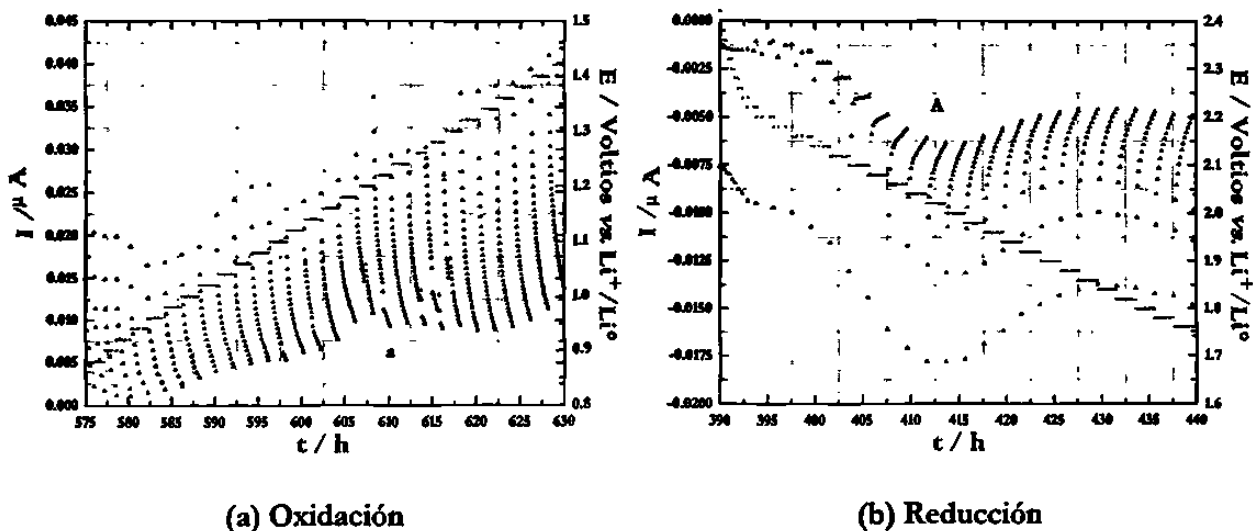


Fig.22 Voltamograma obtenido a partir de la segunda reducción de la celda Li//CdNb₂O₆ en un intervalo de potencial de 3.2-0.5V vs. Li⁺/Li⁰ a una velocidad de barrido de 20mV/2h.



(a) Oxidación

(b) Reducción

Figura 23 Porción del cronoamperograma correspondiente a los procesos identificados en la figura 22 como (a) **a** en oxidación y (b) **A** en reducción respectivamente para la fase CdNb₂O₆.

En esta gráfica (figura 23) podemos observar que ambos procesos siguen comportamientos diferentes a $t^{1/2}$ en las curvas de relajación, lo cual nos indica que probablemente se esté llevando a cabo una transición de primer orden.

Continuando con el análisis a detalle de las zonas anteriormente identificadas como **B** y **b** encontramos que en la curva de reducción (Fig.24a) continúa el comportamiento asimétrico en la forma de las curvas lejano al de $t^{1/2}$, sin embargo, al realizar este mismo análisis en la curva de oxidación para la zona **b** (Fig.24b) podemos apreciar que esta diferencia no se presenta, encontrando en la forma de las curvas un comportamiento próximo a $t^{1/2}$ característico de una transición de fase continua. De este análisis podemos concluir que no existe una correspondencia directa de los máximos observados durante la reducción con respecto a los observados durante la oxidación. Para poder establecer de una manera clara si existe alguna correspondencia entre estos máximos, se requieren realizar experimentos a condiciones más lentas de barrido.

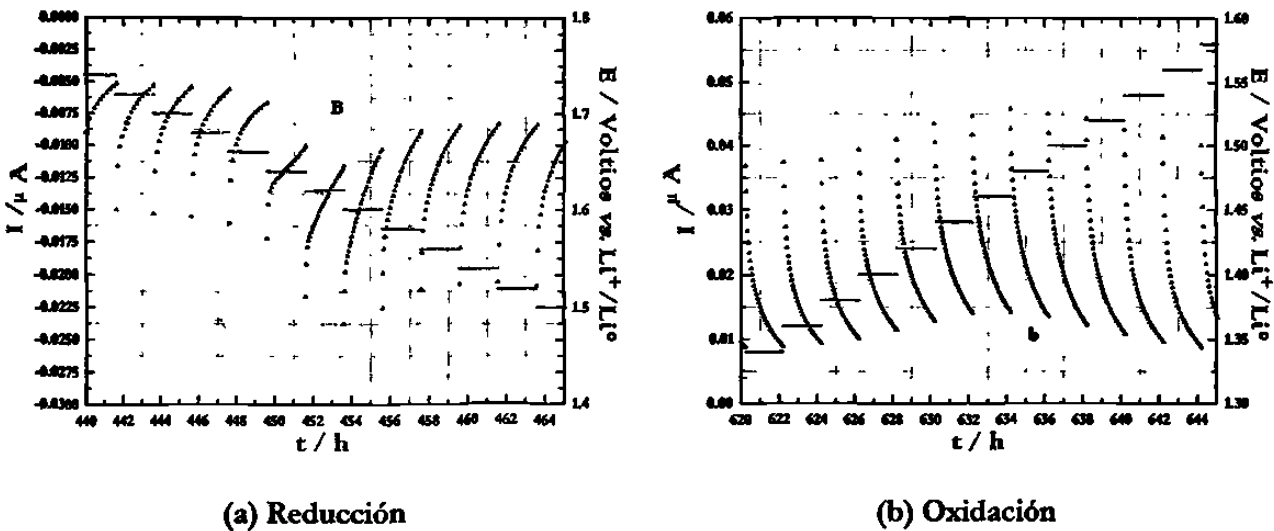


Fig.24 Porción del cronoamperograma correspondiente a los procesos identificados en la figura 22 como (a) **B** en reducción y (b) **b** en oxidación para la fase $CdNb_2O_6$.

En la figura 25 podemos observar el resultado gráfico del análisis obtenido de las curvas I-t para las zonas identificadas anteriormente como **C** y **D** y **c** y **d** para los procesos de reducción y oxidación respectivamente.

De los resultados obtenidos para estas regiones, pudimos detectar que existe una cierta similitud en la forma de la relajación de las curvas antes y después del máximo correspondiente tanto para el proceso de oxidación como de reducción, lo que a primera instancia nos hace suponer que se trata de un comportamiento próximo a $t^{1/2}$ característico de una transición continua de fase.

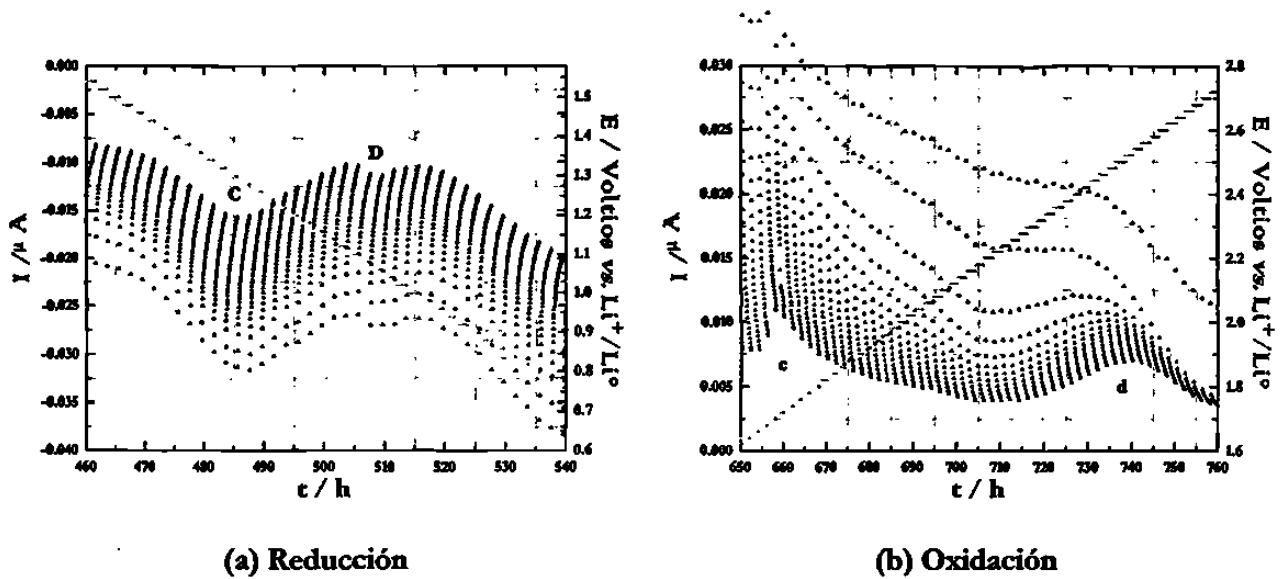


Figura 25 Porción del cronoamperograma correspondiente a los procesos identificados en la figura 22 como (a) **C** y **D** en reducción y (b) **c** y **d** en oxidación para la fase $CdNb_2O_6$.

En forma general, de los resultados obtenidos durante los sucesivos ciclos de carga-descarga para la fase $CdNb_2O_6$, podemos asumir que probablemente durante la primera descarga de la celda tengamos la reducción del material y que esta reducción da origen a la formación de un nuevo material, en el cual se observa que a partir del segundo barrido se presenta una zona donde es posible remover la mayor parte del litio insertado, ver diagrama E-x de la figura 18, y es justo en esta zona donde las curvas I-t presentan un

comportamiento próximo a $t^{1/2}$, característico de regiones donde la difusión de litio gobierna la velocidad de reacción, esto es, el sistema se comporta de manera homogénea (solución sólida).

Continuando con el análisis a detalle de los procesos identificados anteriormente, encontramos que la región comprendida en la región próxima de potencial de 1.0V (figura 26) correspondiente a las zonas identificadas como II' y II para la fase ZnNb_2O_6 se encuentra realmente conformada por dos procesos muy próximos, los cuales siguen un comportamiento en las curva de relajación lejano a $t^{1/2}$.

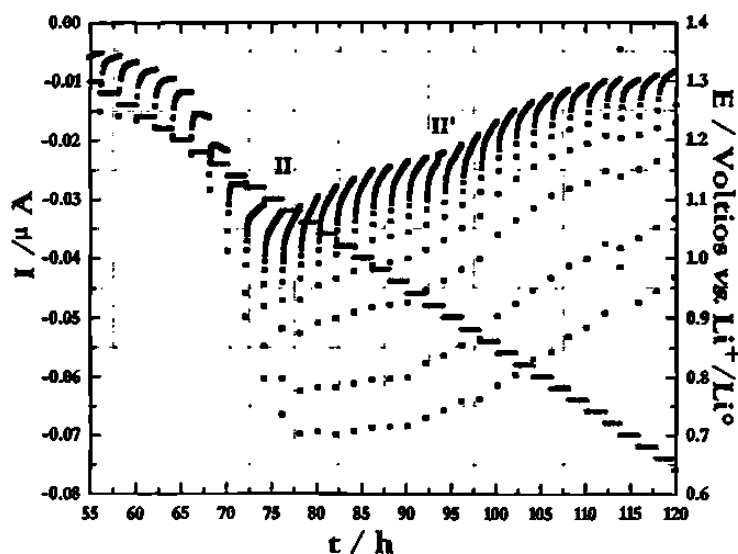


Fig.26 Porción del cronoamperograma en el intervalo de potencial de 1.3-0.5V vs. Li^+/Li^0 correspondiente a los procesos identificados como II y II' para la fase ZnNb_2O_6 .

Al continuar con el análisis durante los sucesivos ciclos encontramos que durante la segunda descarga de la fase ZnNb_2O_6 desaparece la presencia de procesos apreciables que pudieran estar relacionados con etapas de inserción, por esta razón no se consideró importante mostrarlos de manera gráfica en el presente trabajo.

Podemos decir que a pesar de tener una familia de fases isoestructurales tipo columbita $M\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($M = \text{Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd}$), éstas presentan comportamientos diferentes en las curvas de inserción, lo cual nos hace pensar que dependiendo del metal de transición presente probablemente se generan diferentes fuerzas de atracción en el interior del enrejado cristalino, las cuales pudieran ser las que ocasionen estas diferencias en las curvas de inserción.

De igual manera, podemos decir que los materiales CuNb_2O_6 y CdNb_2O_6 pertenecientes a esta serie isoestructural presentan características en las curvas de inserción interesantes, las cuales hacen a estos materiales buenos candidatos para ser probados como ánodos en una batería de ion litio.

Capítulo IV.

*Inserción de Li en $\text{Li}_3\text{X}_2\text{NbO}_6$
(X = Mn, Co, Ni)*

4.1 Antecedentes.

De las fases estudiadas en este apartado, a diferencia con las del capítulo III, solamente la fase $Li_3Ni_2NbO_6$ se encuentra completamente caracterizada y reportada en la bibliografía.^[12] Por otro lado, la fase $Li_3Co_2NbO_6$ se encuentra reportada como *probablemente* perteneciente al mismo grupo de la fase de níquel.^[12] Tomando como base estos reportes se intentó obtener un material con la misma estequiometría utilizando manganeso, el cual pudiera llegar a ser homólogo a los compuestos de níquel y cobalto, y determinar de esta manera la posible correspondencia del material obtenido a la misma estructura del níquel.

4.2 Caracterización estructural.

El estudio de caracterización estructural de las fases correspondientes a este apartado fue realizado mediante difracción de rayos-x en polvo. Los datos obtenidos fueron refinados mediante el método Rietveld basado en el método de mínimos cuadrados.

Los resultados obtenidos durante el refinamiento de cada una de las fases se muestran por separado a continuación.

4.2.1 Estructura de la fase $Li_3Ni_2NbO_6$.

La estructura de la fase $Li_3Ni_2NbO_6$ ha sido determinada en base a la *parcialmente ordenada super estructura sal de roca* de grupo espacial $Fddd$, en la cual el Nb ocupa completamente los sitios octaédricos y el Li/Ni se encuentra distribuido arbitrariamente sobre los otros grupos de sitios octaédricos. Esta distribución atómica en la estructura se muestra gráficamente en la figura 27, en la cual se encuentran aislados los octaedros pertenecientes al niobio, esto

con la finalidad de poder visualizar fácilmente la distribución global de los átomos en la estructura cristalina.

Esta *superestructura* de sal de roca contiene octaedros de niobio unidos por las aristas con 12 octaedros adyacentes $(Li/Ni)O_6$.

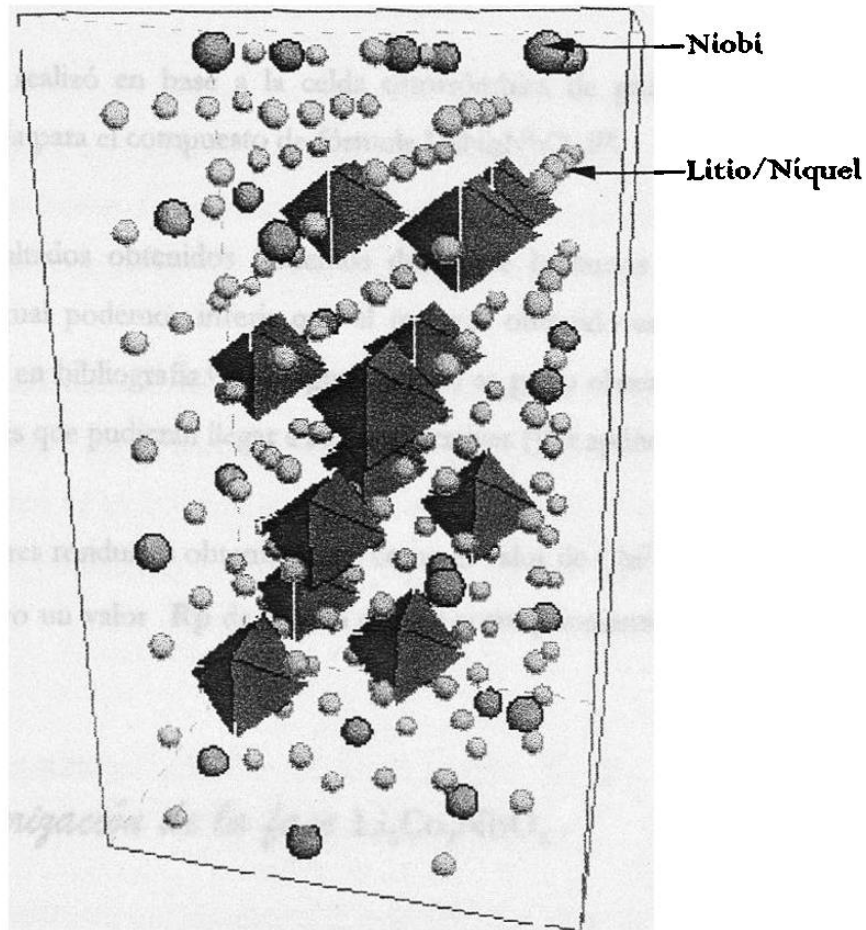


Figura 27 Estructura de la fase $Li_3Ni_2NbO_6$ a lo largo del eje a , mostrando en forma aislada los octaedros del niobio.

Cabe señalar que en la literatura se menciona que fases de este tipo, en las cuales existen litio y metales de transición contenidos en complejos de óxidos con estructuras relacionadas a la *sal de roca*, podrían ser de gran interés como materiales de intercalación en baterías avanzadas de ion litio.[25]

4.2.2 Caracterización de la fase $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$.

En la Tabla 4 se muestran los resultados obtenidos del refinamiento estructural realizado por el método de Rietveld para la fase preparada en nuestro laboratorio en las condiciones de síntesis mencionadas en el apartado de experimental (Sección 2.1.1).

El refinamiento se realizó en base a la celda ortorrómbica de grupo espacial Fddd reportada en bibliografía para el compuesto de fórmula $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$.^[12]

En base a los resultados obtenidos podemos decir que logramos realizar un buen refinamiento, con lo cual podemos inferir que el material obtenido es similar a la fase $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$ reportada en bibliografía.^[12] De igual manera se pudo observar la ausencia de impurezas en cantidades que pudieran llegar a ser significativas (Ver apéndice).

Analizando los valores residuales obtenidos, así como el valor de Chi^2 , encontramos que para esta fase se obtuvo un valor R_p de $\sim 0.6\%$ con su correspondiente valor de Chi^2 de $\sim 0.16\%$.

4.2.3 Caracterización de la fase $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{NbO}_6$.

Como ya se mencionó anteriormente, Anthony R. West et al. sugieren que la fase $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{NbO}_6$ es isoestructural con la $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$.^[12]

En dicho trabajo se menciona que la fase $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$ presenta una transición de orden-desorden en la cual, a bajas temperaturas, se obtiene la fase de celda ortorrómbica, mientras que a elevadas temperaturas se obtiene una fase con celda cúbica centrada en las caras (ccf)

de grupo espacial $fm\bar{3}m$. En un artículo posterior del mismo autor^[26] se dice que la fase $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{NbO}_6$ puede llegar a ser interpretada en base a esta celda.

Considerando lo anterior, el producto obtenido en este trabajo fue refinado tomando como base de partida los datos reportados para la fase estudiada a alta temperatura del compuesto $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$.

Los resultados obtenidos de este refinamiento se muestran en la Tabla 4 en la cual se puede observar que el error obtenido es bajo, con lo que se deduce que el modelo obtenido del refinamiento es bueno. La representación gráfica de la diferencia entre el patrón teórico y el calculado por el método de Rietveld se muestra en el apéndice.

De los datos obtenidos de este refinamiento se puede decir que a pesar de tener pocas reflexiones debidas a la simetría cúbica, lo que generalmente provoca problemas al momento de realizar refinamientos, nuestro material presentó un buen ajuste con respecto al patrón esperado, obteniendo un valor de R_p de $\sim 2.3\%$ y un valor de Chi^2 de $\sim 2.5\%$.

4.2.4 Caracterización de la fase $\text{Li}_3\text{Mn}_2\text{NbO}_6$.

Como ya se mencionó anteriormente (Sección 4.1), se intentó realizar la síntesis de un material que correspondiera a una composición $\text{Li}_3\text{Mn}_2\text{NbO}_6$, utilizando para ello condiciones de síntesis similares a las utilizadas para los compuestos de níquel y cobalto, sin embargo, los difractogramas obtenidos para este compuesto muestran picos de naturaleza distinta a los presentados por el resto de la familia, lo cual puede indicarnos que a las condiciones en que se llevo a cabo la síntesis se obtuvo una mezcla de fases o bien, que se llevo a obtener un material con la misma proporción molar de componentes pero estructura diferente a la presentada el resto de las fases.

Sin embargo, y debido a que en el difractograma obtenido se observa una muy buena cristalinidad de la estructura (Ver apéndice), consideramos que sería conveniente realizar un estudio posterior de pureza del material, esto con la finalidad de tratar de caracterizar la cristaloquímica del material.

Tabla 4. Resultados del refinamiento por Rietveld para cada una de las fases ortorrómbicas y fórmula $\text{Li}_3\text{X}_2\text{NbO}_6$.

	$\text{Li}_3\text{Co}_2\text{NbO}_6$	$\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$
Grupo espacial	Fm3m	Fddd
a (Å)	4.21618(32)	5.90771(10)
b (Å)	4.21618(32)	8.40116(9)
c (Å)	4.21618(32)	17.75497(30)
Vol. Å ³	74.948(10)	881.208(23)
Rp	2.3%	0.7%
wRp	4.9%	1.3%
Chi ²	2.52%	0.16%
Variables	11	27

4.3 Inserción Electroquímica

El estudio electroquímico en los materiales correspondientes a este apartado fue realizado tanto en condiciones galvanostáticas de cronopotenciometría continua como en condiciones de *SPECS* en una celda de configuración $\text{Li} // \text{Li}_3\text{M}_2\text{NbO}_6$ ($M = \text{Mn, Co, Ni}$).

En la figura 28 se muestra una comparación de las curvas obtenidas después de la primera descarga aplicando una densidad de corriente de $130\mu\text{A}/\text{cm}^2$ para los tres materiales. En primera instancia se aprecia que estas fases presentan un comportamiento bien diferenciado.

En dicha gráfica se observa que para las fases de cobalto y níquel se presenta primeramente una caída abrupta de potencial hasta un valor de $\sim 1.5\text{V vs. Li}^+/\text{Li}^\circ$. Posterior a esto, se puede observar que la fase de cobalto presenta una caída de potencial mucho más suave que la inicial, seguida de una prolongada meseta sin cambios de pendiente e incorporando una cantidad máxima *aparente* de átomos de litio de 3.25. Por el contrario, la fase de níquel presenta una serie de cambios sucesivos de pendiente, los cuales debido a la naturaleza de los experimentos galvanostáticos no pueden ser delimitados claramente; la cantidad máxima *aparente* de litio insertado para este caso corresponde a un valor de $x = 1.25$.

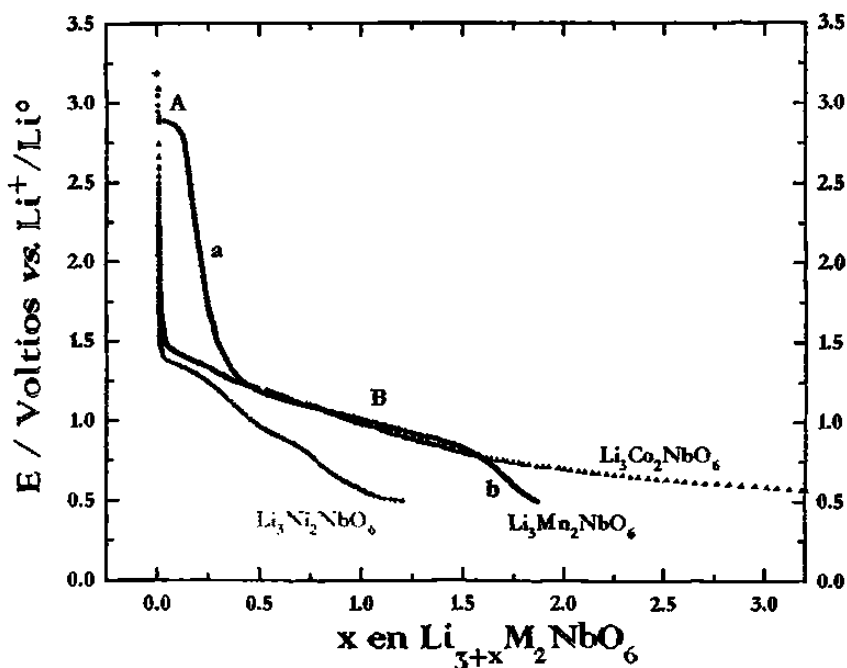


Figura 28 Evolución de potencial (E) frente a la cantidad de litio insertada (x) para el proceso de reducción de las fases $\text{Li}_3\text{X}_2\text{NbO}_6$ ($X = \text{Mn, Co, Ni}$) en un intervalo de $3.2\text{-}0.5\text{V vs. Li}^+/\text{Li}^\circ$.

En el caso de la fase $\text{Li}_3\text{Mn}_2\text{NbO}_6$ se observa que la caída abrupta inicial de potencial identificada para las fases anteriores se encuentra en un intervalo de $3.2\text{-}2.9\text{V}$. Podemos observar que para este material el proceso de reducción es llevado a cabo mediante una

serie de etapas o procesos. Estas probables etapas se encuentran identificadas en dicho gráfico como **A** y **B** para las regiones en las cuales el potencial permanece aproximadamente constante y **a** y **b** para las zonas en las cuales existe una caída pronunciada de potencial.

Analizando a detalle estas etapas en el proceso de reducción encontramos que en la identificada como **A** el potencial permanece casi constante en un valor de 2.9V, mientras que la etapa **B** corresponde a una zona semi constante de potencial localizada en un valor de potencial próximo a 1.0V *vs.* Li^+/Li^0 . De igual manera podemos observar que esta fase incorpora una cantidad máxima *aparente* de litio insertado de 1.88.

Con el fin de poder caracterizar la *posible reversibilidad* de la reacción de inserción en estos materiales se recurrió a realizar ciclos sucesivos de carga-descarga en el laboratorio. En la figura 29 se encuentra la representación gráfica obtenida de la evolución del potencial frente a la cantidad de litio insertada para los materiales correspondientes a este apartado después de tres ciclos completos de carga-descarga.

Al realizar el análisis a detalle en estos ciclos sucesivos, se encontró que los tres materiales presentan un intervalo en el cual existe una cierta reversibilidad de la reacción, correspondiendo éste a valores en Δx de 0.6 para la fase $\text{Li}_3\text{Mn}_2\text{NbO}_6$, 0.8 para la fase $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{NbO}_6$ y 0.15 para la fase $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$.

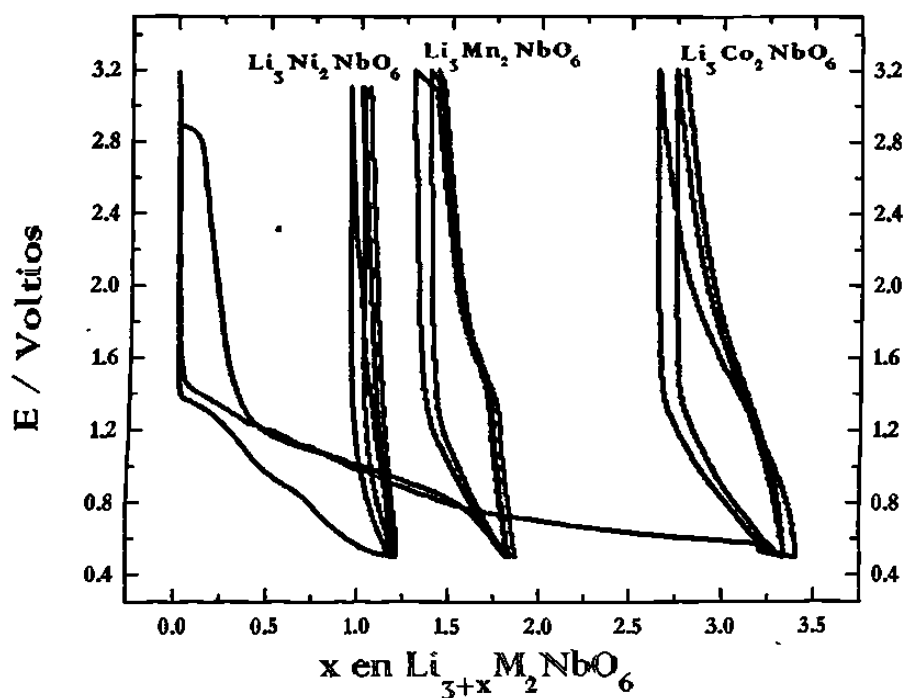


Fig.29 Evolución de potencial (E) frente a la cantidad de litio insertada (x) para cada una de las fases después de tres ciclos completos de carga-descarga en un intervalo de 3.2-0.5V vs. Li^+/Li^0 .

Con la finalidad de poder establecer la naturaleza de estos procesos se procedió a realizar un estudio en condiciones de *SPECS*, ciclando una celda de configuración $\text{Li}/\text{Li}_3\text{X}_2\text{NbO}_6$, ($\text{X} = \text{Co, Ni}$) a una velocidad de barrido de $\pm 20\text{mV}/2\text{h}$. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 30, en la cual se puede observar y comparar la forma de las curvas mediante un voltamograma.

Para la fase de cobalto el proceso de reducción aparenta ser llevado a cabo mediante una sola etapa identificada en el diagrama como **I**, mientras que la fase de níquel presenta por lo menos dos procesos consecutivos identificados como **A** y **B** en un valor de potencial próximo a 1.25V y 0.9V, respectivamente. Además, en esta comparación encontramos que ambos materiales presentan la primera etapa de proceso (**I** y **A**) en un intervalo de potencial muy próximo para ambos materiales (de 1.5-1.1V).

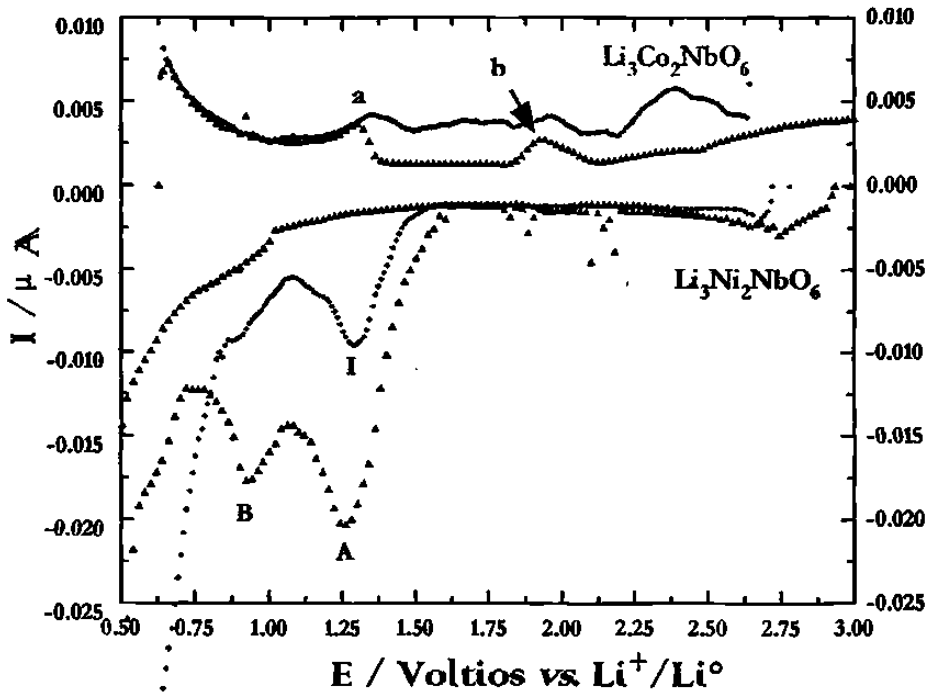
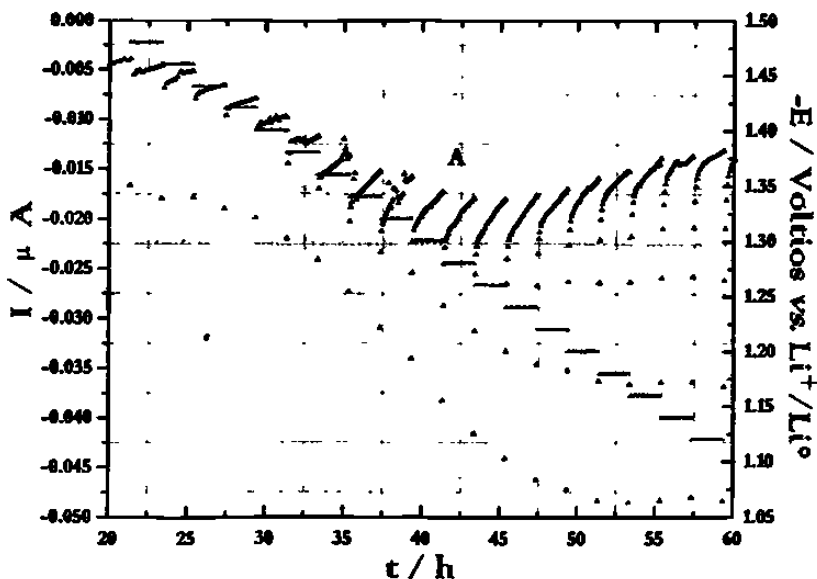


Fig.30 Voltamograma obtenido durante el primer ciclo completo de la celda $\text{Li}/\text{Li}_3\text{X}_2\text{NbO}_6$ ($\text{X} = \text{Co, Ni}$) en un intervalo de 3.2-0.5V vs. $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$.

A manera de ejemplo y debido a que los procesos identificados en la fase de níquel se encuentran más definidos, y con la finalidad de poder determinar la naturaleza de los procesos identificados anteriormente, se procedió a utilizar la representación gráfica de I-t para esta fase. En la figura 31 se muestra a detalle esta representación para la zona identificada en el gráfico anterior como **A**.

Podemos observar que este material sigue un comportamiento en las curvas de relajación lejano a $t^{1/2}$, siendo la forma de estas curvas diferentes antes y después del máximo mostrado.



a

Figura 31 Zona a detalle del cronoamperograma, correspondiente al proceso **A** 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. Li^+/Li^0 .

El análisis detallado de la zona identificada como **B**, tal y como se representa en la figura 32, muestra que este valle presenta un comportamiento lejano a $t^{1/2}$ de manera similar al anteriormente mencionado.

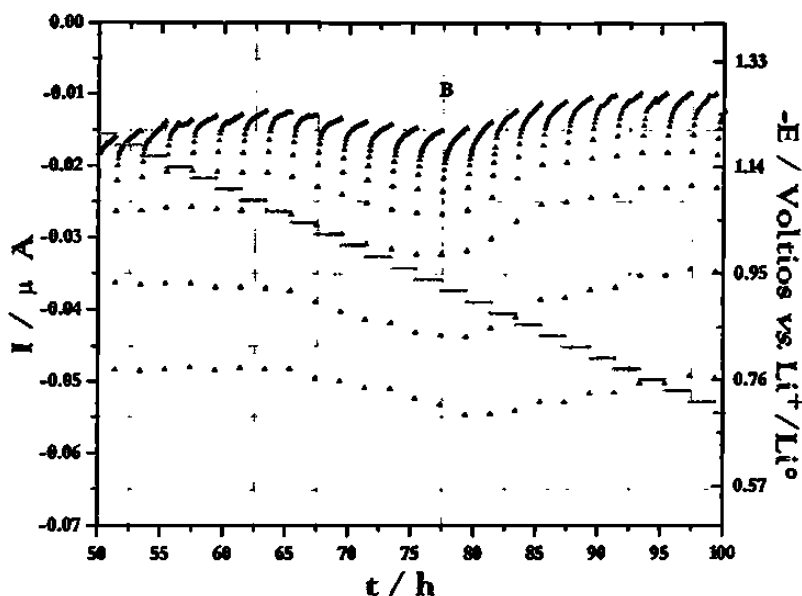


Figura 32 Zonas del cronoamperograma, correspondiente al proceso identificado como **B** durante la descarga de la celda $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$.

Durante el análisis del proceso de oxidación pudimos detectar que la fase de níquel presentó la existencia de dos máximos identificados en la figura 30 como **a** y **b** correspondientes a un valor de potencial próximo a 1.25 y 1.9V respectivamente. Estos máximos presentaron un comportamiento similar al de la reducción, es decir, las curvas de relajación I-t siguieron un comportamiento lejano a $t^{1/2}$, característico de los procesos en los cuales existe una transición continua de fase.

Capítulo V.
Rayos-x in situ

5.1 Rayos-x in situ.

Durante la descarga de la celda se siguió la caracterización estructural de los materiales mediante la técnica de difracción de rayos-x *in situ*, para lo cual fue necesario utilizar una celda electroquímica diseñada especialmente para este objetivo^[4] (Sección 2.2.2).

Para poder realizar estos experimentos se utilizaron pastillas de aproximadamente 15mg, constituyendo el material activo el 88% de la masa total; este material se usó como cátodo de dicha celda durante la realización del experimento.

Con la finalidad de poder observar una buena intensidad en las reflexiones de los materiales en estudio y de esta manera poder identificar claramente los cambios existentes durante la reacción de inserción, la toma de rayos-x de la muestra fue realizada aplicando una velocidad de barrido de 1.2°/min.

El estudio *in situ* para todos los materiales fue realizado en condiciones de GITT aplicando para ello una densidad de corriente de 260µA/cm² y manteniendo el sistema en relajación por un período de tiempo de 2 horas, tiempo en el cual se tomaron los diagramas de rayos-x, teniendo así durante la recolección de datos una composición constante.

Como aspecto importante cabe señalar que, con la finalidad de tener una referencia para los diferentes difractogramas obtenidos, así como también tener un ajuste a cero, se realizó una primera toma de difracción de rayos-x a $\alpha = 0$.

Los resultados que se muestran a continuación se encuentran agrupados en dos secciones según las características de los resultados de difracción obtenidos.

5.1.1 Rayos-x in situ de las fases MNb_2O_6 (M = Mn, Co, Ni, Zn, Cd).

En el capítulo II se mencionó que los materiales correspondientes a esta serie $\{\text{MNb}_2\text{O}_6$ (M = Mn, Co, Ni, Zn y Cd) $\}$ fueron agrupados de acuerdo a los resultados electroquímicos obtenidos. Sin embargo, como se verá más adelante, estos materiales presentaron características muy particulares de difracción de rayos-x durante la etapa de reducción.

En primer lugar, si consideramos las fases MnNb_2O_6 y CoNb_2O_6 tal y como se mencionó anteriormente en la sección 3.2, las curvas de reducción obtenidas para este grupo de fases transcurren sin cambios aparentes importantes o etapas de procesos de reducción; debido a esto, las regiones en las cuales se realizó la toma de rayos-x fueron elegidas de manera arbitraria, correspondiendo éstas a valores diferentes en x para cada una de ellas.

CoNb_2O_6

Pese a la irreversibilidad observada durante los estudios electroquímicos realizados a esta fase, los resultados de difracción de rayos-X obtenidos nos indican que la estructura cristalina permanece prácticamente inalterada durante el proceso de inserción, por lo cual se infiere que el proceso irreversible observado durante el estudio electroquímico no crea cambios estructurales, al menos detectables por rayos-X.

De igual manera, nos fue posible encontrar que en los diferentes diagramas de rayos-x *in situ* obtenidos para la fase CoNb_2O_6 (figura 33) no se presentó cambio alguno en la intensidad y posición de las reflexiones.

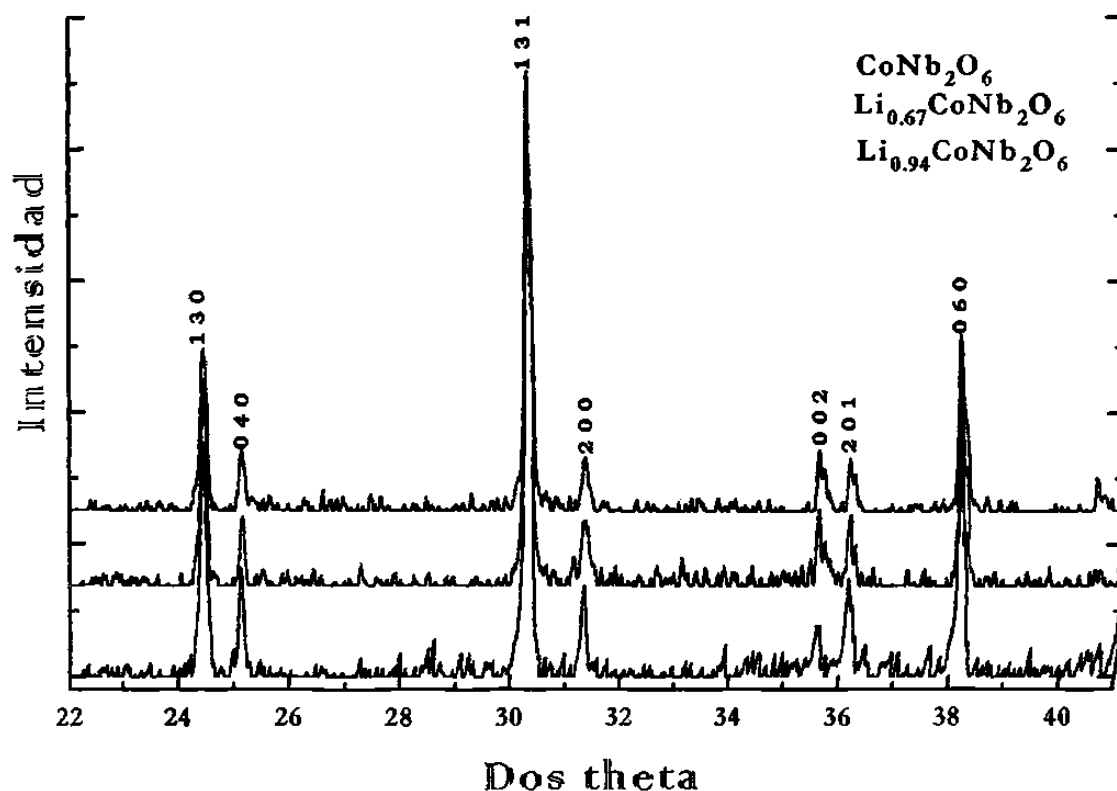


Figura 33 Difractograma de rayos-x *in situ* para la fase $\text{Li}_x\text{CoNb}_2\text{O}_6$ obtenido durante la descarga de la celda a una densidad de corriente de $260\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

$MnNb_2O_6$

A diferencia de la anterior, la fase $MnNb_2O_6$, cuyo difractograma se muestra en la figura 34, presentó de manera general una considerable disminución en las intensidades de las reflexiones a medida que la cantidad de litio incorporada se incrementa, observándose un deterioro progresivo del enrejado cristalino a medida que avanza la reacción de inserción. Otro aspecto importante a destacar de los resultados obtenidos es que no fue encontrado desplazamiento alguno en la posición de las reflexiones tomando como base el difractograma obtenido a $x=0$.

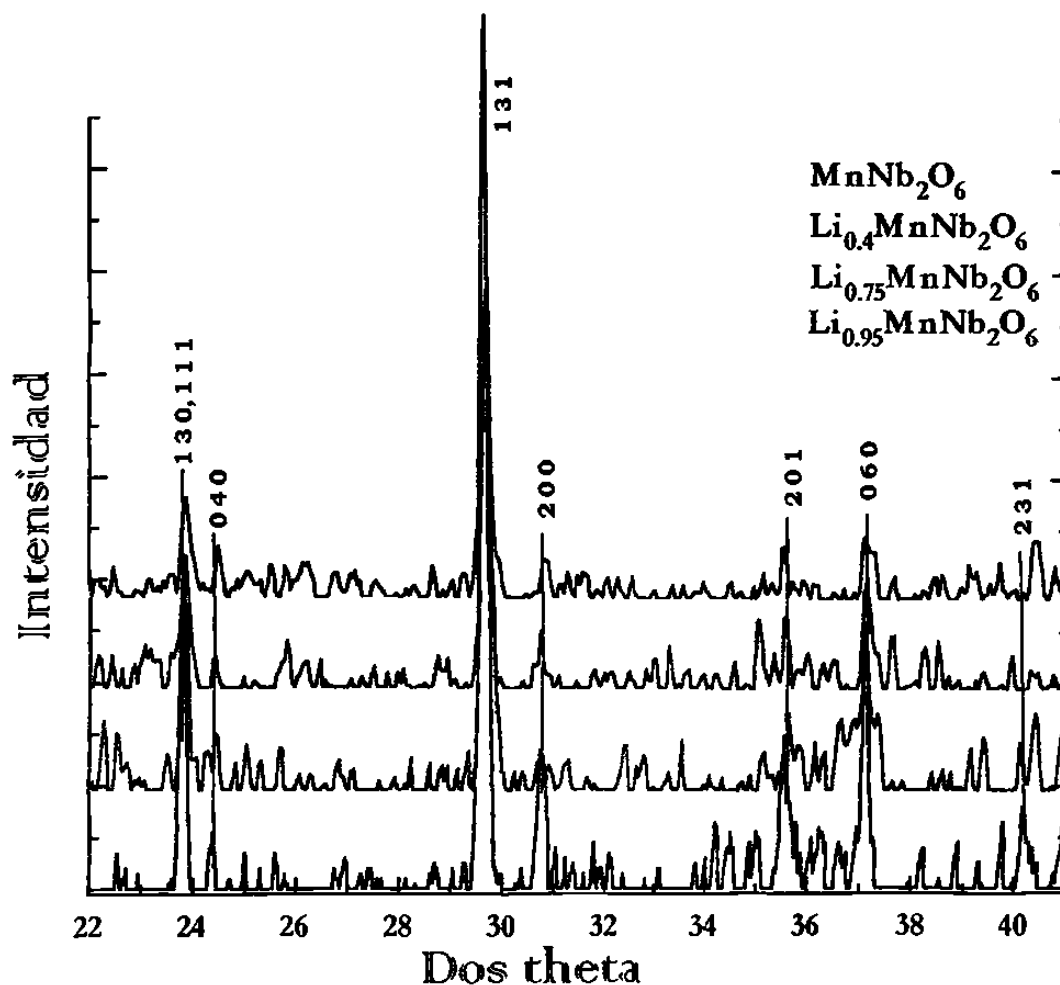


Figura 34 Difractograma de rayos-x *in situ* para la fase $Li_xMnNb_2O_6$ obtenidos durante la descarga de la celda a una densidad de corriente de $260\mu A/cm^2$.

En el caso de la fase CdNb_2O_6 mostrada en la figura 35 podemos ver que, con excepción de la reflexión correspondiente al plano (1 3 1), la cual presentó una gradual disminución de intensidad correspondiente a un valor final de $\sim 18\%$, el difractograma no presentó cambios significativos en la intensidad y posición del resto de las reflexiones.

En base a esto, es posible decir que a pesar de observar una zona de irreversibilidad durante los experimentos electroquímicos, no se presentan cambios estructurales, al menos detectables por difracción de rayos-X.

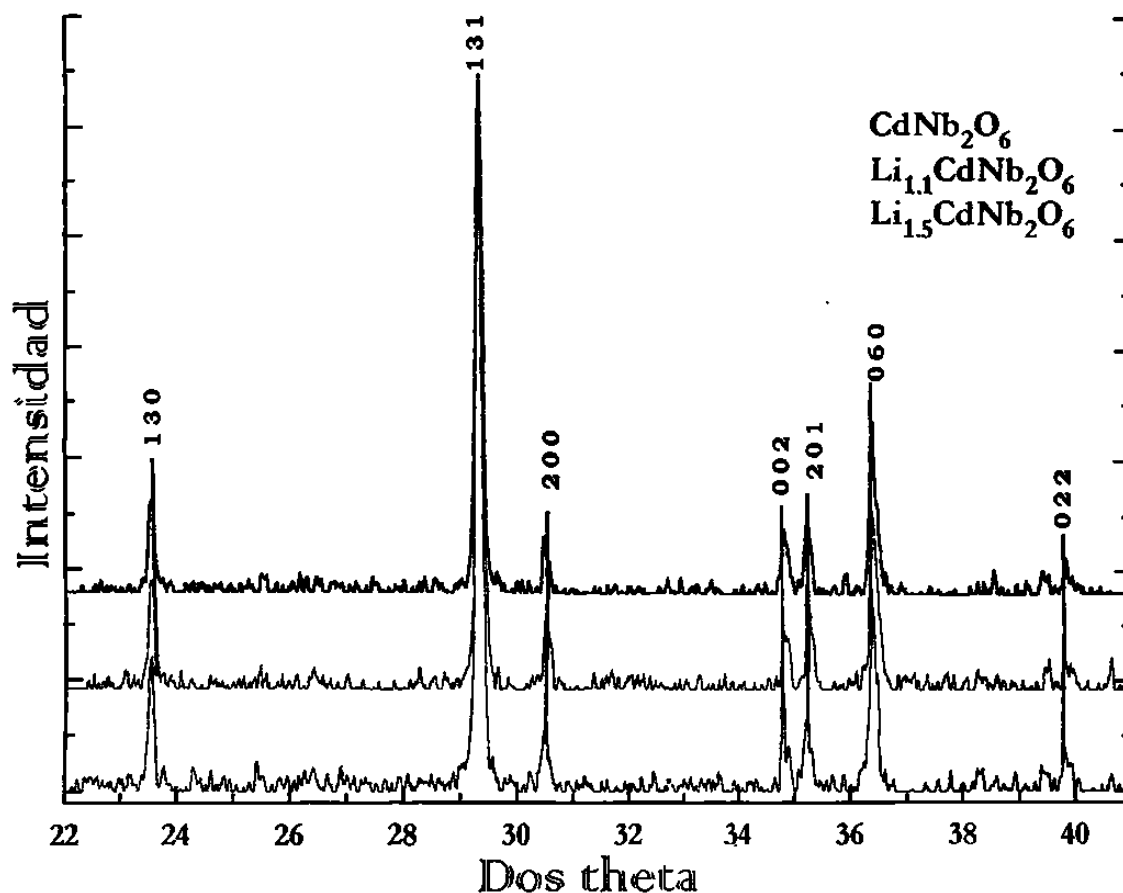


Figura 35 Difractograma de rayos-x *in situ* para la fase $\text{Li}_x\text{CdNb}_2\text{O}_6$ obtenidos durante la descarga de la celda a una densidad de corriente de $260\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

En el análisis realizado a la fase ZnNb_2O_6 , cuyo difractograma se muestra en la figura 36, se encontró que no se produce una disminución en la intensidad de las reflexiones, así como tampoco cambio alguno en la posición de las mismas.

En base a estas observaciones, podemos decir que muy probablemente y debido a que es mínima la cantidad aparente de átomos de litio insertados, la estructura cristalina del material no se ve afectada por la inserción, o bien que las transformaciones existentes no sean detectadas por los rayos-x.

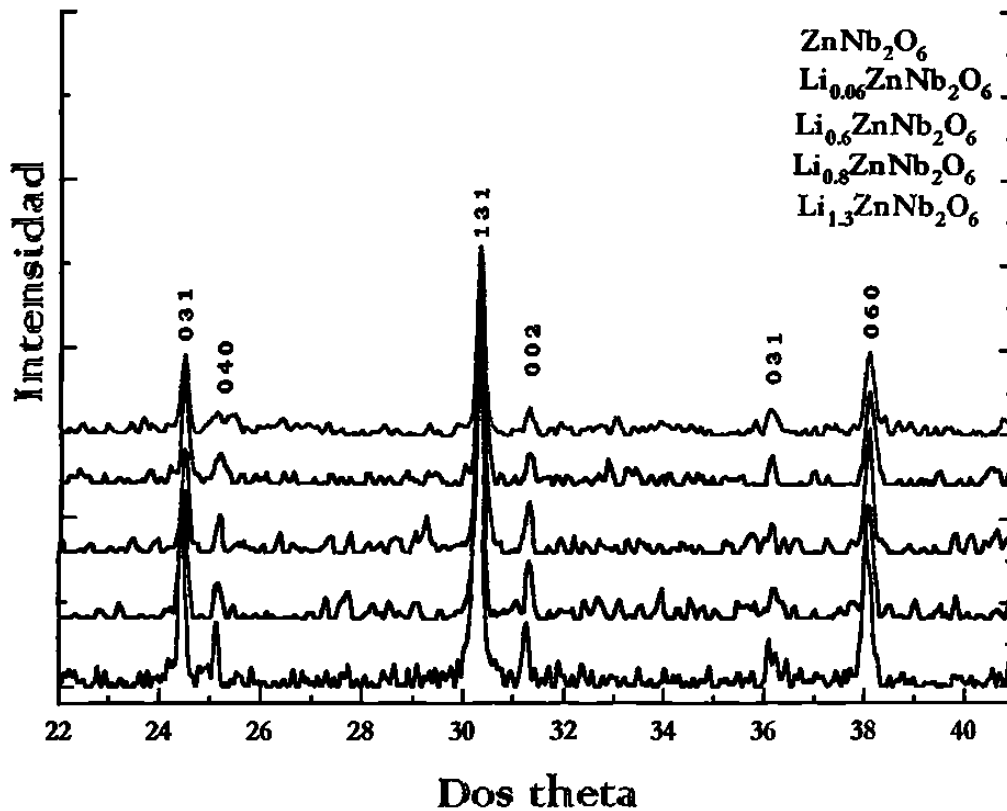


Figura 36 Difractograma de rayos-x *in situ* para la fase $\text{Li}_x\text{ZnNb}_2\text{O}_6$ obtenidos durante la descarga de la celda a una densidad de corriente de $260\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

$NiNb_2O_6$

En el caso del análisis de la fase $NiNb_2O_6$ mostrado en la figura 37 encontramos que existe una gradual disminución en la intensidad de las reflexiones para los valores en x de 0 - 1.7. Sin embargo, para la composición final, correspondiente a $x = 2.4$, encontramos que esta gradual disminución se da solamente en los ángulos comprendidos entre 22° y 32° , mientras que para ángulos mayores, lugar donde se encuentran las reflexiones correspondientes a los planos 002, 012 y 060, encontramos que éstas disminuyen un 20% del inicial.

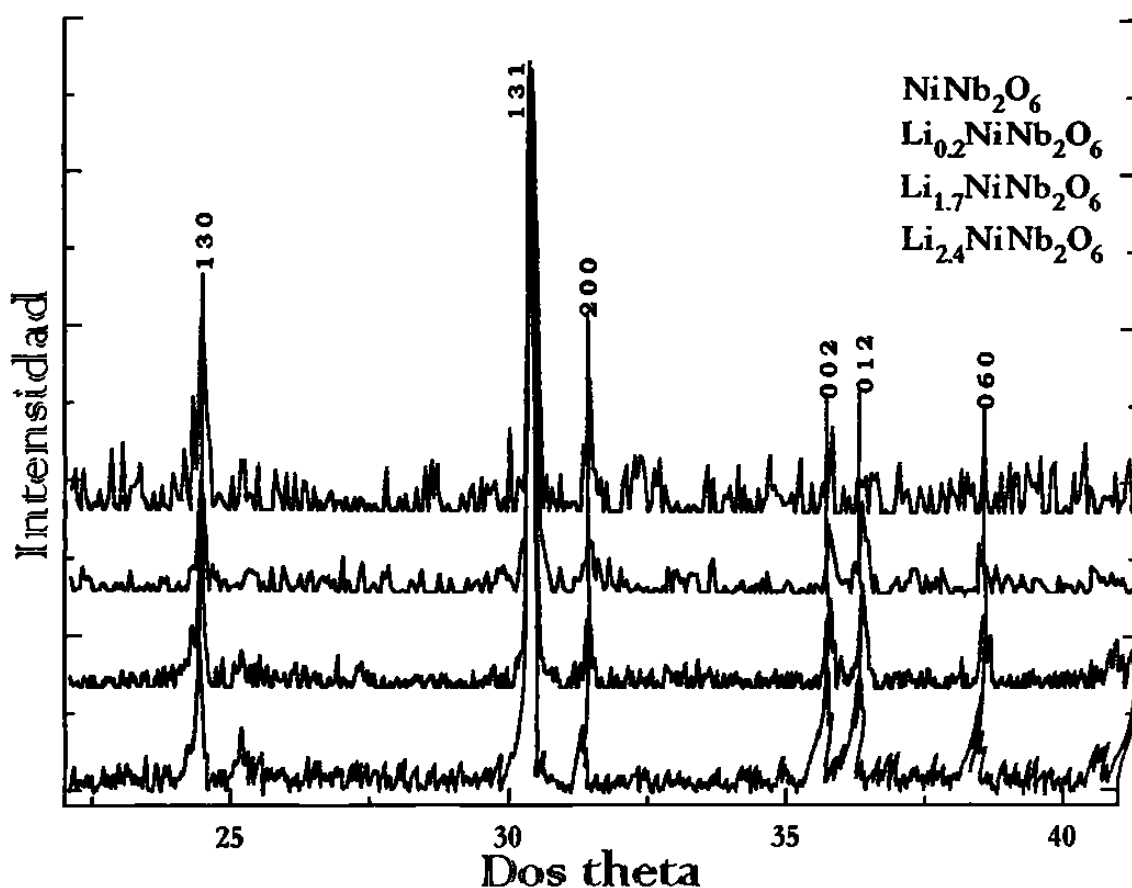


Figura 37 Difractograma de rayos-x *in situ* para la fase $Li_xNiNb_2O_6$ obtenidos durante la descarga de la celda a una densidad de corriente de $260\mu A/cm^2$.

Aunado a esto, se observa una considerable pérdida de cristalinidad del material para una cantidad en $x = 2.4$, la cual se manifiesta en parte por un marcado aumento en el ruido de fondo.

En base a los resultados de difracción de rayos-x *in situ* obtenidos para esta fase y los obtenidos en la inserción electroquímica mostrados en la sección 3.2.1, podemos confirmar que existe un gradual deterioro del enrejado cristalino a medida que avanza la reacción de inserción.

5.1.2 Difracción de rayos-x *in situ* de la fase CuNb_2O_6 .

Los datos mostrados en la figura 38 corresponden a la descarga de la celda $\text{Li//CuNb}_2\text{O}_6$ realizada a una densidad de corriente de $260\mu\text{A}/\text{cm}^2$. En este gráfico se puede observar que primeramente para una cantidad *aparente de átomos de litio insertados* de 1.53 existe una abrupta disminución en la intensidad de las reflexiones. Posterior a esta composición existe un deterioro en el enrejado cristalino del material, con lo cual se confirma lo que se infirió en la sección 3.2.2.

Con la finalidad de poder establecer alguna *posible* relación existente de esta disminución de intensidades con respecto a los planos cristalográficos, se realizó un análisis detallado en cada una de las reflexiones obtenidas, encontrando que para las correspondientes a los planos $(1 \ k \ 1)$ la disminución de la intensidad se encuentra muy marcada, tanto que las reflexiones desaparecen casi por completo. De manera similar, se encontró que las reflexiones correspondientes al plano $(0 \ k \ 0)$ disminuyen, aunque de manera menos drástica. En la figura 39 se muestra el diagrama detallado de difracción de rayos-x *in situ* utilizado para este análisis, presentando solamente el difractograma de referencia y el correspondiente a $x = 1.53$.

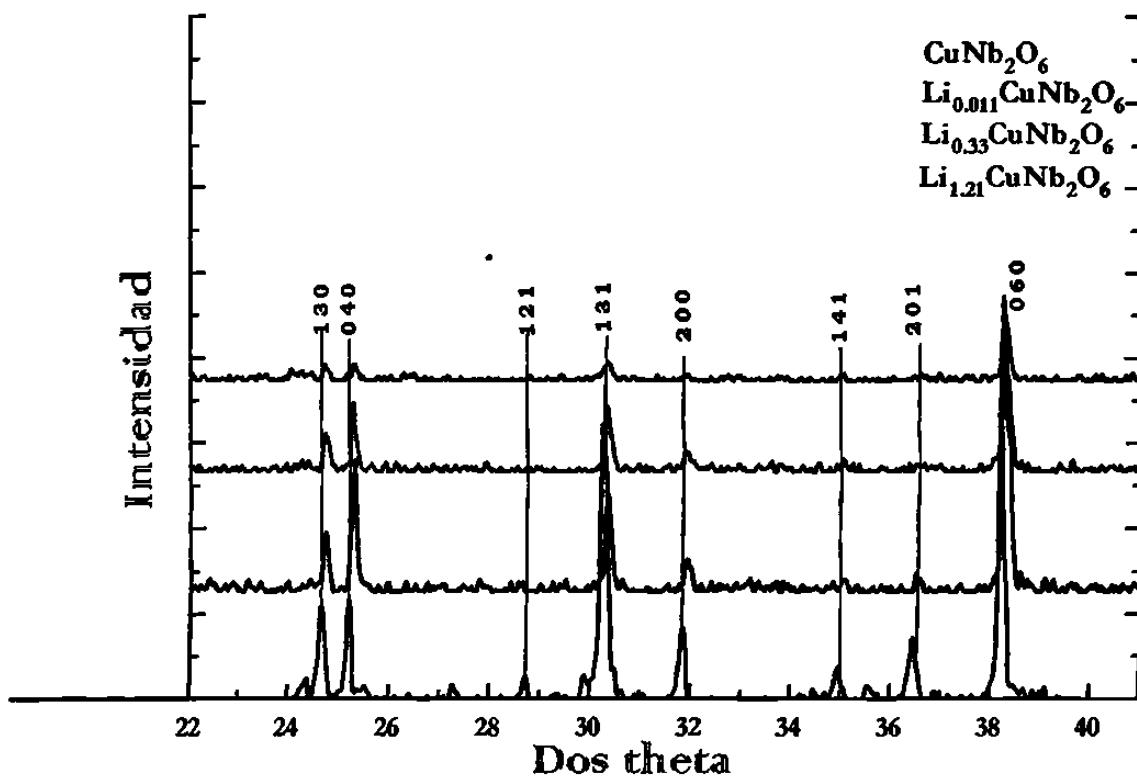


Figura 38 Difractograma de rayos-x *in situ* para la fase $\text{Li}_x\text{CuNb}_2\text{O}_6$ obtenido durante la descarga de la celda a una densidad de corriente de $260\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

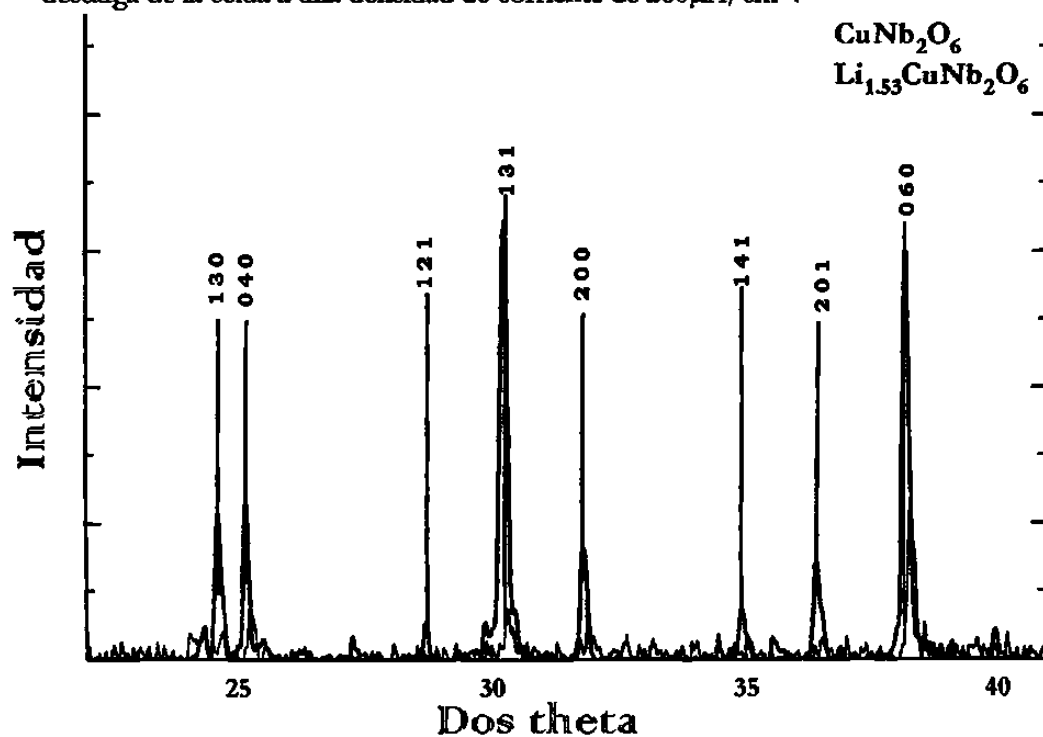


Figura 39 Diagrama detallado de difracción de rayos-x *in situ* para la fase $\text{Li}_x\text{CuNb}_2\text{O}_6$ correspondiente $x = 0$ y 1.53.

En este último gráfico nos fue posible detectar que el resto de las reflexiones presentaron una notable disminución de intensidad, sin embargo, esta disminución no provocó la desaparición de las mismas.

Fue posible detectar que para esta composición de 1.53 existe un ligero desplazamiento hacia ángulos mayores, lo cual puede estar relacionado a la existencia de una solución sólida o bien a la expansión de la celda provocada por la inserción de litio en el interior de la estructura.

En base a esto, se puede concluir que el proceso de deterioro del enrejado cristalino inicial del material para una *cantidad aparente de litio insertada* de 1.53 se lleva a cabo por grupos o familias de planos tal y como se detalló anteriormente. Posterior a esta composición existe la *pérdida completa* de cristalinidad del enrejado cristalino del material obtenido, la cual probablemente se encuentra relacionada con algún proceso de reducción del material, o bien, es debida a la difusión de los iones litio en el interior de la estructura los cuales a su vez provocan un reacomodo tal que ocasionan distorsiones o pérdida de continuidad estructural en la misma.

En forma general, podemos decir que a pesar de que contamos con una familia isoestructural, solamente en los materiales CuNb_2O_6 y CdNb_2O_6 se lleva a cabo un apreciable deterioro del enrejado cristalino del material, el cual se ve reflejado en la pérdida de cristalinidad del mismo cuando éstos son analizados mediante difracción de rayos-X *in situ*.

Un aspecto importante a resaltar radica en el hecho de que estos dos materiales fueron los que presentaron una mejor reversibilidad durante la reacción de inserción en el intervalo de potencial utilizado.

De acuerdo a los resultados obtenidos hasta el momento, podemos inferir que estos dos compuestos puedan presentar características interesantes al ser utilizados como ánodos en baterías de ion litio.

Sin embargo, en base al comportamiento observado en el resto de los materiales, consideramos que sería interesante trabajar a potenciales de reducción mas bajos, lo cual nos permita realizar por métodos electroquímicos el deterioro del enrejado cristalino y con esto determinar zonas de reversibilidad a potenciales bajos.

Capítulo VI.

*Comportamiento electroquímico de
Los ánodos: $\text{Li}_x\text{MNb}_2\text{O}_6$ (M= Cu y Cd).*

6.1 Introducción.

Durante los últimos 15 años han tenido un gran desarrollo las llamadas baterías recargables de litio, principalmente en los sistemas de 3 voltios.^[27] Sin embargo, estos sistemas presentan el gran inconveniente de que el litio metálico es extremadamente reactivo a la mayoría de los componentes de la atmósfera y por ello, la construcción de las celdas requiere atmósferas especiales.

Con la finalidad de resolver este problema ha sido propuesto un sistema de celdas innovadoras en las cuales se requiere el uso de otros compuestos de intercalación como electrodo negativo,^[28] los cuales reemplacen al litio metálico. Esta nueva generación de baterías recargables de litio ha sido denominada de diferentes maneras, sin embargo el principio en el cual se basan es el mismo.

Como ya se mencionó anteriormente, para la elaboración de este trabajo se efectuó el estudio completo de una serie de óxidos isoestructurales conteniendo diferentes metales de transición, con la finalidad de poder caracterizar la respuesta de estos materiales a la inserción de litio y evaluar sus ventajas como ánodos en baterías de ion litio.

Debido a que los materiales CuNb_2O_6 y CdNb_2O_6 presentaron comportamientos interesantes durante los experimentos electroquímicos realizados, además de presentar una zona de cierta reversibilidad durante los sucesivos ciclos de carga-descarga, se decidió probar estas fases como sustitutas del litio metálico.

6.2 Síntesis electroquímica de los materiales intercalados.

Una vez analizados los resultados obtenidos durante los experimentos electroquímicos, se procedió a determinar los materiales a ser probados como electrodos negativos en una celda de comportamiento previamente conocido.^[28] Para esto, primeramente fue necesario obtener la síntesis de los materiales litiados, para lo cual se recurrió nuevamente a la descarga de manera controlada de una celda electroquímica hasta un predeterminado valor máximo de x , utilizando para ello una densidad de corriente de $130\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Para la síntesis de los materiales litiados primeramente se realizó la descarga de la celda, ya que durante este proceso se produce la transformación irreversible del material. Posterior a esta transformación la celda fue sometida a un ciclo completo de carga-descarga para obtener el material con alto contenido en litio.

Una vez realizada la síntesis los materiales fueron extraídos de la celda en el interior de una “caja seca” y depositados como ánodos en una nueva celda cuyo cátodo consistió en un material de comportamiento electroquímico previamente conocido.

6.3 Pruebas electroquímicas de los ánodos.

Las condiciones experimentales manejadas para este propósito consistieron en someter a varios ciclos sucesivos de carga-descarga una celda de configuración $\text{Li}_x\text{MNb}_2\text{O}_6//\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ mediante la aplicación de una densidad de corriente de $130\mu\text{A}/\text{cm}^2$ por un período de 0.5h, permitiendo tiempos de relajación de 2h en el intervalo de potencial de salida de cada material hasta un valor de 0.5V *vs.* $\text{Li}_x\text{MNb}_2\text{O}_6/\text{MNb}_2\text{O}_6$ (M= Cu y Cd).

A continuación se muestran en la Tabla 5 los potenciales OCV de salida obtenidos en la celda $\text{Li}_x\text{MNb}_2\text{O}_6//\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ (M: Cu y Cd) y los esperados, tomando como referencia al litio metálico.

Cabe señalar que el cálculo de los potenciales de salida esperados se basó en considerar la energía libre del sistema tomando como parámetro de comparación el potencial de salida inicial de la fase de referencia $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ respecto a $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$.

Tabla 5. Potenciales OCV de salida obtenidos en la celda $\text{Li}_x\text{MNb}_2\text{O}_6//\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ (M: Cu y Cd) y los esperados tomando como referencia al litio metal.

FASE	Potencial de salida esperado (E)	Potencial de salida obtenido (E)
$\text{Li}_{3.2}\text{CuNb}_2\text{O}_6$	2.0	1.5
$\text{Li}_{1.65}\text{CdNb}_2\text{O}_6$	2.05	1.4

Durante los ciclos sucesivos de carga-descarga de la celda $\text{Li}/\text{W}_{18}\text{O}_{49}$, bajo condiciones galvanostáticas (GITT), se observó un cambio gradual en el potencial de la celda en función de la cantidad de litio insertada x , observándose que se inserta una cantidad de ≈ 16 átomos de litio por fórmula.

Las condiciones experimentales utilizadas para este ciclado consistieron en aplicar una densidad de corriente de $150\mu\text{A}/\text{cm}^2$ por espacio de 0.5h, permitiendo tiempos de relajación de 0.5h para un intervalo de potencial de 3.2-1.2V vs. $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$. Debido a que el material $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ presentó un comportamiento electroquímico interesante y una buena reversibilidad durante sucesivos ciclos de carga-descarga, tal y como puede verse en la figura 40, se consideró a esta fase como una buena referencia para probar nuestros materiales previamente sintetizados.

La inserción de litio en la fase de referencia $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ utilizando nuestros materiales fue realizada en condiciones galvanostáticas (GITT) aplicando una densidad de corriente de

$130\mu\text{A}/\text{cm}^2$ por espacio de 0.5 horas, permitiendo tiempos de relajación de 1h, ésto con la finalidad de permitir que el potencial de la celda E_w , alcanzara un valor cercano al potencial de equilibrio E_{eq} antes de continuar con el siguiente pulso de corriente.

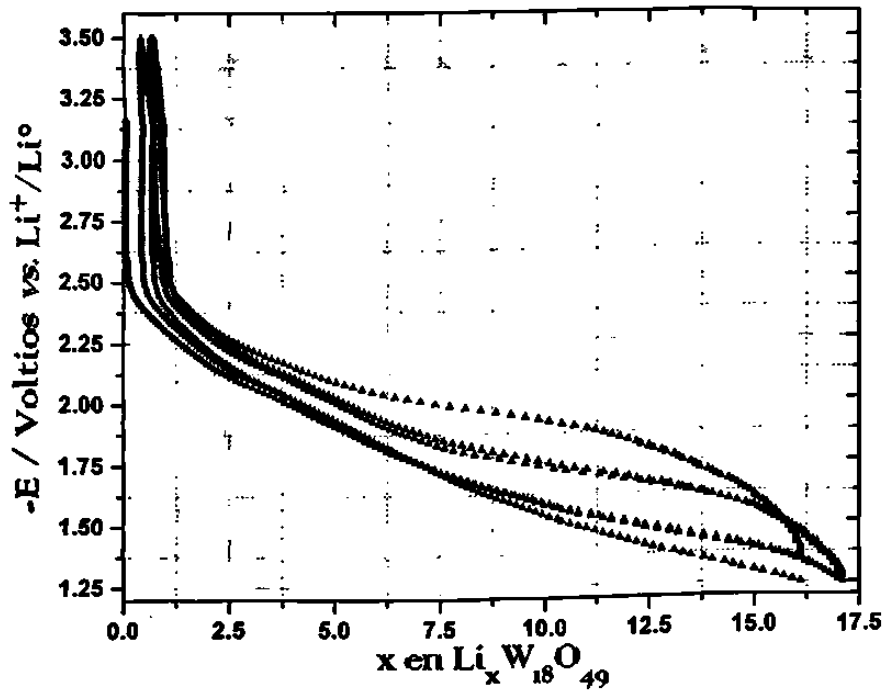


Figura 40 Evolución del potencial (E) frente a la cantidad de átomos de litio insertados (x) después de un ciclo completo de carga-descarga de la celda $\text{Li}/\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ vs. Li^+/Li^0 .

6.3.1 El sistema $\text{Li}_x\text{CuNb}_2\text{O}_6/\text{W}_{18}\text{O}_{49}$.

En la figura 41 se muestra la representación gráfica de E vs. x obtenida durante el ciclado de la celda $\text{Li}_x\text{CuNb}_2\text{O}_6/\text{W}_{18}\text{O}_{49}$, el cual fue realizado en el intervalo de potencial de 1.5-0.5V vs. $\text{CuNb}_2\text{O}_6/\text{Li}_x\text{CuNb}_2\text{O}_6$. Cabe señalar que inicialmente se realizó la reducción del material hasta un valor de potencial de 0.6V vs. $\text{CuNb}_2\text{O}_6/\text{Li}_x\text{CuNb}_2\text{O}_6$, sin embargo al

detectar que para ese intervalo de potencial solamente se logran insertar 4.5 átomos de litio por fórmula, se decidió bajar el potencial hasta un valor de 0.5V. El ciclo de carga descarga obtenido se encuentra identificado en dicho gráfico (Fig41) como 1.

En esta figura podemos observar que para los sucesivos ciclos de carga-descarga para el intervalo de potencial de 1.5-0.5V *vs.* $\text{CuNb}_2\text{O}_6/\text{Li}_x\text{CuNb}_2\text{O}_6$ existe una inserción reversible de aproximadamente 5.5 átomos de litio por fórmula. De igual manera, se observó que el comportamiento en la forma de las curvas de inserción es muy similar a la obtenida cuando es utilizado como ánodo el litio metálico.

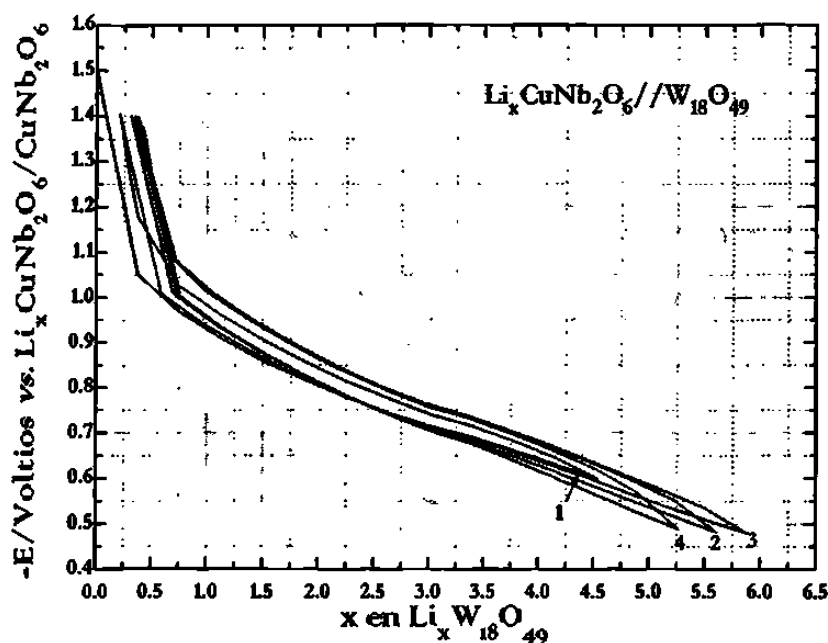


Figura 41 Evolución del potencial (E) frente a la cantidad de átomos de litio insertados (x) después de cuatro ciclos completos de carga-descarga de la celda $\text{Li}_x\text{CuNb}_2\text{O}_6/\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ *vs.* $\text{CuNb}_2\text{O}_6/\text{Li}_x\text{CuNb}_2\text{O}_6$.

Con la finalidad de poder determinar el posible incremento de la inserción de litio a un menor potencial se procedió a bajar el potencial de trabajo (E_w) hasta un valor de 0.0V *vs.* $\text{CuNb}_2\text{O}_6/\text{Li}_x\text{CuNb}_2\text{O}_6$, encontrando que efectivamente se logra insertar una cantidad de aproximadamente ocho átomos de litio por fórmula después de la primera

descarga de la celda (Ver figura 42), sin embargo, se puede observar que existe claramente una pérdida de capacidad del sistema conforme se realizan sucesivos ciclos de carga-descarga de la celda.

Durante la revisión bibliográfica, se encontró un reporte reciente^[29] en el cual se detalla el estudio electroquímico de una fase de cobre frente al litio metálico, observando durante este estudio que después de cierto tiempo de transcurrida la reacción de inserción se pierde gradualmente la capacidad del sistema. Sin embargo, si el litio metálico contenido en esta celda es sacado y raspado en el interior de una caja seca y vuelto a poner en la misma celda para su funcionamiento, se observa que se recupera de manera considerable esta pérdida de capacidad. El hallazgo de este reporte nos hace inferir que posiblemente una causa de la pérdida de capacidad del sistema pudiera estar relacionada con la deposición del cobre en la superficie de la pastilla.

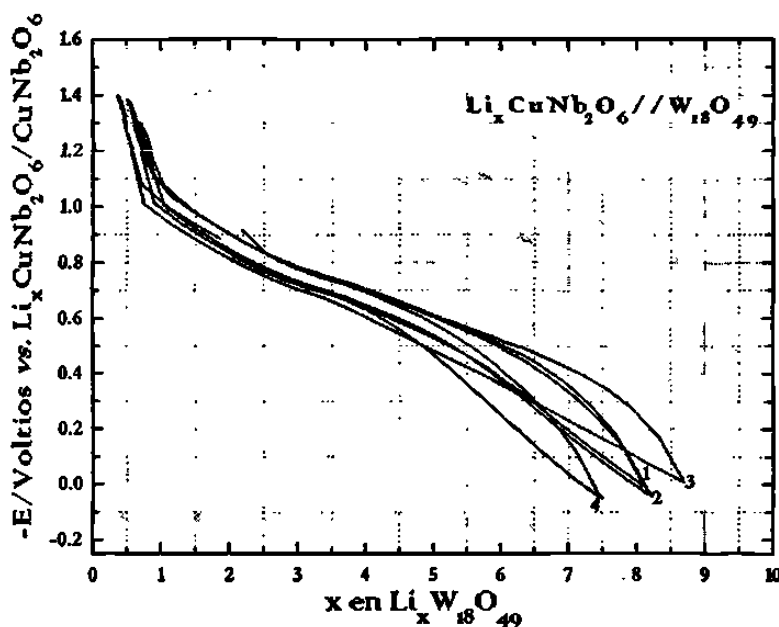


Figura 42 Evolución del potencial (E) frente a la cantidad de átomos de litio insertados (x) después de cuatro ciclos completos de carga-descarga de la celda $\text{Li}_x\text{CuNb}_2\text{O}_6//\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ en un intervalo de potencial de 3.2-0.0V vs. $\text{CuNb}_2\text{O}_6/\text{Li}_x\text{CuNb}_2\text{O}_6$.

6.3.2 El sistema $\text{Li}_x\text{CdNb}_2\text{O}_6//\text{W}_{18}\text{O}_{49}$.

En el caso de la inserción de litio de la fase $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ utilizando como ánodo la fase $\text{Li}_x\text{CdNb}_2\text{O}_6$ en sustitución del litio metálico (Ver figura 43), podemos observar que la forma de las curvas de inserción siguen un comportamiento bastante distinto al presentado frente al litio metálico. De igual manera se observó que la cantidad de litio insertado es mucho menor a la presentada por la fase $\text{Li}_x\text{CuNb}_2\text{O}_6$.

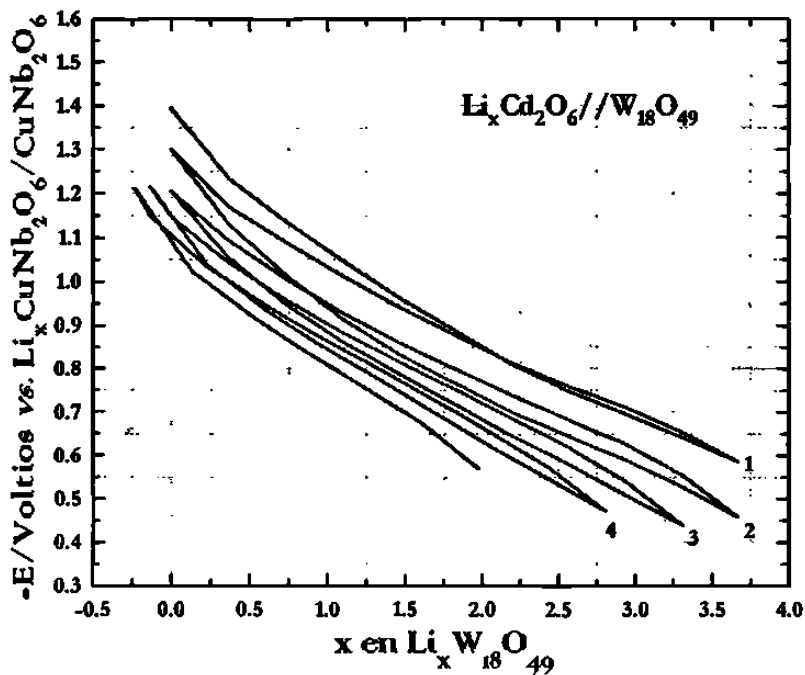


Fig.43 Evolución del potencial (E) frente a la cantidad de átomos de litio insertados (x) después de cuatro ciclos completos de carga-descarga de la celda $\text{Li}_x\text{CdNb}_2\text{O}_6//\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ en un intervalo de potencial de 3.2-0.5V vs. $\text{CdNb}_2\text{O}_6/\text{Li}_x\text{CdNb}_2\text{O}_6$.

Otro aspecto importante que podemos detectar es la considerable pérdida de capacidad del sistema que se presenta, pudiendo observar que existe un apreciable desplazamiento de las curvas hacia la izquierda conforme avanza la reacción de inserción.

De los resultados aquí mencionados podemos concluir que los materiales MNb_2O_6 ($M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}$) a pesar de ser isoestructurales presentan comportamientos muy diferentes durante los procesos de inserción y que este se ve reflejado cuando los materiales son utilizados como ánodos en sustitución del litio metálico frente a un material de referencia cuyo comportamiento electroquímico es previamente conocido.

Para la realización de este capítulo se realizaron pruebas RCB a todos los materiales manejados a lo largo de esta tesis, sin embargo fue notorio que solamente los compuestos CuNb_2O_6 y CdNb_2O_6 presentaron comportamientos interesantes.

En este apartado se pretendió mostrar de forma ilustrativa la información obtenida de las pruebas realizadas a los dos materiales antes mencionados. Sin embargo, sería interesante continuar este estudio y realizar un mayor número de ciclos de carga-descarga a las celdas, esto con la finalidad de determinar la capacidad del sistema, así como también establecer la relación existente entre el material activo en el ánodo y en el cátodo con respecto al contenido de litio, para de esta manera determinar condiciones óptimas de reacción, así como establecer parámetros de comparación con respecto a valores reportados en la bibliografía para compuestos similares.