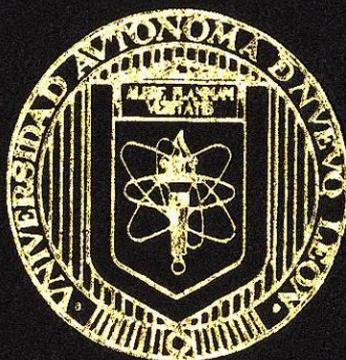


UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



COMPORTAMIENTO DE ALGUNOS TUNGSTATOS
DE POTASIO ANTE LA INSERCIÓN
ELECTROQUIMICA DE LITIO

PRESENTADO POR:

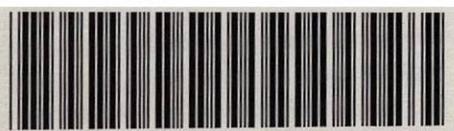
LUCIA GUADALUPE CASTILLO TORRES

COMO OPCION AL TITULO DE
LICENCIADO EN QUIMICA INDUSTRIAL

MONTERREY, N. L.

OCTUBRE DE 1999

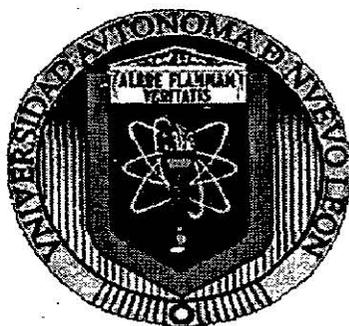
TL
QD554
.C3
1999
c.1



1080092531

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



***COMPORTAMIENTO DE ALGUNOS TUNGSTATOS
DE POTASIO ANTE LA INSERCIÓN
ELECTROQUÍMICA DE LITIO***

PRESENTADO POR

LUCÍA GUADALUPE CASTILLO TORRES

**COMO OPCIÓN AL TÍTULO DE
LICENCIADO EN QUÍMICA INDUSTRIAL**

MONTERREY, N. L.

OCTUBRE DE 1999

00554

C3

1999



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

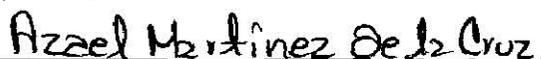
OCTUBRE DE 1999

I.I.A. JOSÉ MANUEL DELGADO MARTÍNEZ
Director de la Facultad de Ciencias Químicas

LA TESIS PRESENTADA POR LA SRITA. LUCÍA GUADALUPE CASTILLO TORRES,
TITULADA:

COMPORTAMIENTO DE ALGUNOS TUNGSTATOS DE POTASIO ANTE
LA INSERCIÓN ELECTROQUÍMICA DE LITIO

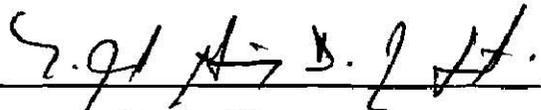
HA SIDO ACEPTADA COMO REQUISITO PARCIAL PARA OPTAR AL GRADO
ACADÉMICO DE LICENCIADO EN QUÍMICA INDUSTRIAL



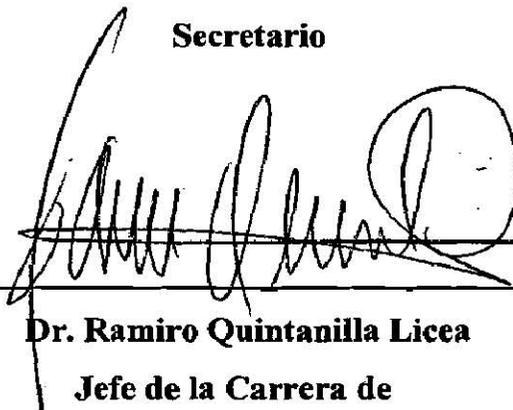
Dr. Azael Martínez de la Cruz
Presidente y Asesor



Dr. Víctor Manuel Rosas García
Secretario



Dra. Ma. Idalia Gómez de la Fuente
Vocal



Dr. Ramiro Quintanilla Licea
Jefe de la Carrera de
Licenciado en Química Industrial

Agradecimientos

La idea de este texto se inició en agosto de 1998, en ese tiempo me imaginé que todo sería muy fácil, conforme el desarrollo de la tesis avanzaba, me di cuenta que no era así; siempre hay obstáculos que superar, y esta vez no fue la excepción, es por ello que al término de dicha tesis es necesario agradecer a toda la gente que estuvo cerca de mí en esos momentos, y en los agradables tiempos.

Antes que a nadie, muchas gracias a MI MADRE por su grande y grandioso amor, por alentarme en el transcurso de esta tesis y por cuidarme siempre. Junto a ella siempre está MI PADRE, gracias por el interés prestado y por un incomparable amor.

Gracias también a todos mis hermanos: Angie, Lety, Lupe, Maru, Santo, Juan, Carlos y Alfredo porque todos han contribuido en mi formación profesional sin la cual este texto no hubiera sido posible.

A Wendy, Claudia, Adriana y Colunga muchas gracias por escucharme y apoyarme siempre y por la gran amistad que nos une.

Quiero agradecer a la Dra. Leticia M. Torres por sus consejos y por el interés del desarrollo de esta tesis. De igual manera, gracias al Dr. Antonio Fernández F.

De manera muy especial siento un gran agradecimiento hacia el Dr. Azael Martínez de la Cruz, por su excelente asesoría y ayuda, por compartir sus conocimientos, por una inmensa paciencia ante mis terquedades y por algunos merecidos regaños.

Pero, de manera aún más especial necesito agradecer a Azael por su amor y su compañía en los momentos más difíciles con mi asesor, por cuidarme siempre y por ser una parte tan importante en esta historia, y en la mía. ¡GRACIAS AMOR!

Es imposible llevar a cabo un estudio científico sin apoyo económico, en este contexto, quiero agradecer al PAICYT por su apoyo a través de los proyectos CA065-98 y CA212-99 y al CONACYT por su apoyo a través del proyecto J28162-E

Finalmente, gracias a DIOS, por esta vida que me ha prestado y por todos los dones que he recibido de su gran bondad, porque gracias a él ES TODO.

CONTENIDO

	Página
Contenido	<i>i</i>
Lista de figuras	<i>iv</i>
Objetivos	<i>vii</i>
Resumen	<i>ix</i>
Capítulo I. INTRODUCCION	1
I.1 Reacciones de inserción	2
I.2 Tungstatos de potasio como anfitriones	5
I.3 Aplicaciones	6
Capítulo II. PARTE EXPERIMENTAL	9
II.1 Síntesis de las fases K_2WO_4 , $K_2W_3O_{10}$ y $K_2W_4O_{13}$	10
II.2 Caracterización estructural	11
II.3 Inserción electroquímica de litio	13

II.4 Evaluación de la energía libre de reacción (ΔG)	17
II.5 Cálculo de la capacidad específica de celda	19
Capítulo III. RESULTADOS Y DISCUSION	20
III.1 Caracterización de los óxidos de partida	21
III.2 Inserción de litio	23
III.2.1 Li en K_2WO_4	23
III.2.2 Li en $K_2W_3O_{10}$	28
III.2.3 Li en $K_2W_4O_{13}$	34
III.3 Evaluación del ΔG de reacción	43
Capítulo IV. CONCLUSIONES	46
Capítulo V. REFERENCIAS	49

Lista de figuras

	Página
Figura I.1. Mecanismo de una reacción de inserción en una celda electroquímica	4
Figura I.2. Diagrama de fases de K_2O-WO_3	6
Figura II.1 Celda electroquímica utilizado para la toma de datos de difracción de rayos-X <i>in situ</i> .	12
Figura II.2 Celda Swagelok utilizada para los experimentos electroquímicos	14
Figura II.3 Aplicación de una variable controlada (a) y respuesta del sistema (b) en las en las distintas técnicas electroquímicas.	16
Figura III.1 Difracción de rayos-X que muestran la formación de K_2WO_4 .	21
Figura III.2 Difracción de rayos-X que muestran la formación de $K_2W_3O_{10}$	22
Figura III.3 difracción de rayos-X que muestran la formación de $K_2W_4O_{13}$	22
Figura III.4 Curvas E-x obtenidas del ciclado de celdas $Li//K_2WO_4$	24
Figura III.5 Voltamograma obtenida para la carga y descarga de una celda $Li//K_2WO_4$	25
Figura III.6 Estructura cristalina de K_2WO_4 .	26
Figura III.7 Difractogramas tomados durante la descarga de una celda $Li//K_2WO_4$	27

- Figura III.8 Estructura de $K_2W_3O_{10}$. 28
- Figura III.9 Curvas E-x obtenidas del ciclado de dos celdas $Li//K_2W_3O_{10}$, en las que se ha limitado el potencial a 1.0 y 0.5 V. 29
- Figura III.10 Curvas E-I para el ciclo de una celda $Li//K_2W_3O_{10}$, donde se observa la irreversibilidad ante sucesivos ciclos de carga-descarga. 30
- Figura III.11 Curvas I-t correspondientes a los máximos A y B de la figura III.10 31
- Figura III.12 Difractogramas obtenidos durante la descarga de una celda para $LiK_2W_3O_{10}$, $Li_2K_2W_3O_{10}$ y $Li_3K_2W_3O_{10}$. 33
- Figura III.13 Estructura cristalina de $K_2W_4O_{13}$. 34
- Figura III.14 Curvas E-x correspondientes al ciclado de tres celdas $Li//K_2W_4O_{13}$:
a) $E_{\min} = 1.0$ V b) $E_{\min} = 0.5$ V c) $E_{\min} = 0.0$ V. 36
- Figura III.15 Curvas E-x de 15 ciclos de carga-descarga de una celda con $K_2W_4O_{13}$ como material activo, donde se ha limitado el potencial a 1.2 V. 37
- Figura III.16 Curvas E-x de 25 ciclos de carga-descarga de una celda $Li//K_2W_4O_{13}$, donde el potencial se ha limitado a 1.5 V. 38
- Figura III.17 Variación de la capacidad específica de celda en función del número de ciclos cuando el potencial se limita a a) 1.2 V y b) 1.5 V. 40

Figura III.18	Curvas E-I para un ciclo de carga-descarga de una celda $\text{Li//K}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$	40
Figura III.19	Cronoamperograma correspondiente a la zona de reducción IV de la figura III.18	41
Figura III.20	Difractogramas tomados durante la descarga de una celda $\text{Li//K}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$, donde se muestra la gradual amorfización de la estructura conforme se inserta litio.	42
Figura III.21	Variación del ΔG en función de x en $\text{Li}_x\text{K}_2\text{WO}_4$.	43
Figura III.22	Variación del ΔG en función de x en $\text{Li}_x\text{K}_2\text{W}_3\text{O}_{10}$.	44
Figura III.23	Variación del ΔG en función de x en $\text{Li}_x\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$.	45

OBJETIVOS

- ◆ Realizar un estudio electroquímico de la inserción de litio en K_2WO_4 , $K_2W_3O_{10}$ y $K_2W_4O_{13}$.
- ◆ Determinar la capacidad específica y vida media de una celda electroquímica.
- ◆ Evaluar la energía libre de la reacción de inserción (ΔG_{rxn}) e identificar regiones de solución sólida y regiones bifásicas a través de aspectos cinéticos del sistema.
- ◆ Seguir la evolución estructural del enrejado cristalino de los óxidos de partida en función de la cantidad de litio insertado a través de la difracción de rayos-x *in situ*.

RESUMEN

RESUMEN

En la presente memoria presentamos un estudio de la inserción electroquímica de litio en las fases K_2WO_4 , $K_2W_3O_{10}$ y $K_2W_4O_{13}$ pertenecientes al sistema K_2O-WO_3 .

La parte medular del estudio radica en la interpretación de resultados que se desprenden de las curvas $E(x)$, $I(t)$ y $E(I)$, obtenidas luego de realizar experimentos galvanostáticos y potencioestáticos.

La técnica de difracción de rayos-X nos permitió analizar durante la inserción de litio los cambios estructurales ocurridos al material de partida durante dicho proceso.

Las capacidades específicas de celda variaron considerablemente, dadas las diferencias estructurales existentes entre los óxidos estudiados. Así, las capacidades específicas para K_2WO_4 , $K_2W_3O_{10}$ y $K_2W_4O_{13}$ fueron de 30 Ah/Kg, 220 Ah/Kg y 264 Ah/Kg, respectivamente cuando el potencial mínimo de trabajo fue de 0.5 V.

Se presentan además los ΔG de la reacción como una función de la composición de litio en cada una de las fases estudiadas.

CAPÍTULO I

INTRODUCCION

1.1 Reacciones de inserción

Una reacción de inserción es un proceso topotáctico reversible, en el que una especie denominada “huésped”, la cual puede ser ion, átomo o molécula, ocupa sitios vacíos en la estructura cristalina de otra especie denominada “anfitrión”. Este tipo de reacciones pertenecen a la llamada “Química Suave” (*Chimie Douce* o *Soft Chemistry*), cuya característica principal es el empleo de condiciones moderadas de reacción. Puesto que existe una relación topotáctica entre productos y reactivos, estas reacciones generalmente no implican importantes cambios estructurales en la especie anfitrión.

Esquemáticamente, podemos representar una reacción de inserción como:



donde “A” es la especie huésped, “L” es la especie anfitrión, “x” es la cantidad de la especie huésped que ha sido insertada y \square representa sitios vacíos en la estructura de la especie anfitrión.

Las reacciones de inserción, las cuales ocurren de manera natural en arcillas y minerales, eran ya estudiadas en 1840 por C. Schafhäütl¹. El interés despertado recientemente por este tipo de reacciones se basa en que nos permiten modificar de manera controlada las propiedades físicas, químicas, eléctricas y ópticas de muchos materiales manipulando el grado de inserción, proporcionándonos así la oportunidad de obtenerlos con propiedades específicas².

De entre las reacciones de inserción, las de mayor interés son las que se llevan a cabo mediante una transferencia de carga, es decir, mediante un proceso de óxido-reducción (redox), motivo por el cual encuentran aplicación en dispositivos electroquímicos como veremos más adelante.

Las reacciones de inserción vía redox durante la descarga de una celda se representan en dos pasos:

1. Ionización de la especie huésped



2. Introducción de la especie huésped en la estructura anfitrión y, al mismo tiempo, la reducción de la especie anfitrión.



Para facilitar la etapa de ionización (Ec. I.1.1) suelen utilizarse como especie huésped metales electropositivos como los metales alcalinos (Li, Na, K...). Por otra parte, la especie anfitrión debe ser electroactiva y capaz de aceptar electrones en estados localizados o en bandas vacías o parcialmente llenas; por ello, los más adecuados parecen ser los compuestos de metales de transición.

Existen dos métodos de preparación para la síntesis de compuestos de inserción: a) método químico y b) método electroquímico.

Las ventajas que ofrece la inserción electroquímica son que, a diferencia de la inserción química, nos permite conocer el mecanismo mediante el cual ocurre la reacción (identificando regiones de solución sólida y regiones bifásicas)³, así como controlar la velocidad de reacción y la estequiometría de las fases intermedias sintetizadas. La síntesis de compuestos de inserción por el método electroquímico tiene lugar en una celda electroquímica en la que la especie anfitrión actúa como electrodo positivo y la especie huésped como electrodo negativo, mientras que como electrolito se utiliza una sal conteniendo el ion a insertar disuelta en un solvente no acuoso.

La principal limitante de este método es que los compuestos sintetizados sólo pueden obtenerse en pequeñas cantidades (~100 mg).

Durante el análisis de una celda electroquímica se observan dos etapas, la de descarga y la de carga. El mecanismo de estas etapas se esquematiza en la figura I.1. En la primera etapa ocurre la oxidación de la especie huésped (Ec. I.1.1), por consiguiente, el ion resultante migra a través del electrolito hasta depositarse sobre la superficie de la especie anfitrión; mientras tanto, el electrón generado en dicha oxidación viaja a través de un circuito externo hacia la especie anfitrión produciendo la reducción del metal de transición y la introducción de la especie huésped en la estructura de éste (Ec. I.1.2). En la segunda etapa ocurre el proceso inverso, pero ahora es necesario aplicar un potencial o una intensidad de corriente que permita la desinserción de la especie huésped. La figura I.1 ilustra este proceso, donde “L” es el cátodo (material anfitrión) y “A^o” es el ánodo (la especie huésped).

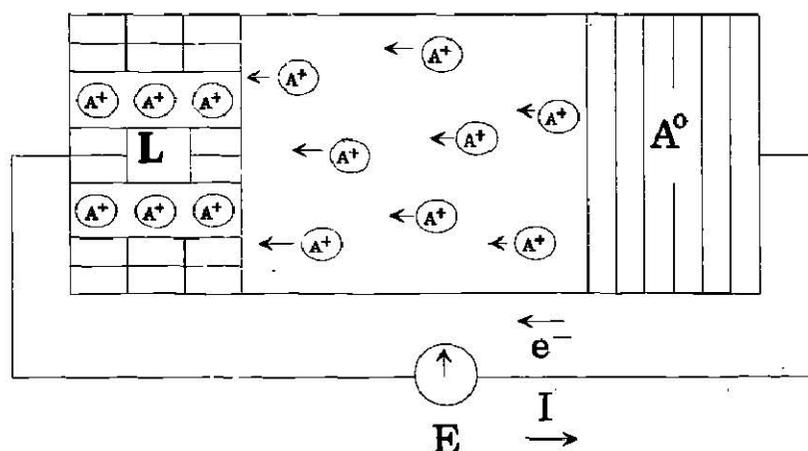


Figura I.1. Mecanismo de una reacción de inserción en una celda electroquímica

1.2 Tungstatos de potasio como anfitriones

Los materiales utilizados como especie anfitrión en una reacción de inserción son sólidos, generalmente cristalinos, con estructura abierta y con sitios disponibles en donde es posible alojar a la especie huésped. Según sus características estructurales, dichos materiales se pueden clasificar como a) monodimensionales, formados por cadenas de átomos débilmente enlazadas entre sí; b) bidimensionales, compuestos con estructura tipo laminar; y c) tridimensionales, los cuales poseen en sus estructuras túneles interconectados por donde la especie huésped puede difundir a través del enrejado cristalino⁴.

Para este estudio, hemos elegido una serie de tungstatos de potasio para probar su capacidad de insertar litio reversiblemente. El diagrama de fases del sistema K_2O-WO_3 (ver figura I.2) da origen a una familia de tungstatos de potasio, formada por una serie de compuestos con relaciones molares desde 1:1 hasta 1:8 de K_2O-WO_3 ⁵. Las estructuras de estos compuestos son en su mayoría estructuras tridimensionales complejas con huecos interconectados entre sí; dichos huecos aparecen con mayor frecuencia y con mayor tamaño conforme avanzamos hacia la zona rica en WO_3 . En nuestro caso trabajaremos con tres fases pertenecientes a este sistema: K_2WO_4 , $K_2W_3O_{10}$ y $K_2W_4O_{13}$. Un común denominador de estas fases es que el W se encuentra en su máximo estado de oxidación, lo cual nos es conveniente ya que *a priori* tenemos un amplio intervalo de composiciones a estudiar. Por otra parte, dos de los tres compuestos en estudio poseen una estructura similar a los bronce de tungsteno, los cuales han sido estudiados ampliamente en el pasado y han demostrado propiedades electroquímicas interesantes⁶.

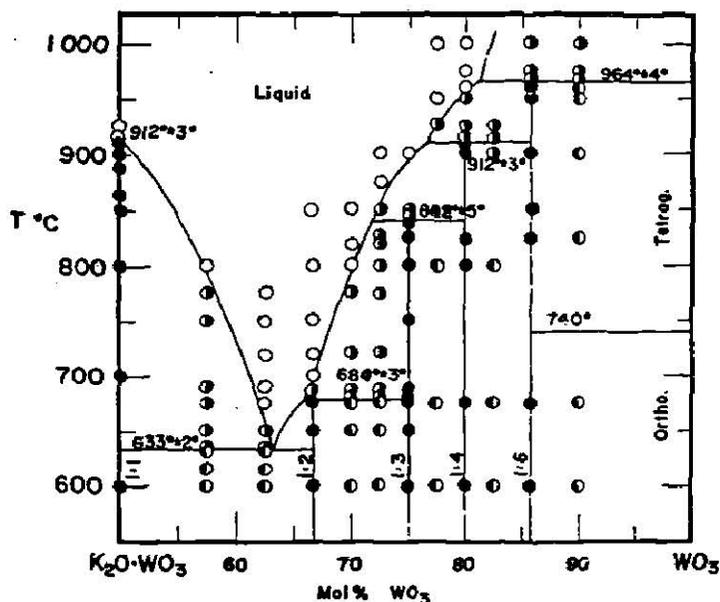


Figura I.2. Diagrama de fases de K_2O-WO_3 tomado de la referencia 5.

I.3 Aplicaciones

Debido a la creciente demanda de energía que exige la sociedad, en los últimos años han surgido un gran número de fuentes alternas a las ya conocidas y explotadas para la obtención de ésta. Es por ello que la conversión y el almacenamiento electroquímicos de energía se presentan como soluciones alternas al uso eficiente de la energía.

El objetivo de los dispositivos de almacenamiento de energía es equilibrar la relación demanda-producción de energía, siendo éstos cada vez más utilizados ya que en nuestros tiempos no es justificable permitir el desperdicio de energía de ningún tipo. Los acumuladores más conocidos comercialmente son el de plomo-ácido y el de níquel-cadmio, además de otros no tan conocidos como el de níquel-hierro y zinc-plata.

Una de las aplicaciones con mayor uso potencial de las reacciones de inserción es la utilidad que pueden tener en pilas secundarias o baterías recargables, las cuales son generadoras de electricidad. La principal característica de estos sistemas es su capacidad de recarga por medio de un flujo de corriente en dirección opuesta a la corriente obtenida durante la descarga, lo que restituye la condición inicial del sistema. Debido a lo anterior, el proceso en una celda electroquímica debe tener un alto grado de reversibilidad, aunque ésta disminuya con el tiempo debido a diversos factores⁷.

Algunos de los sistemas más recientemente explotados son las bien conocidas baterías recargables de litio, las cuales están compuestas por un electrolito no acuoso, un material de inserción como electrodo positivo y litio metálico como electrodo negativo, o bien dos materiales de inserción como electrodos⁸.

Los principales requisitos para que un sistema sea considerado para utilizarse en una batería recargable de litio comercial, según algunos autores⁹ son:

1. Un alto valor de energía libre de reacción, ΔG (proporcionado por un alto potencial de celda).
2. Un amplio intervalo de composición (lo que proporciona una alta capacidad de celda).
3. Alto coeficiente de difusión de la especie huésped en el material anfitrión (por consecuencia se obtiene una alta potencia).
4. Cambios estructurales mínimos en función de la composición (lo que resulta en una mayor vida media de la batería).

Además se desean otras propiedades adicionales como una buena conductividad electrónica para minimizar la resistividad en el electrodo y la generación de calor, y una baja solubilidad en el electrolito para prevenir la autodescarga de la batería.

Cabe destacar que la aplicación de las reacciones de inserción no se restringe a las baterías recargables de litio; además, y gracias a las características que presentan, son muy utilizadas en una amplia gama de áreas, que incluyen superconductividad, conductores orgánicos, electrocrómicos, lubricantes y catálisis¹⁰.

CAPÍTULO II

PARTE EXPERIMENTAL

II.1 Síntesis de las fases K_2WO_4 , $K_2W_3O_{10}$ y $K_2W_4O_{13}$

La síntesis de los óxidos de partida fue realizada a través del método cerámico tradicional. Los reactivos de partida, K_2CO_3 anhidro (Aldrich 99%) y WO_3 (Aldrich 99%), fueron mezclados en la relación estequiométrica adecuada, homogeneizados en un mortero de ágata con la ayuda de acetona y posteriormente transferidos a un crisol de porcelana para dar el tratamiento térmico requerido. Tal tratamiento se llevó a cabo en un horno eléctrico elevando gradualmente la temperatura hasta alcanzar la temperatura de reacción, donde se mantuvo hasta que la reacción fue completa.

Las condiciones de reacción para cada una de las fases mencionadas, así como algunas de sus propiedades físicas se presentan en la Tabla I.

Tabla I. Condiciones de reacción utilizadas en la síntesis de los tungstatos de partida.

<i>Fase sintetizada</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Tiempo (horas)</i>	<i>Relación $K_2CO_3-WO_3$</i>	<i>Características</i>
K_2WO_4	800	48	1:1	Altamente higroscópico, reacciona con el CO_2 de la atmósfera. Compuesto incoloro
$K_2W_3O_{10}$	700	48	1:2	Compuesto incoloro
$K_2W_4O_{13}$	800	48	1:4	Color verde pálido

II.2 Caracterización estructural

Caracterizamos estructuralmente cada uno de los óxidos de partida mediante la difracción de rayos-X en polvos. Para este propósito fue utilizado un difractómetro SIEMENS D-5000, con radiación Cu K α , $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$.

La difracción de rayos-X también fue utilizada para seguir la evolución estructural del enrejado cristalino de partida a medida que progresaba la inserción de litio. La toma de datos de difracción de rayos-X durante la carga y descarga de la celda se empleó tomando en cuenta las ventajas que ofrece ésta técnica *in situ*, las cuales podemos resumir en:

1. La toma de datos no requiere cambiar la muestra del difractómetro, por lo que los cambios en la intensidad de las reflexiones corresponden solamente a cambios estructurales debido a la composición.
2. Evaluando la cantidad de carga transferida es posible calcular con exactitud la composición de la muestra.
3. Gracias al control que se tiene de la reacción se puede frenar el proceso de inserción durante la formación de cualquier fase detectada de interés.

Para esta operación se requirió utilizar un dispositivo que sea al mismo tiempo celda electroquímica y portamuestras en el difractómetro. Tal dispositivo se muestra en la figura II.1, y básicamente consta de partes que tienen las mismas funciones que las de una celda típica, excepto la ventana de berilio que permite el paso de la radiación X.

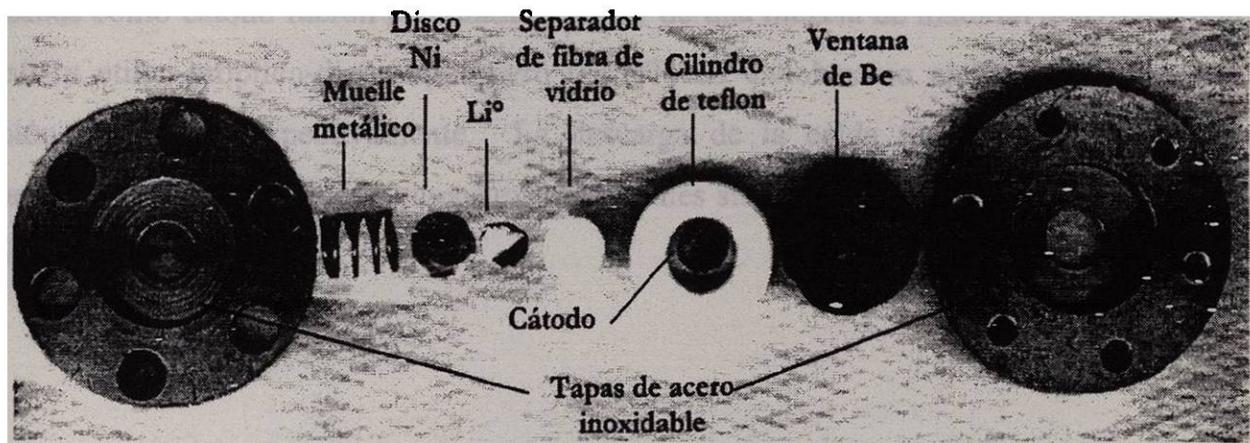


Figura II.1 Celda electroquímica utilizada para la toma de datos de difracción de rayos-X *in situ*.

El ensamblaje de dicho dispositivo se realizó de acuerdo a la siguiente serie de pasos:

1. Colocar la ventana de berilio sobre el orificio de la tapa de acero inoxidable.
2. Introducir la arandela de teflón sobre la ventana de berilio, en el orificio de la tapa, presionando firmemente para asegurar la introducción hasta el fondo.
3. Colocar por el orificio de la arandela una pastilla del material a insertar, dos discos de papel poroso como separador, un disco de litio metálico y uno de níquel.
4. Añadir de 10 a 12 gotas de electrolito.
5. Colocar el muelle y el fondo de acero inoxidable, y, presionando firmemente, colocar los tornillos para un cerrado hermético. Dichos tornillos están aislados por medio de polipropileno y brindan hermeticidad a la celda.

Estas operaciones se llevaron a cabo dentro de una caja seca MBraun. Las pastillas utilizadas como cátodo fueron preparadas a partir de una mezcla de material activo, carbón amorfo y etilen-propilen-dien-terpolímero (EPDT) en ciclohexano al 0.5% P/V, en una relación de 94:5:1 respectivamente. La descarga de la celda fue realizada en modo galvanostático, utilizando condiciones experimentales similares a las que se detallarán en el siguiente apartado.

1.3 Inserción electroquímica de litio

Una vez caracterizadas las fases en estudio se procedió a la inserción electroquímica de litio, la cual se realizó en una celda tipo *Swagelok*, como la esquematizada en la figura II.2. El ensamblaje de dicha celda se realizó dentro de una caja seca con atmósfera de argón (contenido de humedad y oxígeno menor a 1 ppm) para evitar el contacto del litio elemental con la atmósfera.

Para el estudio electroquímico en estos óxidos utilizamos como electrodo de trabajo pastillas de 7 mm de diámetro con una composición de 89% de material anfitrión (K_2WO_4 , $K_2W_3O_{10}$ o $K_2W_4O_{13}$), 10% de carbón amorfo para mejorar la conductividad en el electrodo y 1% de EPDT en ciclohexano al 0.5% P/V. El electrolito fue seleccionado dependiendo del intervalo de trabajo. Para experimentos donde la celda fue descargada hasta 0.5 V fue utilizada una solución 1 M de $LiClO_4$ en una mezcla 50:50 de carbonato de etileno (EC) y dietoxietano (DEE) como electrolito. Por otro lado, cuando las celdas fueron descargadas hasta cerca de 0.0 V se utilizó una solución 1 M de $LiClO_4$ en una mezcla 1:2 de carbonato de etileno (EC) y dimetil carbonato (DMC).

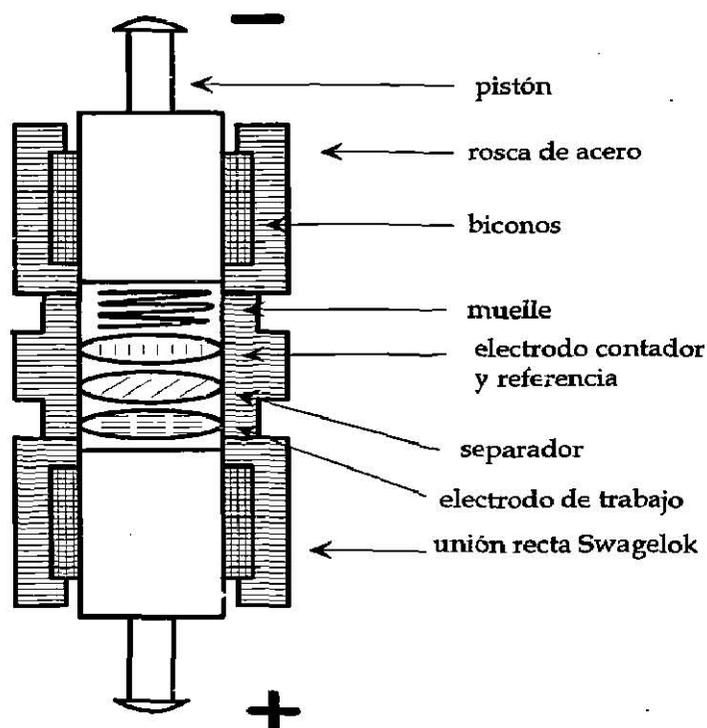


Figura II.2 Celda Swagelok utilizada para los experimentos electroquímicos

La metodología seguida para el ensamblaje de la celda es la siguiente¹¹:

1. Introducir aproximadamente 1 cm del pistón inferior. El cierre hermético se consigue mediante un par de biconos de polipropileno, sujetos al pistón, y una tuerca de acero.
2. Colocar respectivamente sobre la base del pistón :
 - a) una pastilla de material activo (electrodo de trabajo)
 - b) un par de discos de papel poroso para evitar el contacto eléctrico entre los electrodos (corto circuito) y a la vez permitir el paso de los iones a través del electrolito.
 - c) un disco de litio metálico (electrodo contador y referencia)
 - d) un disco de níquel (colector de corriente)

3. Adicionar aproximadamente 1 cm^3 de electrolito de manera que se logren empapar completamente el papel separador y los electrodos.
4. Colocar un muelle de acero inoxidable de 1 cm de largo sobre el disco de níquel para ejercer presión mecánica sobre el sistema y de esa forma garantizar el contacto eléctrico durante la reacción.
5. Cerrar herméticamente la celda a presión por parte del pistón superior, utilizando nuevamente un par de biconos de polipropileno y una tuerca de acero inoxidable.

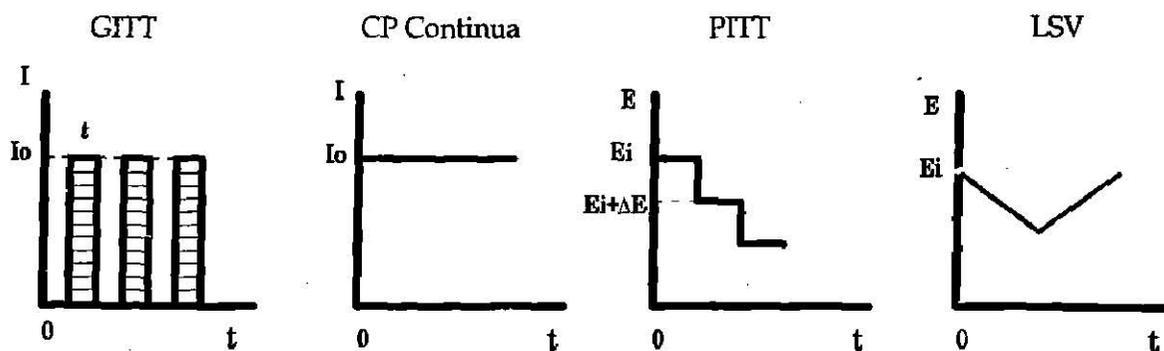
Una vez ensambladas las celdas, se conectaron a un sistema multicanal potenciostato-galvanostato tipo MacPile II. Dicho sistema está diseñado para el estudio detallado de procesos de óxido-reducción, dentro de los cuales se encuentran las reacciones de inserción vía electroquímica. Este equipo nos permite realizar experimentos galvanostáticos y potenciostáticos, los cuales pueden llevarse a cabo de manera continua o intermitente.

En el experimento galvanostático continuo se hace pasar una intensidad de corriente (I) constante a través de la celda, lo que provoca una variación del potencial. Estos resultados nos dan rápidamente una idea del comportamiento del sistema durante el proceso de inserción. Este método es mejor conocido como **cronopotenciometría continua**. Por otra parte, en el experimento galvanostático intermitente o **GITT (Galvanostatic Intermittent Titration Technique)**¹² se aplican pulsos de intensidad de corriente controlada por un determinado tiempo, permitiendo a la celda un tiempo de relajación entre pulso y pulso.

En el experimento potenciostático continuo o **LSV (Linear Sweep Voltammetry)** el potencial de la celda varía en función del tiempo. En el experimento potenciostático intermitente o **PITT (Potentiostatic Intermittent Titration Technique)** o **SPECS (Step Potential Electrochemical Spectroscopy)** se aplican pequeños pasos de potencial, lo que origina que el sistema genere una cierta cantidad de corriente, la cual circula por el mismo hasta que el potencial impuesto corresponda con el de equilibrio. Por medio de esta técnica

podemos analizar de manera más clara y detallada el comportamiento del sistema durante el proceso de inserción, a través de las curvas I-E. Según sea la variable controlada en cada experimento es la respuesta del sistema, como se muestra en la figura II.3.

(a)



(b)

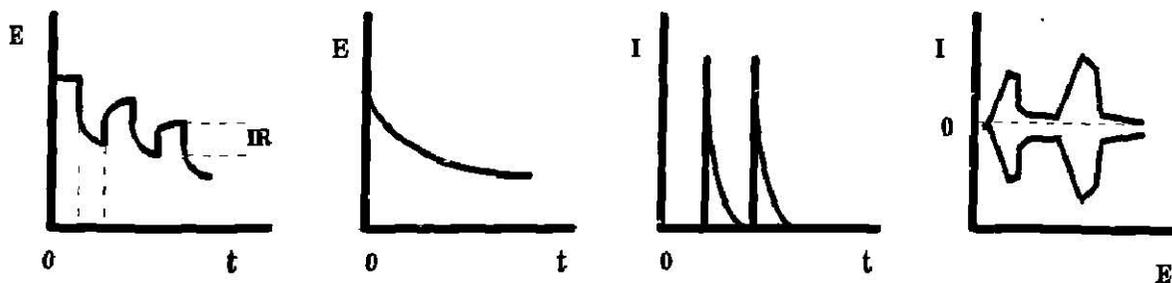


Figura II.3 Aplicación de una variable controlada (a) y respuesta del sistema (b) en las distintas técnicas electroquímicas. Tomada de la referencia 11.

En los experimentos realizados utilizando como material activo K_2WO_4 se aplicó una intensidad de corriente de $\pm 30 \mu A$ de modo galvanostático y se realizó un barrido de ± 10 mV/h de modo potencioestático. Los intervalos de potencial de trabajo fueron de 3.0-1.0 voltios, 3.0-0.5 voltios y 3.0-0.0 voltios. Para la fase $K_2W_3O_{10}$ la intensidad de corriente aplicada típicamente fue de $\pm 60 \mu A$ en los experimentos galvanostáticos y en los potencioestáticos se realizó un barrido de potencial de ± 10 mV/h. Se trabajó en los mismos rangos de potencial que la fase 1:1. Las condiciones experimentales para la fase $K_2W_4O_{13}$ fueron similares a las de la fase 1:3, sólo que, además de los rangos de potencial de trabajo mencionados se realizaron estudios entre 3.0-1.5 voltios y de 3.0-1.2 voltios.

II.4 Evaluación de la energía libre de reacción (ΔG)

Las mediciones experimentales obtenidas en las técnicas electroquímicas están relacionadas directamente con parámetros termodinámicos de la reacción. Debido a esto y a la alta resolución de tales medidas, la evaluación de un parámetro termodinámico como el ΔG de reacción es más sencillo y preciso que muchos de los métodos convencionales.

En una celda electroquímica, la diferencia de potencial está relacionada con la diferencia de potencial químico entre los componentes del ánodo y los del cátodo siguiendo la ecuación II.4.1.

$$E = - (\mu_c - \mu_a) / z_e \quad \text{Ec. II.4.1}$$

donde “E” es el potencial de circuito abierto, “ μ_c ” es el potencial químico del átomo insertado en el cátodo, de la misma manera que “ μ_a ” corresponde al del mismo átomo en su estado basal, mientras que “ z_e ” es la carga del ion. Dicho gradiente de potencial está relacionado con el ΔG de la reacción y corresponde a la cantidad de energía que puede ser utilizada para realizar un trabajo, por lo que es importante el cálculo de este parámetro termodinámico siempre que se estudie un material con posibles aplicaciones en baterías.

Para la evaluación de la energía libre de reacción hemos utilizado la siguiente fórmula:

$$\Delta G = -z_e F \int_{x_0}^{x_1} E dx \quad \text{Ec. II.4.2}$$

donde “ z_e ” es la carga del ion y “F” es la constante de Faraday.

Debemos mencionar que la variación de la energía libre en función de la composición debe ser evaluada en condiciones de equilibrio y a temperatura constante. En nuestro caso, hemos hecho experimentos galvanostáticos en los que consideramos que el sistema alcanza el equilibrio cuando la velocidad de variación del potencial es igual o menor a 10 mV/h.

Los pulsos de intensidad de corriente fueron de $\pm 30 \mu\text{A}$ para la fase K_2WO_4 , de $\pm 60 \mu\text{A}$ para la fase $\text{K}_2\text{W}_3\text{O}_{10}$ y de $\pm 30 \mu\text{A}$ para la fase $\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$. Dichos valores de intensidad de corriente fueron aplicados durante el tiempo necesario para que se llevase a cabo la inserción de una cantidad de litio predeterminada, permitiendo entonces la relajación del sistema. En todos los experimentos se mantuvo la temperatura a $25 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$. La evaluación de la expresión $\int E dx$ (a partir de curvas E-x) se realizó utilizando el procesador matemático del programa *Kaleidagraph*¹³.

II.5 Cálculo de la capacidad específica de celda

La capacidad de una celda es una de las variables fundamentales que se deben considerar para que una reacción de inserción llegue a ser utilizada en una batería comercial. Este parámetro nos da idea del número de electrones que circulan por el circuito externo durante la etapa de descarga¹⁴. Se puede expresar con la siguiente ecuación:

$$C = nzF \quad \text{Ec. II.5.1}$$

donde “n” es el número de moles de la especie activa de la reacción, “z” es el número de electrones por cada mol y “F” es la constante de Faraday. La desventaja de utilizar este parámetro como referencia para la construcción de una batería real es que éste no es una característica del sistema, sino de una celda en particular. Por lo tanto es más práctico utilizar la capacidad específica C_e , la cual se define como:

$$C_e = C / W_t \quad \text{Ec. II.5.2}$$

donde “ W_t ” representa el peso de material activo.

De este modo, al calcular la capacidad específica de la celda obtenemos directamente la cantidad de electricidad que se puede almacenar por unidad de masa.

CAPITULO III

RESULTADOS Y DISCUSION

III.1 Caracterización de los óxidos de partida

Una vez llevada a cabo la reacción por estado sólido, la formación de las fases K_2WO_4 , $K_2W_3O_{10}$ y $K_2W_4O_{13}$ fue confirmada a través de la técnica de difracción de rayos-X en polvos. Los difractogramas obtenidos en cada caso se muestran en las figuras III.1, III.2, y III.3 respectivamente. Como se observa en cada difractograma, todas las fases fueron obtenidas en forma pura, o bien, con la presencia de algunas impurezas (señaladas con *), las cuales al estar presentes sólo en pequeñas concentraciones fueron consideradas como despreciables para nuestro estudio electroquímico.

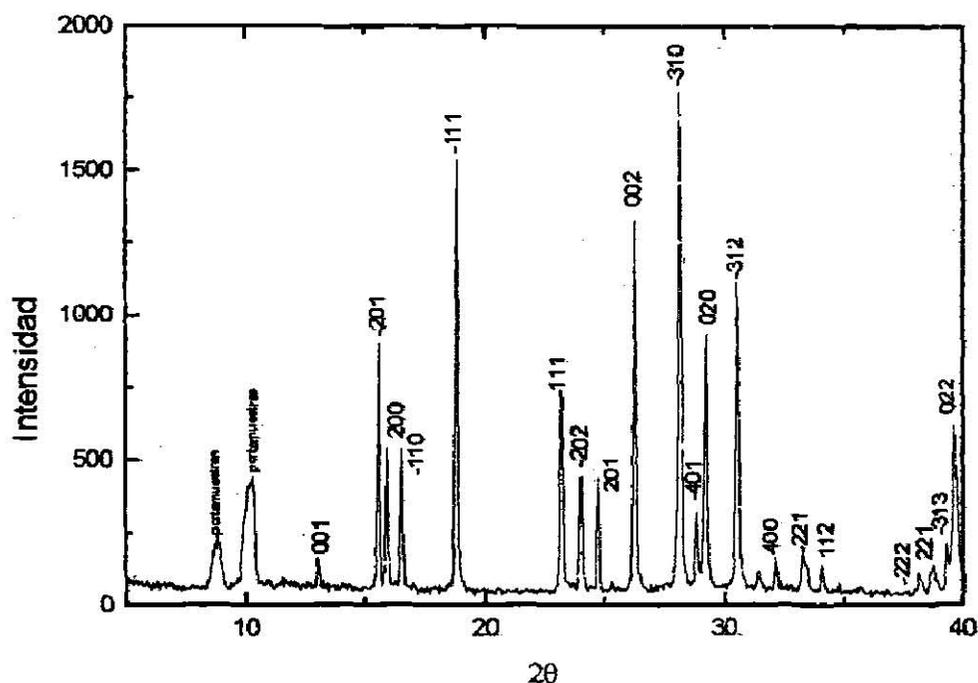


Figura III.1 Difracción de rayos-X que muestra la formación de K_2WO_4 .

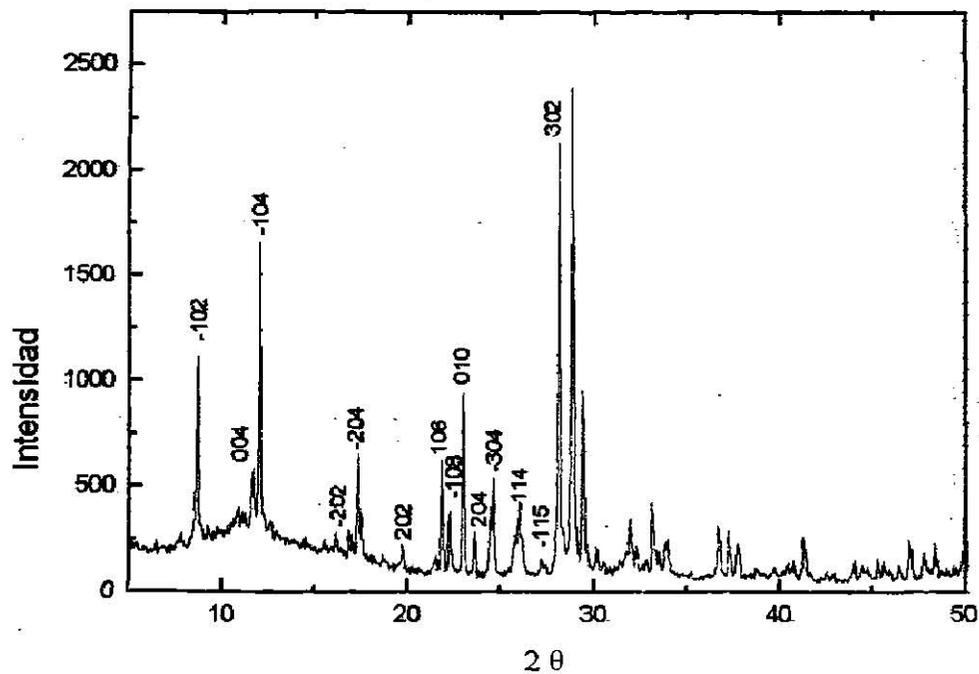


Figura III.2 Difracción de rayos-X que muestra la formación de $K_2W_3O_{10}$.

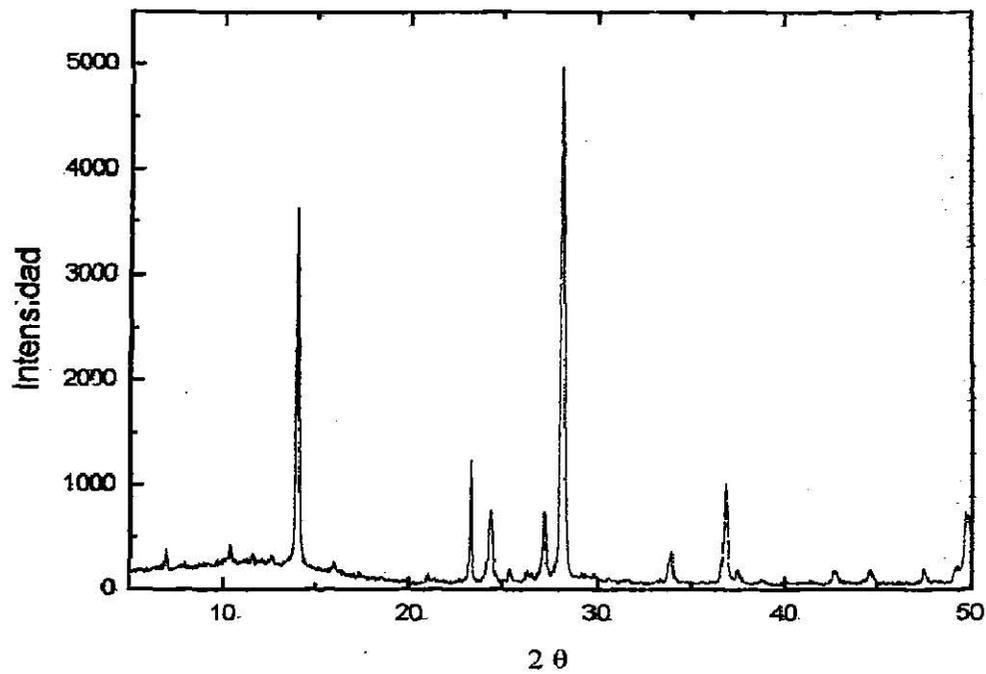
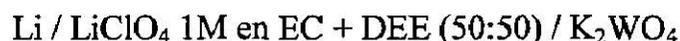


Figura III.3 Difracción de rayos-X que muestra la formación de $K_2W_4O_{13}$.

III.2 Inserción de litio

III.2.1 Li en K_2WO_4

La configuración general de las celdas electroquímicas utilizadas fue:



aunque en algunos casos, cuando el potencial mínimo de trabajo fue inferior a 0.5 V vs $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$, el electrolito utilizado fue una solución 1M de LiClO_4 en carbonato de etileno (EC) y dimetil carbonato (DMC) en relación 1:2 de dichos solventes.

La figura III.4 muestra la evolución del potencial de la celda en función de la cantidad de litio insertado para una serie de ciclos de carga-descarga de dos celdas $\text{Li}/\text{K}_2\text{WO}_4$ en las que el potencial mínimo de trabajo ha sido limitado a 0.5 y 0.2 V vs $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$.

El común denominador de estas curvas es la presencia de una región de potencial semi-constante, el cual está presente a un potencial promedio ligeramente inferior a 1.0 V vs $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$. Dicha meseta desaparece durante el proceso de carga e indudablemente es la responsable de la imposibilidad que presenta el sistema para extraer el litio insertado. El hecho de que las curvas de carga-descarga no coincidan indica la presencia de al menos un proceso irreversible. A pesar de ello, se observa cierta reversibilidad después del primer ciclo, aunque realmente, se trata de una cantidad de litio muy pequeña. De hecho, la máxima cantidad de litio insertado durante la primera descarga hasta 0.5 V, $x = 0.35$, indica una muy baja capacidad de esta fase (30 Ah/Kg) para la inserción de litio.

Estos resultados muestran una pobre capacidad de K_2WO_4 ante la incorporación de litio para los potenciales mínimos de trabajo utilizados. De hecho, cuando se descargó una celda hasta un potencial mínimo de trabajo cercano a 0.0 V, la reacción resultó ser completamente irreversible, presentando incluso cierta inestabilidad de la celda lo cual dificultó el análisis del sistema.

Como hemos visto, la descarga de celdas hasta 0.5, 0.2 y 0.0 V conduce siempre a la incorporación de litio de manera irreversible. Sin embargo, como muestra la figura III.4, limitando el potencial hasta 0.2 V, detectamos la presencia de una región donde parte del litio insertado puede extraerse reversiblemente (cerca del 46%). De cualquier forma, hablamos en todo caso de cantidades de litio insertado muy pequeñas.

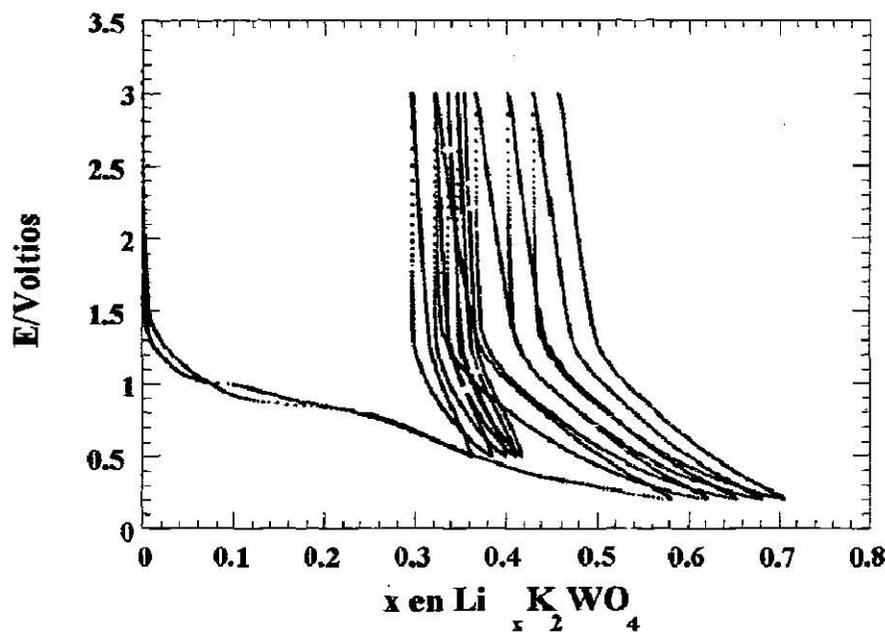


Figura III.4 Curvas E-x obtenidas del ciclado de celdas Li/K_2WO_4

A fin de obtener mayor información a cerca del comportamiento del sistema durante los procesos de carga-descarga realizamos experimentos en condiciones potenciostáticas. El voltamograma presentado en la figura III.5 muestra en la curva de descarga un máximo en la intensidad de corriente que se relaciona con la meseta presentada en la figura III.4 para el mismo valor de potencial (aproximadamente 1.0 V vs $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$). En el caso de que la reacción fuera reversible, la curva de carga sería idealmente imagen de espejo de la curva de descarga. En este caso no se presenta dicha reversibilidad, situación que mencionamos previamente después de haber analizado los datos de las curvas E-x.

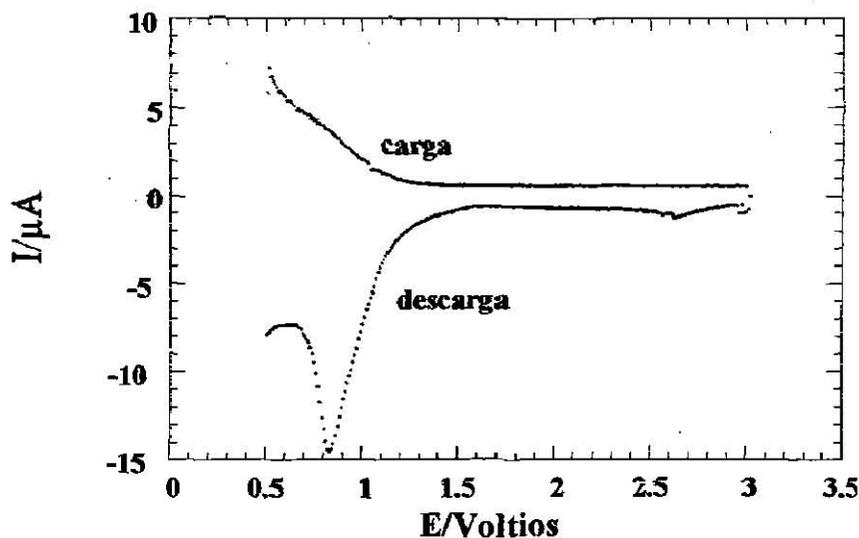


Figura III.5 Voltamograma obtenida para la carga y descarga de una celda $\text{Li}/\text{K}_2\text{WO}_4$

La incapacidad de K_2WO_4 para alojar litio, así como la irreversibilidad observada para pequeñas cantidades de ion insertado, pueden tener su origen en aspectos de tipo estructural. Ciertamente, tomando en cuenta la estructura cristalina de K_2WO_4 mostrada en la figura III.6 observamos que ésta no posee un enrejado cristalino abierto. Buscando el origen de la incapacidad del sistema para insertar reversiblemente pequeñas cantidades de litio, hemos recurrido a la toma de datos de difracción de rayos-X *in situ*. A través de esta técnica hemos podido seguir la evolución estructural del enrejado cristalino del óxido de partida conforme se va alojando litio dentro de su estructura.

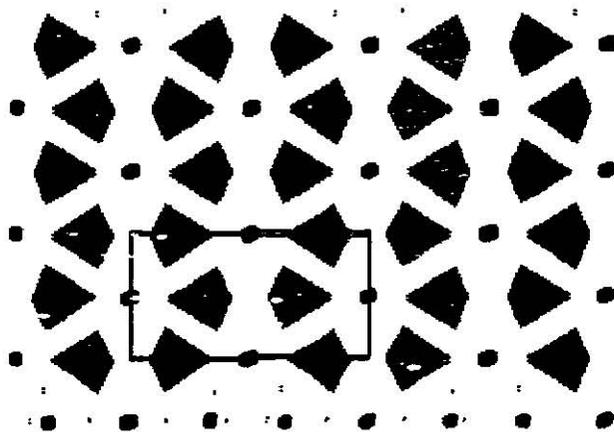


Figura III.6 Estructura cristalina de K_2WO_4 tomada de la referencia 15.

La figura III.7 muestra una serie de difractogramas para muestras con composición $Li_xK_2WO_4$ tomados durante la descarga de la celda. Estos datos fueron tomados en un intervalo de $2\theta = 20^\circ - 50^\circ$. Las reflexiones marcadas con asterisco corresponden a señales del portamuestras.

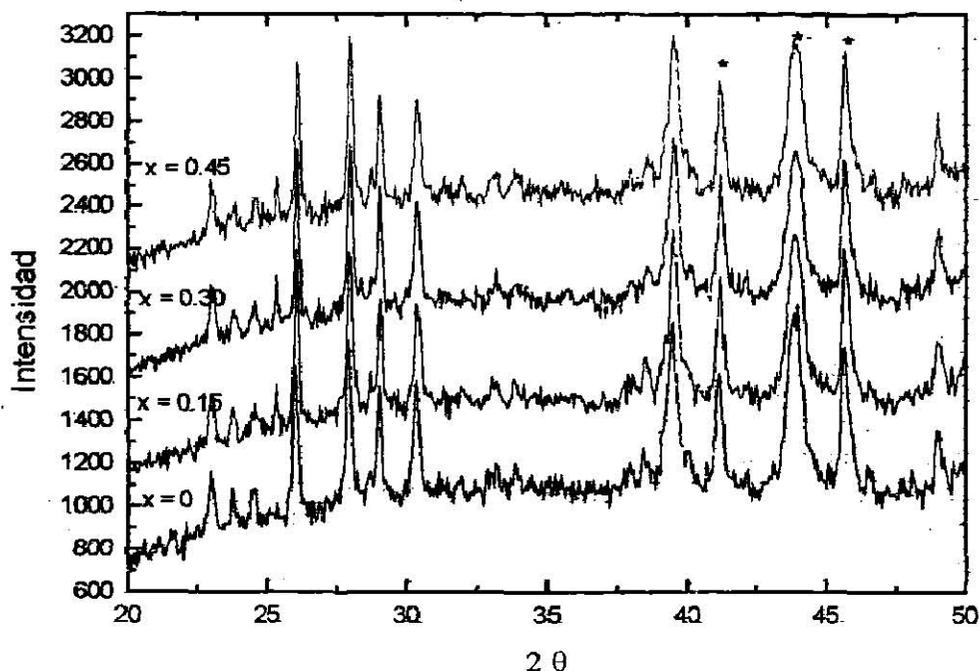


Figura III.7 Difractogramas tomados durante la descarga de una celda $\text{Li}/\text{K}_2\text{WO}_4$

Podemos observar que el difractograma obtenido cuando $x = 0$, es exactamente el mismo que presentan los compuestos $\text{Li}_{0.15}\text{K}_2\text{WO}_4$, $\text{Li}_{0.3}\text{K}_2\text{WO}_4$ y $\text{Li}_{0.45}\text{K}_2\text{WO}_4$, lo cual puede indicar que no existe un cambio estructural provocado por la inserción de litio en el tungstato de partida. Lo anterior puede tener explicación si tomamos en cuenta la poca cantidad de litio insertado. Más aún, no debemos olvidar la contribución del carbono a potenciales de reducción cercanos a 0.0 V vs Li^+/Li^0 .

III.2.2 Li en $K_2W_3O_{10}$

Conforme nos acercamos a la región rica en WO_3 dentro del diagrama K_2O-WO_3 aparecen los llamados politungstatos, compuestos todos ellos con estructuras complejas pero abiertas para la inserción de litio. El segundo de estos politungstatos en formarse es $K_2W_3O_{10}$, cuya estructura se ha representado en la figura III.8.

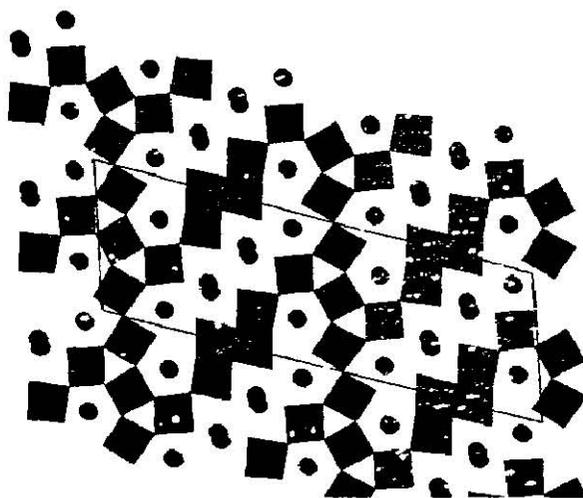


Figura III.8 Estructura de $K_2W_3O_{10}$ tomada de la referencia 16.

La estructura de $K_2W_3O_{10}$ mostrada en la figura III.8 está formada por octaedros distorsionados de WO_6 . Cuatro octaedros se encuentran unidos compartiendo aristas para formar un grupo de W_4O_{18} y cinco octaedros WO_6 unidos a través de sus vértices para formar un grupo W_5O_{24} . Además, esos pequeños grupos están unidos entre sí a través de sus vértices. Los iones potasio ocupan sitios en los túneles presentes. Esta estructura presenta dos huecos triangulares en el grupo W_5O_{24} , teniendo una celda unidad 4 huecos de este tipo donde es posible el alojamiento de litio.

En la figura III.9 hemos representado varios ciclos de carga-descarga para dos celdas en las que hemos utilizado $K_2W_3O_{10}$ como cátodo, limitando el potencial de trabajo a 1.0 y 0.5 V respectivamente. Existe una diferencia considerable en la cantidad de litio insertado cuando el potencial se limita a 0.5 V con respecto al obtenido cuando se descarga la celda a 1.0 V, esto es, de $x_{\text{máx}} = 1.3$ a $x_{\text{máx}} = 6.4$. Esta diferencia tiene su origen en la existencia de una larga meseta de potencial semiconstante que se presenta a un potencial promedio de 1.0 V vs Li^+/Li^0 .

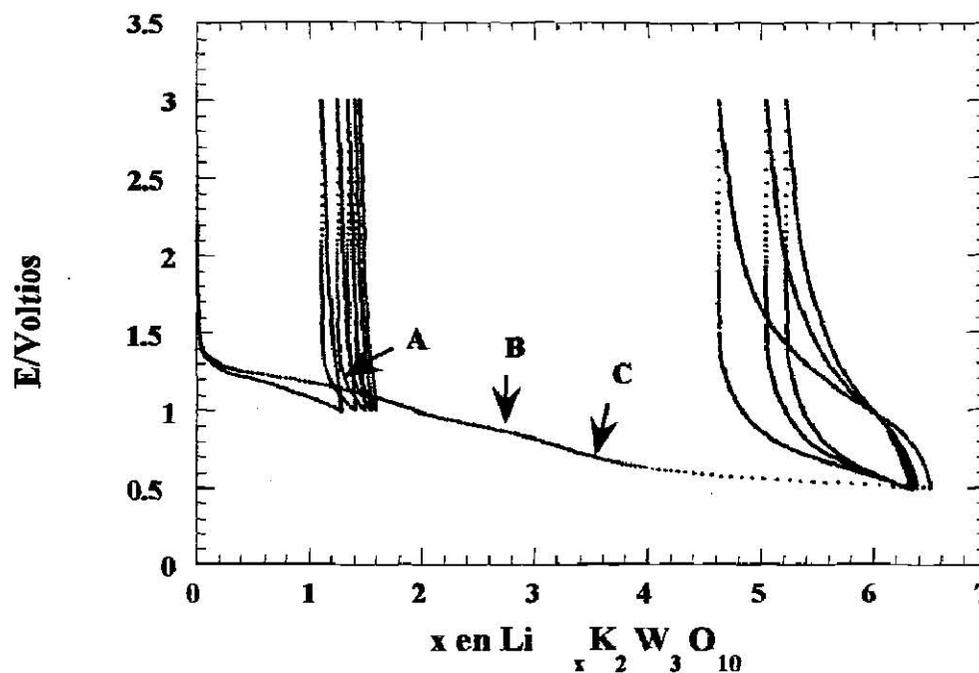


Figura III.9 Curvas E-x obtenidas del ciclado de dos celdas $Li/K_2W_3O_{10}$, en las que se ha limitado el potencial a 1.0 y 0.5 V.

La característica principal de la curva de descarga de $Li/K_2W_3O_{10}$ hasta 0.5 V, es precisamente esta región de potencial semiconstante. No obstante, es importante apuntar la presencia de tres ligeros cambios de pendiente en la curva E-x, señalados como A, B y C, los cuales pueden ser indicativos de un igual número de procesos. La existencia de estos procesos puede contribuir, de manera global o aislada, a transformaciones del material.

Tales transformaciones pueden ser la causa de que sólo el 28% del litio insertado pueda ser removido después de la primera descarga. Así, la máxima capacidad específica alcanzada para la celda es de 220 Ah/Kg, la cual se pierde considerablemente después del primer ciclo y posteriormente se va perdiendo de manera gradual ante sucesivos ciclos de carga y descarga.

La existencia de tres etapas en el proceso de inserción de litio en $K_2W_3O_{10}$ queda claramente confirmada a partir del voltamograma de la figura III.10. La existencia de estos se manifiesta a través de la presencia de tres máximos de reducción (A, B y C). Obsérvese la desaparición de dichos máximos durante el proceso de carga y la aparición de una especie de hombro en los mismos valores de potencial donde existieron procesos de reducción. Aún más, ante sucesivos procesos de reducción los máximos desaparecen, indicando claramente la naturaleza irreversible de la inserción de litio en $K_2W_3O_{10}$.

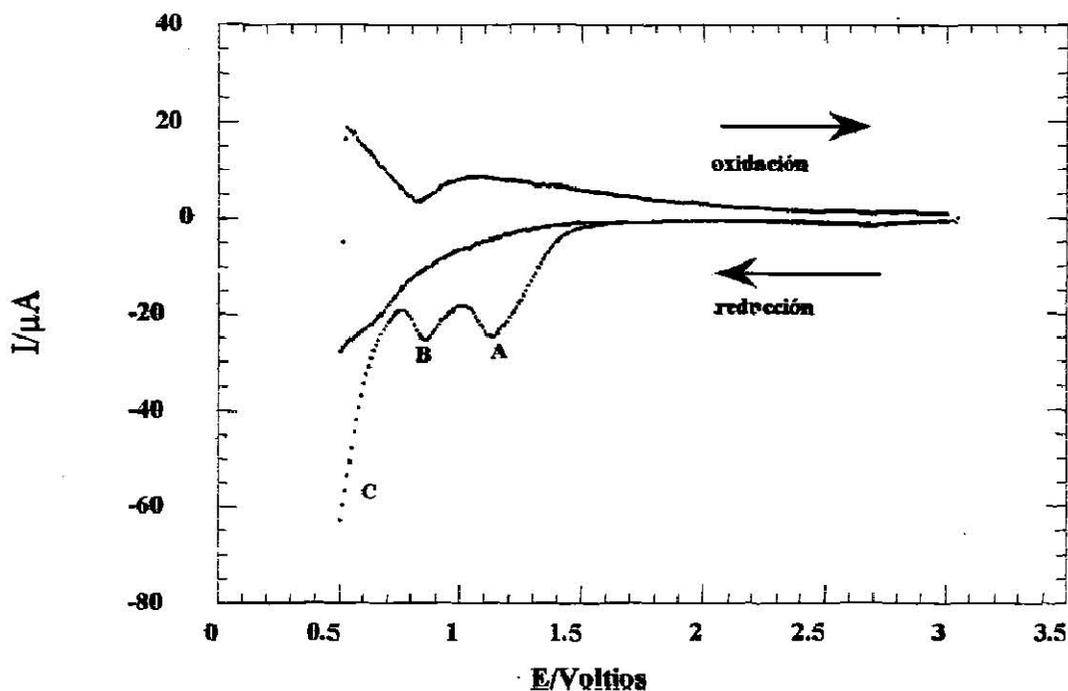


Figura III.10 Curvas E-I para el ciclo de una celda $Li//K_2W_3O_{10}$, donde se observa la irreversibilidad ante sucesivos ciclos de carga-descarga.

Con el fin de conocer el origen de esta irreversibilidad hemos analizado la cinética del sistema mediante el perfil de las curvas I-t (ver figura III.11). A través de éstas, podemos inferir si tal irreversibilidad proviene de transiciones de fase de primer orden, donde el movimiento de la interfase crearía una histéresis en el sistema, o bien, otro tipo de transformaciones.

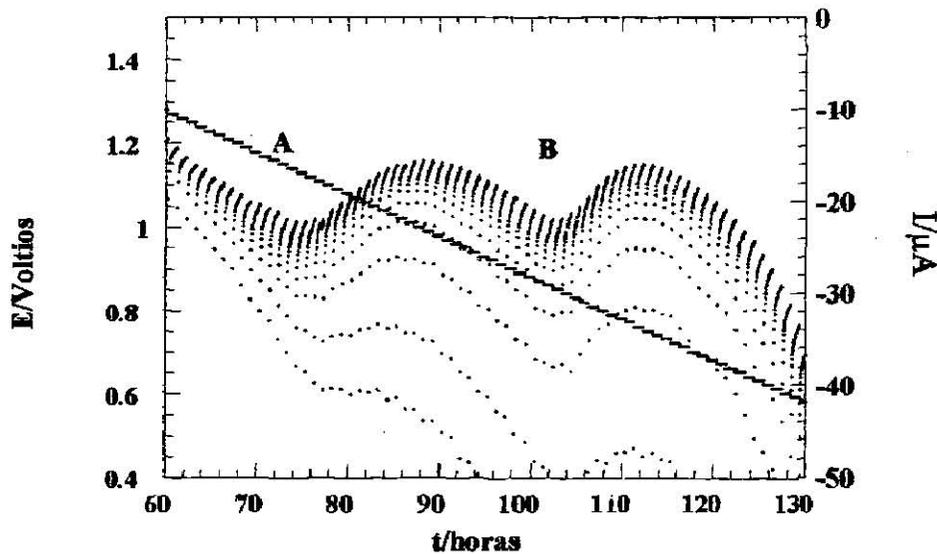


Figura III.11 Curvas I-t correspondientes a los máximos A y B de la figura III.10

En la figura III.11 hemos representado el cronoamperograma de las zonas vecinas a los máximos A y B de la figura III.10. Podemos ver alrededor del máximo A una cierta asimetría de las curvas I-t antes y después del máximo de reducción. Por otra parte, la forma del máximo B presenta una mayor simetría, debido a que para cada valor de E las curvas I-t tienen una forma de relajación similar. El comportamiento del sistema durante el proceso B puede tener su origen en una transición continua de fase¹⁷. Mientras tanto, al igual que el proceso A, el proceso denominado C presenta un comportamiento típico de una transición de primer orden, observándose curvas I-t donde la relajación de la intensidad de corriente no sigue un comportamiento de acuerdo a una función de $t^{-1/2}$.

Con el fin de encontrar una región donde el litio pudiera ser removido en mayores proporciones, realizamos también la descarga de la celda $\text{Li}/\text{K}_2\text{W}_3\text{O}_{10}$ hasta un potencial cercano a 0.0 V vs $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$. Lo anterior fue realizado tomando en cuenta reportes previos que describen la amorfización del óxido de partida a potenciales bajos acompañada de la aparición de una gran capacidad para insertar litio reversiblemente¹⁸. No obstante, lo anterior no sucedió en este sistema y, de hecho, sólo el 22% del litio insertado pudo ser removido de $\text{K}_2\text{W}_3\text{O}_{10}$.

Para elucidar el origen de la irreversibilidad que presenta el sistema, la cual hemos observado en todo el intervalo de trabajo, hemos llevado a cabo la toma de difracción de rayos-X *in situ* del proceso de inserción.

En la figura III.12 hemos representado una serie de difractogramas para $\text{Li}_x\text{K}_2\text{W}_3\text{O}_{10}$ ($x = 1$, $x = 2$ y $x = 3$) donde podemos notar una amorfización gradual de la estructura cristalina del compuesto de partida, ya que la intensidad de las reflexiones disminuye a medida que procede la inserción de litio. Por lo anterior, podemos atribuir a la deformación estructural de la fase el hecho de que el sistema sea irreversible ante la inserción de litio. Aunque al llegar al potencial mínimo de trabajo la estructura del compuesto aún no es completamente amorfa, es obvio que durante la carga de la celda no ocurre la recuperación de la estructura original, ya que si esto sucediera, el proceso de inserción sería reversible.

Por otro lado, tomando en cuenta que la celda unidad de la estructura cristalina de $\text{K}_2\text{W}_3\text{O}_{10}$ tiene 4 huecos triangulares (ver figura III.8), y que a un potencial mínimo de trabajo de 0.5 V se insertan aproximadamente 6 iones litio podemos inferir que en cada hueco triangular se encuentra alojado al menos un ion litio. No obstante, el hueco triangular sólo es capaz de acomodar un litio dadas sus dimensiones y lo encontrado en bibliografía¹⁸. El acomodo de litio en sitios ocupados por el potasio es poco probable dado el tamaño de éste último y la repulsión electrostática entre iones. Por lo anterior parece razonable pensar en la degradación de la estructura para composiciones cercanas a $\text{Li}_4\text{K}_2\text{W}_3\text{O}_{10}$.

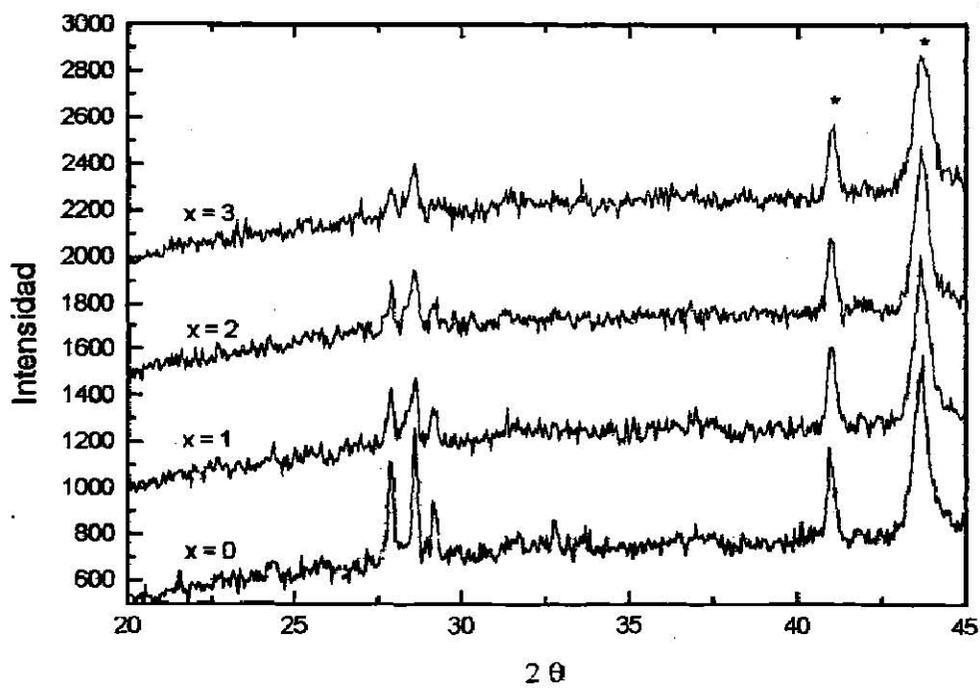


Figura III.12 Difractogramas obtenidos durante la descarga de una celda para $\text{LiK}_2\text{W}_3\text{O}_{10}$, $\text{Li}_2\text{K}_2\text{W}_3\text{O}_{10}$ y $\text{Li}_3\text{K}_2\text{W}_3\text{O}_{10}$.

III.2.3 Li en $K_2W_4O_{13}$

Continuando con el diagrama de fases K_2O-WO_3 hacia la zona más rica en WO_3 , observamos la aparición de nuevos politungstatos con estructuras cristalinas cada vez más complejas. Así, la siguiente fase en aparecer es la formada en la relación 1:4, esto es, $K_2W_4O_{13}$. La estructura de $K_2W_4O_{13}$ está constituida por octaedros distorsionados de WO_6 ; seis octaedros se unen a través de sus vértices para formar un anillo de seis miembros, dichos anillos están unidos a lo largo del eje c compartiendo los vértices de los octaedros. Una cadena de octaedros conecta al anillo hexagonal de octaedros compartiendo sus vértices. El potasio se encuentra en los túneles hexagonales y pentagonales de la estructura. En una celda unidad de esta estructura podemos encontrar seis huecos triangulares, por lo que es de esperarse que aumente en esta fase el número de litio insertado, ya que, además, en cada hueco puede alojarse al menos un ion litio (ver figura III.13).

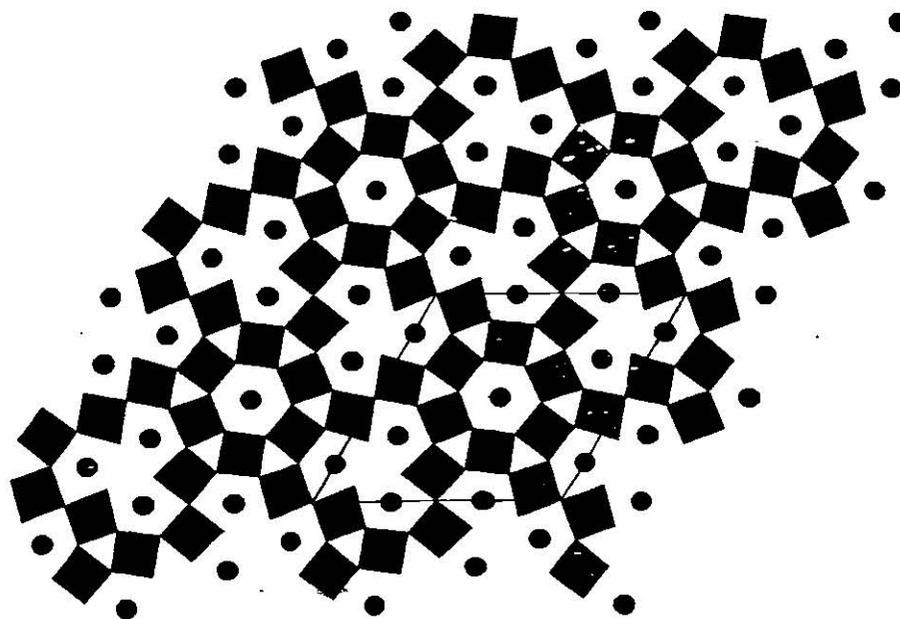


Figura III.13 Estructura cristalina de $K_2W_4O_{13}$ tomada de la referencia 19.

Las curvas E-x obtenidas a partir del ciclado de tres celdas, en las que el potencial límite de trabajo fue 1.0, 0.5 y 0.0 V vs $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$ se muestran en la figura III.14. Como se observa, la cantidad de litio insertado es grande respecto a la cantidad que se logra insertar en las fases anteriores, sobre todo respecto a la fase 1:1. No obstante, debemos considerar que existen 4 átomos de W y por lo tanto se requiere una mayor transferencia de electrones para reducir todo el W presente. Nuevamente el proceso de inserción ocurre de manera irreversible, aunque al igual que en los casos anteriores después del primer ciclo de carga-descarga se presenta cierta reversibilidad para una determinada cantidad de litio. En este caso, dicha reversibilidad se ve más pronunciada y más atractiva ya que el porcentaje de litio removido es de 56% cuando el potencial se limita a 1.0 V y de 50% cuando se limita a 0.5 V. Dichos porcentajes son mayores a los porcentajes de litio que se logran remover en las fases 1:1 y 1:3.

Podemos notar en la figura III.14 a) un cambio de pendiente pronunciado, marcado como *, el cual antecede a una larga meseta. Es de suponerse que mientras disminuya el potencial de trabajo la meseta continúe existiendo en un mayor intervalo de composición hasta que la transformación haya ocurrido en su totalidad. Tal ampliación de la meseta puede observarse en las figuras III.14 b) y III.14 c).

Como hemos observado, al disminuir el potencial de trabajo aumenta la irreversibilidad del proceso de inserción de litio en $\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$. Por lo anterior, se llevaron a cabo experimentos en los que se limitó el potencial mínimo de trabajo a más altos valores, buscando así una zona donde el porcentaje de litio removido fuera mayor. Para ello se trabajó en unos intervalos de potencial de 3.0 a 1.2 V y de 3.0 a 1.5 V. Los diagramas E-x obtenidos se muestran en las figuras III.15 y III.16, respectivamente.

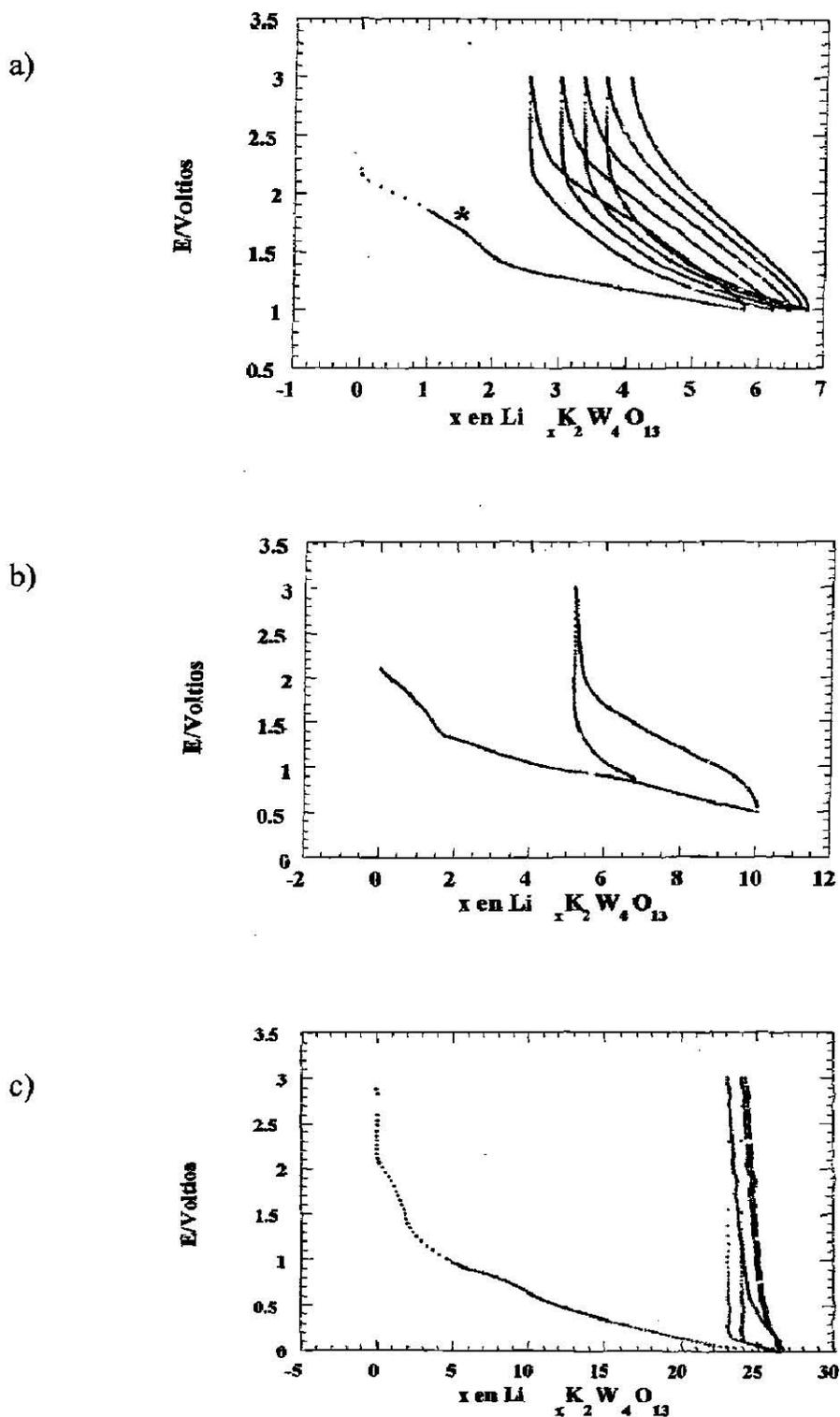


Figura III.14 Curvas E-x correspondientes al ciclado de tres celdas Li//K₂W₄O₁₃:

a) E_{min} = 1.0 V b) E_{min} = 0.5 V c) E_{min} = 0.0 V.

Como hemos observado, al disminuir el potencial de trabajo aumenta la irreversibilidad del proceso de inserción de litio en $K_2W_4O_{13}$. Por lo anterior, se llevaron a cabo experimentos en los que se limitó el potencial mínimo de trabajo a valores más altos, buscando así una zona donde el porcentaje de litio removido fuera mayor. Para ello se trabajó en unos intervalos de potencial de 3.0 a 1.2 V y de 3.0 a 1.5 V. Los diagramas E-x obtenidos se muestran en las figuras III.15 y III.16, respectivamente.

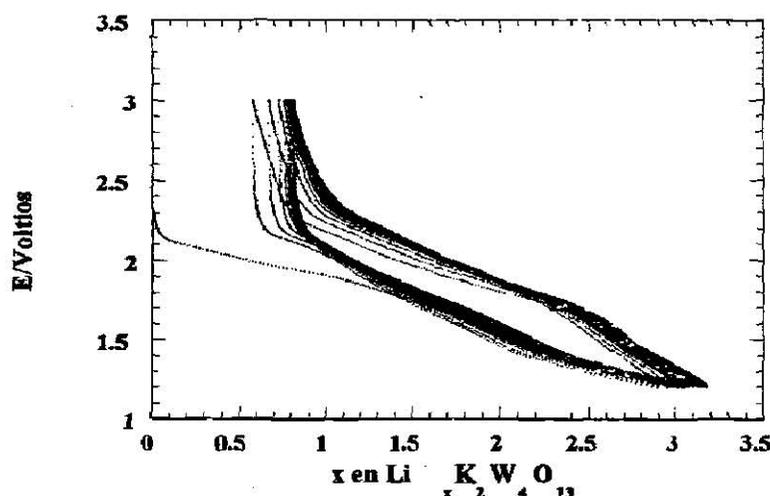


Figura III.15 Curvas E-x de 15 ciclos de carga-descarga de una celda con $K_2W_4O_{13}$ como material activo, donde se ha limitado el potencial a 1.2 V.

En la figura III.15 se han representado 15 ciclos de carga-descarga de una celda hasta un potencial mínimo de trabajo de 1.2 voltios. En este diagrama podemos observar una considerable capacidad del sistema para remover al litio insertado en sucesivos ciclos. En este experimento, la máxima cantidad de litio insertado conduce a una capacidad de 82 Ah/Kg. Dicha capacidad va disminuyendo ante sucesivos ciclos de carga-descarga. No obstante, la variación en la capacidad no es tan drástica como cuando el potencial mínimo de trabajo fue inferior a 1.0 V, y aún más, varía mucho menos después del primer ciclo de carga-descarga.

La figura III.16 muestra 25 ciclos de carga-descarga de una celda en la que el potencial se limitó hasta 1.5 V. Observamos nuevamente una gran capacidad para ciclar litio de manera reversible después del primer ciclo. La máxima cantidad de litio insertado es de 2.1, lo cual conduce a una capacidad específica de celda de 56 Ah/Kg. Esta capacidad se mantiene más o menos estable después del primer ciclo, ya que con las condiciones de trabajo de este experimento el sistema presenta mayor reversibilidad que las observadas con los experimentos anteriores.

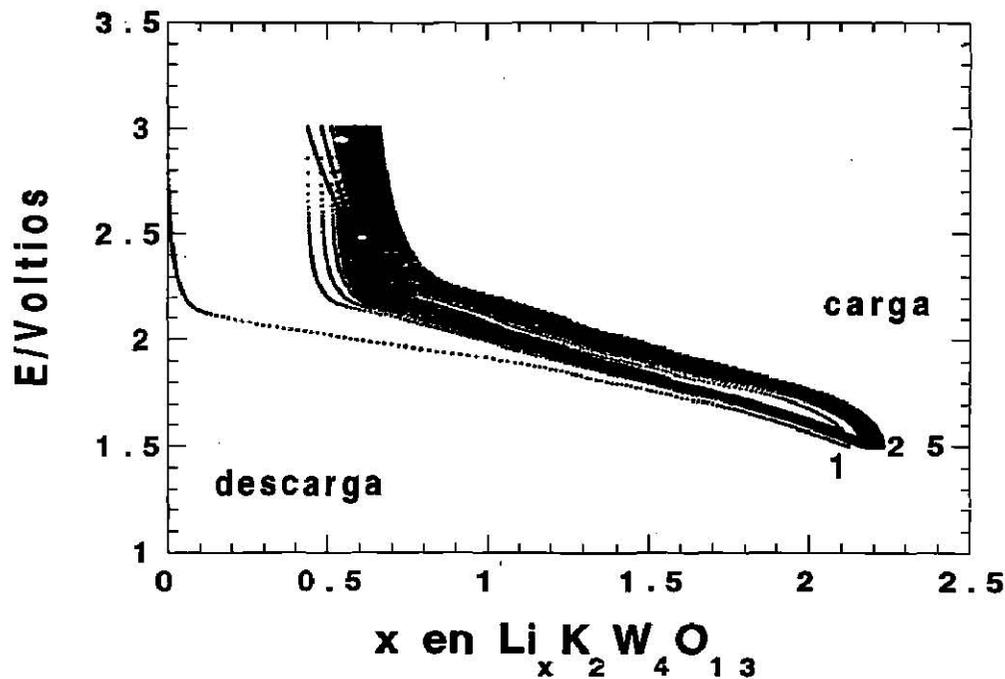


Figura III.16 Curvas E-x de 25 ciclos de carga-descarga de una celda $\text{Li}/\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$, donde el potencial se ha limitado a 1.5 V.

Observemos que cuando $E_{\min} = 1.2$ V se logran insertar aproximadamente 3 iones litio, lo cual significa que sólo 3 de los 6 huecos que presenta la estructura están ocupados, y más aún, cuando $E_{\min} = 1.5$ V ni siquiera se alcanzan a ocupar tres de los seis huecos disponibles. Lo anterior trae como consecuencia la posibilidad de la relajación de la estructura ante la entrada de 2-3 litios. Ya que la base de la estructura lo constituyen unidades WO_6 unidas por vértices puede favorecer esta situación. Así podríamos explicar la reversibilidad observada para este intervalo de composición.

En las figuras III.17 a) y III.17 b) hemos representado la variación de la capacidad específica de celda respecto al número de ciclos para las celdas correspondientes a las de las figuras III.15 y III.16, respectivamente.

A pesar de que las capacidades obtenidas a bajos potenciales son mayores a las obtenidas a altos potenciales (debido a que la cantidad de litio insertado aumenta a potenciales bajos), éstas se pierden drásticamente después del primer ciclo.

Con el objetivo de conocer más a cerca del proceso de inserción de litio en $K_2W_4O_{13}$, recurrimos a la realización de experimentos potencioestáticos gracias a los cuales pudimos observar algunos detalles de los procesos que en las curvas E-x no son apreciables. El voltamograma obtenido del ciclado de una celda $Li//K_2W_4O_{13}$ se muestra en la figura III.18. En esta figura se observa la clara irreversibilidad que presenta el sistema cuando el potencial de trabajo se ha limitado a 0.5 V, ya que durante la carga de la celda no se presentan los procesos equivalentes a los definidos en la curva de descarga. Se observan además, varias etapas a través de las cuales ocurre la inserción de litio, a las que, para una mejor discusión, hemos marcado como I, II, III y IV (ver figura III.18).

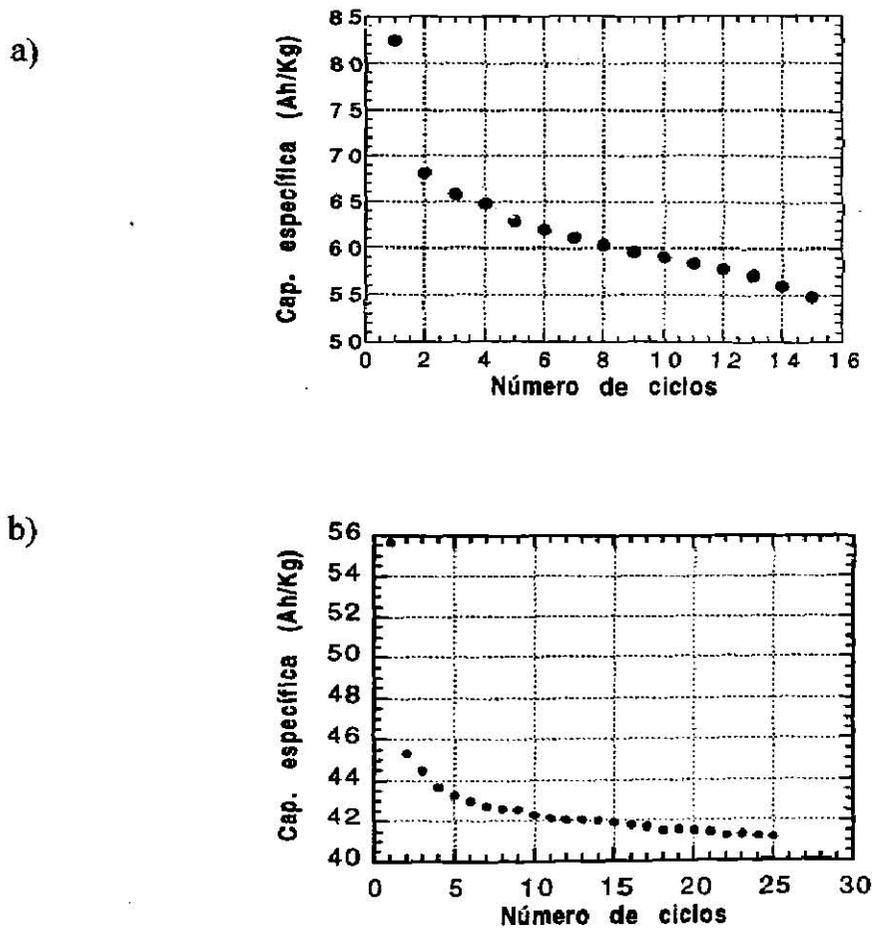


Figura III.17 Variación de la capacidad específica de celda en función del número de ciclos cuando el potencial se limita a a) 1.2 V y b) 1.5 V.

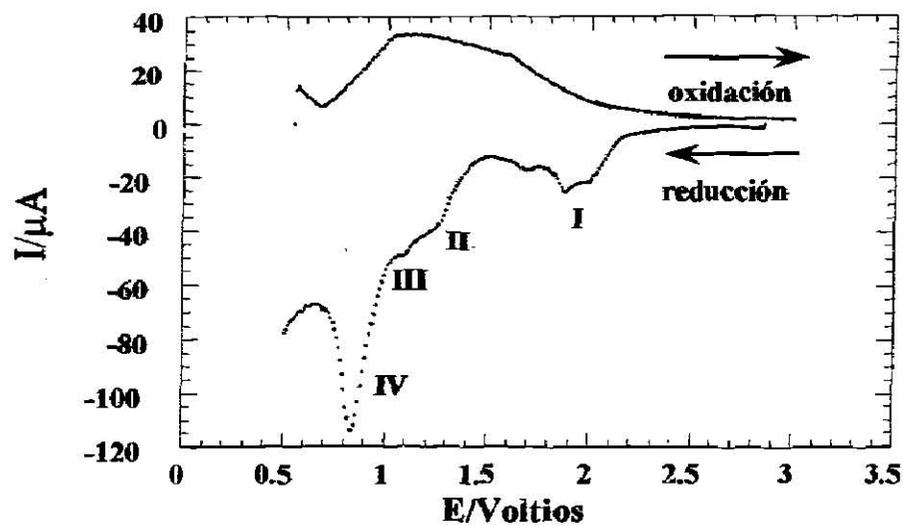


Figura III.18 Curvas E-I para un ciclo de carga-descarga de una celda $\text{Li}/\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$

En la figura III.19 se muestran una serie de curvas I-t para la zona vecina al máximo pico de reducción (IV). Basándose en la forma de dichas curvas podemos inferir en la existencia de una transición continua de fase. Sobre la misma base, los máximos de reducción marcados como I, II y III corresponden a transiciones de primer orden.

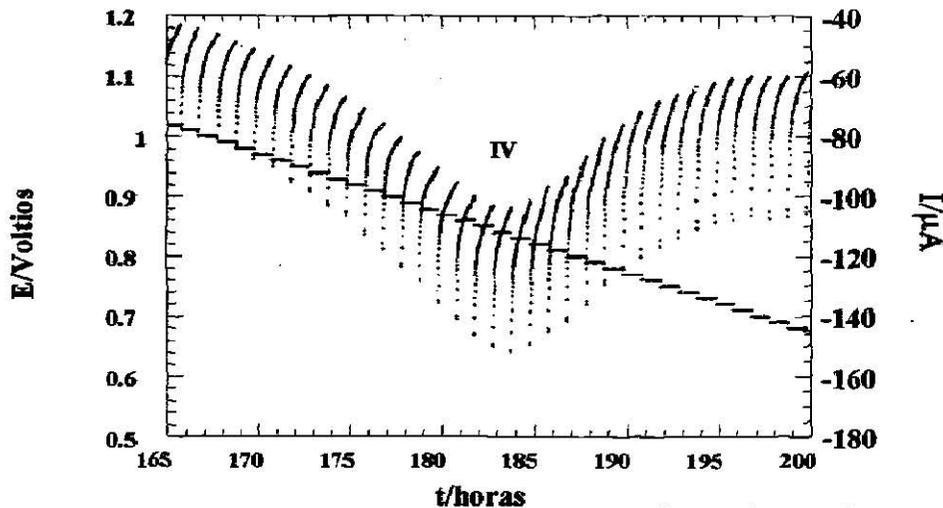


Figura III.19 Cronoamperograma correspondiente a la zona de reducción IV de la figura III.18

Por otra parte es posible que el alto grado de reversibilidad que presenta el sistema a potenciales altos (1.5 y 1.2 V) se deba a que el enrejado cristalino del compuesto de partida no haya sufrido aún cambios drásticos que impidan la difusión del litio a través de los huecos que inicialmente presenta la estructura mencionada.

El estudio electroquímico realizado nos lleva a buscar la razón del comportamiento del sistema durante la inserción de litio, para lo cual llevamos a cabo la toma de datos de difracción de rayos-X mientras se inserta litio en $K_2W_4O_{13}$. La figura III.20 muestra una serie de difractogramas tomados durante la descarga de una celda $Li//K_2W_4O_{13}$, dicha descarga se realizó mediante la aplicación de pulsos de corriente constante durante un tiempo determinado de manera que en los dos primeros pulsos de corriente circulara una cantidad de carga equivalente a la inserción de 1 litio/fórmula y que en los siguientes pulsos la carga circulante fuese equivalente a la inserción de 2 litios/fórmula.

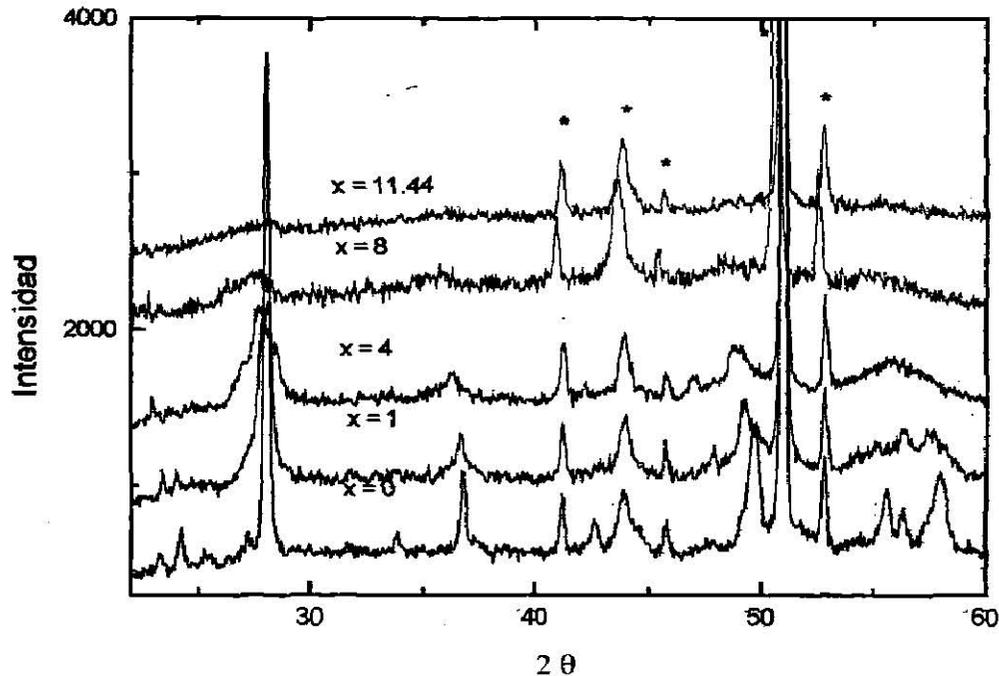


Figura III.20 Difractogramas tomados durante la descarga de una celda $\text{Li}/\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$, donde se muestra la gradual amorfización de la estructura conforme se inserta litio.

Los difractogramas mostrados en la figura anterior demuestran un deterioro gradual de la estructura de partida conforme se inserta litio en ésta, pudiendo notar que cuando se han insertado 8 litios/fórmula el material está casi totalmente amorfizado. Cuando el sistema ha llegado al potencial mínimo de trabajo ($E = 1.0 \text{ V}$) logrando una $x_{\text{máx}}$ de 11.4 el material está completamente amorfo. Debemos recordar la existencia de sólo tres huecos triangulares libres para la inserción de litio por celda unidad.

Durante la carga de la celda el compuesto litiado es incapaz de recuperar la estructura de $\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$, por lo que se explica la irreversibilidad presentada por esta fase ante la inserción de litio.

III.3 Evaluación del ΔG de reacción

Hasta aquí hemos mostrado un estudio de la inserción de litio en una serie de tungstatos de potasio los cuales han mostrado, en función de su estructura, diferentes capacidades ante la inserción de litio.

Un parámetro fundamental a considerar para caracterizar un sistema es la evaluación de su energía libre. Así, aprovechando las ventajas que ofrecen las técnicas electroquímicas para llevar a cabo este tipo de evaluación, hemos procedido a calcular el ΔG de la reacción en función de la cantidad de litio insertado, ver figuras III.21, III.22 y III.23.

En la figura III.21 representamos la variación del ΔG en función de la composición de litio en $\text{Li}_x\text{K}_2\text{WO}_4$. Observamos una cantidad máxima de litio insertado superior a la de experimentos anteriores, debido a que la celda fue descargada en condiciones de equilibrio. Este estado fue considerado como tal cuando la variación del potencial con respecto al tiempo ($\Delta E/\Delta t$) fue menor a 10 mV/h durante la relajación.

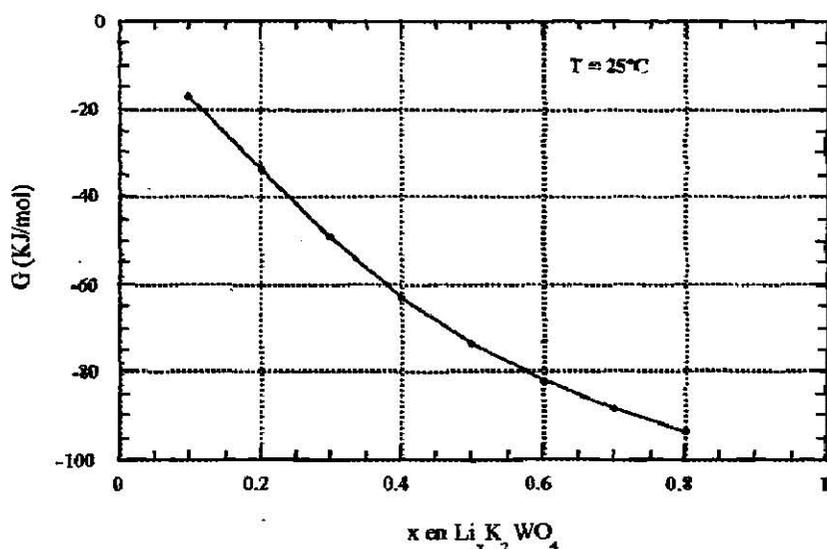


Figura III.21. Variación del ΔG en función de x en $\text{Li}_x\text{K}_2\text{WO}_4$.

Ya que las reacciones de inserción ocurren espontáneamente, la magnitud del ΔG tiene signo negativo, como se puede observar en la figura III.21. Observamos que el valor del ΔG para la máxima cantidad de litio es muy pequeño, lo que indica nuevamente el poco interés que despierta la fase 1:1 para la construcción de baterías recargables de litio, ya que como se ha mencionado, esta cantidad representa la energía aprovechable que se puede transformar en trabajo útil.

La zona donde ocurre el cambio de pendiente coincide con la zona donde se identifica una transición en la figura III.5.

En la figura III.22 se muestra la variación de la energía libre de la reacción $\Delta G(x)$ para el sistema $\text{Li}/\text{K}_2\text{W}_3\text{O}_{10}$. Podemos observar ligeros cambios de pendiente en $x = 3$, $x = 6$ y $x = 9$. Estos cambios de pendiente pueden significar transiciones de fase que requieren poca energía para que sucedan.

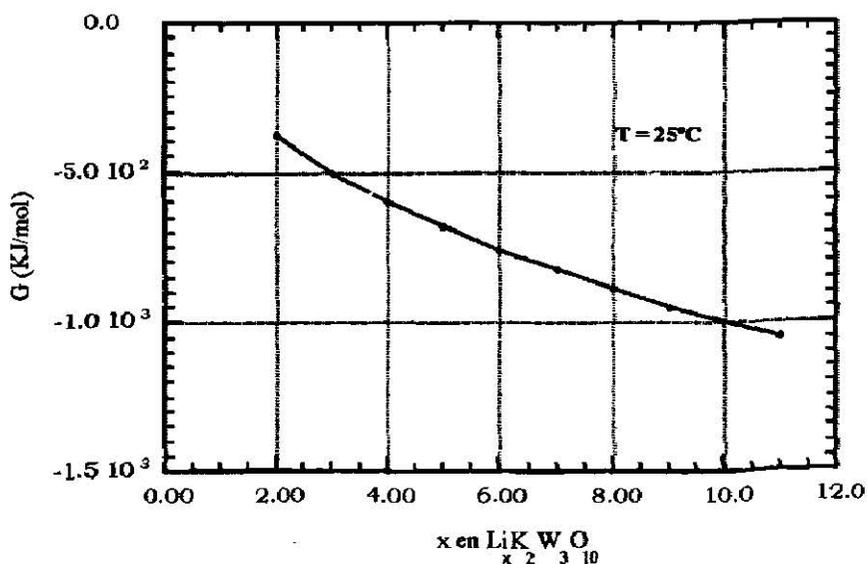


Figura III.22 Variación del ΔG en función de x en $\text{Li}_x\text{K}_2\text{W}_3\text{O}_{10}$

La figura III.23 muestra la variación del ΔG en función de la composición de litio en $K_2W_4O_{13}$, evaluada ésta a partir de las curvas E-x obtenidas del ciclado de celdas en un experimento galvanostático intermitente, para el cual, el estado de equilibrio se consideró como tal cuando la variación del potencial fue no mayor a 10 mV/h. En esta figura se puede ver una variación continua de la pendiente.

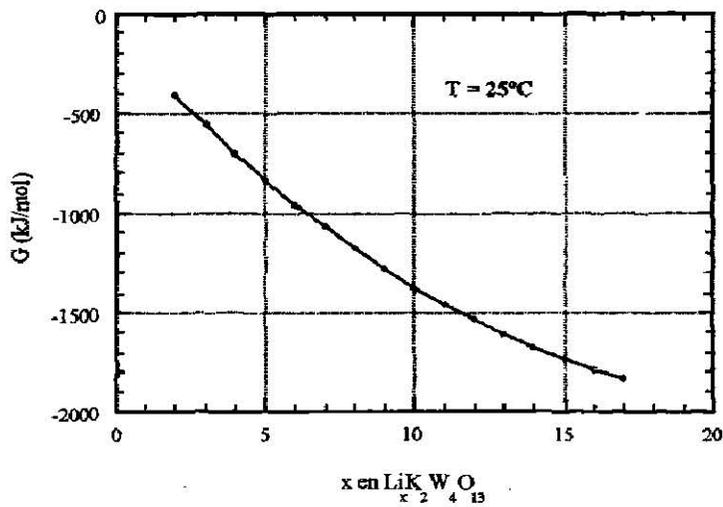


Figura III.23 Variación del ΔG en función de x en $Li_xK_2W_4O_{13}$

CAPÍTULO IV

CONCLUSIONES

Después del análisis de los resultados obtenidos, hemos podido establecer a manera de conclusiones lo siguiente:

La máxima cantidad de litio insertado para cada fase varía en función del contenido en WO_3 . Así, para las fases existentes en la zona rica de WO_3 ($\text{K}_2\text{W}_3\text{O}_{10}$ y $\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$) la formación de politungstos con estructuras complejas, pero abiertas para el proceso de inserción, trae consigo una mayor capacidad para la inserción del litio por parte del óxido.

La fase K_2WO_4 resultó ser electroquímicamente inerte, dada la baja capacidad de la celda observada (30 Ah/Kg). Lo anterior lo hemos fundamentado en el tipo de estructura que posee.

Las fases $\text{K}_2\text{W}_3\text{O}_{10}$ y $\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ presentan valores de capacidad específica aceptable (220 Ah/Kg y 264 Ah/Kg). No obstante, dicha capacidad se pierde dramáticamente ante sucesivos ciclos de carga-descarga debido a transformaciones estructurales de naturaleza irreversible tal y como lo han demostrado los datos de difracción de rayos-X.

La capacidad para insertar-desinsertar litio de manera reversible en $\text{K}_2\text{W}_3\text{O}_{10}$ y $\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ crece considerablemente a medida que limitamos el valor mínimo de potencial de trabajo. Así, en la fase $\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ se ha conseguido extraer cerca del 60% del litio insertado después de 15 ciclos cuando el potencial se ha limitado a 1.2 V y aproximadamente 75% después de 25 ciclos cuando el potencial se limitó a 1.5 V.

Lo anterior es a causa de una menor inserción de litio y, por lo tanto, una menor degradación del enrejado cristalino, pero por lo mismo, la capacidad del sistema disminuye considerablemente de 82 Ah/Kg a 1.2 V a 56 Ah/Kg a 1.5 V.

Por último, la alta capacidad observada para la fase $K_2W_4O_{13}$ después de la primera descarga cuando el potencial mínimo de trabajo es de 0.5 V (264 Ah/Kg) hacen atractivo el uso de este material como cátodo en una batería primaria. El aumento de la capacidad presentada cuando el sistema se limita a un potencial cercano a 0.0 V podría justificar el uso de un cátodo con un peso fórmula relativamente alto.

REFERENCIAS

1. Schaffhault, C.; *J. Prakt. Chem.* 3 (1840) 129.
2. M. S. Whittingham en *Intercalation Chemistry* Academic Press (1982).
3. Thompson, A. H.; *J. Electrochem. Soc.*; 126 (1970) 608.
4. W. R. McKinnon en *Solid State Electrochemistry*, Ed. by Peter G. Bruce, Cambridge University Press (1995).
5. Luke L. Y. Chang and Suresh Sachdev en *Journal of the American Ceramic Society* 58 (1975) 267.
6. E. Banks y A. Goldstein, *Inorg. Chem.* 7 (1968) 966.
7. Bauer, P. "Batteries for space power systems", NASA SP-172 (NASA, Washington, 1968) Cap 2.
8. F. García Alvarado en *Avances en Ciencia y Tecnología de Materiales*; Ed. por J. M. Gil y F. J. Rey Martínez; (1993).
9. C. Julien and G-A Nazri en *Solid State Batteries: Materials Design and Optimization*; Ed. by Kluwer Academic Publishers; (1994).
10. J. Nagai; *Solid State Ionics* 40/41 (1990) 383.
11. A. Martínez de la Cruz, Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid (1997).
12. W. Weppner y R.A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.* 124 (1977) 1569.
13. Programa Kalcidagraph versión 2.1.3, por Abelbeck Software, Copyright 1986-1991.
14. A. S. Koster, F. X. N. M. Kools y G. D. Rieck; *Acta Cryst* (1969), B 25, 1704.
15. K. Okada, H. Morikawa, F. Marumo y S. Iwai; *Acta Cryst* (1976), B 32, 1522.
16. Y. Chabre, *NATO ASI Series* 305 (1993) 181.
17. C. Sigala; D. Guyomard; Y. Piffard and M. Tournoux; *C. R. Acad. Sci. Paris*, 320 (1995) 523.
18. K. Okada, F. Marumo y S. Iwai; *Acta Cryst* (1978) B 34, 3193-3195.

