

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS  
DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES



Inserción Electroquímica de iones Alcalinos en los Sistemas  
 $L\text{-Bi}_2\text{O}_3$  ( $L=\text{WO}_3, \text{MoO}_3$  y  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) y  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{WO}_6$

Tesis

Que con Opción a Título de Maestro en Ciencias con  
Especialidad en Ingeniería Cerámica

Presenta

Francisco Enrique Longoria Rodríguez

Centro de Investigación y Desarrollo de Materiales Cerámicos

Monterrey, N. L., México

Noviembre del 2000

TM

QD551

.L6

2000

c.1



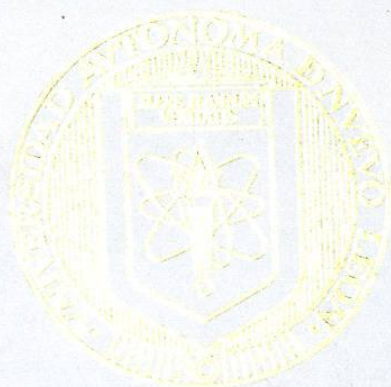
1080117246

Укр. Геол. Сервіс України  
СЕКРЕТАРІАТ ДЕРЖАВНОГО  
ПРИМЕНСЬКОГО УНІВЕРСИТЕТУ



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS SUPERIORES



Inserción Electroquímica de Iones Alcalinos en los Sistemas  
 $L\text{-Bi}_2\text{O}_3$  ( $L=\text{WO}_3, \text{MoO}_3$  y  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) y  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{WO}_6$

Tesis

Que con Opción a Título de Maestro en Ciencias con  
Especialidad en Ingeniería Cerámica

Presenta

Francisco Enrique Longoria Rodríguez

Centro de Investigación y Desarrollo de Materiales Cerámicos

Monterrey, N. L., México

Noviembre del 2000



TM

QD551

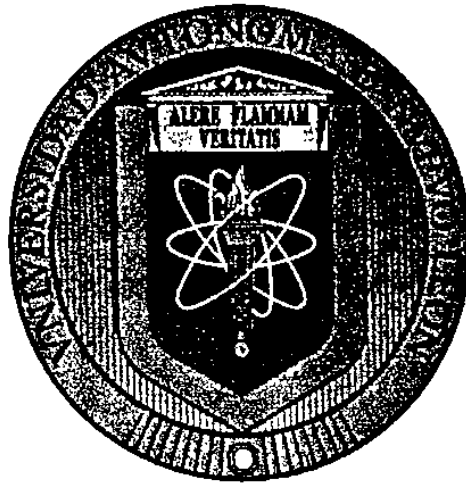
.L6

2000

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

DIVISIÓN DE ESTUDIOS SUPERIORES



**Inserción Electroquímica de iones Alcalinos en los Sistemas  
 $L\text{-Bi}_2\text{O}_3$  ( $L=\text{WO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$  y  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) y  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{WO}_6$**

Tesis

Que con Opción a Título de Maestro en Ciencias con Especialidad en  
Ingeniería Cerámica

Presenta

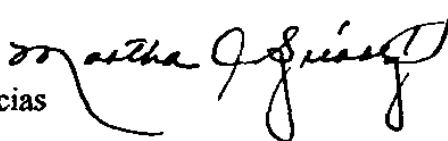
**Francisco Enrique Longoria Rodríguez**

# UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

## FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Noviembre del 2000

M.C. Martha A. Suárez Herrera  
Coordinadora de la Escuela de Graduados en Ciencias



La Tesis presentada por Francisco Enrique Longoria Rodríguez  
titulada:

### Inserción Electroquímica de iones Alcalinos en los Sistemas $L\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ( $L=\text{WO}_3, \text{MoO}_3$ y $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) y $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{WO}_6$

Ha sido aceptada como requisito parcial para optar al grado de  
Maestro en Ciencias con Especialidad en Ingeniería Cerámica.



Dr. Azael Martínez de la Cruz  
Presidente y Asesor



Dr. Luis Carlos Torres González.  
Secretario



Dra. Ma. Idalia Gómez de la Fuente  
Vocal



Dra. Leticia Miriam Torres Guerra  
Suplente

## **Dedicatoria**

**A mis Padres Antonia Rodríguez de Longoria y Clemente Longoria Estrada.**

**A todos mis Hermanos.**

**A Lucy Teresa González Hernández**



## **Agradecimientos**

A DIOS.

A mi Padres *Clemente Longoria Estrada y Antonia Rodríguez de Longoria*

A mis hermanos *Dionisia, Juan, Alberto, Arturo, Clemente y Jesús*, de quienes he aprendido las lecciones más importantes de mi vida.

Quiero agradecer a mi asesor el *Dr. Azael Martínez de la Cruz*, por todas las enseñanzas y consejos que me hicieron crecer como investigador, también por el apoyo que tan amablemente me brindo durante los dos años de la maestría.

A la *Dra. Leticia Torres Guerra* por su apoyo incondicional.

A mis amigos y a todo el personal de *CIDEMAC*.

Quiero agradecer muy especialmente a *Lucy Teresa González Hernández* por la inserción de felicidad que le ha dado a mi vida y que ha provocado que todo sea como un sueño.

Pro último quiero agradecer al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (*CONACYT*) por su apoyo a este trabajo de investigación a través del proyecto *J28162E*.

<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>9</b>
<b>1.1. Aspectos Generales</b>	<b>9</b>
<b>1.2. Reacciones de inserción</b>	<b>10</b>
<b>1.3. Materiales utilizados como electrodos</b>	<b>11</b>
<b>1.4. Baterías recargables</b>	<b>12</b>
<b>1.5. Fases tipo Aurivillius y Sillen</b>	<b>14</b>
<b>1.6. Objetivos</b>	<b>17</b>
<b>2. EXPERIMENTAL</b>	<b>18</b>
<b>2.1. Síntesis de los óxidos de partida</b>	<b>18</b>
<b>2.2. Caracterización Estructural</b>	<b>20</b>
<b>2.3. Inserción electroquímica</b>	<b>22</b>
2.3.1. Método Galvanostático	23
2.3.2. Método Potenciostático	24
2.3.3. Condiciones Experimentales.	25
<b>3. ELECTROQUÍMICA DE LOS SISTEMAS <math>L\text{-Bi}_2\text{O}_3</math> (<math>L=\text{WO}_3</math>, <math>\text{MoO}_3</math> Y <math>\text{Nb}_2\text{O}_5</math>)</b>	<b>28</b>
<b>3.1. Síntesis de las fases de los sistemas <math>L\text{-Bi}_2\text{O}_3</math> (<math>L=\text{WO}_3</math>, <math>\text{MoO}_3</math> y <math>\text{Nb}_2\text{O}_5</math>)</b>	<b>28</b>
<b>3.2. Caracterización estructural por difracción de rayos-X en polvo</b>	<b>28</b>
<b>3.3. Estudio Electroquímico</b>	<b>35</b>
3.3.1. Electroquímica del sistema $\text{Li}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$	35
3.3.2. Electroquímica del sistema $\text{Li}/\text{B}_2\text{W}_2\text{O}_9$	40

---

3.3.3. Caracterización estructural del electrodo	43
3.3.4. Electroquímica del sistema $\text{Li}/\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$	48
3.3.5. Electroquímica del sistema $\text{Li}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$	51
3.3.6. Electroquímica del sistema $\text{Li}/\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_8$	64
<b>4. ELECTROQUÍMICA DEL SISTEMA <math>\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{WO}_6</math></b>	<b>70</b>
4.1. Síntesis de las fases del sistema $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{WO}_6$	70
4.2. Caracterización estructural por difracción de rayos-X del sistema $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{WO}_6$	70
4.3. Estudio electroquímico del Sistema $\text{Li}/\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{WO}_6$ .	71
4.3.1. Electroquímica de la solución sólida $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{WO}_6$ ( $x=0.25, 0.5, 0.75$ )	75
<b>5. CONCLUSIONES</b>	<b>79</b>
<b>6. BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>81</b>

---

## Índice de Figuras

<i>Figura 1. Estructuras cristalinas de la fase <math>\text{Bi}_2\text{WO}_6</math> y <math>\text{Bi}_2\text{MoO}_6</math> (Polimorfo de alta temp.)</i>	16
<i>Figura 2. Celda electroquímica utilizada en la toma de rayos-X in situ.</i>	21
<i>Figura 3. Esquema que muestra a) la aplicación de una variable controlada y b) la respuesta del sistema a dicha variable en una celda electroquímica.</i>	23
<i>Figura 4. Celda tipo Swagelok utilizada para el estudio electroquímico.</i>	27
<i>Figura 5. Diagrama de difracción de rayos-X correspondiente a la fase <math>\text{Bi}_2\text{WO}_6</math>.</i>	29
<i>Figura 6. Difractograma correspondiente a la fase <math>\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9</math>.</i>	30
<i>Figura 7. Difractograma de la fase <math>\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}</math>.</i>	31
<i>Figura 8. Difractogramas de los polimorfos de la fase <math>\text{Bi}_2\text{MoO}_6</math>, a) fase de baja temperatura, b) fase de alta temperatura.</i>	33
<i>Figura 9. Diagrama de difracción de la fase <math>\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_8</math>.</i>	34
<i>Figura 10. Diagrama de E-x de un conjunto de celdas de la fase <math>\text{Bi}_2\text{WO}_6</math>.</i>	36
<i>Figura 11. Descarga de una celda de configuración <math>\text{Li}/\text{s}/\text{Bi}_2\text{WO}_6</math> hasta un potencial final de trabajo de 1V.</i>	37
<i>Figura 12. Diagrama de I(E) de una celda de configuración <math>\text{Li}/\text{s}/\text{Bi}_2\text{WO}_6</math>.</i>	39
<i>Figura 13. Curvas de relajación I(t) de los dos mínimos de reducción presentes en el diagrama de I(E).</i>	40
<i>Figura 14. Diagrama de E(x) de una serie de celdas de configuración <math>\text{Li}/\text{s}/\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9</math>.</i>	41
<i>Figura 15. Voltamograma de una celda de la fase <math>\text{Bi}_2\text{WO}_6</math>.</i>	43
<i>Figura 16. Estudio de la evolución estructural de la fase <math>\text{Bi}_2\text{WO}_6</math> por medio de rayos-X in situ.</i>	44
<i>Figura 17. Difractogramas de las reflexiones causadas por: a) bismuto metálico y b) aleación <math>\text{BiLi}_3</math>.</i>	45
<i>Figura 18. Esquema del mecanismo de reducción de las fases tipo Aurivillius del sistema <math>\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3</math>, ejemplificado con la fase <math>\text{Bi}_2\text{WO}_6</math>.</i>	46
<i>Figura 19. Gráfica de E(x) de un conjunto de celdas de la fase <math>\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}</math>.</i>	48
<i>Figura 20. Voltamograma de una celda de la fase <math>\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}</math>.</i>	50

<i>Figura 21. Curvas de relajación de cada uno de los mínimos de reducción presentes en el diagrama de I(E).</i>	51
<i>Figura 22. Curvas de E(x) de una serie de celdas de configuración Li/ε/h-Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>.</i>	53
<i>Figura 23. Descarga de una celda de la fase h-Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> a un potencial de 1.6V.</i>	54
<i>Figura 24. Curva de E(x) de una celda de configuración Li/ε/h-Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>.</i>	55
<i>Figura 25. Diagrama de E(x) de una celda de la fase de h-Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> descargada hasta 0.8V.</i>	55
<i>Figura 26. Curva de I(E) de la fase h-Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>.</i>	56
<i>Figura 27. Curvas de relajación de cada mínimo de reducción presente en el diagrama de I(E) de la fase h-Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>.</i>	57
<i>Figura 28. Diagramas de E-x de un conjunto de celdas de configuración Li/ε/l-Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>.</i>	58
<i>Figura 29. Diagramas de E-x de celdas descargadas a potencial de a) 1.6V y b) 1V de la fase l-Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>.</i>	59
<i>Figura 30. Comparación de la variación de la Capacidad Específica (Cep) entre las fases de baja y alta temperatura de la fase Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> conforme aumenta el número de ciclos.</i>	59
<i>Figura 31. Diagrama de I(E) de una celda de configuración Li/ε/l-Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>.</i>	60
<i>Figura 32. Curvas de relajación I(t) para cada mínimo presente en el diagrama de I(E) de la fase l-Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>.</i>	60
<i>Figura 33. Evolución estructural de la fase h-Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> a medida que avanza la reacción con litio.</i>	61
<i>Figura 34. Ausencia de reflexiones en los difractogramas causadas por a) bismuto elemental y b) aleación BiLi<sub>3</sub>.</i>	62
<i>Figura 35. Difractograma de la cristalización del bismuto elemental cuando han reaccionado 4 litios con la fase l-Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>.</i>	63
<i>Figura 36. Estructura de la fase Bi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.</i>	64
<i>Figura 37. Curvas de E-x de un conjunto de celdas de configuración Bi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.</i>	65
<i>Figura 38. Diagrama de I(E) de una celda de la fase Bi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.</i>	66

<i>Figura 39. Evolución estructural de la fase <math>Bi_2Nb_2O_8</math> a medida que transcurre la reacción con litio.</i>	68
<i>Figura 40. Difractogramas que muestran las reflexiones debidas a: a) bismuto elemental y b) aleación <math>BiLi_3</math>.</i>	69
<i>Figura 41 Difractogramas de las fases del sistema <math>Bi_{2-x}Sb_xWO_6</math>, cuando <math>x=0, 0.25, 0.5, 0.75</math> y 2.</i>	71
<i>Figura 42. Diagrama de E-x de un conjunto de celdas de configuración <math>Li/\epsilon/Sb_2WO_6</math></i>	72
<i>Figura 43. Curva de <math>I(E)</math> de una celda de la fase <math>Sb_2WO_6</math></i>	73
<i>Figura 44. Curvas de relajación <math>I(t)</math> correspondientes a los dos mínimos presentes en el diagrama de <math>I(E)</math> de la fase <math>Sb_2WO_6</math>.</i>	74
<i>Figura 45. Diferencias estructurales entre las fases <math>Bi_2WO_6</math> y <math>Sb_2WO_6</math></i>	75
<i>Figura 46 Descarga de un conjunto de celdas de configuración <math>Li/\epsilon/Bi_{2-x}Sb_xWO_6</math>, donde <math>x=0.25, 0.5, 0.75</math>.</i>	76
<i>Figura 47. Diagrama de <math>I(E)</math> de una celda de configuración <math>Li/\epsilon/Bi_{1.5}Sb_{0.5}WO_6</math>.</i>	77
<i>Figura 48. Curvas de relajación <math>I(t)</math> correspondientes a cada mínimo de reducción del diagrama <math>I(E)</math> de la fase <math>Bi_{1.5}Sb_{0.5}WO_6</math>.</i>	78

## Índice de Tablas

<i>Tabla I. Condiciones experimentales para la preparación de las fases de los sistemas <math>Bi_2O_3</math>-L (L= <math>WO_3</math>, <math>MoO_3</math> y <math>Nb_2O_5</math>).</i>	19
<i>Tabla II. Condiciones experimentales para la preparación de las fases del sistema <math>Bi_{2-x}Sb_xWO_6</math>.</i>	20
<i>Tabla III. Variación de la capacidad específica de la celda conforme al número de ciclos para la fase <math>Bi_2WO_6</math>.</i>	38
<i>Tabla IV. Variación de la capacidad específica de la celda conforme al número de ciclos para la fase <math>Bi_2W_2O_9</math>.</i>	42
<i>Tabla V. Variación de la capacidad específica conforme al número de ciclos para la fase <math>Bi_{14}W_7O_{27}</math>.</i>	49
<i>Tabla VI. Variación de la capacidad específica de la celda conforme al número de ciclos para la fase <math>h-Bi_2MoO_6</math>.</i>	53
<i>Tabla VII. Variación de la capacidad específica conforme al número de ciclos para la fase <math>Bi_2Nb_2O_8</math>.</i>	66

## Resumen

En este trabajo se han propuestos varios óxidos pertenecientes a las fases tipo Aurivillius, Sillen y fases relacionadas dentro de los sistemas  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-L}$  ( $\text{L}=\text{WO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$  y  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) y del sistema  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{WO}_6$  donde  $x=0.25$ ,  $0.5$ ,  $0.75$  y  $2$ , como posibles electrodos en baterías recargables de litio.

Se han sintetizado por reacción en estado sólido los óxidos  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ,  $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ,  $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$ ,  $\text{h-Bi}_2\text{MoO}_6$ ,  $\text{l-Bi}_2\text{MoO}_6$ ,  $\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_8$ ,  $\text{Sb}_2\text{WO}_6$  y  $\text{Bi}_{1.75}\text{Sb}_{0.25}\text{WO}_6$ , y posteriormente caracterizado por difracción de rayos-X en polvo. A través de técnicas electroquímicas se ha llevado a cabo la inserción de litio en el enrejado cristalino de los óxidos. Mediante experimentos galvanostáticos y potencioestáticos hemos evaluado las distintas propiedades de las celdas electroquímicas estudiadas: capacidad específica, reversibilidad, así como la determinación de la naturaleza de los procesos que ocurren en el electrodo.

La evolución del enrejado cristalino del óxido en función de la cantidad de ion insertado se siguió a través de la difracción de rayos-X in situ.

Se encontró que el mecanismo de reducción de los óxidos cuando se lleva a cabo la reacción con litio procede en tres pasos, primeramente se lleva a cabo la reducción de  $\text{Bi}^{3+}$  a  $\text{Bi}^0$ , después se reduce el metal de transición y por último se lleva a cabo la formación de la aleación  $\text{BiLi}_3$ .



## 1. Introducción

### 1.1. Aspectos Generales

La inserción electroquímica de iones alcalinos en óxidos y sulfuros de metales de transición ha recibido una especial atención en años recientes debido a que constituye el principio físico bajo el cual operan algunas de las baterías recargables existentes en el mercado[1]. En sí, debido a las características que encierra una reacción de inserción ésta es el principio activo por el cual operan no sólo las baterías recargables sino también otros dispositivos importantes en la tecnología actual como lo son los dispositivos electrocrómicos, los sensores electroquímicos y ópticos, etc. [2].

Las necesidades actuales de encontrar fuentes alternas de energía que sean más limpias y proporcionen una mayor cantidad de energía ha llevado a los investigadores a optimizar las características de las baterías recargables. La búsqueda constante de mejoras en este tipo de dispositivos ha incluido la prueba de una gran variedad de materiales que puedan sustituir al ánodo, cátodo, electrolito y, en general, a los componentes que forman la batería.

## **1.2. Reacciones de inserción**

La reacción de inserción se define dentro de la química del estado sólido como una reacción que ocurre gracias al “alojamiento” de una especie denominada huésped en el “interior” de otra especie llamada anfitrión.

La química en la que se encuentran incluidas las reacciones de inserción es relativamente nueva, siendo su principal característica el uso de condiciones moderadas de reacción. Tales condiciones difieren diametralmente de las condiciones extremas de reacción, tiempos largos y temperaturas altas, típicamente utilizadas en la química del estado sólido convencional. Los compuestos obtenidos por este último método, llamado comúnmente método cerámico, son termodinámicamente estables y no suelen guardar relación estructural con los reactivos de partida.

El uso de condiciones más moderadas de reacción se establece a partir del hecho de que mucho de los compuestos de interés presentan un carácter metaestable y no pueden ser formados por el método cerámico. Mediante el uso de condiciones moderadas se logran obtener compuestos que guardan una estrecha relación estructural con los reactivos de partida. Lo anterior ha conducido al desarrollo de la Química Suave o “Soft Chemistry” en la literatura inglesa, rama de la química en la cual se encuentran enmarcadas las reacciones de inserción.

A la reacción de inserción reversible de una especie móvil (átomo, molécula o ion) en el seno del enrejado cristalino de otra se le llama comúnmente reacción de intercalación. El proceso puede escribirse como:



Donde  $A$  es la especie huésped,  $M$  es la especie anfitrión,  $[ ]$  denota las posiciones cristalinas vacías que pueden ser ocupadas por  $A$  y  $x$  representa lo extenso de la reacción.

### 1.3. Materiales utilizados como electrodos

Dentro de los requisitos que debe tener un compuesto que será utilizado como anfitrión en una reacción de inserción que sirva de base para el desarrollo de una batería recargable están los siguientes:

- Elementos en alto estado de oxidación, susceptibles de ser reducidos por los electrones provenientes de la oxidación del electrodo negativo.
- Estructura abierta que disponga de un sistema de huecos o túneles interconectados en donde puedan ser insertados los iones de la especie huésped.
- Alta conductividad iónica.
- Alta conductividad electrónica.
- Baja o nula solubilidad en el electrolito.
- Inercia química, para evitar reacciones laterales con el electrolito.

En cuanto a las características que debe presentar un material para ser utilizado como huésped en estas mismas circunstancias están:

- Radio iónico pequeño.
- Alto poder reductor.
- Alta movilidad o alta difusión a través del enrejado cristalino de la especie anfitrión.

#### **1.4. Baterías recargables**

Una batería es un dispositivo capaz de convertir energía química en energía eléctrica y por lo tanto en trabajo útil. Se le denomina recargable cuando el proceso que ocurre en la batería puede ser repetido sin que ocurra una degradación inmediata del sistema [3-4].

Durante el funcionamiento de una batería podemos distinguir dos tipos de procesos, el de carga y el de descarga. Cuando el proceso de descarga se está llevando a cabo, en el electrodo negativo se produce la oxidación de la especie huésped:



El electrón producido por esta semi-reacción es conducido a través del circuito externo hacia el electrodo positivo. De igual manera el ion  $A^+$  se mueve por el electrolito hacia el electrodo positivo donde se produce la

reacción de reducción de la especie anfitrión así como el proceso de inserción de la especie huésped.

En el proceso de carga debemos aportar energía para invertir el sentido de la reacción y volver, así, a un estado que nos permita utilizar de nuevo la energía contenida en la batería, esto es, descargarla de nuevo. Así, durante el proceso de carga se lleva a cabo la oxidación de la fase anfitrión en el electrodo positivo mientras que en el negativo se produce la deposición de litio metálico.

Los parámetros que caracterizan a una celda electroquímica y a la vez determinan su eficiencia son su capacidad específica, la cual nos da una idea del número de electrones que circulan por el circuito externo durante la descarga de la celda, es decir, la cantidad de electricidad que puede obtenerse durante esta etapa; su potencia específica, la cual nos dice la rapidez con la que puede ser tomada la energía almacenada en el sistema para ser utilizada; su vida media, que es la cantidad de ciclos de carga-descarga a los que pueda ser sometida la celda sin que su capacidad específica disminuya considerablemente. Por último es importante señalar que debe tenerse en cuenta también el costo de producción de la batería, ya que es un parámetro a mejorar en las baterías existentes en el mercado; así como también la baja toxicidad de los materiales que se utilizan en una batería, ya que cada vez más se buscan nuevos productos que proporcionen una menor contaminación al medio ambiente [5].

### 1.5. Fases tipo Aurivillius y Sillen

Bent Aurivillius encontró y demostró la existencia de una familia de compuestos cuya fórmula general es  $\text{Bi}_2\text{A}_{n-1}\text{M}_n\text{O}_{3n+3}$  y desde entonces son conocidos como fases tipo Aurivillius [6,7]. La estructura cristalina de las fases tipo Aurivillius puede describirse como capas de octaedros tipo perovskita de composición  $(\text{A}_{n-1}\text{M}_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$ , donde  $n$  representa el número de capas de octaedros tipo perovskita que están separadas por láminas de composición  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ .

La serie homóloga  $\text{Bi}_2\text{W}_n\text{O}_{3n+3}$ , puede considerarse un caso especial de la fórmula más general de las fases tipo Aurivillius, siendo las dos fases más conocidas de esta serie cuando  $n=1$  y  $n=2$ . Sus estructuras han sido extensamente estudiadas por difracción de rayos-X, por difracción de neutrones [8] y por microscopía electrónica de alta resolución [9]. La estructura de la fase  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  ha sido refinada por H. Boysen, F. Frey and T. Vogt [10] y redeterminada por Knight en 1992 [11]. Según Knight la fase  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  cristaliza en el sistema ortorrómbico, con los parámetros de celda  $a=5.437 \text{ \AA}$ ,  $b=16.43 \text{ \AA}$ ,  $c=5.458 \text{ \AA}$ ,  $Z=4$  y con un grupo espacial  $\text{Pca}2_1$ . Su estructura se muestra en la figura 1a.

Otro compuesto representativo de la familia de fases tipo Aurivillius es el formado dentro del sistema de  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ . La estructura del mineral koechilinite ( $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ ) ha sido descrito por Raymond [12] como un sistema ortorrómbico con parámetros de celda  $a=5.4822 \text{ \AA}$ ,  $b=16.1986 \text{ \AA}$ ,  $c=5.5091 \text{ \AA}$ ,

$Z=4$  y con un grupo espacial  $Pca2_1$ , cuyos datos cristalinos son muy similares a la fase  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ . Ambos compuestos pertenecen a las fases tipo Aurivillius, sin embargo a diferencia de la fase  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ,  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  tiene un polimorfo de alta temperatura que pertenece a las fases con estructura tipo Sillen[13]. La diferencia entre ambos polimorfos es que la coordinación para el molibdeno en la fase de baja temperatura cambia de 6 a 4 para el polimorfo de alta temperatura, lo que da origen a tetraedros en lugar de octaedros. La transición de la modificación de baja a alta temperatura se puede definir de la siguiente manera, la capa  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  y las posiciones del Mo permanecen inalterables, solamente los iones oxígenos de la capas  $(\text{MoO}_4)^{2-}$  son reagrupados. La estructura de la fase de alta temperatura se muestra en la figura 1b.

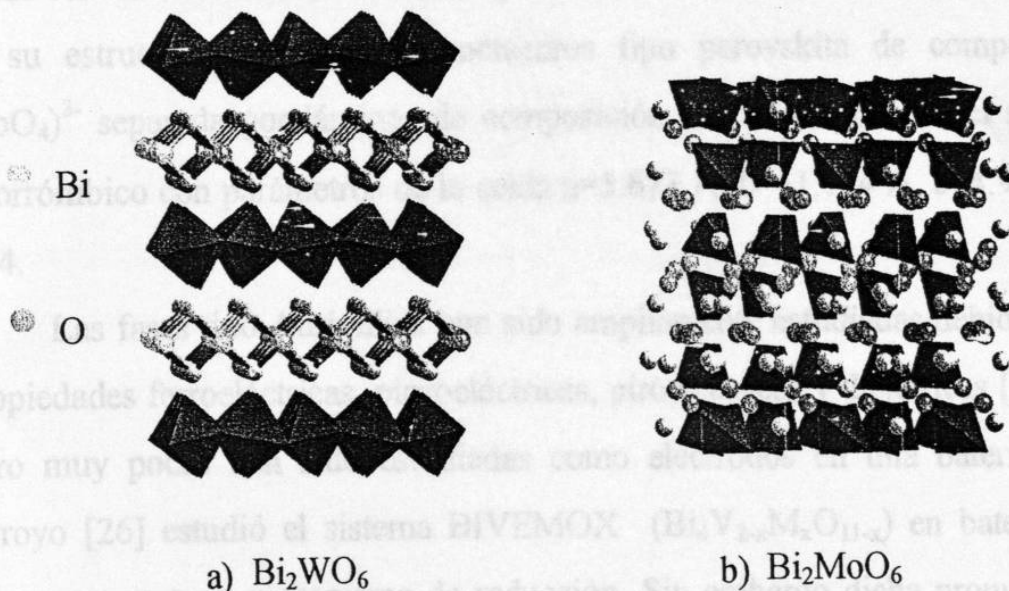


Figura 1. Estructuras cristalinas de la fase  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  y  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  (Polimorfo de alta temperatura.)

Existen fases tipo Aurivillius con muchos metales de transición como átomo central en la capa de octaedros, por ejemplo W, Mo, V [14], Ti [15], etc., sin embargo la sustitución del bismuto en las fases tipo Aurivillius y Sillen por otro catión ha sido considerada improbable durante muchos años, pensándose que dicha sustitución produciría la destrucción de la estructura. En años recientes algunos trabajos demuestran que es posible la sustitución del bismuto por otros elementos con par inerte, tales como el  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Te}^{4+}$ , sin destruir las capas de  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  [16-19], existiendo incluso fases tipo Aurivillius con capas  $(\text{Sb}_2\text{O}_2)^{2+}$  [20,21].

Por último existe una fase en el sistema  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$  cuya estructura puede ser relacionada con las fases tipo Aurivillius. La fase  $\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_8$  presenta en su estructura una capa de octaedros tipo perovskita de composición  $(\text{NbO}_4)^{3-}$  separada por láminas de composición  $\text{Bi}^{3+}$ . Cristaliza en el sistema ortorrómbico con parámetros de la celda  $a=5.673 \text{ \AA}$ ,  $b=11.714 \text{ \AA}$ ,  $c=4.978 \text{ \AA}$  y  $Z=4$ .

Las fases tipo Aurivillius han sido ampliamente estudiadas debido a sus propiedades ferroeléctricas, piezoeléctricas, piroeléctricas y dieléctricas [22-25], pero muy pocas han sido estudiadas como electrodos en una batería. Ma. Arroyo [26] estudió el sistema BIVEMOX ( $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{11-x}$ ) en baterías de litio y propuso un mecanismo de reducción. Sin embargo dicha propuesta de mecanismo es basado en su mayor parte en hipótesis y no en evidencia experimental.



### 1.6. *Objetivos*

- Estudiar la posibilidad de algunos óxidos pertenecientes a las fases tipo Aurivillius y tipo Sillen para ser utilizados como electrodo positivo en una batería recargable.
- Estudiar el efecto que tiene la sustitución del elemento central de los octaedros con W, Mo y Nb, en la estructura tipo Aurivillius sobre la reacción de inserción.
- Estudiar el efecto que tiene la sustitución parcial y total del bismuto por antimonio en la capa  $(M_2O_2)^{2+}$

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1. *Síntesis de los óxidos de partida*

*Síntesis de las fases del sistema  $L\text{-Bi}_2\text{O}_3$  ( $L=\text{WO}_3, \text{MoO}_3$  y  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ).*

La síntesis de todas las fases estudiadas en este trabajo fue realizada mediante reacción en estado sólido de los óxidos correspondientes.

Los reactivos de partida se mezclaron en las proporciones estequiométricas adecuadas dependiendo de la fase a preparar, se molió y homogeneizó la mezcla durante 30 minutos en un mortero de ágata utilizando acetona como medio dispersante. Posteriormente la mezcla se introdujo en crisoles de alúmina los cuales se colocaron en un horno eléctrico a la temperatura y al tiempo señalado en la literatura, ver Tabla I. Los crisoles se sacaron del horno al finalizar el tiempo de reacción y se enfriaron en aire [8-14].

Tabla I. Condiciones experimentales para la preparación de las fases de los sistemas  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-L}$  ( $\text{L} = \text{WO}_3, \text{MoO}_3$  y  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ).

Fase	Temperatura de Reacción	Tiempo de Reacción	Referencia
$\text{Bi}_2\text{WO}_6$	850°C	56 h	27
$\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$	800°C	48 h	9,28
$\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$	800°C	48 h	29
h- $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$	700°C	96 h	30
l- $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$	550°C	96 h	30
$\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_8$	950°C	96 h	31

h- $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  Polimorfo de alta temperatura, l-  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  Polimorfo de baja temperatura.

### *Síntesis de las fases del Sistema $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{WO}_6$*

Para el caso de la solución sólida  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{WO}_6$ , la metodología de síntesis se realizó de manera distinta a la anteriormente citada. La mezcla de óxidos y su homogeneización se llevaron de forma similar al sistema anterior, pero una vez homogeneizada la mezcla se introdujo en una ampolla de cuarzo la cual se evacuó durante 2 horas con el objetivo de eliminar el aire presente en la ampolla y así evitar la oxidación del antimonio de III a V durante la reacción. En seguida la ampolla se cerró herméticamente mediante calor y se colocó en un horno eléctrico a un tiempo y temperatura de reacción mostradas en la Tabla II. Una vez transcurrido el tiempo de reacción la ampolla se sacó del horno y se enfrió en aire, se extrajo el sólido y posteriormente se le almacenó para su posterior estudio.

Tabla II. Condiciones experimentales para la preparación de las fases del sistema  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{WO}_6$ .

Fase	Temperatura de Reacción	Tiempo de Reacción
$\text{Sb}_2\text{WO}_6$	750°C	4 Días
$\text{Bi}_{1.25}\text{Sb}_{0.75}\text{WO}_6$	600°C	6 Días
$\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{WO}_6$	600°C	6 Días
$\text{Bi}_{1.75}\text{Sb}_{0.25}\text{WO}_6$	650°C	1 Día

## 2.2. Caracterización Estructural

### *Difracción de rayos-X en polvo.*

La caracterización estructural de las fases sintetizadas se llevó a cabo mediante la técnica de difracción de rayos-X en polvo, utilizando para dicho propósito un difractómetro SIEMENS D-5000 con radiación de  $\text{Cu } k_\alpha$  ( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ ) y filtro de níquel. Se usaron las siguientes condiciones de medición: el intervalo de  $2\theta$  medido fue de  $5$  a  $90^\circ$  con un tamaño de paso de  $0.5^\circ$  y un tiempo de  $1 \text{ s}$  por cada paso.

Para el caso de las muestras del sistema de solución sólida  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{WO}_6$ , las cuales son propensas a oxidarse, se utilizó una película de un polímero transparente a los rayos-X recubriendo a un portamuestras de acero inoxidable

donde fue depositada la muestra. La preparación del portamuestra se realizó en el interior de un caja seca con la finalidad de conservar la atmósfera de argón.

### *Difracción de rayos-X in situ.*

La toma de rayos-X de manera simultánea a la inserción de litio se llevó a cabo en un portamuestras especialmente diseñado con este objetivo. El portamuestras mostrado en la figura 2 consta de dos piezas de acero inoxidable, un separador de teflón, el cual evita el contacto eléctrico entre las mismas, dos contactos para los electrodos, un muelle y una ventana de berilio. La ventana de berilio se coloca en la pieza de acero que tiene un orificio en la parte central, éste permite que los rayos-X pasen a través del berilio y lleguen a la muestra.

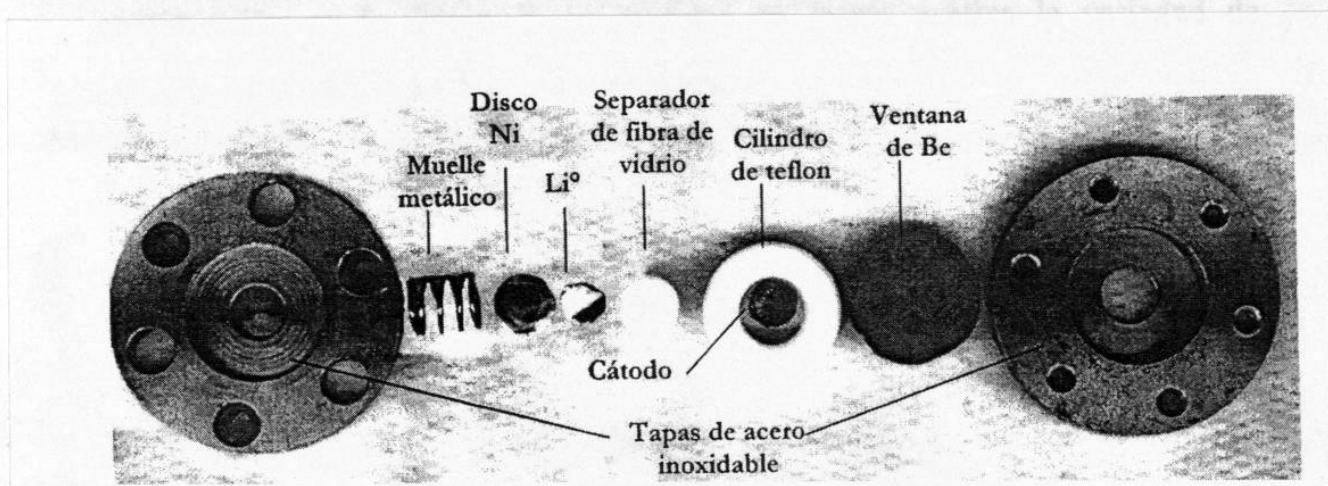


Figura 2. Celda electroquímica utilizada en la toma de rayos-X in situ.

### 2.3. Inserción electroquímica

Son varias las técnicas electroquímicas utilizadas para caracterizar los procesos llevados a cabo durante un experimento electroquímico. Los experimentos pueden ser realizados en modo galvanostático o bien potencioestático, la diferencia entre los dos radica en que en el caso de los experimentos galvanostáticos se fija una intensidad de corriente,  $I$ , que se hace pasar a través de la celda lo que provoca un cambio de potencial en el sistema,  $E$ . Por otro lado, en el caso de los experimentos potencioestáticos se impone un potencial a la celda que provoca que el sistema genere una cantidad de corriente que pasa por el mismo hasta que el potencial impuesto concuerde con el de equilibrio. Ambos casos, tanto experimentos galvanostáticos como potencioestáticos, pueden realizarse de forma continua o intermitente. A continuación en la figura 3, se muestra en forma gráfica la variedad de experimentos electroquímicos que se pueden realizar.

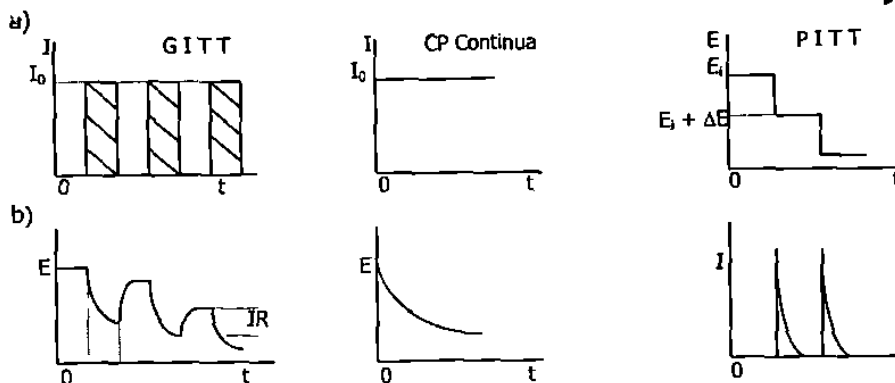


Figura 3. Esquema que muestra a) la aplicación de una variable controlada y b) la respuesta del sistema a dicha variable en una celda electroquímica.

### 2.3.1. Método Galvanostático

#### Método Intermitente

La técnica a la que se le llama comúnmente GITT (Galvanostatic Intermittent Titration Technique) [32], es utilizada ampliamente para la evaluación de parámetros termodinámicos y cinéticos, tales como el factor termodinámico ( $W$ ), y el coeficiente de difusión ( $D$ ). La técnica consiste en la imposición de pulsos de corriente a la celda durante un lapso de tiempo determinado,  $\tau$ . En este tiempo se produce en el electrodo positivo una acumulación de carga positiva generada por la migración de especies electroactivas del electrolito a la interfase electrodo/electrolito. Debido a que la concentración de especies electroactivas en la superficie es mucho mayor que la concentración promedio de estas especies en el interior del cátodo, dichas especies difunden para lograr el equilibrio en concentración, provocando una disminución en el potencial de trabajo,  $E_w$ , en función de la cantidad de ion insertada,  $x$ . Para que la electroneutralidad se mantenga, una cantidad de electrones fluye, a través del circuito externo del ánodo al cátodo. Ya transcurrido el tiempo,  $\tau$ , el sistema se mantiene en relajación durante cierto tiempo, en el cual, el gradiente de concentración entre la superficie y el interior del electrodo desaparece y el potencial de la celda toma su valor de equilibrio,  $E_{eq}$ .

Este proceso se repite en cada pulso hasta alcanzar un determinado potencial de equilibrio ( $E_{eq}$ ), ya sea mínimo o máximo, en el que se invierte el sentido de la corriente.

### Método Continuo

En esta técnica se aplica al sistema una intensidad de corriente constante,  $I$ , hasta un valor determinado de potencial final,  $E$ , en el cual el sentido de la corriente se invierte. La técnica, también llamada cronopotenciometría continua, se utiliza principalmente para sistemas que sufren una baja polarización y es recomendable para estudios preliminares debido a la rapidez con que se puede llevar a cabo el experimento.

### 2.3.2. Método Potenciostático

#### Método Intermitente

Comúnmente llamada PITT (Potentiostatic Intermittent Titration Technique) [33], esta técnica consiste en la aplicación de pequeños pasos de potencial al sistema y el registro de la cantidad de corriente que pasa a través de la celda para conocer el cambio de composición,  $\Delta x$ , en cada paso de potencial. La carga total que pasa por el sistema en cada paso de potencial,  $q$ , se registra hasta que se alcance un valor mínimo fijado,  $I_{min}$ , obteniendo así condiciones de cuasi-equilibrio termodinámico.



Esta técnica permite la recopilación de datos de alta resolución para la construcción de curvas de  $-\partial x/\partial E$  vs  $E$  o  $x$ .

### Método Continuo

La Voltametría Lineal de Barrido consiste en variar en forma continua el potencial de la celda en función del tiempo:  $E_{\text{cel}} = E_i \pm \alpha t$ , donde  $\alpha$  es la velocidad de barrido. Si  $\alpha$  es pequeño la concentración del ion a insertar es muy similar en la superficie que en el interior del electrodo.

Este método tiene la ventaja de que al ser la corriente,  $I$ , directamente proporcional a  $-\partial x/\partial E$ , se aumenta la precisión en la medida.

### 2.3.3. Condiciones Experimentales.

El estudio electroquímico de todas las fases de los distintos sistemas se llevó a cabo en celdas tipo *Swagelok* [34], descrita en la figura 4. El cátodo fue formado por una mezcla de la fase a estudiar con carbón amorfo y un agente aglutinante, EPDT (Etilen-propilen-dien-terpolímero) disuelto en ciclohexano al 0.5% P/V en una proporción de 89/10/1, respectivamente. La función del carbón amorfo fue la de disminuir la resistencia al paso de la corriente eléctrica en el electrodo. La mezcla se compactó en una pastilla de 7 mm de diámetro en una prensa mecánica uniaxial aplicando una presión de 1.5 toneladas métricas

durante 2 minutos. El contenido de material activo en la pastilla fue de aproximadamente 20 mg. Como ánodo se utilizó una pastilla de litio metálico.

disñado específicamente para el estudio de reacciones redox lentas de

En todos los experimentos el electrolito utilizado fue una solución 1M de  $\text{LiPF}_6$  en EC-DMC (Carbonato de etileno-Dimetilcarbonato) 1:1, en un intervalo máximo de trabajo de 3-0.01 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ . Las celdas electroquímicas fueron ensambladas dentro de una caja seca MBraun con atmósfera de argón y con un contenido menor de  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{O}_2$  a 1 ppm, esto con la finalidad de evitar alguna reacción del litio con la humedad, el oxígeno y el nitrógeno del ambiente.

una velocidad de barrido de 100 mV/s y potenciales mínimos de trabajo de 0.5

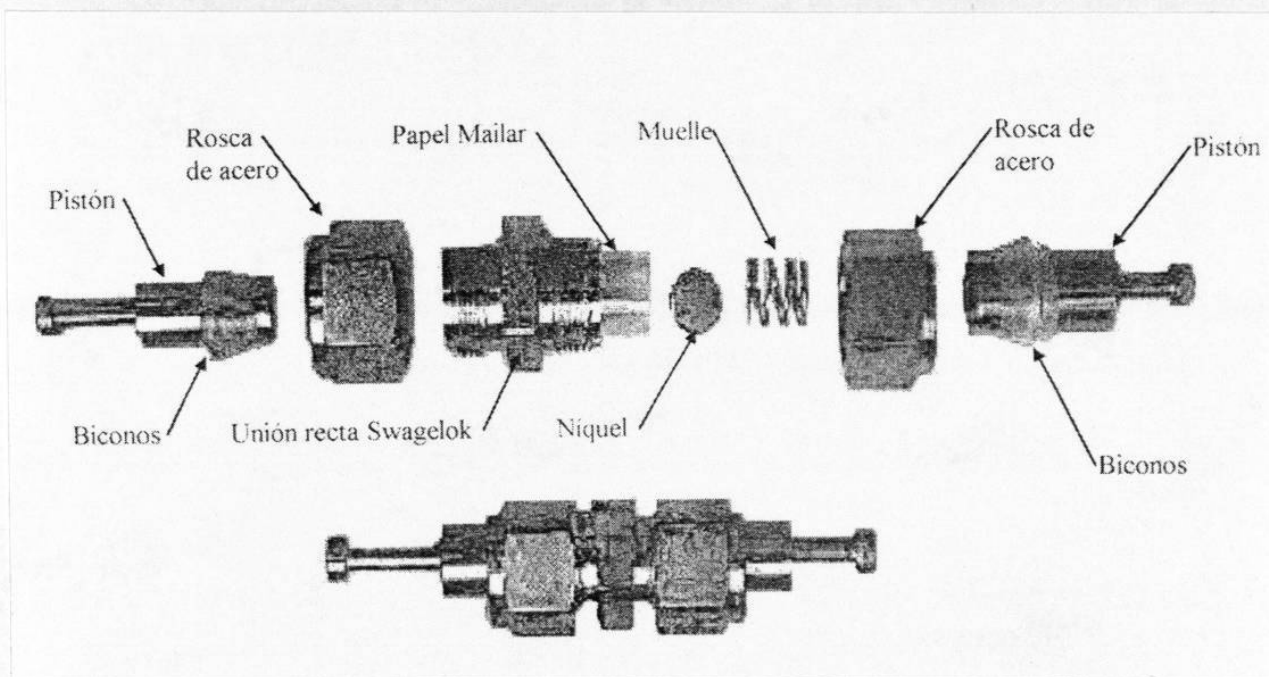


Figura 4. Celda tipo Swagelok utilizada para el estudio electroquímico.

Una vez ensamblada la celda, ésta se extrajo de la caja seca y se conectó a un sistema multicanal potencióstato/galvanostato tipo MacPile, el cual está diseñado específicamente para el estudio de reacciones redox lentas de materiales sólidos. Este tipo de dispositivo cuenta con canales tanto galvanostáticos como potencióstáticos.

Los experimentos galvanostáticos se realizaron por el método de cronopotenciometría continua con una intensidad de corriente de  $\pm 250 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  y potenciales mínimos de trabajo que variaron desde 1 hasta 0.01 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ . Los experimentos potencióstáticos se llevaron a cabo por la técnica PITT con una velocidad de barrido de  $\pm 10 \text{ mV/h}$  y potenciales mínimos de trabajo de 0.5 y 0.01 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ .

### **3. Electroquímica de los sistemas L-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (L=WO<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub> y Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)**

#### **3.1. Síntesis de las fases de los sistemas L-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (L=WO<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub> y Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)**

Las fases sintetizadas en los sistemas L-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, por el método descrito en la sección 2.1, presentaron una coloración con distintas tonalidades de amarillo para las fases con WO<sub>3</sub> y MoO<sub>3</sub>, variando hasta el blanco para la fase Bi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. El polimorfo de baja temperatura de la fase Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> (Aurivillius), tiene el color amarillo más intenso de todo el sistema y el resto de las fases presentan un amarillo tenue muy parecido entre ellas.

#### **3.2. Caracterización estructural por difracción de rayos-X en polvo**

Fase Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>.

El patrón de difracción de la fase Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> se muestra en la figura 5, todas las reflexiones de dicho patrón pueden ser asignadas a las líneas del patrón de referencia de la fase gama-Russellite [35] presente en la base de datos del JCPDS.

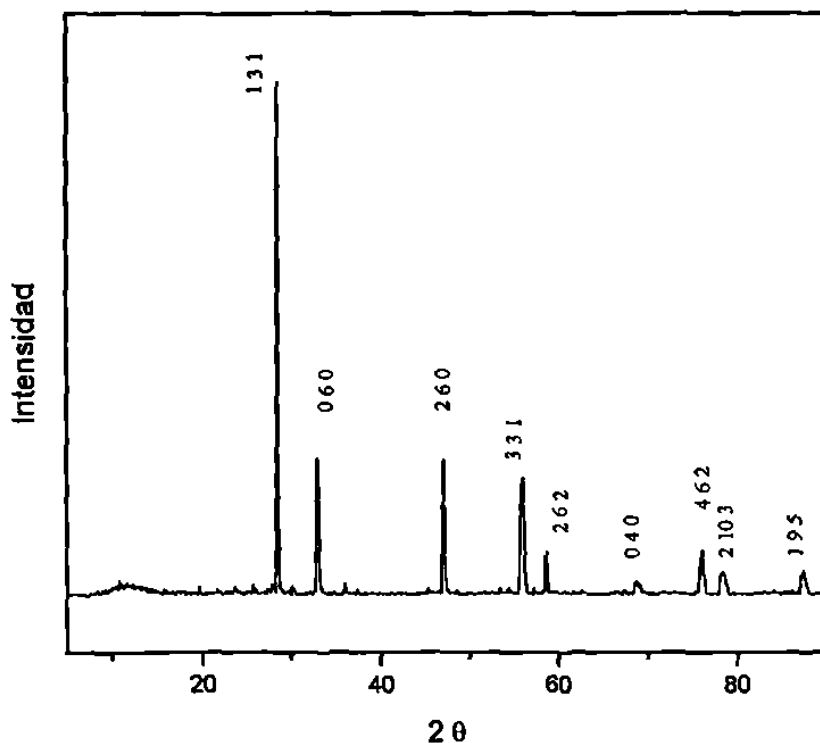


Figura 5. Diagrama de difracción de rayos-X correspondiente a la fase Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>.

#### Fase Bi<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>9</sub>.

La fase Bi<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>9</sub> ha sido sintetizada de diversas maneras anteriormente, Bando et. al. [9] la sintetizó llevando a fusión la mezcla estequiométrica de óxidos de partida con una cristalización posterior obteniendo una mezcla de Bi<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> y WO<sub>3</sub>, lo que lo llevó a pensar que la fase fundía congruentemente, resultados que concordaban con el diagrama de fases del sistema Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-WO<sub>3</sub> reportado por Sperenskaya en 1970 [36]. Más tarde Syed

et. al. [37], reportó que la fase Bi<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>9</sub> funde congruentemente a 925°±3°C, así como la descomposición de dicha fase a bajas temperaturas (680°C) a Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> y WO<sub>3</sub>. En este trabajo se sintetizó esta fase a 800°C por un tiempo de 108 h, obteniéndose un sólido cuyo difrgrama de difracción se muestra en la figura 6. La fase Bi<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>9</sub> se obtuvo pura, no detectándose la presencia de las fases Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> y WO<sub>3</sub> como era de esperarse según el estudio de Syed.

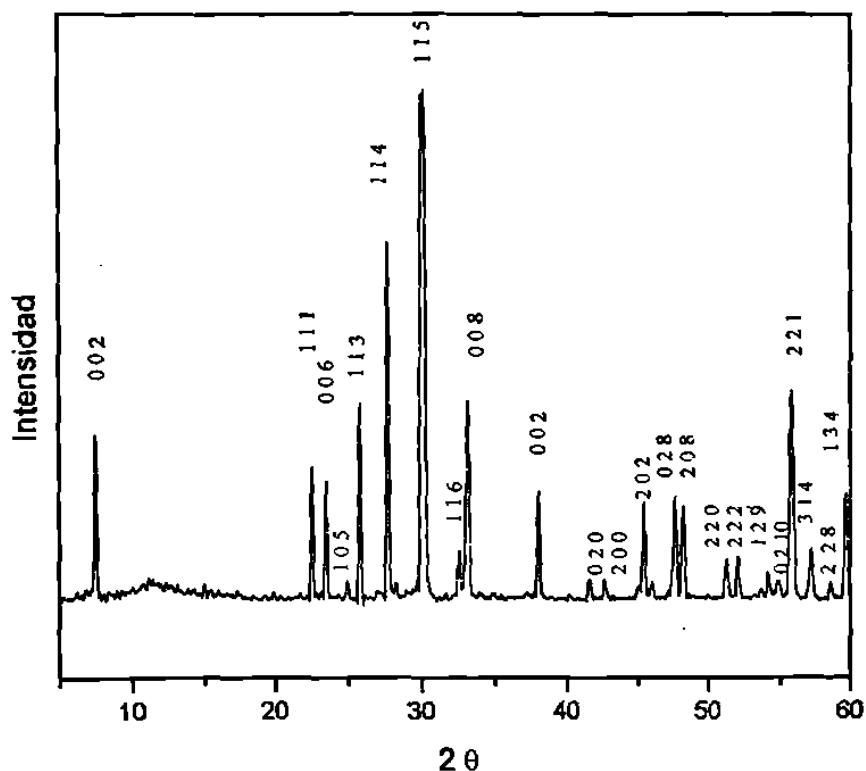


Figura 6. Difractograma correspondiente a la fase Bi<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>9</sub>.

Fase Bi<sub>14</sub>W<sub>2</sub>O<sub>27</sub>.

La fase Bi<sub>14</sub>W<sub>2</sub>O<sub>27</sub> no pertenece a la familia de compuestos tipo Aurivillius, pero debido a que contiene una cantidad de bismuto diferente a las fases Aurivillius estudiadas en este trabajo hemos considerado llevar a cabo la inserción ya que esto nos puede ayudar a ver de alguna manera la influencia del bismuto en la inserción de litio. El difractograma de la fase Bi<sub>14</sub>W<sub>2</sub>O<sub>27</sub> se muestra en la figura 7.

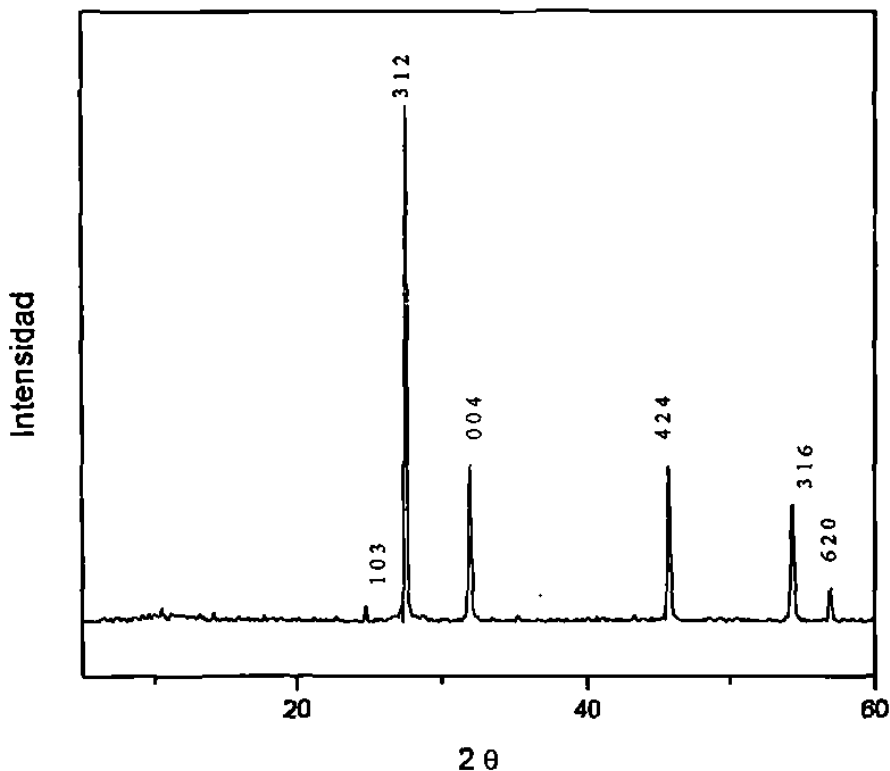


Figura 7. Difractograma de la fase Bi<sub>14</sub>W<sub>2</sub>O<sub>27</sub>.

### Polimorfos de la Fase Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>.

Las dos formas de la fase Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> se han obtenido anteriormente [38] por el método de coprecipitación de los reactivos (NH<sub>4</sub>)Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> y Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (diluido en HNO<sub>3</sub>), aunque también se ha sintetizado por reacción en estado sólido a 550°C [39]. En este trabajo hemos decidido sintetizar las dos formas de esta fase por el método de reacción en estado sólido por la facilidad y la rapidez del método.

El difractograma del polimorfo de alta temperatura de la fase Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> descrita como fase tipo Sillen se muestra en la figura 8a, se encontró que todas las reflexiones concuerdan con las reportadas en bibliografía [40]. En la figura 8b se muestra el difractograma del polimorfo de baja temperatura descrito como tipo Aurivillius. Al igual que el polimorfo de alta temperatura todas las reflexiones pudieron ser asignadas a las líneas del patrón de referencia [41].



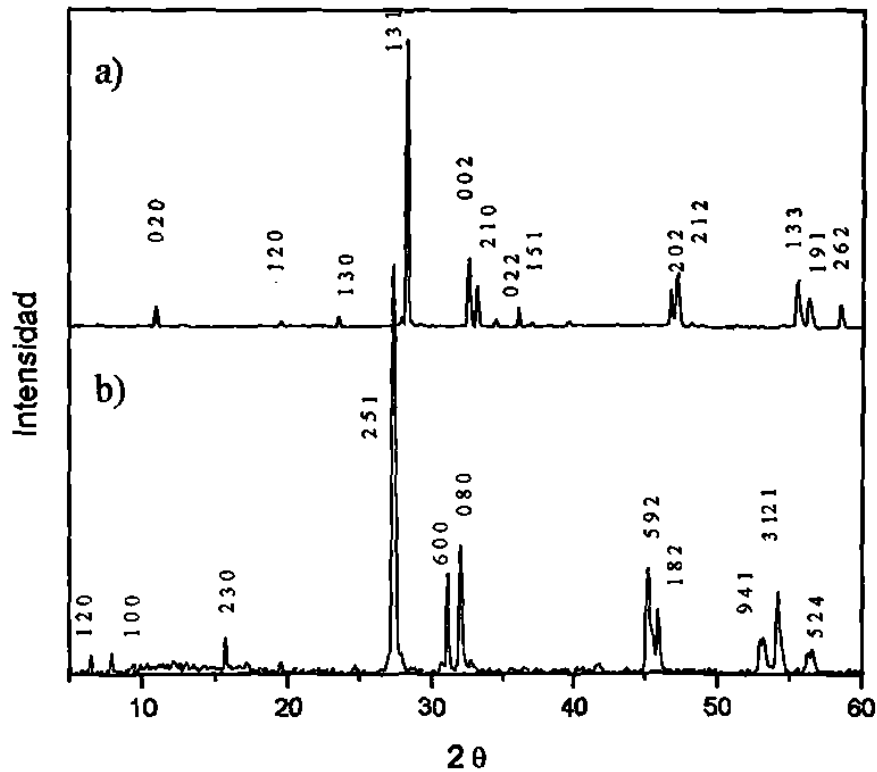


Figura 8. Difractogramas de los polimorfos de la fase Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>, a) fase de baja temperatura, b) fase de alta temperatura.

### Fase Bi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.

Es importante recordar que la fase Bi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>8</sub> presenta una estructura muy similar las fases tipo Aurivillius. La fase Bi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>8</sub> presenta una capa de octaedros de composición (NbO<sub>4</sub>)<sup>3-</sup> unidos por los vértices y cada vértice comparte dos octaedros, pero la diferencia entre Bi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>8</sub> y las fases tipo

Aurivillius es que las láminas que separan estas capas de octaedros son de Bi<sup>3+</sup> solamente y no de (Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sup>2+</sup>.

El difractograma que se obtuvo del análisis al polvo resultante de la reacción en estado sólido según la metodología mostrada en el capítulo anterior se muestra en la figura 9.

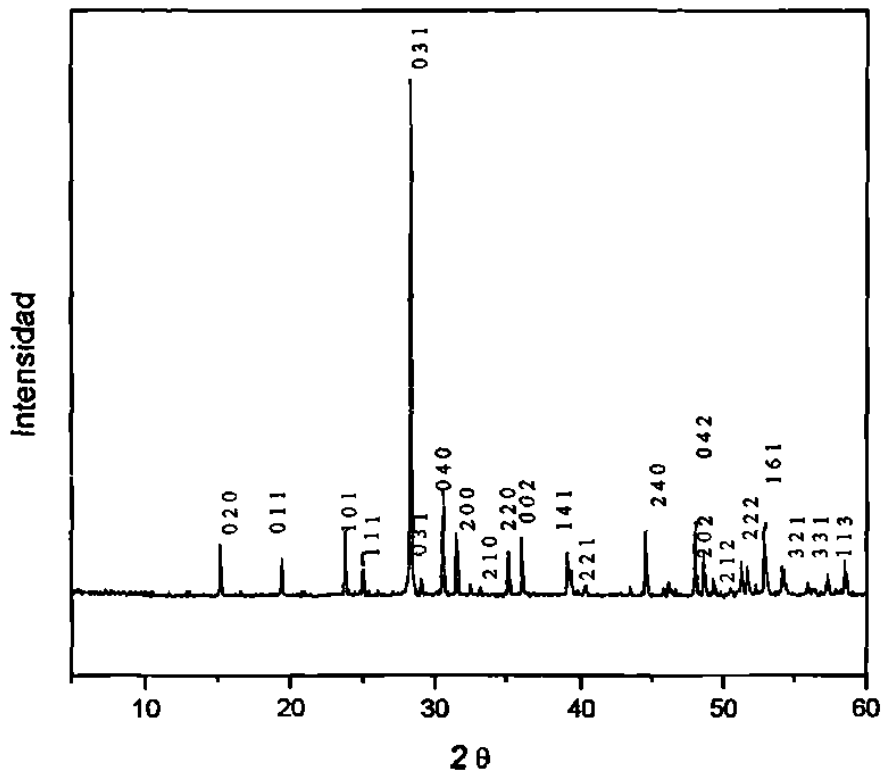


Figura 9. Diagrama de difracción de la fase Bi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.

### 3.3. Estudio Electroquímico

Una vez sintetizadas las fases de los sistemas L-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> éstas fueron probadas como cátodos en celdas electroquímicas. Las celdas fueron sometidas a distintas condiciones de trabajo utilizando litio como electrodo negativo con el fin de evaluar las respuestas del sistema a dichas variaciones, los procesos que ocurren en el electrodo a distintos potenciales y el comportamiento electroquímico de los óxidos ante la inserción de litio.

#### 3.3.1. Electroquímica del sistema Li/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>

La descarga de una serie de celdas electroquímicas de configuración Li/ε/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> hasta un potencial mínimo de trabajo de 0.5V y 0.01V vs Li<sup>+</sup>/Li<sup>0</sup> mostraron la capacidad del óxido para reaccionar hasta con 14 y 18 litios, respectivamente. En la figura 10 se muestra la gráfica de E-x de dichos experimentos en los que se nota la presencia de dos regiones de potencial semiconstante, etiquetados como A y B, que aparecen aproximadamente a 1.7 y 0.7V vs Li<sup>+</sup>/Li<sup>0</sup>, respectivamente. En el proceso de carga, podemos observar en ambos casos la incapacidad del sistema para la extracción de los primeros seis litios. Esto es, existe una pérdida significativa de la capacidad específica de la celda durante la primer carga.

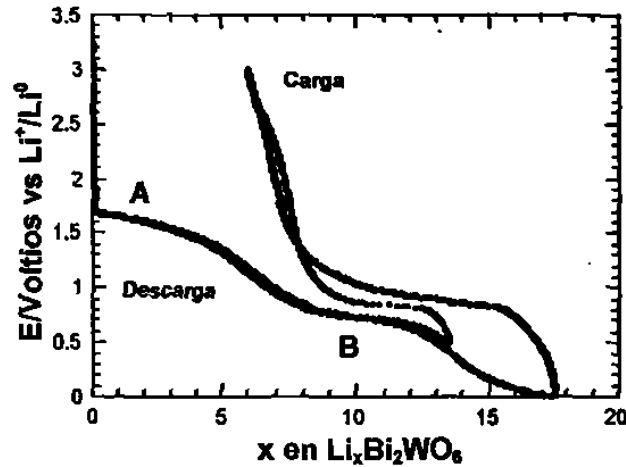


Figura 10. Diagrama de E-x de un conjunto de celdas de la fase Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>.

En la figura 10 notamos que el proceso que ocurre a un potencial de 1.7 V, llamado *A*, es irreversible, ya que corresponde precisamente a los seis litios no removidos durante el proceso de carga. A diferencia de lo observado en *A*, el proceso marcado como *B* mostró ser de naturaleza reversible, siendo prácticamente en esta región nula la pérdida de la capacidad específica de la celda.

Con el fin de estudiar a detalle el proceso irreversible presente durante la reacción de litio con Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>, se descargó una celda electroquímica en condiciones similares a las anteriores pero en este caso hasta un potencial mínimo de trabajo de 1.0V vs Li<sup>+</sup>/Li<sup>0</sup>.

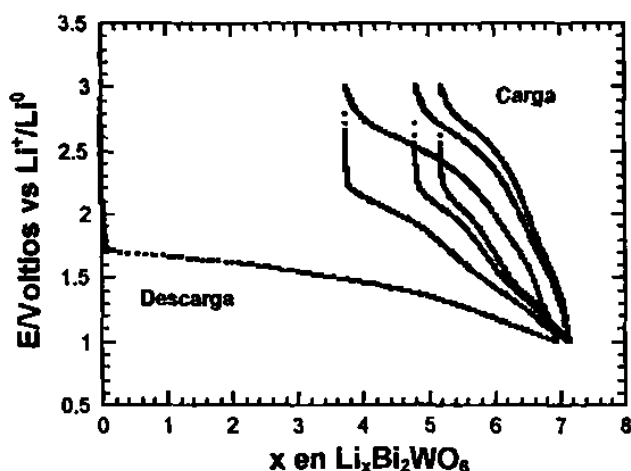


Figura 11. Descarga de una celda de configuración Li/ε/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> hasta un potencial final de trabajo de 1V.

El resultado de dicho experimento se muestra en la gráfica de  $E(x)$  de la figura 11. La extensión de la reacción, 7 litios por fórmula cuando el potencial final de descarga es de 1 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ , proporciona una capacidad específica de la celda de 226 Ah/Kg. Este proceso corresponde al proceso *A* de la figura 10 y muestra una gradual pérdida de la capacidad durante los tres primeros ciclos de carga-descarga.

Tal irreversibilidad podría tener su explicación en aspectos estructurales, de tal manera que una vez transcurrida la transformación ésta trajera como consecuencia la incapacidad del sistema para remover la totalidad de los litios que reaccionaron durante la primer descarga y así sucesivamente para posteriores ciclos de carga-descarga. En la Tabla III, mostramos la evolución

de los valores de la capacidad específica de la celda cuando se utiliza como material activo Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> a medida que es ciclada.

Tabla III. Variación de la capacidad específica de la celda conforme al número de ciclos para la fase Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>.

Potencial final de trabajo	<i>Capacidad específica Ah/Kg</i>		
	1er Ciclo	2do Ciclo	3er Ciclo
1 V	267	129	89
0.5 V	517	269	182
0.01 V	671	301	156

Cuando se ciclaron celdas en condiciones potencioestáticas se obtuvieron resultados como los mostrados en la figura 12. La presencia de dos mínimos de reducción en el proceso de descarga coinciden con las dos mesetas de potencial constante etiquetadas como *A* y *B* en la gráfica de *E*-*x*. La anchura observada en el mínimo marcado como *A* es debido a que en realidad este proceso se lleva a cabo en un intervalo amplio de potencial. En el proceso de carga notamos la presencia de un máximo de oxidación el cual aparece a un potencial cercano a 0.7V vs Li<sup>+</sup>/Li<sup>0</sup> y es asociable al mínimo de reducción que se presenta a un potencial similar, *B*, lo que corrobora el carácter reversible del proceso. El desplazamiento a la derecha durante la oxidación es causado por la histéresis del sistema debido al movimiento de la interfase durante la transformación que atraviesa el sistema a este potencial.

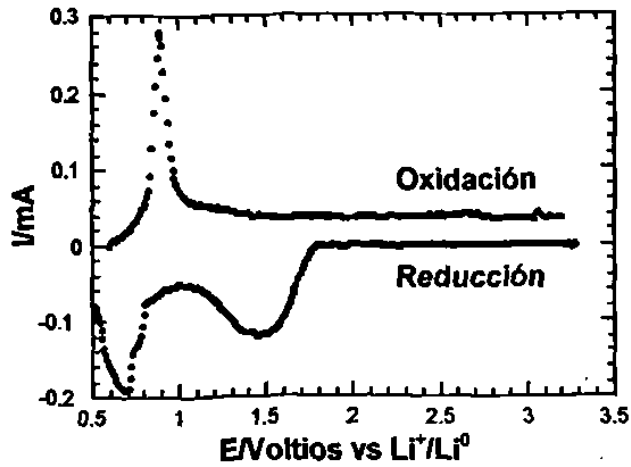


Figura 12. Diagrama de  $I(E)$  de una celda de configuración  $\text{Li}/\epsilon/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ .

Con el fin de conocer mejor la naturaleza de los 2 procesos que ocurren en el electrodo positivo analizamos la cinética de la reacción a través de las curvas de  $I$  vs  $t$ , ya que éstas nos permiten conocer si el sistema está atravesando por una transición de primer orden, o bien, nos permite detectar la presencia de transiciones continuas de fase a lo largo de una solución sólida [42]. En este caso el análisis de  $I$  vs  $t$  muestra que los dos mínimos de reducción mostrados en la figura 13 corresponden a una transición de fase de primer orden como se puede observar, ya que las formas de las curvas de relajación muestran un comportamiento heterogéneo antes y después de cada máximo, propias de este tipo de transiciones.

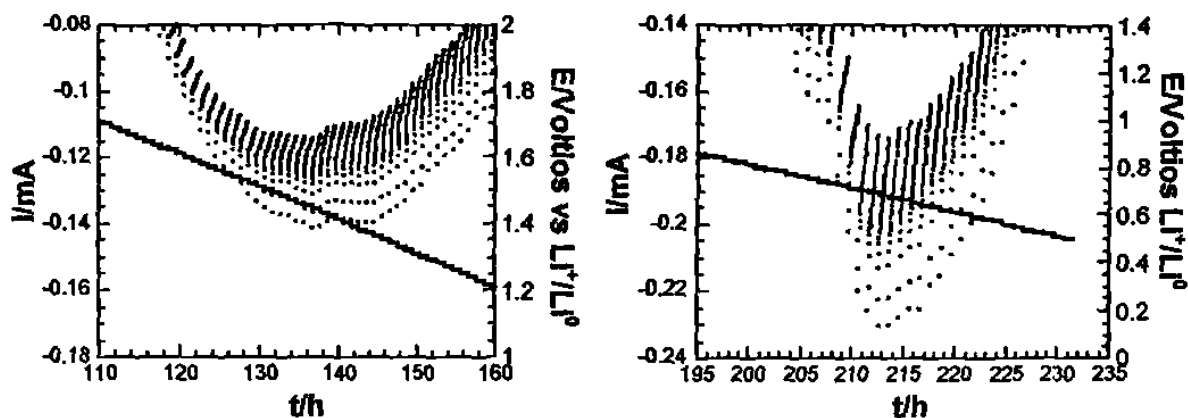


Figura 13. Curvas de relajación  $I(t)$  de los dos mínimos de reducción presentes en el diagrama de  $I(E)$ .

### 3.3.2. Electroquímica del sistema $\text{Li}/\text{B}_2\text{W}_2\text{O}_9$

La fase  $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$  es el segundo miembro del sistema  $\text{Bi}_2\text{W}_n\text{O}_{3n+3}$ . Su estructura pertenece también a las fases tipo Aurivillius, donde  $n=2$  y por lo tanto la capa de octaedros es doble.

Tratando de encontrar un paralelismo en los procesos ocurridos durante la reacción de litio en  $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ , con respecto a lo observado para  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  que nos permita comprender el papel que juega tanto la diferencia en estructura como la presencia de dos átomos de tungsteno por unidad fórmula en la reacción con litio, hemos realizado experimentos electroquímicos similares. Así, se descargaron diversas celdas electroquímicas  $\text{Li}/\epsilon/\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$  a un potencial de 0.5V y 0.01V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ , ver figura 14. El comportamiento de las



curvas de  $E(x)$  en general podemos decir es similar a lo presentado en la fase Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>.

La fase Bi<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>9</sub> tiene la capacidad de reaccionar con 16 y 18 litios a los potenciales mínimos de trabajo anteriormente señalados. Como se puede ver en la figura 14, durante la descarga de la celda observamos ahora tres mesetas de potencial constante, etiquetadas como A, B y C.

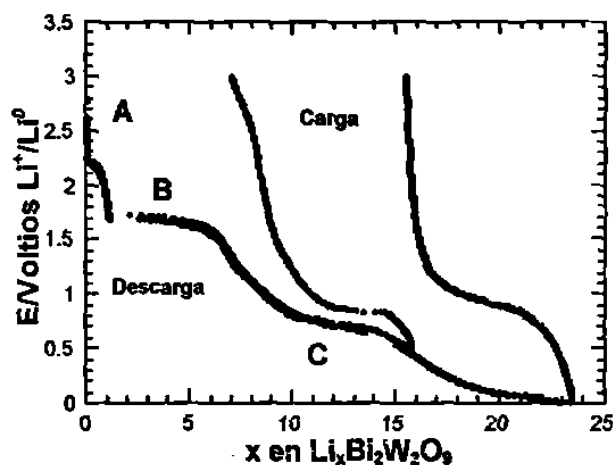


Figura 14. Diagrama de  $E(x)$  de una serie de celdas de configuración Li/ $\epsilon$ /Bi<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>9</sub>.

Nuevamente observamos la dificultad del sistema para remover los primeros 6 litios. Una vez complementado el primer ciclo de carga-descarga la capacidad específica disminuye drásticamente conforme aumenta el número de ciclos a los que se somete la celda, obteniéndose los valores presentados en la Tabla IV.

Tabla IV. Variación de la capacidad específica de la celda conforme al número de ciclos para la fase Bi<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>9</sub>.

Potencial final de trabajo	Capacidad específica Ah/Kg		
	1er Ciclo	2do Ciclo	3er Ciclo
0.5 V	455	253	127
0.01 V	671	208	83

La segunda y tercera zona de potencial semiconstante identificadas como *B* y *C* en la figura 14, son similares a las mesetas *A* y *B* presentadas por la fase Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> (figura 10) y corresponden a la misma cantidad de litio reaccionado, presentándose incluso a los mismos potenciales con respecto al sistema Li/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>. Sin embargo, aunque similares, existen entre estos diagramas varias diferencias: hay un primer proceso presentado a potenciales altos (2.2 V), que no se presenta en la fase anterior, además otra diferencia es la región comprendida entre las regiones de potencial constante *B* y *C* en la fase Bi<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, y las regiones *A* y *B* para la fase Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>, ya que para la fase Bi<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>9</sub> esta región involucra la reacción de la fase con 4 litios y en el caso de la fase Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> sólo involucra a 2 litios.

El voltamograma de la figura 15 muestra la variación de *I*(*E*) para cada paso de potencial cuando la celda se ha descargado hasta 0.05V vs Li<sup>+</sup>/Li<sup>0</sup>. Los tres mínimos de reducción son fácilmente asociados con cada una de las mesetas de potencial observadas en el diagrama E-x. Nótese como sólo el proceso *C* es reversible, al observarse éste durante el proceso de carga.

Nuevamente el proceso detectado a un potencial próximo a 1.7 V es el causante de la irreversibilidad del sistema (*B* en este caso), aunque ahora contribuye de manera similar el proceso *A*. El análisis de las curvas *I*(*t*) indicó en cada caso la presencia de tres transiciones de primer orden.

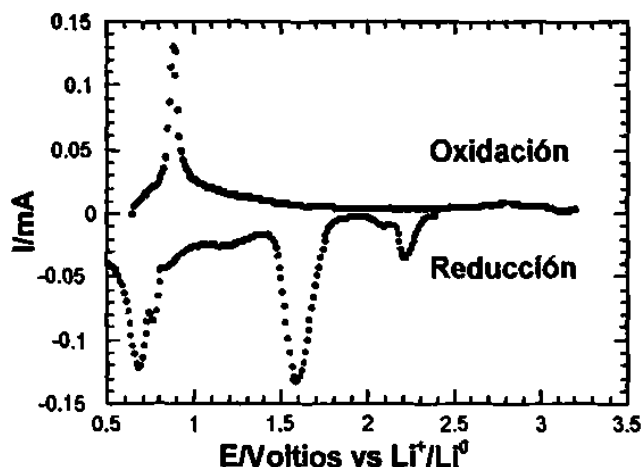


Figura 15. Voltamograma de un celda de la fase Bi<sub>2</sub>WO<sub>9</sub>.

### 3.3.3. Caracterización estructural del electrodo

Queda claro que la reacción con litio en Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> y Bi<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>9</sub> se lleva a cabo de manera irreversible y que el causante de esta irreversibilidad es el proceso que sucede en la zona de potencial constante próxima a 1.7 V vs Li<sup>+</sup>/Li<sup>0</sup>. Como hemos mencionado, lo anterior puede deberse a transformaciones irreversibles de tipo estructural en el enrejado cristalino de la fase a medida que procede la reacción con litio. En este sentido, la técnica de difracción de rayos-X in situ nos permite conocer la evolución estructural del material activo conforme procede la reacción.

En la figura 16, se muestra la evolución de la estructura cristalina de Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> conforme transcurre la reacción con litio. La reflexión de mayor intensidad de la fase Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> se observa alrededor de un valor de  $d=3.23 \text{ \AA}$ , la cual disminuye en intensidad conforme procede la reacción,  $x=2$  y  $x=4$ , hasta desaparecer en su totalidad cuando  $x=6$ . Obsérvese que las reflexiones no cambian de posición conforme procede la reacción con litio.

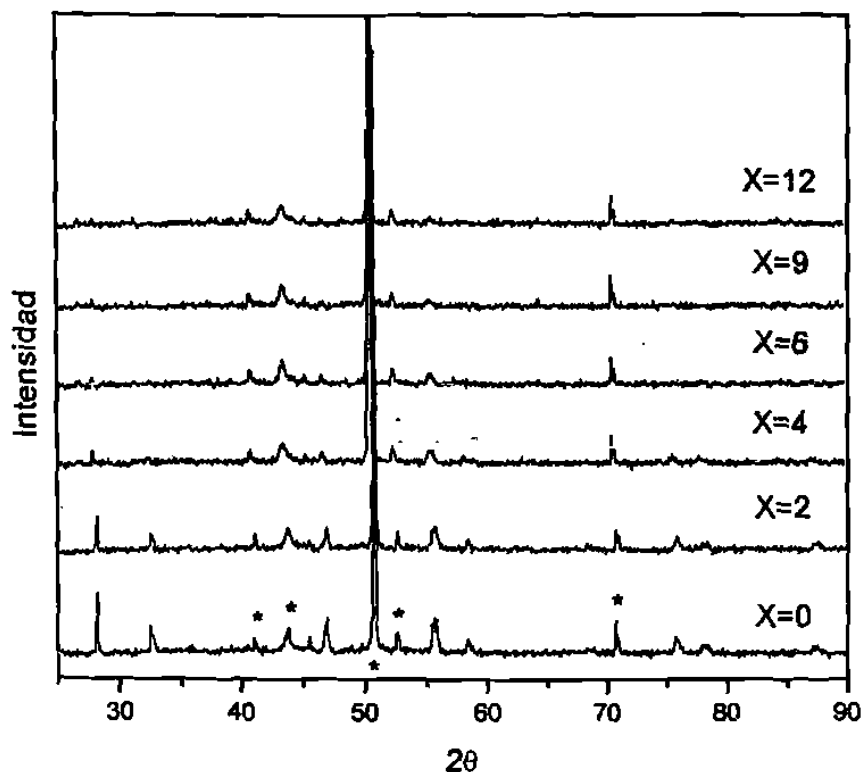


Figura 16. Estudio de la evolución estructural de la fase Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> por medio de rayos-x in situ.

En la figura 16 observamos por el contrario la aparición de una pequeña reflexión cuando  $x=6$ , aproximadamente a un valor de  $d=3.3 \text{ \AA}$ . Dicha

reflexión puede ser asignada a la formación de bismuto elemental. Para corroborar lo anterior fue necesario hacer un análisis más detallado en la zona de  $2\theta$  de  $25^\circ$  a  $30^\circ$  cuando  $x=6$  litios. De igual forma se observaron la aparición de nuevas reflexiones a un valor de  $d=2.373 \text{ \AA}$  cuando  $x=12$ , las cuales fueron atribuidas a la formación de la aleación BiLi<sub>3</sub>.

Los resultados de estos experimentos se muestran en la figura 17. En el inciso a) se muestra la aparición de una reflexión a un valor de  $d=3.3 \text{ \AA}$  coincidiendo con lo reportado en el patrón estándar para el bismuto elemental cuando  $x=6$ . En el análisis del intervalo de  $35^\circ$  a  $40^\circ$  de  $2\theta$ , cuyo difractograma se muestra en el inciso b) de la figura x, notamos la aparición de una reflexión a un valor de  $d= 2.36$  cuando  $x=12$ , la cual coincide con una de las reflexiones más intensas de la aleación BiLi<sub>3</sub>, la formación de esta aleación ya ha sido reportada en otros óxidos de Bi aún sin estructura tipo Aurivillius [43-46].

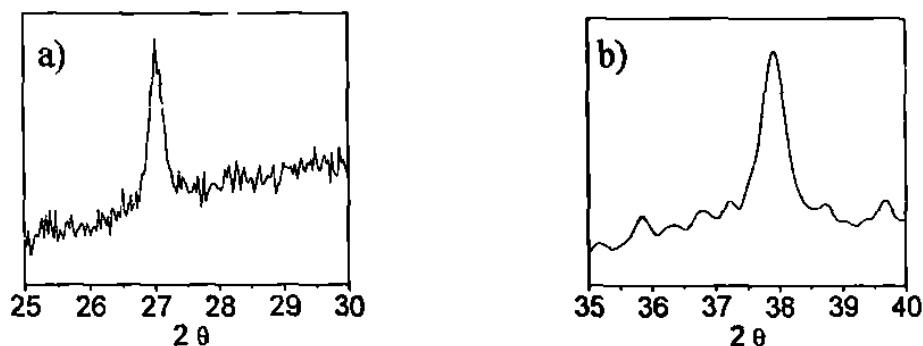


Figura 17. Difractogramas de las reflexiones causadas por: a) bismuto metálico y b) aleación BiLi<sub>3</sub>.

Estamos ahora en condiciones de establecer un mecanismo de reducción para las fases tipo Aurivillius del sistema Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-WO<sub>3</sub>, basándose en lo observado en los experimentos electroquímicos, difracción de rayos-X in situ y los reportes bibliográficos acerca de la reacción con litio en óxidos de bismuto en su estructura [43].

Este mecanismo consta de tres pasos y está representado esquemáticamente en la figura 18.

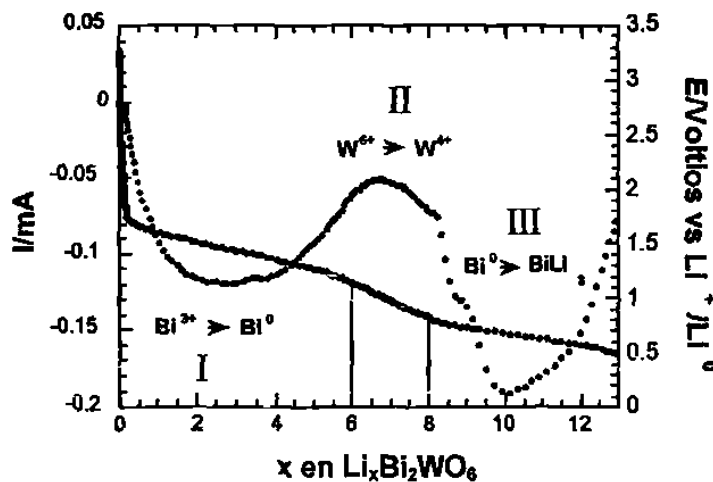


Figura 18. Esquema del mecanismo de reducción de las fases tipo Aurivillius del sistema Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-WO<sub>3</sub>, ejemplificado con la fase Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>.

El primer paso marcado con el número I en la figura 18, corresponde a la primera meseta en un intervalo de composición 0 < x < 6 en el caso de Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> y a las dos primeras mesetas en el caso de Bi<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>9</sub> presentadas en el mismo intervalo de composición. Este proceso es una transformación de primer orden e implica la reducción de Bi<sup>3+</sup> a Bi<sup>0</sup> como lo muestra el análisis de rayos-X in

situ y de manera similar a lo reportado por Fiordiponti [44] para la reacción de litio en Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esto produce paralelamente la formación de óxido de litio [45,46].

El segundo proceso etiquetado con el número II en la figura 18, corresponde a una región de caída de potencial que hay entre las dos mesetas y se presenta en un intervalo de composición  $6 < x < 8$  en la reacción de litio con Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>. En las curvas de I(t) observamos la formación de una solución sólida durante este proceso, que podría ser asignado a la reducción de W<sup>6+</sup> a W<sup>4+</sup>. Para el caso de la fase Bi<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, esta región corresponde a un intervalo de composición  $6 < x < 10$ , siendo esta cantidad congruente con la cantidad de litios que deben reaccionar para poder reducir los dos átomos de tungsteno de W<sup>6+</sup> a W<sup>4+</sup> en la unidad fórmula de la fase.

El último paso etiquetado con el número III corresponde a una meseta de potencial en ambas fases. Este proceso es detectado a un potencial de 0.7 V vs Li<sup>+</sup>/Li<sup>0</sup> y correspondería a la reacción de litio con bismuto elemental para formar la aleación BiLi<sub>3</sub> como lo indica el análisis de rayos-X in situ para  $x=12$ . Así como ocurre en otros compuestos [47-49], este proceso es reversible. El número de electrones que pueden aportar los átomos metálicos es de 12 para el caso de  $n=1$  y 18 cuando  $n=2$ , esto llevándolos a su estado elemental y el número de litios que reaccionan es aproximadamente de 18 para  $n=1$  y  $n=2$ . Podemos concluir por todas las evidencias que aportan los rayos-X in situ y el estudio electroquímico que únicamente hay reacción de inserción mientras el proceso que ocurre a un potencial de 0.7 V vs Li<sup>+</sup>/Li<sup>0</sup> se lleva a cabo, es decir

cuando se forma la aleación BiLi<sub>3</sub>, y el proceso que ocurre a potenciales cercanos a 1.8 V no se puede decir que se lleve a cabo a través de una reacción de inserción.

### 3.3.4. Electroquímica del sistema Li/Bi<sub>14</sub>W<sub>2</sub>O<sub>27</sub>

Aún y cuando esta fase no pertenece a las fases tipo Aurivillius es un compuesto interesante por la cantidad de bismuto que tiene en su unidad fórmula. Los resultados de la descarga de las celdas bajo condiciones galvanostáticas hasta potenciales finales de trabajo de 0.5V y 0.08V vs Li<sup>+</sup>/Li<sup>0</sup>, se muestran en la figura 19. La cantidad de litio que ha reaccionado en este caso es de 88 y 99 litios respectivamente. La reacción ocurre en tres zonas de potencial semiconstante identificados como A, B y C en la figura 19. En el proceso de carga los iones litio removidos pertenecen al último proceso etiquetado como C.

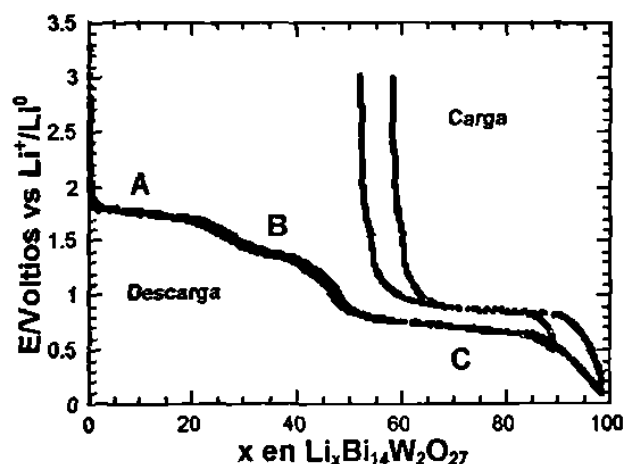


Figura 19. Gráfica de E(x) de un conjunto de celdas de la fase Bi<sub>14</sub>W<sub>2</sub>O<sub>27</sub>.



La disminución en la capacidad específica a medida que aumenta el número de ciclos se presenta también en esta fase. A continuación en la Tabla V mostramos los valores de la capacidad específica de la celda a medida que aumenta el número de ciclos de carga y descarga.

Tabla V. Variación de la capacidad específica conforme al número de ciclos para la fase Bi<sub>14</sub>W<sub>2</sub>O<sub>27</sub>.

Potencial final de trabajo	Capacidad específica Ah/Kg		
	1er Ciclo	2do Ciclo	3er Ciclo
0.5 V	639	219	85
0.08 V	707	313	108

El comportamiento en las curvas de E-x en esta fase es muy similar al comportamiento que presentan las dos fases anteriores que se han estudiado de este sistema. Es importante notar que esta fase estructuralmente hablando es muy distinta a las fases tipo Aurivillius.

La cantidad de litios que ha reaccionado sí corresponde a los esperados, ya que la suma de los iones litios involucrados en los procesos identificados como A y B en la figura 19, da un valor de 42, los mismos que se necesitarían para reducir a todo el bismuto presente en la unidad fórmula del compuesto. El proceso identificado como A inicia a un potencial de 1.7V, valor muy semejante al primer proceso de la fase Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> y a la segunda meseta en la fase Bi<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>9</sub>. Una tercer zona de potencial constante, etiquetada como C, aparece a

un valor cercano a 0.7V, y la cantidad de litio involucrado es de 42, cantidad que se necesita para que se produzca la aleación BiLi<sub>3</sub> con todos los bismutos presentes en una unidad fórmula. Observamos que en esta fase se presentan también procesos a potenciales de 1.7 y 0.7V, al igual que en las fases anteriormente estudiadas. La región de caída de potencial ubicada entre las zonas B y C, involucra la reacción de 4 iones litio, posiblemente pertenecientes a la reducción de 6+ a 4+ en dos átomos de tungsteno.

En el experimento potencioestático cuyo resultado se muestra en la figura 20, observamos la presencia de tres mínimos de reducción que pueden ser atribuidos a cada una de las zonas de potencial constante presentes en los experimentos galvanostáticos. El análisis de la curva de I vs t indican que los tres mínimos de reducción corresponden a una transición de primer orden, como lo muestra la figura 21.

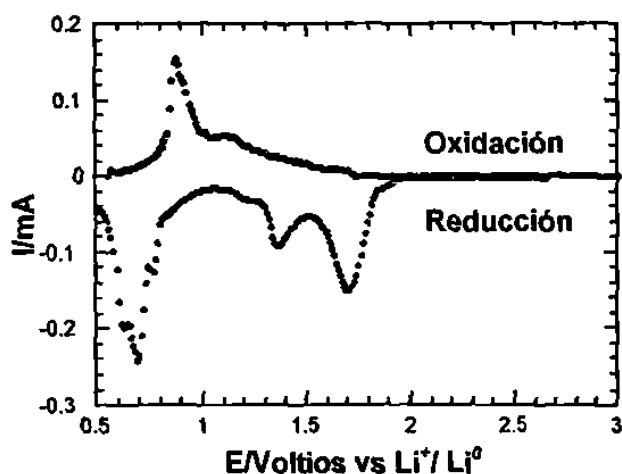


Figura 20. Voltamograma de una celda de la fase Bi<sub>14</sub>W<sub>2</sub>O<sub>27</sub>.

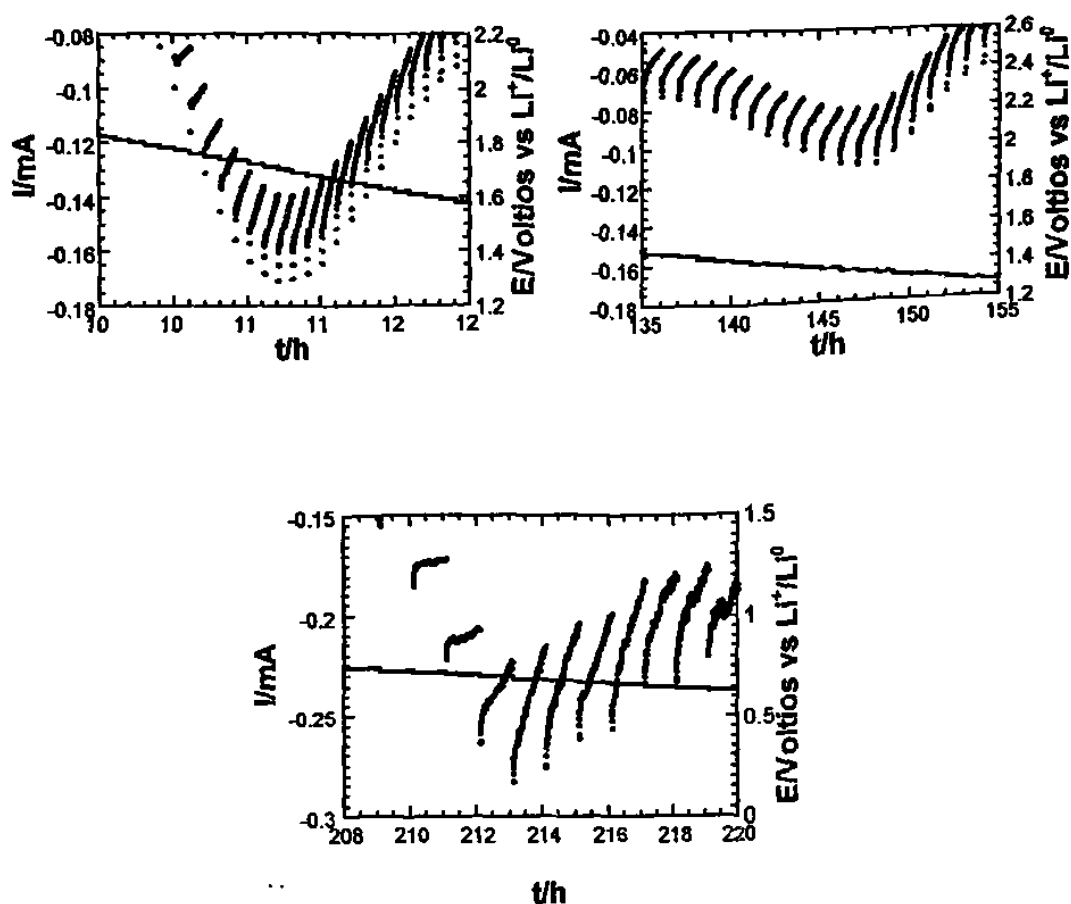


Figura 21. Curvas de relajación de cada uno de los mínimos de reducción presentes en el diagrama de I(E).

### 3.3.5. Electroquímica del sistema Li/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>

El polimorfo de alta temperatura pertenece a las fases tipo Sillen, la coordinación del molibdeno en la estructura es tetraédrica, no octaédrica como en las fases Aurivillius y dichos tetraedros no tienen aniones en común, ver figura 1. Aquí pretendemos observar la influencia de la estructura sobre la

reacción de litio al comparar los resultados con el polimorfo de baja temperatura perteneciente a la familia de fases tipo Aurivillius.

Comenzaremos analizando los experimentos galvanostáticos del polimorfo de alta temperatura. En la figura 22 se muestra el diagrama E-x obtenido al descargar diferentes celdas hasta un potencial mínimo de reducción de 0.5 y 0.01V vs  $Li^+/Li^0$ , situación que condujo a la reacción con 14.5 y 17 litios respectivamente. Observamos durante el proceso de descarga la presencia de tres regiones de potencial semiconstante que han sido etiquetadas como A, B y C. En el proceso de carga notamos que sólo se remueven una cantidad aproximada de 4 litios y esta cantidad disminuye conforme avanza el número de ciclos de carga-descarga. En la Tabla VI mostramos los valores de capacidad específica de los experimentos descargados a 0.5 y 1 voltios

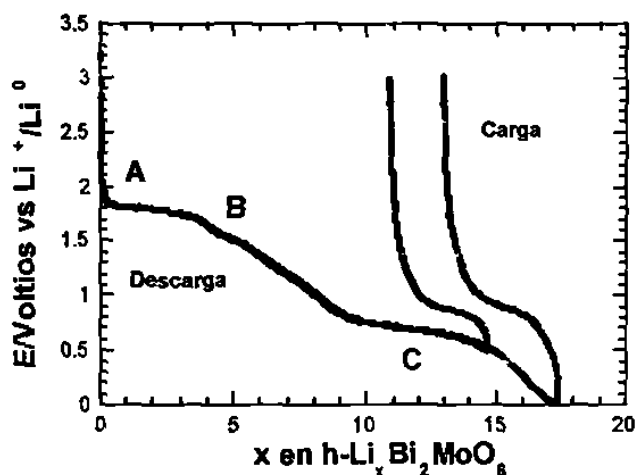


Figura 22. Curvas de E(x) de una serie de celdas de configuración Li/ε/h-Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>.

Tabla VI. Variación de la capacidad específica de la celda conforme al número de ciclos para la fase h-Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>.

Potencial final de trabajo	<i>Capacidad específica Ah/Kg</i>		
	1er Ciclo	2do Ciclo	3er Ciclo
0.5 V	643	159	73
0.01 V	764	185	75

La primera meseta de potencial constante aparece a 1.7 voltios y corresponde a la reacción de 4 litios, después aparece una segunda meseta muy pequeña a un potencial muy cercano a 1.5 voltios y a un potencial cercano a 0.7 voltios aparece una tercera meseta de potencial constante abarcando una cantidad de 6 litios. Entre la zona de potencial constante marcadas como *B* y *C* existe una región de caída de potencial correspondiente a la cantidad de 4 litios.

En un estudio más detallado acerca de la reversibilidad del proceso que ocurre en la segunda zona de potencial semiconstante se realizó un experimento descargando la celda hasta un potencial de 1.6 V vs Li<sup>+</sup>/Li<sup>0</sup>, potencial muy cercano al cual se presenta esa meseta. El resultado de dicho experimento se muestra en la figura 23, observamos que la reacción presenta una buena reversibilidad, ya que se insertan 4.2 litios en el primer proceso de descarga y en el proceso de carga se remueven 2.8 litios. A medida que aumenta el número de ciclos de carga-descarga la pérdida de la capacidad específica es muy baja a partir del segundo ciclo.

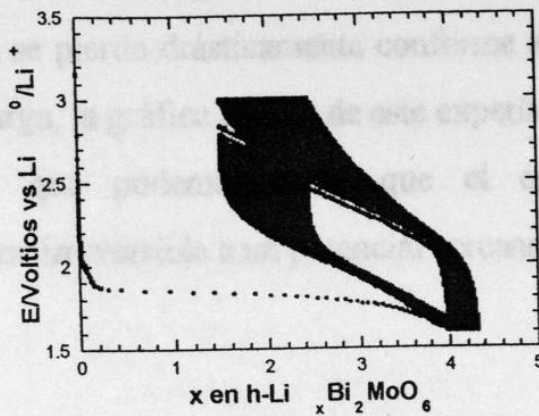


Figura 23. Descarga de una celda de la fase h-Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> a un potencial de 1.6V.

Cuando descargamos una celda a un potencial final de 1 V vs Li<sup>+</sup>/Li<sup>0</sup>, cuya gráfica de E contra composición se muestra en la figura 24, la pérdida en la capacidad específica a partir del segundo ciclo es mayor que cuando el potencial final es de 1.6 V.

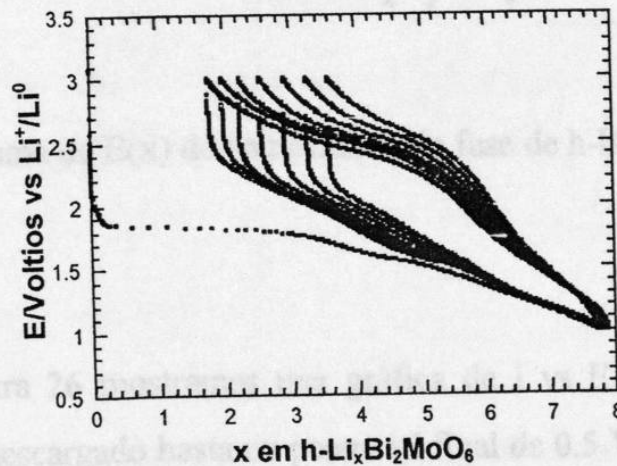


Figura 24. Curva de E(x) de una celda de configuración Li/ε/h-Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>.

En un experimento descargado a 0.8 V notamos que la pérdida de la capacidad específica se pierde drásticamente conforme aumenta el número de ciclos de carga-descarga, la gráfica de E-x de este experimento se muestra en la figura 25. Por lo que podemos decir que el compuesto sufre una transformación de fase irreversible a un potencial cercano a 0.9 V.

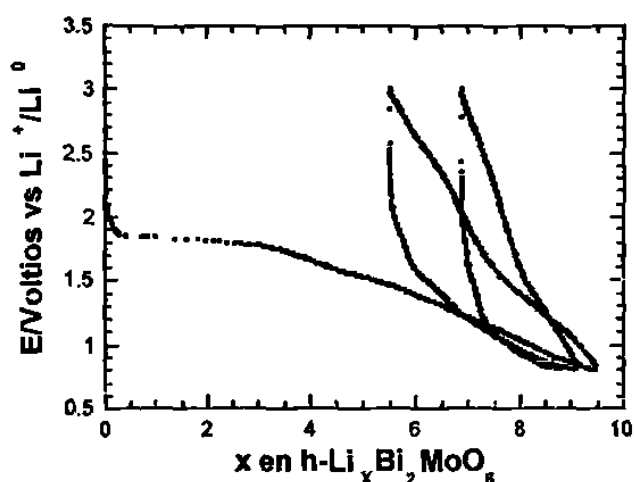


Figura 25. Diagrama de E(x) de una celda de la fase de h-Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> descargada hasta 0.8V.

En la figura 26 mostramos una gráfica de I vs E de un experimento potencioestático descargado hasta un potencial final de 0.5 V, en él observamos la presencia de tres mínimos de reducción, los que pueden ser asignados a cada uno de las regiones de potencial constante en los experimentos galvanostáticos. En el análisis de las curvas de I(t) figura 27, vemos que tanto

el primer mínimo, inciso a), como el último, inciso b), corresponden a una transición de primer orden como lo muestra la falta de homogeneidad en cada uno de las curvas de relajación en cada paso de potencial ( $\Delta E$ ).

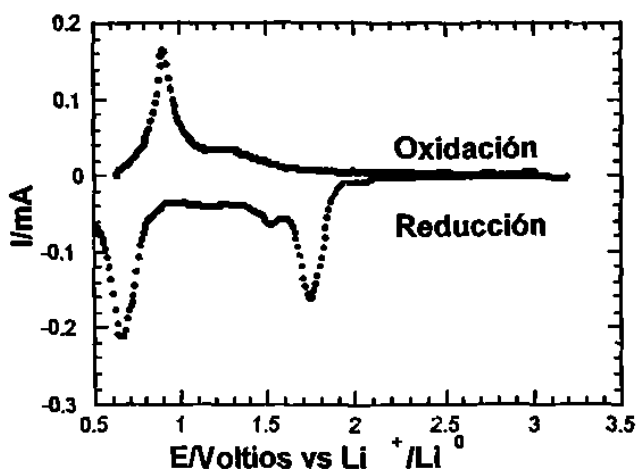


Figura 26. Curva de  $I(E)$  de la fase  $h\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ .

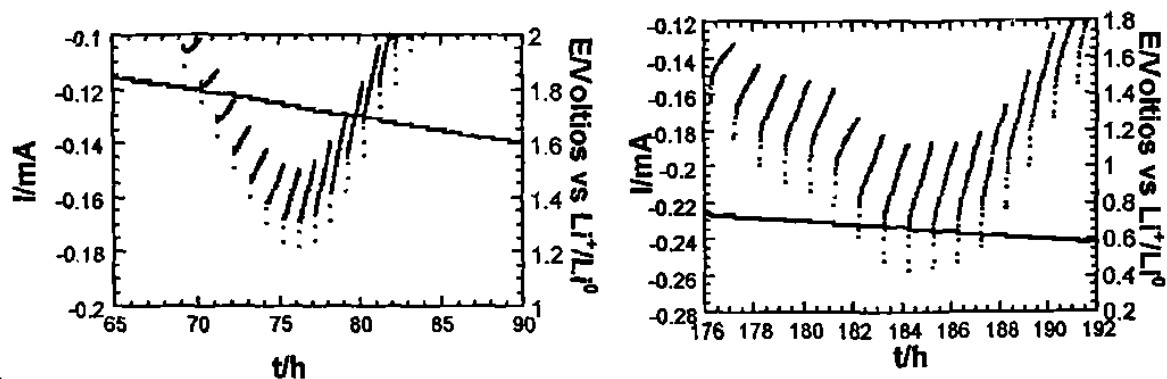


Figura 27. Curvas de relajación de cada mínimo de reducción presente en el diagrama de  $I(E)$  de la fase  $h\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ .



En las curvas de E-x de los experimentos galvanostáticos descargados a un potencial de 0.5 y 0.01 V vs Li<sup>+</sup>/Li<sup>0</sup>, mostrados en la figura 28, observamos que la fase I-Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> tiene la capacidad de reaccionar con 15.5 y 19.2 litios respectivamente en el primer proceso de descarga y remueve 7 y 8 litios, respectivamente. Observamos que al igual que la fase de alta temperatura en el proceso de inserción existen tres zonas de potencial constante, llamados A, B y C, pero la meseta B es más pequeña en la fase Aurivillius que en la fase tipo Sillen, también difieren en el tamaño de la zona de potencial constante A, en la fase de baja temperatura es mayor que en la fase de alta temperatura.

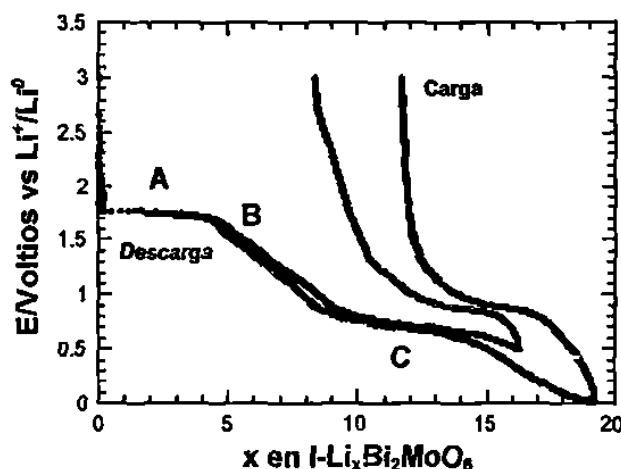


Figura 28. Diagramas de E-x de un conjunto de celdas de configuración Li/εA-Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>.

Tomando en cuenta las diferencias estructurales, podemos establecer que las diferencias en el comportamiento electroquímico entre ambos polimorfos no son lo suficientemente grandes como para poder decir que las estructuras juegan un papel importante en la reacción de ambos polimorfos con litio.

Cuando se descargaron celdas a 1.6 y 1 V, inciso a) y b) respectivamente de la figura 29, observamos que de manera similar a la fase tipo Sillen la reacción con litio se lleva a cabo de forma parcialmente reversible, pero nuevamente la fase de baja temperatura reacciona y remueve una mayor cantidad de litio en la fase, en la figura 30, se muestra una gráfica de la variación de la capacidad específica contra el número de ciclos para las fase Aurivillius y Sillen.

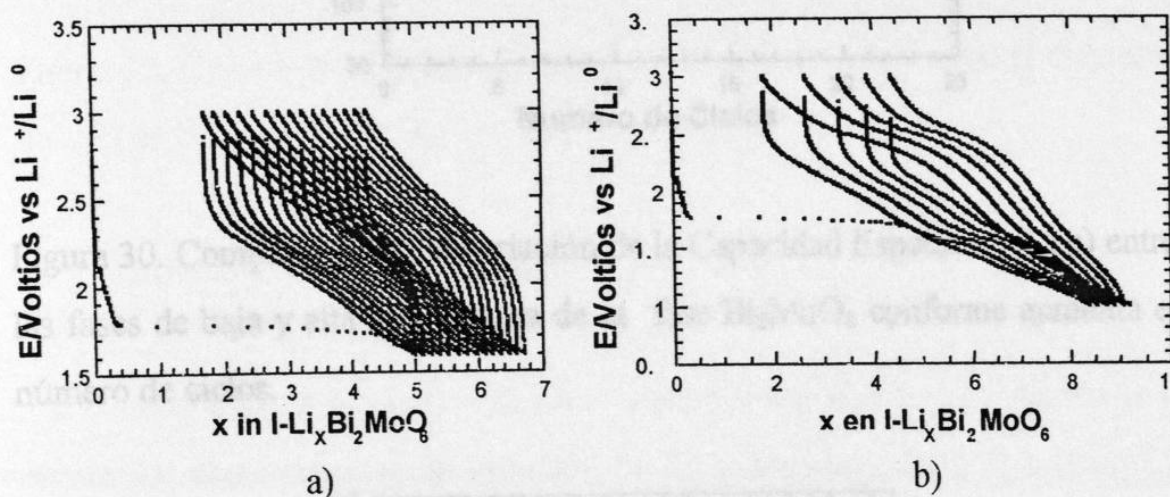


Figura 29. Diagramas de E-x de celdas descargadas a potencial de a) 1.6V y b) 1V de la fase I-Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>.

En la curva de I vs E-x de un experimento descargado hasta un potencial final de 0.5V mostrado en la figura 31, observamos la presencia de dos mínimos de reducción que corresponden a cada una de las mesetas observadas en los experimentos galvanostáticos. En el análisis de las curvas de I vs t, notamos que los dos mínimos de reducción y C, corresponde a una transición

de fase de primer orden, como lo muestran el inciso a) y b) en las gráficas de I(t) correspondiente a cada mínimo mostradas en la figura 32.

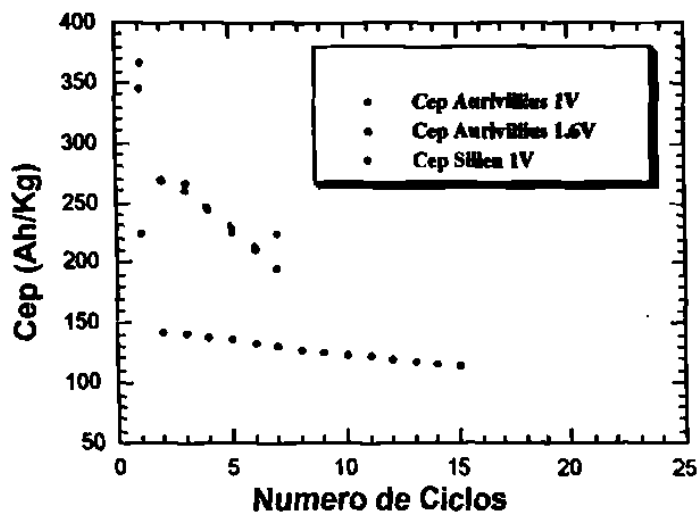


Figura 30. Comparación de la variación de la Capacidad Específica (Cep) entre las fases de baja y alta temperatura de la fase Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> conforme aumenta el número de ciclos.

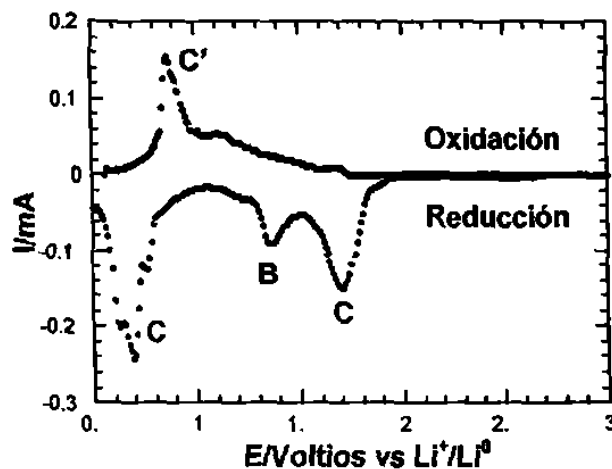


Figura 31. Diagrama de I(E) de una celda de configuración Li/ε/l-Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>.

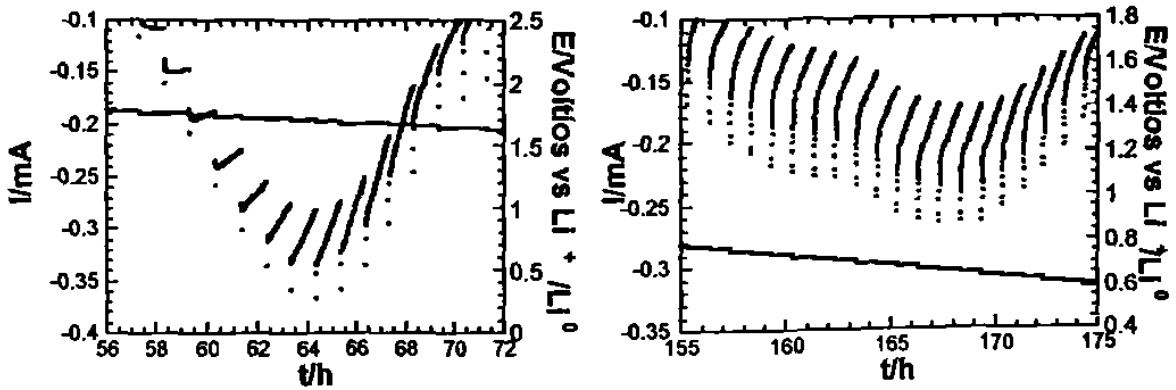


Figura 32. Curvas de relajación  $I(t)$  para cada mínimo presente en el diagrama de  $I(E)$  de la fase  $I\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ .

Difracción de rayos-X in situ.

En el análisis de rayos-X in situ, cuyos difractogramas se muestran en la figura 33, observamos la desaparición de las reflexiones de la fase  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  tipo Sillen para una cantidad de litio insertado igual a 2, a diferencia de las fases anteriormente estudiadas que se amorfizan cuando se han insertado 6 litios en su estructura. Notamos que no aparece ninguna nueva reflexión cuando ha reaccionado una mayor cantidad de litio.

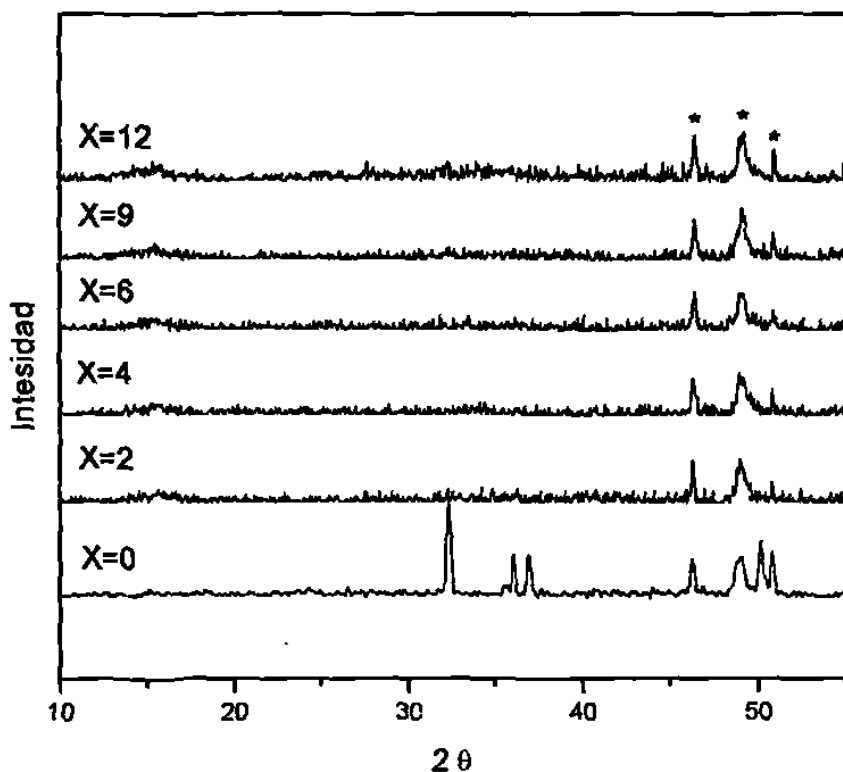


Figura 33. Evolución estructural de la fase h-Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> a medida que avanza la reacción con litio.

En un estudio similar que con la fases de tungsteno se analizó las zonas donde aparase la reflexión más intensa del bismuto elemental y de la aleación BiLi<sub>3</sub>. Los difractogramas resultados de dichos análisis se muestran en la figura 34, en el inciso a) mostramos el análisis desde un valor de 2θ igual a 25° hasta un valor 30°, notamos que a diferencia de las fases de W en la fase de molibdeno no aparece la reflexión a un valor cercano de  $d=3.3 \text{ \AA}$  debido a la formación del bismuto elemental para un valor de  $x=6$ , de manera similar no

aparece la reflexión debida a la formación de BiLi<sub>3</sub> cuando se hizo el análisis en la región comprendida entre 35° y 40° en 2θ para cuando x=12.

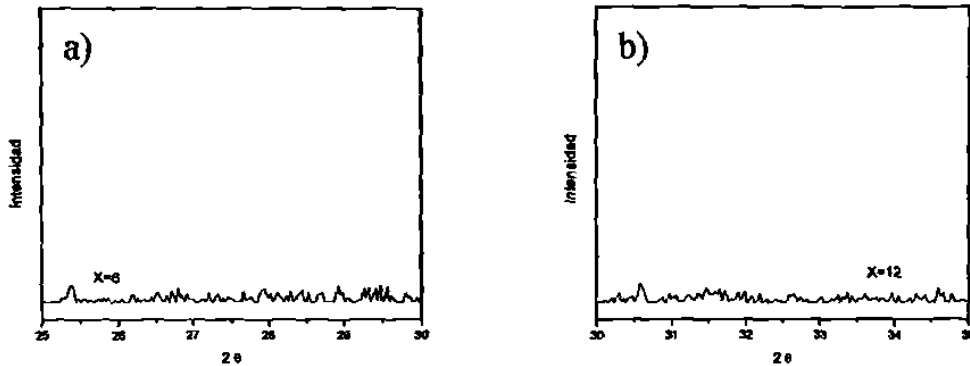


Figura 34. Ausencia de reflexiones en los difractogramas causadas por a) bismuto elemental y b) aleación BiLi<sub>3</sub>.

En la figura 35 se muestra el difractograma de una pastilla utilizada como electrodo positivo de la fase de Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> tipo Aurivillius, cuando se insertaron 4 litios en el electrodo positivo y después se colocó en una ampolla de cuarzo en la que se le hizo vacío y se introdujo en horno a una temperatura de 600°C por 24 horas, tratando de cristalizar las fases presentes en el electrodo cuando se han insertado 4 litios. Observamos las reflexiones pertenecientes al bismuto elemental. Lo que quiere decir que de manera semejante a las fases de W y Nb los primeros litios que han reaccionado con la fase de molibdeno causan la reducción del bismuto presente en la unidad fórmula de esta fase a su estado elemental, sin embargo, a diferencia de las fases Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> y Bi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, en la fase con Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> el bismuto queda en una fase amorfa que no es apreciable por la técnica de difracción de rayos-X.

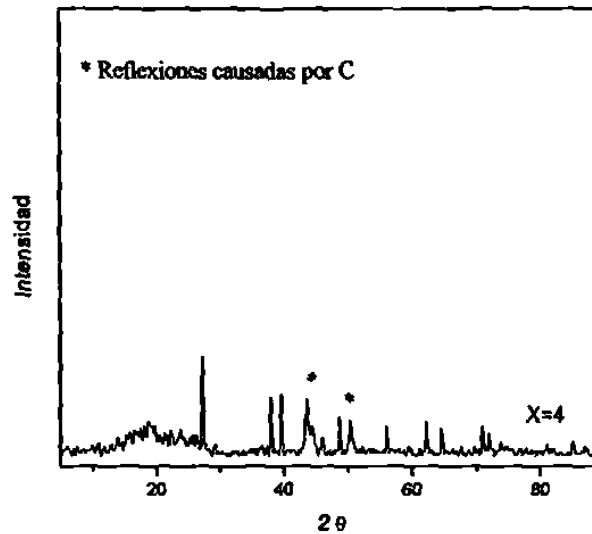


Figura 35. Difractograma de la cristalización del bismuto elemental cuando han reaccionado 4 litios con la fase l-Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>.

Con todos los resultados obtenidos hasta ahora podemos establecer que la inserción en las fases de molibdeno se lleva a cabo de mediante un mecanismo distinto al de las fases con tungsteno, sin embargo para conocer los cambios estructurales es necesario recurrir a otras técnicas que nos permitan una mayor resolución en los análisis de estructurales de la especie anfitrión.

### 3.3.6. Electroquímica del sistema Li/Bi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

Es importante recordar que la fase Bi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>8</sub> no pertenece a las fases tipo Aurivillius. La fase Bi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>8</sub> contiene una capa de octaedros donde el átomo central es el niobio y de composición (NbO<sub>4</sub>)<sup>3-</sup>, separada por una lámina de

Bi<sup>3+</sup>, ver figura 36. Así, se procedió a realizar un estudio electroquímico utilizando como material activo en el electrodo positivo a la fase Bi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>8</sub> tratando de comprender el papel que juega tanto la estructura como el átomo central de los octaedros en la reacción con litio.

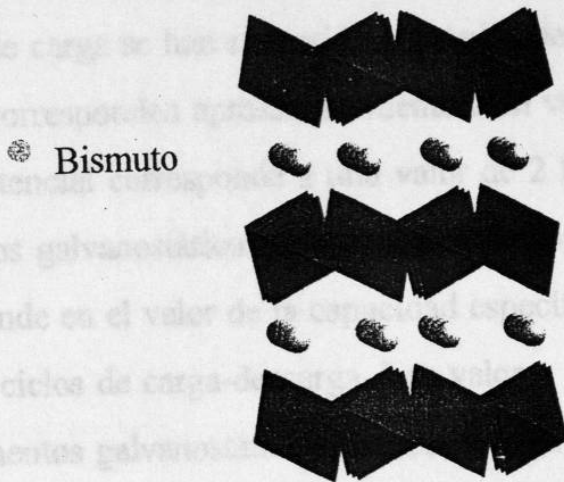


Figura 36. Estructura de la fase Bi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.

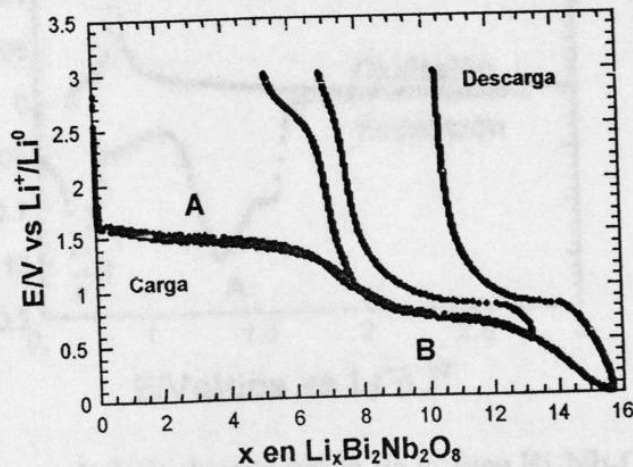


Figura 37. Curvas de E-x de un conjunto de celdas de configuración Bi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.

Figura 38. Diagrama de E<sup>0</sup> de un conjunto de celdas de configuración Bi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.



En la figura 37, mostramos los experimentos de cronopotenciometría continua descargados hasta un potencial de 1, 0.5 y 0.01V Li<sup>+</sup>/Li<sup>0</sup>, en los que han reaccionado una cantidad de 7.5, 13.5 y 15.5 Li por unidad fórmula respectivamente. Identificamos dos zonas de potencial constante etiquetadas como *A* y *B*, en la figura 37, y una región de caída de potencial entre ellos. En el proceso de carga se han removido alrededor de 7 litios. Tanto el proceso *A* como el *B* corresponden aproximadamente a un valor de 6 litios y la región de caída de potencial corresponde a una valor de 2 litios. De forma similar a los experimentos galvanostáticos de las fases anteriormente estudiadas existe una pérdida grande en el valor de la capacidad específica a medida que aumenta el número de ciclos de carga-descarga. Los valores de la capacidad específica en los experimentos galvanostáticos para esta fase se muestran a continuación en la Tabla VII.

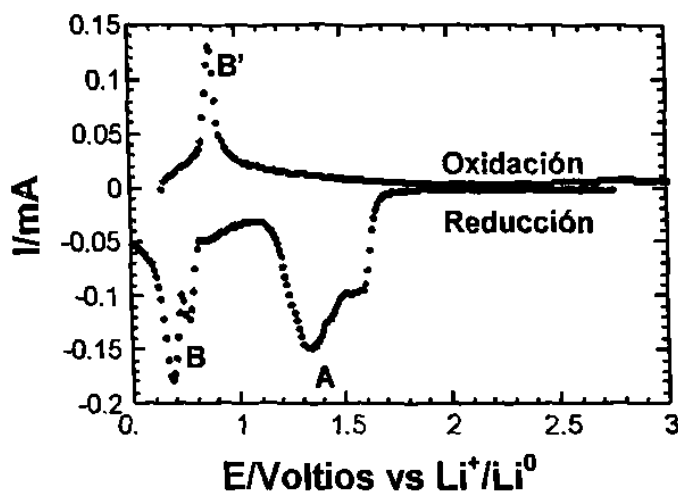


Figura 38. Diagrama de  $I(E)$  de una celda de la fase  $\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_8$ .

En la curva de  $I$  vs  $E$ , mostrada en la figura 38, observamos la presencia de dos mínimos de reducción que podemos asociar cada uno a las zonas de potencial constante  $A$  y  $B$  de la figura 37. Al igual que las fases anteriormente estudiadas notamos que sólo el proceso  $B$  es reversible al observar un máximo de oxidación a un potencial muy cercano al potencial en que aparece dicho proceso durante la reducción. En la curvas de  $I(t)$ , notamos que dicho mínimos son atribuidos a transiciones de primer orden.

Tabla VII. Variación de la capacidad específica conforme al número de ciclos para la fase Bi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.

Potencial final de trabajo	Capacidad específica Ah/Kg		
	1er Ciclo	2do Ciclo	3er Ciclo
1 V	281	93	81
0.5 V	482	186	137
0.01 V	572	163	107

Rayos-X in situ.

El estudio de rayos-X in situ para la fase Bi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>8</sub> muestra la degradación estructural de la fase a medida que procede la reacción con litio, como se observa en los patrones de difracción tomados, figura 39. De forma similar a los análisis para la fase Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> se realizaron estudios detallados para detectar la formación de bismuto elemental cuando  $x = 6$  y la formación de la

aleación BiLi<sub>3</sub>. Los difractogramas de dichos análisis se muestran a continuación en la figura 40, en donde notamos en el inciso a) la reflexión correspondiente al bismuto elemental a un valor aproximado de  $d = 3.3 \text{ \AA}$  a  $x = 6$  y en el inciso b) observamos que a un valor de  $d = 2.373 \text{ \AA}$  aparece la reflexión de la aleación BiLi<sub>3</sub> a  $x = 12$ .

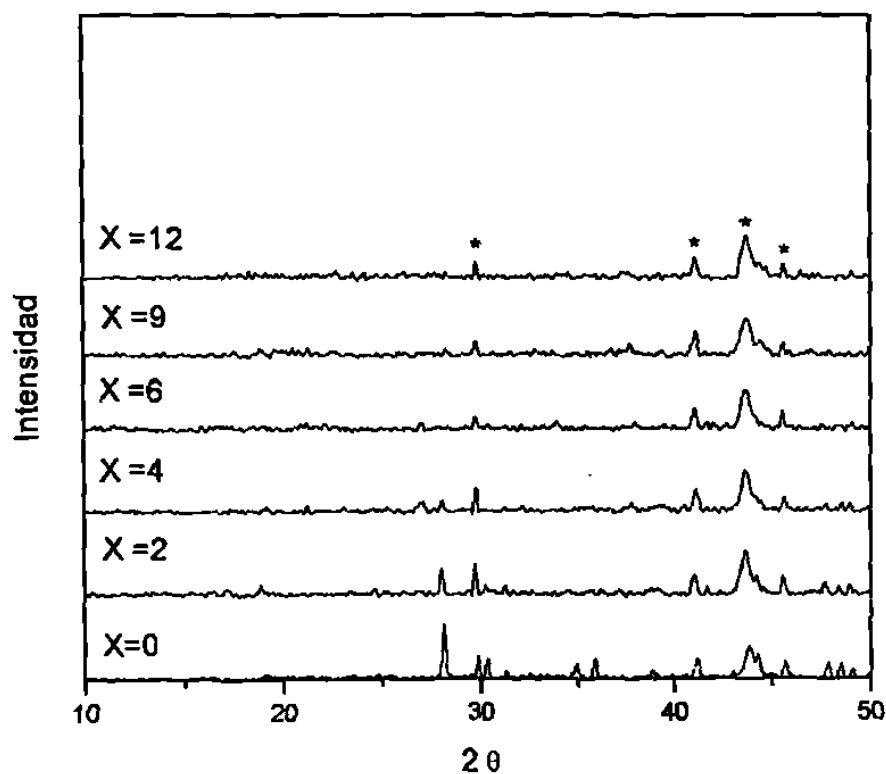


Figura 39. Evolución estructural de la fase Bi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>8</sub> a medida que transcurre la reacción con litio.

Por lo observado en los experimentos electroquímicos y en los análisis de rayos-X in situ para esta fase podemos asegurar que el mecanismo de reducción de esta fase conforme procede la reacción con litio se lleva a cabo de igual manera que para las fases de tungsteno, es decir, los primeros seis litios son aprovechados para reducir a bismuto elemental, los siguientes dos litios reducen los dos átomos de niobio presentes en la unidad fórmula de 5+ a 4+ y los últimos litios corresponderían a la reacción de litio en bismuto elemental. Así, sabiendo que estas fases presentan diferentes estructuras podemos concluir que es la química del bismuto la que predomina en el mecanismo de reacción con litio en dichas fases más que los aspectos estructurales.

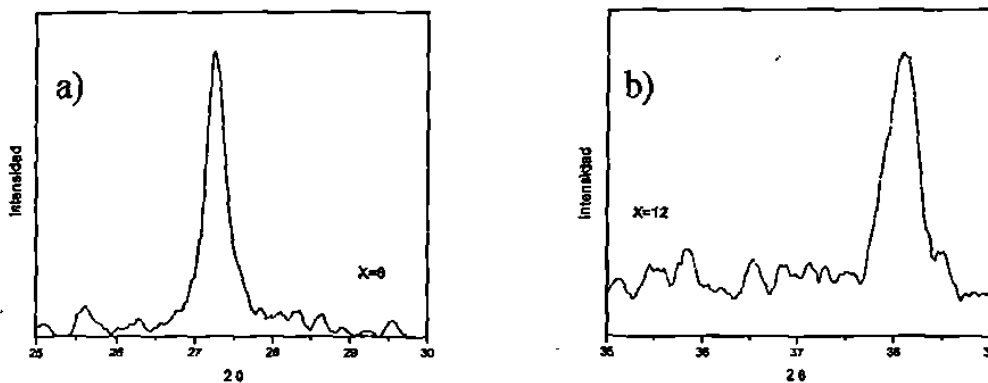


Figura 40. Difractogramas que muestran las reflexiones debidas a: a) bismuto elemental y b) aleación BiLi<sub>3</sub>.

## 4. Electroquímica del sistema $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{WO}_6$

### 4.1. Síntesis de las fases del sistema $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{WO}_6$

Cuatro composiciones dentro del sistema  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{WO}_6$  con  $x = 0.25, 0.5, 0.75,$  y  $2,$  han sido sintetizadas mediante el método descrito en el apartado 2.1. La coloración de las muestras varia según la composición, desde un amarillo tenue para  $x = 0.25$  hasta un verde oscuro para  $x = 2.$

### 4.2. Caracterización estructural por difracción de rayos-X del sistema $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{WO}_6$

En la figura 41 se muestra diagrama de difracción de rayos-X de las composiciones preparadas de este sistema. Se puede observar en dicha figura la solución sólida es isoestructural a la fase  $\text{Bi}_2\text{WO}_6,$  ya que para todas las composiciones presentan el patrón típico de dicha fase, como se esperaba según lo reportado en bibliografía [50].

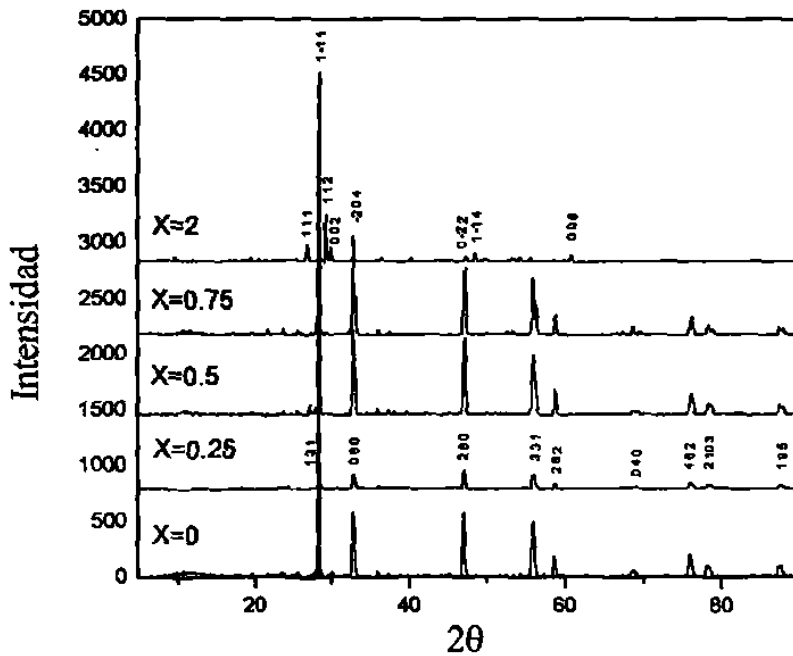


Figura 41 Difractogramas de las fases del sistema  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{WO}_6$ , cuando  $x=0$ , 0.25, 0.5, 0.75 y 2.

#### 4.3. Estudio electroquímico del Sistema $\text{Li}/\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{WO}_6$ .

Con el fin de comprender la influencia que tiene la sustitución total y parcial del bismuto por antimonio en  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  en el comportamiento electroquímico, se realizaron experimentos galvanostáticos y potencioestáticos similares a los realizados con la fase de bismuto utilizando ahora como material activo el óxido  $\text{Sb}_2\text{WO}_6$ .

Los resultados de los experimentos galvanostáticos para la fase  $\text{Sb}_2\text{WO}_6$  se muestran en la figura 42. En la curva E-x notamos que esta fase tiene un

comportamiento muy similar al presentado en la primer descarga de la fase  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , pero presentando una menor capacidad que la fase de tungsteno para reaccionar con litio (14 Li para un experimento descargado hasta 0.01 V). Cuando el potencial final de trabajo se limitó a 0.5 y 1 V la cantidad de litio que reaccionó con la fase  $\text{Sb}_2\text{WO}_6$  fue de 13.5 y 7 respectivamente. Durante el proceso de carga observamos que la curva de dicho proceso en la gráfica  $E(x)$  para la fase de antimonio no es similar a la curva de la gráfica de  $E(x)$  durante el proceso de carga de la fase de bismuto, otra diferencia en el comportamiento electroquímico entre la fase  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  y  $\text{Sb}_2\text{WO}_6$  es que la cantidad de litio removido durante el proceso de descarga es menor en la fase de antimonio que en la fase de bismuto.

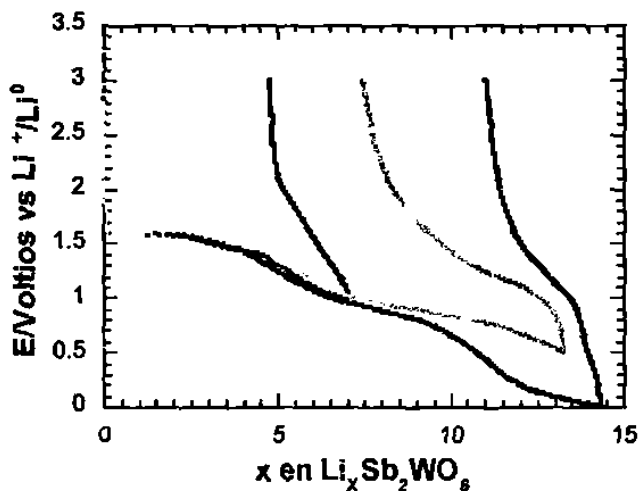


Figura 42. Diagrama de  $E-x$  de un conjunto de celdas de configuración  $\text{Li}/\epsilon/\text{Sb}_2\text{WO}_6$ .

En el experimento potencioestático, cuya gráfica de  $I(E)$  se muestra en la figura 43, observamos la presencia de dos mínimos de reducción correspondientes a cada uno de las dos mesetas de potencial constante que se presentan en los experimentos galvanostáticos. Las curvas de  $I(t)$  muestran que ambos mínimos corresponden a una transición de fase de primer orden, ya que en cada paso de potencial las curvas de relajación presentan heterogeneidad en ambos lados de cada mínimo, como se muestra en la figura 44.

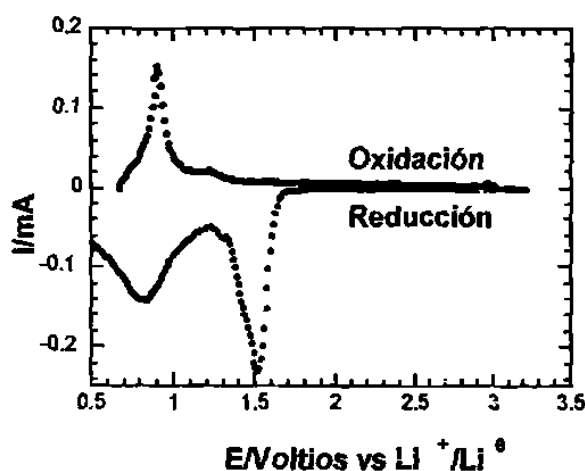


Figura 43. Curva de  $I(E)$  de una celda de la fase  $\text{Sb}_2\text{WO}_6$ .

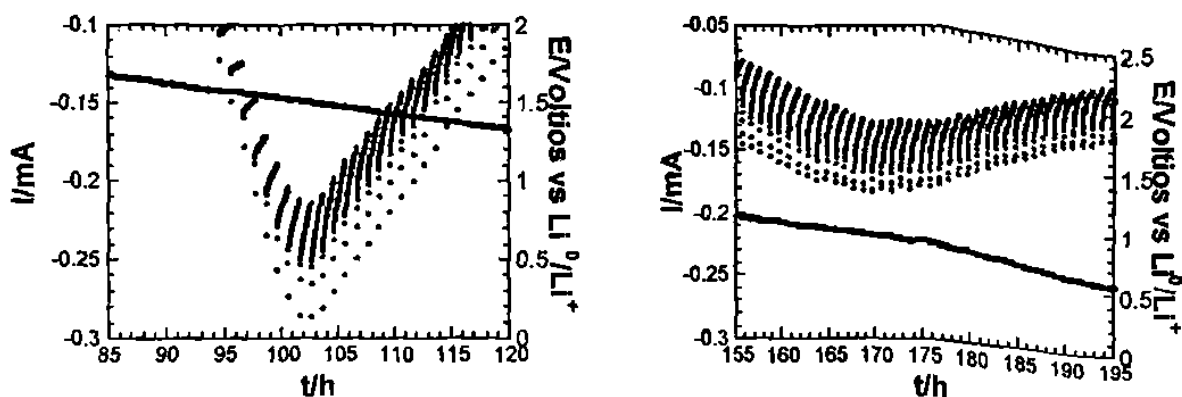


Figura 44. Curvas de relajación  $I(t)$  correspondientes a los dos mínimos presentes en el diagrama de  $I(E)$  de la fase  $\text{Sb}_2\text{WO}_6$ .



Las razón de las diferencias en la cantidad de litio removido durante el proceso de carga entre las fases  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  y  $\text{Sb}_2\text{WO}_6$  podría deberse no sólo a la influencia de la sustitución del bismuto por el antimonio en la fase, si no también puede estar en las diferencias estructurales que presentan ambas fases [21]. Estas diferencias estructurales consisten en el tipo de celda unidad en la que cristalizan, grupo espacial, en la forma del arreglo de octaedros  $(\text{WO}_4)^{2-}$  y en el acomodo de los átomos de bismuto y oxígeno en las láminas de  $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ . En la figura 45 se muestra una comparación de las estructuras entre ambas fases.

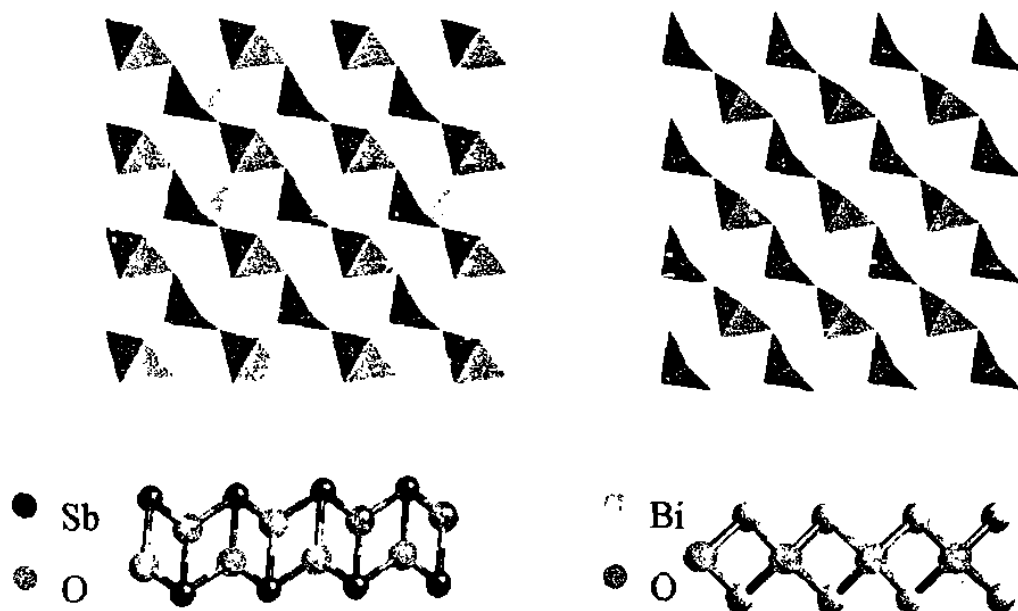


Figura 45. Diferencias estructurales entre las fases  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  y  $\text{Sb}_2\text{WO}_6$ .

### 4.3.1. Electroquímica de la solución sólida $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{WO}_6$ ( $x=0.25, 0.5, 0.75$ )

Para poder ver con más claridad la influencia de la sustitución del bismuto por antimonio en la fase tipo Aurivillius con tungsteno, fue necesario realizar experimentos electroquímicos en varias fases del sistema  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{WO}_6$  [51]. Particularmente este estudio se enfocó en la región de la solución sólida isoestructural a la fase  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , esto es, particularmente para cuando  $x=0.25, 0.5$  y  $0.75$ .

Los resultados generados durante el primer ciclo de carga-descarga para las celdas de las fases del sistema  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{WO}_6$  se muestran en la figura 46. Observamos en la gráfica E-x, para cada composición de este sistema, que cuando se han descargado hasta un potencial final de equilibrio de 0.5 V el comportamiento de las curvas E(x) es muy similar. Aún y cuando la capacidad de reaccionar y remover litio es distinta en todas las fases, la similitud en las curvas de E(x) nos da a entender que la influencia de la sustitución del bismuto por antimonio en el tungstato no es significativa en el comportamiento electroquímico si se mantiene una misma estructura. Estos resultados nos hace pensar que es estructural la causa de la diferencia en el comportamiento electroquímico entre la fase  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  y  $\text{Sb}_2\text{WO}_6$ .

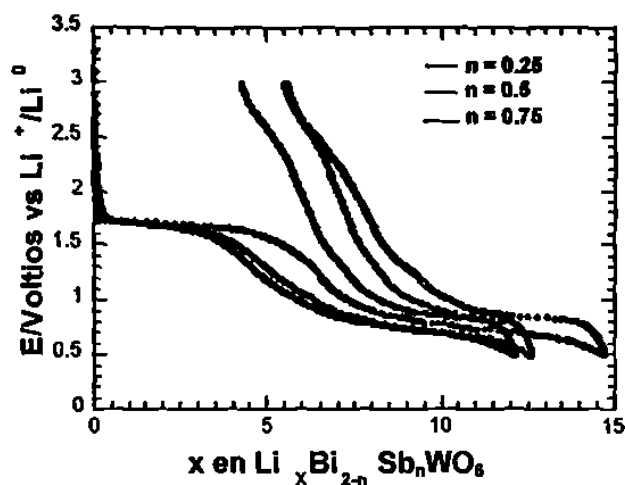


Figura 46 Descarga de un conjunto de celdas de configuración  $\text{Li}/\epsilon/\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{WO}_6$ , donde  $x=0.25, 0.5, 0.75$ .

En el análisis de los experimentos potenciostáticos cuyas gráficas de  $I$  vs  $E$  se muestran en la figura 47, observamos la presencia de dos mínimos de reducción en el proceso de descarga en todos los experimentos a los que se les puede asignar cada una de las mesetas de potencial observadas en los experimentos galvanostáticos. En las curvas de  $I$  vs  $t$ , mostradas en la figura 48, observamos que debido a la heterogeneidad en las curvas de relajación para cada paso de potencial cada mínimo pertenece a una transición de fase de primer orden.

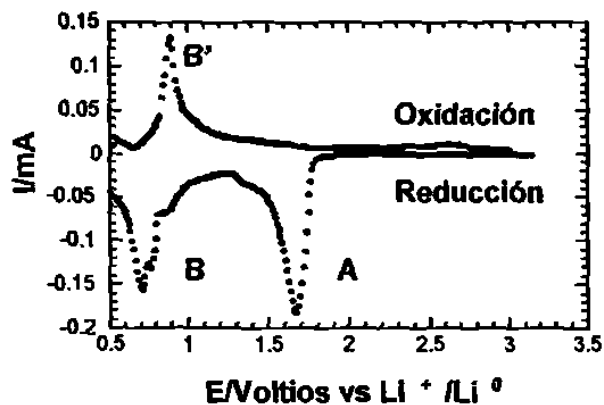


Figura 47. Diagrama de  $I(E)$  de una celda de configuración  $\text{Li}/\epsilon/\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{WO}_6$ .

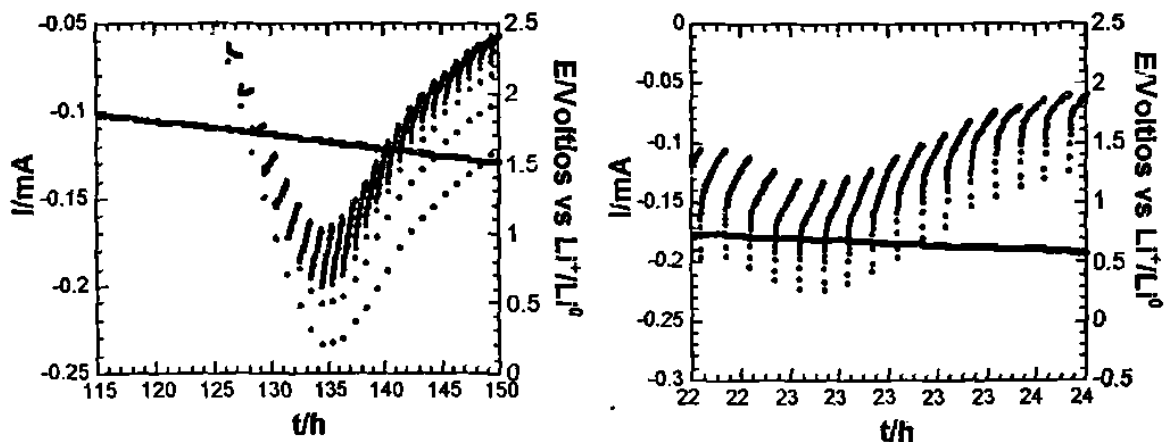


Figura 48. Curvas de relajación  $I(t)$  correspondientes a cada mínimo de reducción del diagrama  $I(E)$  de la fase  $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{WO}_6$ .

## 5. Conclusiones

- A pesar de las diferencias estructurales entre la fase Aurivillius de tungsteno y la fase de Nb el comportamiento electroquímico entre ellas es muy similar demostrando que es la química propia del bismuto la que predomina en dicho comportamiento electroquímico cuando ocurre la reacción con litio.
- La transformación irreversible a potenciales altos común en la mayoría de las fases tipo Aurivillius, corresponde a la reducción de  $\text{Bi}^{3+}$  a  $\text{Bi}^0$ , como lo demuestra los rayos-X in-situ.
- La transformación reversible a potenciales cercanos a 0.7V, corresponde a la formación de la aleación  $\text{BiLi}_3$ .
- El distinto comportamiento electroquímico entre las fases  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  y  $\text{Sb}_2\text{WO}_6$  es debido a las diferencias estructurales mas que a la sustitución de Bi por Sb en la fase.
- La amorfización que sufre las fases de molibdeno una vez que han reaccionado con 2 iones litio y a potenciales mayores a 0.9V genera una estructura que permite inserción parcialmente reversible de litio, mas sin embargo a potenciales menores a 0.9V las fases sufren una transformación estructural irreversible.

- Es necesario aplicar técnicas con mejor resolución que la difracción de rayos-X para conocer la naturaleza de las transformaciones estructurales que sufren las fases de molibdeno.
  
- La celdas del polimorfo de baja temperatura de la fases  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  tiene mejores parámetros que cualquier otra fase estudiada como electrodo positivo en este trabajo.
  
- Por último debido a la gran cantidad de iones litio que reaccionan con las fases estudiadas en este trabajo durante la primer descarga éstas pudieran ser consideradas aptas como posibles cátodos en baterías primarias.

## 6. Bibliografía

- 1.- M. S. Whittingham, *Mater. Res. Bull.*, **9**, 1981 (1974).
- 2.- D.W. Murphy, *Elsevier Science Publishers B.V.*, 847-851 (1986)
- 3.- M. S. Whittingham, *J. Electrochem. Soc: Science*, **192**, 1126-1127 (1976).
- 4.- Christian Julien and Gholam-Abbas Nazri, *Solid State Batteries: Materials Design and Optimization*, Kluwer, Boston, (1994).
- 5.- D. W. Murphy, J. Broadhead and B. C. H. Steel, *Materials of Advanced Batteries*, Plenum Press, New York, 3-28, (1990).
- 6.- B Aurivillius, *Arkiv Kemi*, **1**, 463, (1950).
- 7.- B Aurivillius, *Arkiv Kemi*, **2**, 519, (1950).
- 8.- S.N. Hoda and L.L.Y. Chang, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **11**, 1137 (1966).
- 9.- Y. Bando, A. Watanabe, Y. Sekikawa, M. Goto and S. Horiuchi, *Acta Cryst.*, **A35**, 142 (1979).
- 10.- A.D. Rae, J.G. Tompson and R.L. Withers, *Acta Cryst.*, **B47**, 870, (1991).
- 11.- K.S. Knight, *Miner Magazine*, **56**, 399, (1992).
- 12.- H. W. Newkirk, P. Quadflieg, J. Liebertz and A. Kockel, *Ferroelectrics*, **4**, 51, (1972).
- 13.- L.G. Sillen and K. Lundborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **252**, 2 (1943).
- 14.- F. Abraham, M.F. Debreillie-Gresse, G. Mairesse and G. Nowogrocki, *Solid State Ionics*, **529**, 28-30, (1988).
- 15.- S.E. Cummins and L.E. Cross, *J. Appl. Phys.*, **39**, 2268 (1968).
- 16.- P. Millan, A. Castro and J.B. Torrance, *Mat. Res. Bull.*, **28**, 117, (1993).

- 17.- M.R. Anderson, J.T. Vaughey and Poeppelmeier, *Chem. Mater.*, **5**, 151, (1993).
- 18.- A. Castro, P. Millan, M.J. Martinez-Lope and Torrance, *Solid State Ionics*, **63**, 897, (1993).
- 19.- R.N. Vannier, G. Mairesse, G. Nowogrocki, F. Abraham and J.C. Boivin, *Solid State Ionics*, **53-56**, 713, (1992).
- 20.- A. Ramirez, R. Enjalbert, J.M. Rojo and A. Castro, *J. Solid State Chem.*, **128**, 30, (1997).
- 21.- A. Castro, P. Millan, R. Enjalbert, E. Snoeck and J. Galy, *Mat. Res. Bull.*, **29**, 871, (1994).
- 22.- S. Yu. Stefanovich and Yu.N. Venetsev, *Phys. Stat Sol.*, **A20**, 49, (1973).
- 23.- I.G. Ismailzade and F.A. Mirishli, *Kristallografiya*, **14**, 738 (1970).
- 24.- V.K. Yanovskii, V.I. Voronkova, A.L. Alexandrovskii and V.A. D'Yakov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **222**, 94, (1975).
- 25.- V.I. Utkin, Yu. E. Roginskaya, V.I. Voronkova, V.K. Yanovskii, B. Sh. Galyamov and Yu.N. Venetsev, *Phys. Stat. Sol.* **A59**, 75 (1980).
- 26.- M.E. Arroyo, F. García-Alvarado, E. Morán, *Solid State Ionic*, **91**, 273-278, (1996).
- 27.- R.W. Wolfe and R.E. Newnam, *Solid State Communications*, **7**, 1797-1801, (1969).
- 28.- D.A. Jefferson, J. Gopalakrishnan and A. Ramanan, *Mat. Res. Bull.*, **17**, 269-276, (1982).
- 29.- A. Watanabe, N. Ishizawa and M. Kato, *J. Solid State Chem*, **60**, 252-257, (1985).



- 
- 30.- J.G. Thompson, S. Schmid and R.L. Withers, *J. Solid State Chem.*, **101**, 309-321, (1992).
- 31.- A. Aleksey, V. Valadislav, *J. Solid State Electrochem.*, **2**, 146-149, (1998).
- 32.- W. Weppner and R.A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1569-1578, (1977).
- 33.- A. H. Thompsom, *J. Electrochem. Soc.* **126**, 608-616, (1979).
- 34.- J.M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 2089, (1985).
- 35.- JCPDS-Copryright, *International Centre for Diffraction Data*, (1993).
- 36.- E.I. Speranskaya, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, **1**, 149-151, (1938).
- 37.- Hoda N. Syed and Y. Chang Luke L., *J. of the American Society*, **57**, 323-326, (1974).
- 38.- Raymond G. Teller, James F. Brazdil and Robert K.Grasselli, *Acta Cryst.* **C40**, 2001-2005. (1984).
- 39.- John G. Thompson. Siegbert Schmid, Ray L. Withers, A. David Rae and John D. Fitz Gerald. *J. Solid State Chem.*, **101**, 309-321 (1992).
- 40.- JCPDS-Copryright, *International Centre for Diffraction Data*, (1993).
- 41.- R. Teller, *Acta Cryst.*, **40**, 2001, (1984).
- 42.- Y. Chabre and J. Pannetier, *Prog. Solid State Chem.*, **23**, 1-130, (1995).
- 43.- J.R. Dahn, M.A. Py, and R.R. Haering, *Can. J. Phys.*, **60**, 307-313 (1982).
- 44.- P. Fiordiponti, G. Pistoia, C. Temperoni, *J. Electrochem. Soc.* **125**, (1978).
-

- 45.- Ian A. Courtney and J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 2045-2052, (1997).
- 46.-T. Brousse, D. Defives, L. Pasquereau, S.M. Lee, U. Herterich and D.M. Schleich. *Ionics*, **3**, 332-337, (1997).
- 47.- T.B. Massalski, *American Society for Metals*, **1**, 514, (1986).
- 48.- W. Weppner and R.A. Huggins, *J. Solid State Chem.*, **22**, 297, (1977).
- 49.- W. Weppner and R.A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 7-14, (1978).
- 50.- A. Castro, P. Millan and R. Enjalbert, *Mat. Res. Bull.*, **30**, 871-882. (1995).

