Inserción electroquímica de litio en la solución sólida $\text{Nb}_{8-n}\text{W}_{9+n}\text{O}_{47}$ ($1 \leq n \leq 6$)

I. JUÁREZ RAMÍREZ, A. MARTÍNEZ-DE LA CRUZ, A. F. FUENTES Y L. M. TORRES- MARTÍNEZ

Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Nuevo León, Apartado Postal 1625, Monterrey, N.L. MÉXICO.

A través de diferentes técnicas electroquímicas hemos realizado el estudio de la inserción de litio en una serie de composiciones pertenecientes a la solución sólida $\text{Nb}_{8-n}\text{W}_{9+n}\text{O}_{47}$ ($1 \leq n \leq 6$). La inserción de litio procede al menos a través de dos procesos de reducción, los cuales guardan cierta relación con el contenido de Nb/W. La máxima cantidad de litio insertada conduce a capacidades específicas de la celda del orden de los 170 Ah/kg, la cual se pierde en sucesivos procesos de carga-descarga. Igualmente, hemos realizado un análisis de la cinética de los procesos de reducción y de los cambios estructurales que se suceden en la estructura del óxido de partida a medida que se inserta el litio a través de la difracción de rayos-X in situ.

Palabras clave: inserción de litio, baterías de litio, bronce de wolframio

Electrochemical lithium insertion in $\text{Nb}_{8-n}\text{W}_{9+n}\text{O}_{47}$ ($1 \leq n \leq 6$)

Electrochemical lithium insertion have been carried out in different compositions within the solid solution with general formula $\text{Nb}_{8-n}\text{W}_{9+n}\text{O}_{47}$ ($1 \leq n \leq 6$). Through galvanostatic and potentiostatic techniques we have detected that lithium insertion proceeds by at least two reduction step. These process seem are relationship with the molar ratio Nb/W. The maximum lithium content reached leads to a specific capacity of 170 Ah/kg. Nevertheless, due to irreversible structural transformations in the matrix-host such capacity was lost after the first cycle. The detailed analysis about the insertion kinetic process and in situ X-ray diffraction experiments have been carried out in this work.

Keywords: lithium insertion, lithium batteries, tungsten bronzes

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años los compuestos de inserción han sido ampliamente estudiados debido a su potencial aplicación como electrodos de solución sólida en baterías secundarias de litio y como componentes de dispositivos electrocromicos (1-2). Diferentes técnicas electroquímicas han sido desarrolladas con el fin de conocer la naturaleza y el mecanismo de los diferentes procesos de inserción que se suceden en un electrodo de solución sólida (3-5). Así, por ejemplo, el diagrama E(x) proporciona información sobre aspectos termodinámicos del sistema, mostrando una variación continua del potencial con respecto a la composición durante la formación de una solución sólida. Por otro lado, la existencia de regiones bifásicas puede ser inferida a través de regiones donde el potencial permanece constante para un determinado intervalo de composición.

En 1979 Thompson introdujo el término capacidad incremental ($-\partial x/\partial E$) para detectar con alta resolución los distintos procesos que ocurren en una reacción de inserción. Así, máximos en $-\partial x/\partial E$ han sido asociados con transiciones continuas de fase debidas principalmente al ordenamiento del ion litio (6-8). En años recientes se ha desarrollado y sistematizado una poderosa herramienta electroquímica para caracterizar sistemas de inserción; la Espectroscopia Electroquímica por pasos de Potencial (SPECS en la literatura inglesa) (9-11). Analizando las curvas de relajación de intensidad de corriente con respecto al tiempo se puede deducir la naturaleza de los procesos existentes en el electrodo.

En el presente trabajo aprovechamos las diferentes técnicas electroquímicas antes mencionadas, acompañadas de técnicas de caracterización estructural de difracción de rayos-X y electrones, para caracterizar el proceso de inserción de litio en la solución sólida $\text{Nb}_{8-n}\text{W}_{9+n}\text{O}_{47}$. La estructura que presentan los óxidos $\text{Nb}_{8-n}\text{W}_{9+n}\text{O}_{47}$ es equivalente a la observada en el $\text{Nb}_8\text{W}_9\text{O}_{47}$ ($n=0$) la cual a su vez puede ser relacionada con la de los bronce tetragonales de wolframio (TTB). El enrejado cristalino de $\text{Nb}_{8-n}\text{W}_{9+n}\text{O}_{47}$ está formado por unidades de octaedros MO_6 unidos por sus vértices de tal manera que dan origen a la formación de túneles triangulares, cuadrangulares y pentagonales. El llenado de un tercio de los túneles pentagonales, ya sea por Nb o W, da origen a la formación de las llamadas columnas pentagonales (unidades MO_7 unidas a través de sus aristas ecuatoriales con 5 octaedros MO_6), ver figura 1.

Debido a la presencia de túneles vacíos en su estructura, resulta atractivo el estudio de la inserción de litio en $\text{Nb}_{8-n}\text{W}_{9+n}\text{O}_{47}$, tal como fue mostrado recientemente durante la inserción de litio en $\text{Nb}_8\text{W}_9\text{O}_{47}$ (12). En orden de preservar el contenido en oxígeno dentro de la solución sólida, han de combinarse diferentes relaciones estequiométricas de Nb/W cada uno con estados de oxidación variable $\text{Nb}^{5+}/\text{Nb}^{4+}$ y $\text{W}^{6+}/\text{W}^{4+}$, lo cual trae consigo una interesante serie de composiciones donde *a priori* es posible relacionar los distintos estados de oxidación de los elementos presentes con los diferentes procesos de reducción que se suceden en el electrodo.

Figura 1. Estructura cristalina de $\text{Nb}_8\text{W}_9\text{O}_{47}$ según el eje corto b.

2.- EXPERIMENTAL

La síntesis de los óxidos de la solución sólida $\text{Nb}_{8-n}\text{W}_{9+n}\text{O}_{47}$ ($1 \leq n \leq 6$) fue realizada a través del método cerámico tradicional, teniendo como reactivos de partida NbO_2 , Nb_2O_5 , WO_2 y WO_3 . Los reactivos fueron mezclados en las relaciones estequiométricas apropiadas de acuerdo a lo reportado en bibliografía (13), utilizando HgCl_2 como agente mineralizante durante la reacción. La mezcla fue colocada en una ampolla de cuarzo, la cual fue evacuada y sellada herméticamente, para posteriormente ser tratada a 1100°C por espacio de 4 días. La caracterización estructural de las fases de partida fue realizada a través de las técnicas de difracción de rayos-X en polvos, para lo cual fue utilizado un difractómetro SIEMENS D-5000, y a través de la difracción de electrones, misma que fue realizada en un microscopio JEOL 4000EX.

Los experimentos electroquímicos fueron realizados en una celda tipo Swagelok, utilizando para este propósito una pastilla hecha a partir de una mezcla 89/10/1 de material activo/carbón/aglutinante como electrodo, una pastilla de litio como electrodo negativo y una solución 1mol dm^{-3} de LiClO_4 en una mezcla 50:50 de dietoxietano (DEE) y carbonato de etileno (EC) como electrolito. Dada la alta reactividad del litio metal con los componentes de la atmósfera el ensamblaje de la celda fue realizado dentro de una caja seca MBraun llena de Ar y con un contenido en H_2O y O_2 inferior a 1 ppm. Los ciclos de carga-descarga de las diferentes celdas fueron realizados en condiciones galvanostáticas y potenciostáticas, utilizando para este propósito un galvanostato/potenciostato tipo MacPile (14).

Para la toma de datos de difracción de rayos-X, de manera simultánea al proceso de inserción, fue utilizada una celda electroquímica con ventana de berilio especialmente diseñada para este fin [15]. La celda fue descargada a través de la aplicación de pulsos de corriente de $150\text{ }\mu\text{A}$ durante de 0.5 h, espa-

Figura 2. Diagrama de difracción de electrones e imagen de un cristal de $\text{Nb}_4\text{W}_{13}\text{O}_{47}$ en el eje de zona $[0\ 1\ 0]$.

ciados por 1.5 h para permitir la relajación del sistema y la toma de datos de rayos-X. La estequiometría de cada una de los compuestos $\text{Li}_x\text{Nb}_{8-n}\text{W}_{9+n}\text{O}_{47}$ fue determinada a partir de la cantidad de corriente que circuló por el sistema en función del tiempo de acuerdo a la ley de Faraday.

3. RESULTADOS

Para todas las composiciones preparadas, e incluidas dentro de la solución sólida $\text{Nb}_{8-n}\text{W}_{9+n}\text{O}_{47}$, se obtuvo como producto un polvo muy fino de color azul oscuro. En cada caso, todos los máximos de los diagramas de difracción de rayos-X en polvo pudieron ser asignados tomando como referencia la celda ortorrómbica del $\text{Nb}_8\text{W}_9\text{O}_{47}$ (12). Dada la similitud entre los diagramas de difracción de rayos-X, y por consecuencia en sus parámetros de red, fue necesaria la caracterización estructural por microscopía electrónica. La figura 2 muestra un patrón de difracción de electrones típico obtenido para la composición $\text{Nb}_4\text{W}_{13}\text{O}_{47}$ y su correspondiente imagen tomada en el eje de zona $[0\ 1\ 0]$, la cual muestra la formación del enrejado cristalino típico de los bronceos tetragonales de wolframio (tipo TTB).

Figura 3a. Evolución del potencial de la celda en función de la composición para $\text{Li}/\text{Nb}_{8-n}\text{W}_{9+n}\text{O}_{47}$ ($n=1, 2$ y 3).

Figura 3b. Evolución del potencial de la celda en función de la composición para $\text{Li}/\text{Nb}_{8-n}\text{W}_{9+n}\text{O}_{47}$ ($n=4, 5$ y 6).

Una vez caracterizados los óxidos, éstos se utilizaron como material activo en una celda electroquímica para el estudio de la inserción de litio. En la figura 3 se representa la evolución del potencial con respecto a la composición para un conjunto de celdas de configuración Li/LiClO_4 1 mol dm^{-3} , $\text{EC}+\text{DEE}/\text{Nb}_{8-n}\text{W}_{9+n}\text{O}_{47}$. El ciclado de las celdas fue realizado en condiciones galvanostáticas aplicando una intensidad de corriente de $60\text{ mA}/0.5\text{ h}$ entre los intervalos de potencial de $3.0\text{--}1.1\text{ V vs Li}^+/\text{Li}^0$. Como se desprende de la figura 3, todas las composiciones dentro de la solución sólida $\text{Nb}_{8-n}\text{W}_{9+n}\text{O}_{47}$ muestran un comportamiento similar frente al proceso de inserción de litio. El común denominador en estas curvas es la presencia de dos regiones de potencial constante (cerca de 2.25 y $1.75\text{ V vs Li}^+/\text{Li}^0$), de las cuales la primera de ellas sólo puede apreciarse cuando $n \leq 4$, observándose una gradual desaparición de la meseta a medida que disminuye el contenido en Nb. De igual manera podemos identificar tres regiones donde el potencial de la celda varía significativamente en función de la composición (marcadas como I, II y III), lo cual es un comportamiento típico del sistema cuando éste atraviesa una región de solución sólida.

Para conocer en más detalle estos procesos hemos estudiado la cinética del proceso de inserción a través de las curvas de $I(t)$ de acuerdo con Chabre (10). La figura 4 muestra un detalle del voltamograma en la zona correspondiente a la etapa I donde se observa un comportamiento asimétrico de las curvas de $I(t)$ para la composición $\text{Nb}_7\text{W}_{10}\text{O}_{47}$. De acuerdo al análisis de éstas, las mesetas de potencial observadas corresponden a regiones bifásicas donde coexisten dos fases en equilibrio. Una situación similar fue observada en el intervalo de composición $\text{Nb}_7\text{W}_{10}\text{O}_{47}$ – $\text{Nb}_4\text{W}_{13}\text{O}_{47}$, lo cual sugiere un mecanismo similar de reacción.

En los voltamogramas de la figura 5 se muestran los dos procesos de reducción observados durante la descarga de la celda, detectándose un ligero desplazamiento del máximo de reducción II a potenciales más bajos conforme aumenta el contenido en Nb. De hecho, para las composiciones ricas en niobio ($\text{Nb}_7\text{W}_{10}\text{O}_{47}$ y $\text{Nb}_6\text{W}_{11}\text{O}_{47}$) se observa la presencia de un tercer proceso no detectado anteriormente en la curva $E(x)$. Puesto que las 6 composiciones estudiadas aquí son isoestructurales entre sí, además de contener los mismos elementos metálicos, es de esperar que las diferencias observadas a lo largo de la solución sólida estén relacionadas con la relación molar Nb/W, sin descartar el efecto que pueda tener la relación $\text{Nb}^{5+}/\text{Nb}^{4+}$ y $\text{W}^{6+}/\text{W}^{4+}$.

La cantidad promedio de litio insertado reversiblemente en las 6 composiciones de la solución sólida es de alrededor de 22 litios/fórmula, lo cual nos conduce a una capacidad específica promedio para la celda de 170 Ah/kg , valor considerado bajo desde el punto de vista de aplicación de estos óxidos como cátodos en una batería de litio. Adicionalmente, luego del primer ciclo, cerca de 25 % del litio insertado no puede ser extraído lo cual conlleva una pérdida importante en la capacidad de la celda.

Esta pérdida puede tener su origen en transformaciones de tipo estructural en el enrejado cristalino del óxido a medida que se incorpora el litio. Para elucidar esto, hemos seguido “in situ” la evolución estructural del enrejado cristalino a medida que se cicla la celda durante los procesos de carga-descarga. La figura 6 muestra una serie de diagramas de difracción de rayos-X, de composición $\text{Li}_x\text{Nb}_3\text{W}_{14}\text{O}_{47}$, donde se observa una gradual pérdida de la cristalinidad a medida que aumenta la cantidad de litio insertado así como un desplazamiento de las reflexiones hacia ángulos 2θ menores producto del aumento

Figura 4. Cronoamperograma de la zona vecina al proceso de reducción I en la celda $\text{Li}/\text{Li}^+/\text{Nb}_7\text{W}_{10}\text{O}_{47}$.

Figura 5a. Voltamograma representativo de los procesos de reducción en la celda $\text{Li}/\text{Nb}_{8-n}\text{W}_{9+n}\text{O}_{47}$ ($n=1, 2$ y 3).

Figura 5b. Voltamograma representativo de los procesos de reducción en la celda $\text{Li}/\text{Nb}_{8-n}\text{W}_{9+n}\text{O}_{47}$ ($n=4, 5$ y 6).

* señal del portamuestras

Figura 6. Diagramas de difracción de rayos-X obtenidos de manera simultánea al proceso de inserción y de composición $\text{Li}_x\text{Nb}_3\text{W}_{14}\text{O}_{47}$.

del volumen de celda. Dicho proceso es revertido durante la carga de la batería, donde se observa como aparecen de nuevo las principales reflexiones del óxido de partida y una disminución en sus parámetros de celda. Lo anterior está en concordancia con el hecho de que la mayor cantidad de litio pueda ser insertado y extraído reversiblemente. Cuando las celdas fueron descargadas hasta valores de composición cercanos a $\text{Li}_{40}\text{Nb}_{8-n}\text{W}_{9+n}\text{O}_{47}$ prácticamente todas las reflexiones desaparecieron, no pudiendo aparecer durante la siguiente carga e indicando así un deterioro irreversible del enrejado cristalino. Esta transformación irreversible es la causante de que cuando se descarguen las celdas hasta potenciales cercanos a 0.5 V vs Li^+/Li^0 gran parte del litio insertado no pueda ser extraído durante la carga.

4. CONCLUSIONES

A través de técnicas electroquímicas se ha realizado un estudio sobre la inserción de litio en una serie de composiciones pertenecientes a la solución sólida $\text{Nb}_{8-n}\text{W}_{9+n}\text{O}_{47}$ ($1 \leq n \leq 6$). La cantidad promedio de litio insertado reversiblemente fue

del orden de 22 litios/fórmula lo que produce una capacidad específica para la celda de 170 Ah/kg, la cual es gradualmente perdida ante sucesivos ciclos de carga-descarga de la celda. Utilizando la espectroscopia electroquímica hemos caracterizado los distintos procesos que se suceden durante la descarga de la batería los cuales, en adición a experimentos de caracterización estructural, nos han permitido conocer más acerca de la naturaleza de la perdida de dicha capacidad. De igual manera, hemos observado una estrecha relación entre los distintos procesos de reducción que suceden en el cátodo y la relación molar Nb/W.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer el apoyo recibido por el CONACyT a través de los proyectos J28162-E y 3862P-A9607 para la realización de este trabajo. Asimismo los autores desean agradecer el apoyo recibido por la UANL a través de los proyectos CA065-98 y CA212-99 (PAICYT).

BIBLIOGRAFÍA

1. M. S. Whittingham en "Electrical Energy Storage and Intercalation Chemistry", Science **192** 1126-1127. (1976)
2. O. Tillement en "Solid State Ionics Electrochemical Devices", Solid State Ionics **68** 9-33. (1994)
3. W. Weppner y R. A. Huggings en "Determination of the kinetic parameters of mixed conducting electrodes and application to the system Li_3Sb ", J. Electrochem. Soc. **124** 1569-1578. (1977)
4. C. J. Wen, B. A. Boukamp, R. A. Huggings y W. Weppner en "Thermodynamic and Mass Transport Properties of LiAl ", J. Electrochem. Soc. **126** 2258-2266. (1979)
5. A. H. Thompson en "Electrochemical Potential Spectroscopy: A New Electrochemical Measurement", J. Electrochem. Soc.: Electrochemical Science and Technology **126** 608-616. (1979)
6. A. J. Berlinsky, W. G. Unruh, W. R. McKinnon y J. R. Dahn en Solid State Comm. **31** 135-138. (1979)
7. J. R. Dahn y McKinnon en "Lithium Intercalation in $2\text{H-Li}_x\text{TaS}_2$ ", J. Phys. C: Solid State Phys. **17** 4231-4243. (1984)
8. W. R. McKinnon y J. R. Dahn en "Structure and Electrochemistry of $\text{Li}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ ", Phys. Rev. B **31** 3084-3087. (1985)
9. Y. Chabre en "Step Potential Electrochemical Spectroscopy of Proton Intercalation in $\gamma\text{-Fe-MnO}_2$ ", J. Electrochem. Soc. **138** 329-330. (1991)
10. Y. Chabre en "Electrochemical Spectroscopy and In Situ Diffraction Studies of Intercalation Compounds", NATO ASI Series **305** 181-192. (1993)
11. Y. Chabre y J. Pannetier en "Structural and Electrochemical Properties of the Proton/g- MnO_2 System", Prog. Solid State Chem. **23** 1-130. (1995)
12. S. M. Montemayor, A. Alvarez Méndez, A. Martínez de la Cruz, A. F. Fuentes y Leticia M. Torres-Martínez en "Lithium Insertion in two tetragonal tungsten bronze type phases, $\text{M}_8\text{W}_9\text{O}_{47}$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$)", J. Mater. Chem. **8** 2777-2782. (1998)
13. F. Krumeich, A. Hussain, C. Barth y R. Gruehn en "Zur präparation und Struktur gemischtvalenter Niob-Wolframoxide der Zusammensetzung $(\text{Nb}, \text{W})_{17}\text{O}_{47}$ ", Z. Anorg. Allg. Chem. **621** 799-806. (1995)
14. C. Mouget y Y. Chabre, Multichannel Potentiostatic & Galvanostatic System Mac Pile II, Bio-Logic, France (1991).
15. L. Treviño Martínez en "Estudio Electroquímico de la Inserción de litio en los Vanadatos $\text{M}_x\text{V}_2\text{O}_{5+x}$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Zn}; x = 1, 2, 3; \text{M} = \text{Cd}; x = 1, 2$)", Tesis de Maestría, Universidad Autónoma de Nuevo León (1998).