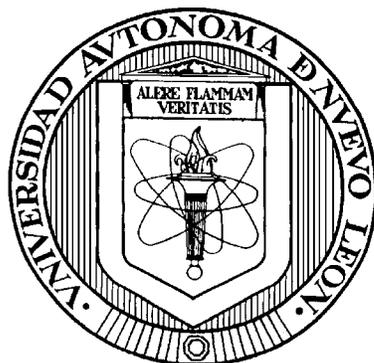


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**COMPORTAMIENTO DE LOS BRONCES DE FOSFATO DE
TUNGSTENO $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ ANTE LA INSERCIÓN
ELECTROQUÍMICA DE LITIO**

Por

FRANCISCO ENRIQUE LONGORIA RODRÍGUEZ

**Como requisito parcial para obtener el grado de DOCTOR EN CIENCIAS
con Especialidad en Ingeniería Cerámica**

Mayo, 2006

**COMPORTAMIENTO DE LOS BRONCES DE FOSFATO DE
TUNGSTENO (PO₂)₄(WO₃)_{2m} ANTE LA INSERCIÓN
ELECTROQUÍMICA DE LITIO**

Aprobación de la Tesis

Dr. Azael Martínez de la Cruz
Director de Tesis

Secretario del Jurado

1er. Vocal del Jurado

2do. Vocal del Jurado

3er. Vocal del Jurado

Dr. Juan Manuel Barbarín Castillo
Sub-Director de Estudios de Postgrado

DEDICATORIA

A mis padres Clemente Longoria Estrada y Antonia Rodríguez González

A mi esposa Lucy Teresa González Hernández

A mi hijo Gabriel Alejandro Longoria González

A mis hermanos

Juan Ramón Longoria Rdz.

Dionisia Longoria Rdz.

José Alberto Longoria Rdz.

Arturo Longoria Rdz.

Clemente Longoria Rdz.

Jesús Longoria Rdz.

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer de manera muy especial a mis padres por haber confiado en mi y por haberme brindado todo su apoyo y comprensión en cada etapa de mi vida.

A mis hermanos por su apoyo incondicional.

Al Dr. Azael Martínez de la Cruz por su amistad, consejos, apoyo y la asesoría brindada en esta investigación.

A la M.C. Lucy Teresa González Hernández por que sin su ayuda no habría sido posible la culminación de este trabajo de investigación.

A la M.C. Lorena Garza Tovar por toda su cooperación.

Al M.C. Jorge Ibarra Rodríguez por su valiosa ayuda en relación a los estudios estructurales y propiedades eléctricas llevados a cabo en este trabajo.

A mis compañeros del Laboratorio de Cerámica.

Al Maestro José Nelson por la ayuda brindada en esta investigación.

A todas aquellas personas, tanto dentro, como fuera del ámbito universitario, que desinteresadamente brindaron su colaboración para hacer posible esta investigación.

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
1.- INTRODUCCIÓN	
1.1 Introducción General.....	1
1.2 Antecedentes.....	3
1.2.1 Reacciones de Inserción.....	3
1.2.1.1 Características de los Electrodo de Inserción.....	3
1.2.1.2 Baterías Recargables.....	5
1.2.1.3 Mecanismos de la Reacción de Inserción.....	7
1.2.2 Bronces.....	10
1.2.2.1 Bronces de Tungsteno.....	11
1.2.2.2 Bronces de Fosfato de Tungsteno.....	14
1.3 Hipótesis.....	22
1.4 Objetivo General	23
1.5 Objetivos Específicos.....	23
2.- MATERIALES Y MÉTODOS	
2.1 Síntesis de los Bronces de Fosfato de Tungsteno (PO_2) ₄ (WO_3) _{2m}	25
2.1.1 Reacción en Estado Sólido.....	25
2.1.2 Método de Transporte en Fase Vapor.....	25
2.2 Caracterización Estructural.....	26
2.3 Estudio Electroquímico.....	28
2.3.1 Técnicas Electroquímicas.....	28
2.3.1.1 Experimentos Galvanostáticos.....	31
2.3.1.2 Experimentos a Potencial Controlado.....	33
2.3.2 Preparación de las Celdas Electroquímicas.....	35
2.3.2.1 Electrodo Positivo.....	35

2.3.2.2	Electrolito.....	36
2.3.2.3	Electrodo Negativo y Referencia.....	36
2.3.2.4	Ensamblado de la Celda Electroquímica.....	37
2.4	Estudio de la Evolución Estructural.....	39
2.4.1	Difracción de Rayos-X <i>In Situ</i>	39
2.4.2	Estudio Estructural en Fases Litiadas.....	40
2.5	Estudio de las Propiedades Eléctricas.....	41
2.5.1	Preparación del Electrodo Positivo.....	42
2.5.2	Síntesis de las Fases Litiadas.....	43
2.5.3	Medición de Impedancia Compleja.....	43

3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1	Bronces de Fosfato de Tungsteno $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ donde $m = (2, 4, 6, 7 \dots 10)$	45
3.1.1	Síntesis y Caracterización.....	45
3.1.2	Estudio Electroquímico.....	48
3.1.2.1	Inserción Electroquímica de Litio en el Fosfato $\text{P}_4\text{W}_4\text{O}_{20}$ ($m = 2$).....	48
3.1.2.2	Inserción Electroquímica de Litio en el Fosfato $\text{P}_4\text{W}_8\text{O}_{32}$ ($m = 4$).....	57
3.1.2.3	Inserción Electroquímica de Litio en el Fosfato $\text{P}_4\text{W}_{12}\text{O}_{44}$ ($m = 6$).....	65
3.1.2.4	Inserción Electroquímica de Litio en el Fosfato $\text{P}_4\text{W}_{14}\text{O}_{50}$ ($m = 7$).....	73
3.1.2.5	Inserción Electroquímica de Litio en el Fosfato $\text{P}_4\text{W}_{16}\text{O}_{56}$ ($m = 8$).....	77
3.1.2.6	Inserción Electroquímica de Litio en el Fosfato $\text{P}_4\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ ($m = 9$).....	83
3.1.2.7	Inserción Electroquímica de Litio en el Fosfato $\text{P}_4\text{W}_{20}\text{O}_{68}$ ($m = 10$).....	87
3.1.2.8	Mecanismo de la Inserción de Litio en los Bronces de Fosfato de Tungsteno $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$	92
3.1.3	Evolución Estructural de $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ ante la Inserción Electroquímica de Litio.....	97
3.1.3.1	Evolución Estructural del Fosfato $\text{P}_4\text{W}_8\text{O}_{32}$ ($m = 4$).....	98

3.1.3.2 Evolución Estructural del Fosfato	
$P_4W_{12}O_{44}$ (m=6).....	101
3.1.3.3 Evolución Estructural del Fosfato	
$P_4W_{14}O_{50}$ (m = 7).....	105
3.1.3.4 Evolución Estructural del Fosfato	
$P_4W_{16}O_{56}$ (m = 8).....	109
3.1.3.5 Evolución Estructural del Fosfato	
$P_4W_{18}O_{62}$ (m = 9).....	114
3.1.3.6 Evolución Estructural del Fosfato	
$P_4W_{20}O_{68}$ (m = 10).....	116
3.1.4 Propiedades Eléctricas de los Bronces de Fosfato	
de Tungsteno Litiados $Li_x(PO_2)_4(WO_3)_{2m}$	120
3.1.4.1 Estudio de las Propiedades Eléctricas del	
Sistema $Li_xP_4W_8O_{32}$	121
3.1.4.2 Estudio de las Propiedades Eléctricas del	
Sistema $Li_xP_4W_{12}O_{44}$	125
3.1.4.3 Estudio de las Propiedades Eléctricas del	
Sistema $Li_xP_4W_{14}O_{50}$	129
3.1.4.4 Estudio de las Propiedades Eléctricas del	
Sistema $Li_xP_4W_{16}O_{56}$	132
3.1.4.5 Estudio de las Propiedades Eléctricas del	
Sistema $Li_xP_4W_{20}O_{68}$	135
3.2 Bronce de Difosfato de Tugsteno $P_8W_{12}O_{52}$	140
3.2.1 Síntesis y Caracterización.....	141
3.2.2 Estudio Electroquímico.....	142
3.2.3 Estudio de la Evolución Estructural.....	150
3.2.4 Estudio de las Propiedades Eléctricas.....	154

4.- CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1 Conclusiones.....	158
4.2 Recomendaciones.....	162

BIBLIOGRAFÍA.....	163
-------------------	-----

APÉNDICES

Apéndice A.- Detección de Transiciones de Fase por Métodos Electroquímicos en Compuestos de Inserción.....	176
--	-----

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1. Esquema del Funcionamiento de una Celda Electroquímica.....	6
2. Mecanismos que se pueden Presentar en las Reacciones de Inserción: a) Formación de Disoluciones Sólidas y Fases Estequiométricas y b) Formación de Aleaciones Intermetálicas Li_xSn	8
3. Variación de las Propiedades de los Bronces de Tungsteno con la Composición: a) Variación de la Resistividad en Función del Zinc Insertado en WO_3 y b) Cambio de Color Experimentado por el WO_3 debido a la Inserción de Sodio.....	11
4. Distintos Tipos de Estructura que pueden Adoptar los Bronces de Tungsteno.	13
5. Dislocaciones Planares Presentes en la Fase $\text{W}_{25}\text{O}_{73}$	14
6. Esquema que Muestra la Formación de los Fosfatos de Tungsteno..	15
7. Evolución Estructural de las Fases de Fosfato de Tungsteno.....	17
8. Relaciones que Definen el Ancho de la Capa de Octaedros en $\text{los } (\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$	18
9. Reordenamiento de la Estructura de WO_3 en Función de la Temperatura.....	21

10.	A) Representación Esquemática del Método de Transporte en Fase Vapor; B) Perfil de Temperatura en el Horno Tubular, el Origen en el Eje de las Abscisas Corresponde al Centro del Horno.....	27
11.	Difractómetro de Rayos-X Siemens Modelo D5000.....	28
12.	Esquema que Muestra a) La Aplicación de una Variable Controlada y b) La Respuesta del Sistema a Dicha Variable en una Celda Electroquímica.....	30
13.	Celda Tipo Swagelok Utilizada para el Estudio Electroquímico.....	37
14.	Celda Tipo Swagelok Conectada al Potenciostato/Galvanostato Tipo Macpile.....	38
15.	Celda Electroquímica Utilizada en la Toma de Rayos-X <i>In Situ</i>	40
16.	Analizador de Impedancias Modelo HP4284.....	44
17.	Diagramas de Difracción de Rayos-X en Polvo de a) $P_4W_8O_{32}$ y b) $P_4W_{12}O_{44}$	46
18.	Difractograma de una Mezcla de Fases Compuesta por $m = 8$ y $m = 9$	47
19.	Estructura del Fosfato $P_4W_4O_{20}$ ($m = 2$) en donde se Muestra la Única Fila de Octaedros que Existe en la Capa.....	49
20.	Diagrama Voltaje-Composición, $E(x)$, para un Ciclo Completo de Carga-Descarga de una Celda Electroquímica de Configuración Li/Electrolito/ $P_4W_4O_{20}$. Velocidad de Barrido Aplicada de $\pm 10mV/0.5 h$	50
21.	Diagrama Voltaje-Composición, $E(x)$, de un Ciclo de Carga-Descarga de la Celda Li/Electrolito/ $P_4W_4O_{20}$ Cuando ésta es Descargada hasta a) 1.7 V y b) 1.3 V vs Li^+/Li^0	53

22.	Voltamperograma de la Celda Li/Electrolito/ $P_4W_4O_{20}$ Cuando ésta es Descargada hasta a) 1.7V y b) 1.3V vs Li^+/Li^0	54
23.	Cronoamperogramas en las Regiones Vecinas de las Distintas Transiciones de Fase que Experimenta el Electrodo $P_4W_4O_{20}$	57
24.	Estructura del fosfato $P_4W_8O_{32}$	58
25.	Ciclos de Carga-Descarga de una Celda de Configuración Li/Electrolito/ $P_4W_8O_{32}$ Descargada hasta un Potencial Final de 0.01V. a) Diagrama E(x) y b) Voltamperograma Correspondiente.....	60
26.	Diagrama E(x) de un Ciclo de Carga-Descarga de la Celda Li/Electrolito/ $P_4W_8O_{32}$ Cuando ésta es Descargada Hasta 2V vs Li^+/Li^0	62
27.	Regiones del Cronoamperograma en: a) Zonas Vecinas a la Transición Continua y b) Transición de Primer Orden que Experimenta el Electrodo $P_4W_8O_{32}$ Durante la Inserción de Litio. La Velocidad de Barrido Utilizada fue de $\pm 10mV/0.5 h$	63
28.	Estructura del Bronce $P_4W_{12}O_{44}$	65
29.	A) Diagrama E(x) de una Celda de Configuración Li/Electrolito/ $P_4W_{12}O_{44}$ Descargada hasta un Potencial Final de 0.01V y b) Voltamperograma de la Celda.....	67
30.	Diagrama E(x) de la Celda Li/Electrolito/ $P_4W_{12}O_{44}$ Cuando ésta es Descargada hasta un Potencial de 1.3V vs Li^+/Li^0	68
31.	Cronoamperogramas de las Zonas Vecinas a las Transiciones de Fase A y B, y a las Regiones I, II y III que Experimenta el Electrodo $P_4W_{12}O_{44}$ Durante la Inserción de Litio. La Velocidad de Barrido Utilizada fue de $\pm 10mV/0.5 h$	70
32.	Esquema del Comportamiento Electroquímico Mostrado por los Miembros de la Familia $(PO_2)_4(WO_3)_{2m}$ donde $m = 2, 4$ y 6	71

33.	Diagrama E(x) de la Celda Li/Electrolito/P ₄ W ₁₄ O ₅₀ Cuando ésta es Descargada hasta un Potencial de 0.01 V vs Li ⁺ /Li ⁰	73
34.	Curva de Carga-Descarga de una Celda de Configuración Li/Electrolito/P ₄ W ₁₄ O ₅₀ Descargada hasta un Potencial Final de 1.3V vs Li ⁺ /Li ⁰	75
35.	Cronoamperogramas de las Zonas Vecinas a las Transiciones de Fase a) A, b) B y c) C que Experimenta el Electrodo P ₄ W ₁₄ O ₅₀ Durante la Inserción de Litio.....	76
36.	A) Diagrama Voltaje-Composición y B) Voltamperograma para un Ciclo Completo de Carga-Descarga de una Celda Electroquímica de Configuración Li/Electrolito/P ₄ W ₁₆ O ₅₆ . Velocidad de Barrido Aplicada de ± 10mV/0.5 h.....	78
37.	Curva de Carga-Descarga de una Celda de Configuración Li/Electrolito/P ₄ W ₁₆ O ₅₆ Descargada hasta un Potencial Final de 1.3V vs Li ⁺ /Li ⁰	80
38.	Cronoamperogramas de las Zonas Vecinas a las Transiciones de Fase A, B y C, así como a la Región IV, presentes en el Electrodo P ₄ W ₁₆ O ₅₆ Durante la Inserción de Litio.....	82
39.	Diagrama Voltaje-Composición, E(x), para un Ciclo Completo de Carga-Descarga de una Celda Electroquímica de Configuración Li/Electrolito/P ₄ W ₁₈ O ₆₂ . Velocidad de Barrido Aplicada de ± 10mV/0.5 h.....	84
40.	Curva de Carga-Descarga de una Celda de Configuración Li/Electrolito/P ₄ W ₁₈ O ₆₂ Descargada hasta un Potencial Final de 1.4V vs Li ⁺ /Li ⁰	85
41.	Regiones del Cronoamperograma en las Zonas Vecinas a las Transiciones de Fase a) A y b) B que Experimenta el Electrodo P ₄ W ₁₈ O ₆₂ Durante la Inserción de Litio. La Velocidad de Barrido Utilizada fue de ± 10mV/0.5 h.....	86

42. A) Diagrama Voltaje-Composición y B) Voltamperograma para un Ciclo Completo de Carga-Descarga de una Celda Electroquímica de Configuración Li/Electrolito/P ₄ W ₂₀ O ₆₈ . Velocidad de Barrido Aplicada de $\pm 10\text{mV}/0.5\text{ h}$	88
43. Curva de Carga-Descarga de una Celda de Configuración Li/Electrolito/P ₄ W ₂₀ O ₆₈ Descargada hasta un Potencial Final de 1.6V vs Li ⁺ /Li ⁰	90
44. Regiones del Cronoamperograma en las Zonas Vecinas a las Distintas Transiciones, así como en la Región III que Experimenta el Electrodo P ₄ W ₂₀ O ₆₈ Durante la Inserción de Litio. La Velocidad de Barrido Utilizada fue de $\pm 10\text{mv}/0.5\text{ h}$	91
45. Esquema del Mecanismo de Reacción Global Propuesto para la Inserción de Litio en los Miembros de la Familia (PO ₂) ₄ (WO ₃) _{2m} Representado con los Diagramas de E(x) donde a) m = 2, b) m = 4 y c) m \geq 6.....	94
46. Diagramas de Difracción de Rayos-X de Li _x P ₄ W ₈ O ₃₂ Tomados Durante la Inserción Electroquímica de Litio.....	99
47. Diagramas de Difracción de Rayos-X de Li _x P ₄ W ₁₂ O ₄₄ Tomados Durante la Inserción Electroquímica de Litio.....	102
48. Diagramas de Difracción de Rayos X de una Serie de Bronces del Sistema Li _x P ₄ W ₁₄ O ₅₀	106
49. Diagrama de Fases Observado en el Sistema Li _x P ₄ W ₁₄ O ₅₀ Representado en la Gráfica de E(x).....	109
50. Diagramas de Difracción de Rayos-X de una Serie de Bronces del Sistema Li _x P ₄ W ₁₆ O ₅₆	110
51. Diagrama de Fases del Sistema Li _x P ₄ W ₁₆ O ₅₆ Representado en la Gráfica de E vs x.....	111
52. Diagramas de Difracción de Rayos-X de una Serie de Bronces del Sistema Li _x P ₄ W ₁₈ O ₆₂	114

53.	Diagramas de Difracción de Rayos-X de una Serie de Bronces del Sistema $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_{20}\text{O}_{68}$	117
54.	Dependencia del Ln de la Conductividad con Respecto a $1000/T$ en el Sistema $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_8\text{O}_{32}$	122
55.	Dependencia de la Conductividad a 25°C en Función del Litio Insertado en la Fase $\text{P}_4\text{W}_8\text{O}_{32}$	124
56.	Gráfica de Arrhenius de la Conductividad para el Sistema $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_{12}\text{O}_{44}$	126
57.	Variación del Ln de la Conductividad en Función del Litio Insertado en $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_{12}\text{O}_{44}$	128
58.	Dependencia del Ln de la Conductividad con Respecto a $1000/T$ en el Sistema $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_{14}\text{O}_{50}$	130
59.	Evolución de los Valores de la Conductividad a 25°C en Función de la Composición de Litio en el Sistema $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_{14}\text{O}_{50}$	132
60.	Dependencia del $\text{Ln}(\sigma)$ con Respecto a $1000/T$ en el Sistema $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_{16}\text{O}_{56}$	133
61.	Evolución de los Valores de la Conductividad a 25°C en Función de la Composición de Litio en el Sistema $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_{16}\text{O}_{56}$	135
62.	Dependencia del $\text{Ln}(\sigma)$ con Respecto a $1000/T$ en el Sistema $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_{20}\text{O}_{68}$	136
63.	Variación de los Valores de la Conductividad a 25°C en Función de la Composición de Litio en el Sistema $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_{20}\text{O}_{68}$	137
64.	Evolución de las Propiedades Eléctricas del Sistema $\text{Li}_x(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ Esquemática en los Diagramas $E(x)$ para a) $m = 4$ y b) $m \geq 6$	138

65. Estructura del Difosfato $P_8W_{12}O_{52}$	141
66. Difractograma del Difosfato de Tungsteno $P_8W_{12}O_{52}$	142
67. Diagrama Voltaje-Composición, $E(x)$, para un Ciclo Completo de Carga-Descarga de una Celda Electroquímica de Configuración Li/Electrolito/ $P_8W_{12}O_{52}$. Velocidad de Barrido Aplicada de $\pm 10mV/0.5 h$	143
68. Diagramas Voltaje-Composición, $E(x)$, de un Ciclo de Carga-Descarga de la Celda Li/Electrolito/ $P_8W_{12}O_{52}$ Cuando ésta es Descargada hasta a) 1.0 V y b) 1.6 V vs Li^+/Li^0	145
69. Regiones del Cronoamperograma en las Zonas Vecinas a las Transiciones de Fase Marcadas con a) (■), b) (●), c) A y d) B, que Experimenta el Electrodo de $P_8W_{12}O_{52}$ Durante la Inserción de Litio. La Velocidad de Barrido Utilizada fue de $\pm 10mv/0.5 h$	147
70. Comparación de las Curvas de Descarga de Celdas Utilizando como Material Activo el Fosfato $P_4W_8O_{32}$ y el Difosfato $P_8W_{12}O_{52}$, Respectivamente.....	149
71. Diagramas de Difracción de Rayos-X de $Li_xP_8W_{12}O_{52}$ Tomados Durante la Inserción Electroquímica de Litio. a) Distintas Fases Cristalinas Detectadas en Función del Litio Insertado y b) Diagramas de Difracción de Rayos-X de $Li_xP_8W_{12}O_{52}$ Tomados antes, Durante y después de la Transición de Fase I→II.....	152
72. Variación del $\ln(\sigma)$ vs $1000/T$ del Sistema $Li_xP_8W_{12}O_{52}$	154
73. Variación del \ln de la Conductividad a 25 °C en Función del Litio Insertado en el Sistema $Li_xP_8W_{12}O_{52}$	156
74. Histéresis Detectada en una Transición Electroquímica Discontinua.....	182
75. Diagrama de I-t Durante una Transición de Fase Discontinua o de Primer Orden.....	183

LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
I. Familias que Presentan los Fosfatos de Tungsteno.....	16
II. Datos Estructurales y Propiedades Físicas de los Fosfatos de Tungsteno con Túneles Pentagonales.....	19
III. Condiciones de Reacción para la Síntesis de Óxidos de la Familia de Fosfato de Tungsteno $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$	48
IV. Relación de Litio Insertado con Respecto al Número de Átomos de Tungsteno Presentes en las Fórmulas de los Fosfatos $m = 6, 7$ y 8 en la Región Intermedia entre la Primera Disolución Sólida y la Transición Bifásica Irreversible.....	83
V. Valores de las Capacidades Específicas y Porcentajes de Retención de Dichas Capacidades Después del Primer Ciclo de Carga-Descarga para los Sistemas Li/Electrolito/ $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$	89
VI. Evolución de los Parámetros de Celda de la Estructura del Fosfato $\text{P}_4\text{W}_8\text{O}_{32}$ a Medida que se Inserta Litio.....	100
VII. Evolución de los Parámetros de Celda en la Estructura del Fosfato $\text{P}_4\text{W}_{12}\text{O}_{44}$ con el Incremento de la Cantidad de Litio Insertado.....	105
VIII. Evolución de los Parámetros de Celda en la Estructura del Fosfato $\text{P}_4\text{W}_{14}\text{O}_{50}$ con el Incremento del Contenido de Litio Insertado	108

IX.	Evolución de los Parámetros de Celda de $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_{16}\text{O}_{56}$ con el Incremento del Contenido de Litio Insertado.....	113
X.	Evolución de los Parámetros de Celda de $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ a Medida que la Inserción de Litio Procede.....	115
XI.	Evolución de los Parámetros de Celda de $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_{20}\text{O}_{68}$ con el Aumento del Contenido de Litio Insertado.....	118
XII.	Variación de la Energía de Activación a Medida que Aumenta la Concentración de Litio en el Sistema $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_8\text{O}_{32}$	123
XIII.	Variación de la Energía de Activación con el Incremento de la Concentración de Litio en el Sistema $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_{12}\text{O}_{44}$...	127
XIV.	Variación de la Energía de Activación con el Aumento de la Concentración de Litio en el Sistema $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_{14}\text{O}_{50}$	131
XV.	Evolución de la Energía de Activación en Función del Litio Insertado en el Sistema $\text{Li}_x\text{P}_8\text{W}_{12}\text{O}_{52}$	155

RESUMEN

Francisco Enrique Longoria Rodríguez

Fecha de Graduación: Abril, 2006

Universidad Autónoma de Nuevo León
Facultad de Ciencias Químicas

Título de la Investigación: “Comportamiento de los Bronces de Fosfato de Tungsteno $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ ante la inserción electroquímica de litio”

Número de Páginas: 178 **Candidato para el grado de Doctor en Ciencias con Especialidad en Ingeniería Cerámica**

Área de Estudio: Materiales Cerámicos

Propósito y Método de Estudio: En este trabajo de investigación se presenta el estudio sistemático de la inserción electroquímica de litio en la familia de bronce de fosfatos de tungsteno, $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$, y en el difosfato de tungsteno $\text{P}_8\text{W}_{12}\text{O}_{52}$, así como también se muestra la evolución estructural y las propiedades eléctricas de estos compuestos a medida que la reacción de inserción procede. La síntesis de estos bronce se llevó a cabo por el método de reacción en estado sólido en una atmósfera exenta de oxígeno. La caracterización de los fosfatos obtenidos se efectuó por medio de la técnica de difracción de rayos-X en polvos. Posteriormente, estos óxidos fueron utilizados como electrodos positivos en celdas electroquímicas, en donde se llevó a cabo la inserción de ion litio para evaluar sus propiedades electroquímicas, la evolución de sus estructuras y la variación de las propiedades eléctricas en función de m y del contenido del litio insertado.

Contribuciones y Conclusiones: La familia de los bronce de fosfato de tungsteno permitió la inserción de una gran cantidad de iones litio, proporcionando a las celdas electroquímicas altos valores de capacidad específica, no obstante, éstas se ven disminuidas debido a la incapacidad de estos compuestos para remover una parte de los litios insertados. El estudio electroquímico permitió establecer un mecanismo de la reacción de inserción de litio en los fosfatos de tungsteno, el cual propone el llenado por parte del litio primeramente de los túneles pentagonales y posteriormente de los cuadrangulares en la estructuras de estos bronce. El estudio de la evolución estructural reveló que la inserción de litio en las estructuras de estos bronce provoca posiblemente una pérdida gradual de simetría hasta llegar a la amorfización total del enrejado cristalino. Los valores de la conductividad a temperatura ambiente mostraron una dependencia en función del litio insertado en los fosfatos, pasando de conductores metálicos a semiconductores y, por último, a aislantes.

Firma del Asesor: _____

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Introducción General

En años recientes numerosos óxidos y calcogenuros de metales de transición han sido extensamente estudiados, dada su potencial aplicación como electrodos en baterías recargables de litio o como materiales activos en diversos dispositivos electroquímicos [1-2]. La capacidad de estos materiales viene determinada por su habilidad para reaccionar con litio a través de una reacción de inserción electroquímica.

La rama de la química en donde se encuentran incluidas las reacciones de inserción electroquímica es relativamente nueva. En este sentido, varias técnicas electroquímicas han sido desarrolladas con el fin de conocer los mecanismos inherentes a este tipo de reacciones [3-5]. Por ejemplo, el diagrama voltaje composición $E(x)$, provee información acerca de la termodinámica de la reacción de inserción, sin embargo, debido a las características propias de los

experimentos de inserción, en la mayoría de las ocasiones no es posible confirmar mediante técnicas de análisis convencionales los mecanismos antes mencionados.

La importancia de conocer los mecanismos de inserción electroquímica radica en la posibilidad de proponer mejoras en los materiales existentes, con el fin de optimizar el rendimiento de éstos en los distintos dispositivos electroquímicos en los que se utilizan.

En este trabajo de investigación se estudiará sistemáticamente la inserción electroquímica de litio en los miembros de la familia de bronce de fosfato de tungsteno $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$. Estos bronce presentan estructuras homólogas en donde sólo un elemento estructural cambia a través de los miembros de la familia, lo anterior los convierte en compuestos ideales para realizar un estudio sistemático de la reacción de inserción y así poder establecer los mecanismos por lo cuales se lleva a cabo dicha reacción.

1.2 Antecedentes

1.2.1 Reacciones de Inserción

Las reacciones de inserción electroquímica se definen, dentro de la química del estado sólido, como reacciones de óxido reducción que ocurren gracias al “alojamiento” de una especie denominada huésped (L) en el “interior” de otra llamada anfitrión (A) [6]. La especie huésped reacciona ocupando sitios vacantes en la estructura anfitrión, tal como se muestra en la siguiente ecuación:



Donde [] denota las posiciones cristalinas vacantes que pueden ser ocupadas por H y (x) representa lo extenso de la reacción. Cuando la inserción se lleva a cabo de manera reversible comúnmente se denomina reacción de intercalación, aunque este nombre se ha utilizado de manera indistinta por diversos autores [6-7].

1.2.1.1 Características de los Electroodos de Inserción.

Los requisitos con los que debe contar un material para que sea utilizado como anfitrión en una reacción de inserción, la cual pueda servir como base en el desarrollo de una celda electroquímica, son los siguientes:

- Estructura abierta que cuente con túneles o huecos interconectados en donde puedan difundir los iones de la especie huésped.
- Alta conductividad iónica.
- Alta conductividad electrónica.
- Elementos en alto estado de oxidación susceptibles a ser reducidos
- Baja o nula solubilidad en el electrolito
- Inercia química, para evitar reacciones secundarias con el electrolito.

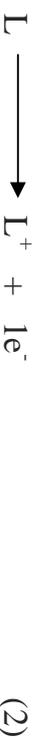
Por su parte, el material huésped debe presentar las siguientes características:

- Radio iónico pequeño
- Alto poder reductor
- Alta difusión a través del enrejado del anfitrión

En años recientes las reacciones de inserción han despertado un gran interés debido a que constituyen el principio físico bajo el cual operan algunas baterías recargables existentes en el mercado [8]. Además, debido a las características que encierran las reacciones de inserción, éstas son el principio activo por el cual operan también otros dispositivos importantes en la tecnología actual como los dispositivos electrocrómicos, los sensores electroquímicos y ópticos, etc. [9-14].

1.2.1.2 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 [15-16]. Generalmente, una batería está constituida por un conjunto de celdas electroquímicas. Durante el funcionamiento de una celda electroquímica se pueden distinguir dos tipos de procesos, el de carga y descarga. Cuando el proceso de descarga se lleva a cabo, en el electrodo negativo se produce la oxidación de la especie huésped:



El electrón generado por esta semi-reacción es conducido a través del circuito externo hacia el electrodo positivo. De igual forma el ion L^+ 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, tal como se esquematiza en la figura 1.

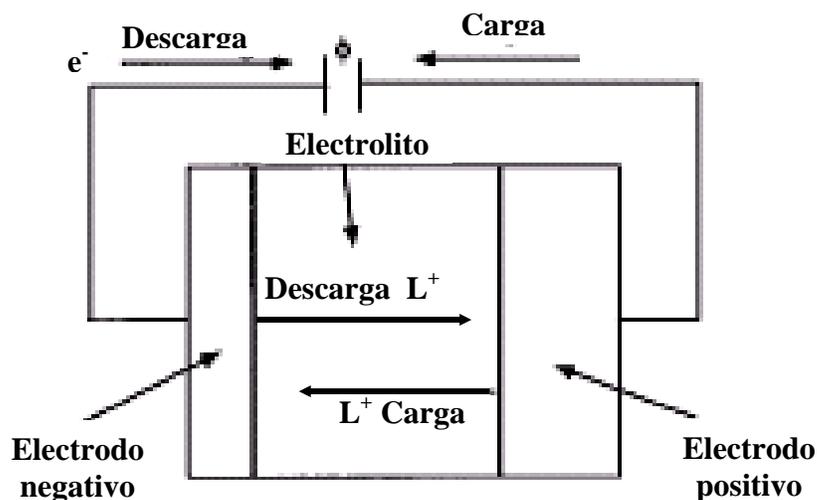


Figura 1. Esquema del funcionamiento de una celda electroquímica.

En el proceso de carga es necesario suministrar energía al sistema para invertir el sentido de la reacción y volver así a un estado en donde se puede utilizar nuevamente la energía contenida en la celda, es decir, descargarla de nuevo. Durante el proceso de carga se produce la oxidación de la especie anfitrión en el electrodo positivo, mientras que en el negativo se produce la deposición del huésped.

A partir de la información obtenida mediante los procesos de carga-descarga se pueden estimar algunos parámetros característicos de una celda, los cuales dependen en gran medida de los mecanismos de inserción/desinserción del huésped en el material anfitrión.

1.2.1.3 Mecanismos de la reacción de inserción

En años recientes se han desarrollado distintas técnicas electroquímicas con la finalidad de caracterizar un sistema de inserción y así conocer aspectos termodinámicos y cinéticos del mismo [17-21]. La introducción de estas técnicas para caracterizar los sistemas de inserción fue realizada por Weppner [18] y Wen [19] a finales de la década de los años 70 del siglo pasado. A partir de entonces, la implementación de dichas técnicas ha permitido la correcta interpretación de los datos obtenidos durante los procesos de carga-descarga de las celdas, esto mediante la construcción de diagramas de potencial-composición (E vs x), corriente-potencial (I vs E), corriente-tiempo (I vs t), bajo los cuales se ha podido obtener información cinética y termodinámica de los sistemas de inserción.

En los diagramas potencial-composición $E(x)$, la formación de disoluciones sólidas se manifiesta como una variación continua del potencial en función de la composición; por su parte, las transiciones de fase que pueden ser continuas o discontinuas (ver apéndice A) aparecen en el diagrama $E(x)$ como inflexiones en la curva o como regiones donde el potencial permanece semiconstante, respectivamente. Estos tipos de mecanismos de inserción se ven representados en la figura 2a.

Recientemente se ha propuesto que, en ocasiones, la reacción redox entre la especie huésped con el material anfitrión, no se efectúa en un primer paso mediante una reacción de inserción, sino que inicialmente ambas especies reaccionan en la interfase del electrodo positivo, generando el óxido del huésped y reduciendo a valencia cero el metal del material anfitrión; posteriormente en un segundo paso se da la reacción de inserción reversible del huésped en el metal (cero-valente) del material anfitrión, produciendo así una aleación intermetálica, ver figura 2b [22-23]. Sin embargo, debido a las características propias de los experimentos de inserción, en la mayoría de las ocasiones no es posible validar mediante técnicas de análisis los mecanismos antes mencionados.

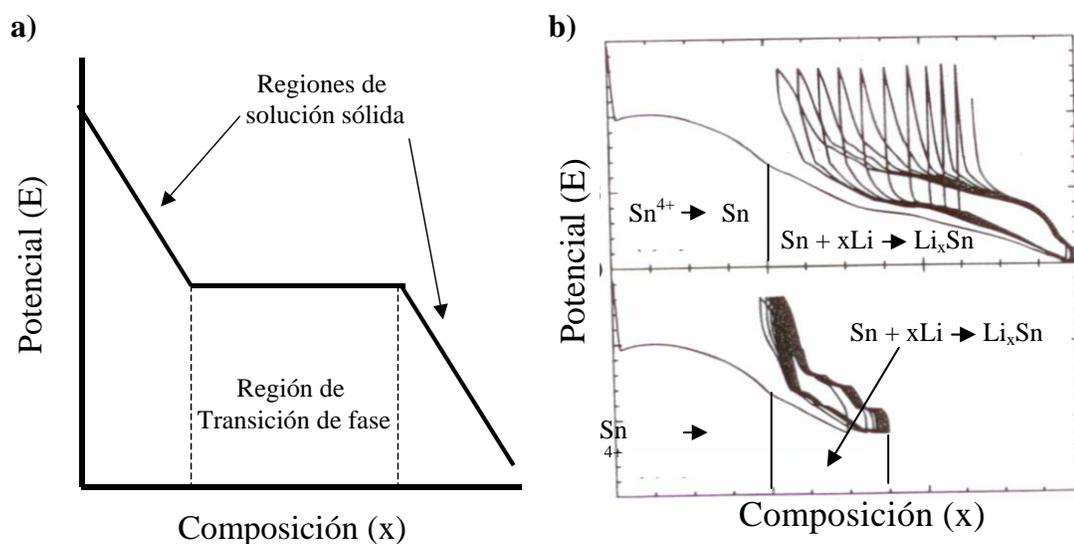


Figura 2. Mecanismos que se pueden presentar en las reacciones de inserción:
 a) formación de disoluciones sólidas y fases estequiométricas
 y b) Formación de aleaciones intermetálicas Li_xSn [23].

Lo anterior ha llevado a los investigadores a desarrollar métodos de análisis complementarios a las técnicas electroquímicas, con el fin de validar los mecanismos de inserción/remoción que ocurren durante el funcionamiento de una celda electroquímica. En este sentido, la técnica de difracción de rayos-X *in-situ* se ha convertido en una herramienta para el monitoreo de los cambios estructurales que ocurren en los electrodos de inserción durante la operación de una celda electroquímica. En esta técnica, la celda se coloca en el difractor de rayos-X y se toman datos de forma simultánea a los procesos de carga-descarga. De esta forma se puede estudiar la evolución de fases a medida que se inserta el ion huésped en el enrejado cristalino del material anfitrión.

La difracción de rayos-X *in-situ* tiene la ventaja de ser una técnica accesible y rápida, de tal forma que se ha ido extendiendo su uso [24-28]. No obstante, presenta la desventaja de generar una considerable señal de fondo generada por las características inherentes de la celda electroquímica utilizada, dificultando en ocasiones la resolución de las estructuras cristalinas de las fases que se forman por la inserción de litio. Adicionalmente, existe la dificultad de detectar la ubicación del litio debido a que es un elemento muy ligero. Existen otras técnicas más sensibles, como la difracción de neutrones, que logran detectar elementos ligeros, desafortunadamente no es un método de análisis muy disponible, además, necesita de cantidades de muestra relativamente grandes, limitando así su uso a estudios *ex-situ* [29].

1.2.2 Bronces

Las fases que se estudiarán en este trabajo de investigación pertenecen a la familia de compuestos llamada bronce, la cual debe su nombre al brillo característico que presentan muy parecido al que tienen los bronce metálicos [30-32].

El primer bronce fue descubierto por Wöhler [33] en 1823. De forma general, a través de la historia se han llamado bronce a aquellos compuestos de fórmula M_xTO_n , en donde M es un metal relativamente electropositivo que está insertado en el enrejado (TO_n) de iones oxígeno y de un metal de transición T. La inserción del metal M reduce el enrejado covalente, introduciendo electrones que pueden quedar localizados en el metal de transición, en cuyo caso el bronce se comporta como un semiconductor o puede quedar en la red TO_n (electrones $p\{O\} - d\{T\}$), y esto le imparte un carácter metálico al compuesto.

El gran interés por estudiar este tipo de compuestos es debido al amplio intervalo de composición en el que existen, sus propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas [34]. Los bronce más estudiados son los de tungsteno, molibdeno y niobio [35-42].

1.2.2.1 Bronces de Tungsteno.

Los bronce de tungsteno responden a la fórmula general M_xWO_3 . Estos bronce han sido extensamente estudiados, por lo que se conocen bien las características químicas y físicas que presentan. Las propiedades físicas de estos compuestos dependen de la concentración del ion insertado. Así, por ejemplo, se ha determinado que la resistividad del WO_3 disminuye notablemente conforme se le inserta zinc en su estructura [36], como se muestra en la figura 3a. Situación similar ocurre con las propiedades ópticas, donde se observa un notable cambio en el color del WO_3 cuando se inserta sodio, como se representa en la figura 3b [35].

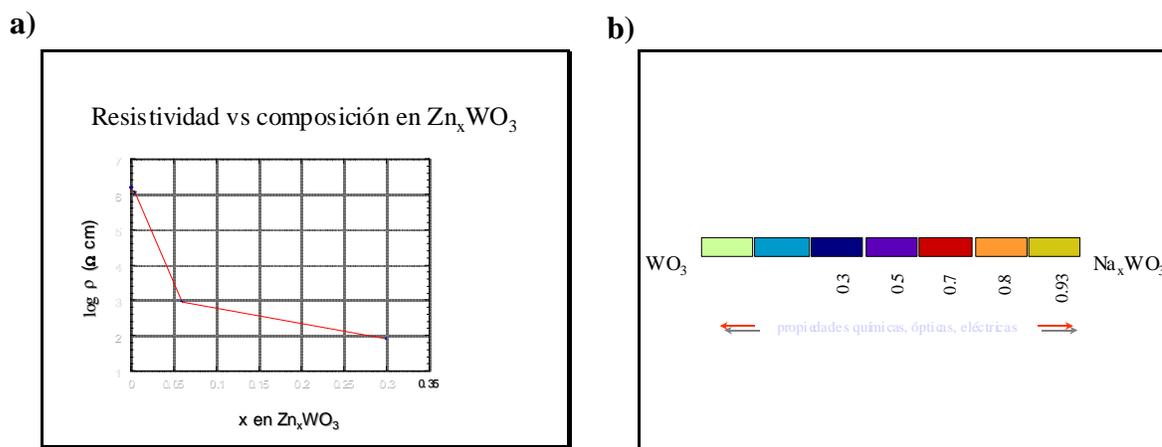


Figura 3. Variación de las propiedades de los bronce de tungsteno con la composición: a) Variación de la resistividad en función del zinc insertado en WO_3 y b) Cambio de color experimentado por WO_3 debido a la inserción de sodio.

Existen distintos métodos de síntesis para preparar broncees, por ejemplo, reacción en estado sólido a altas temperaturas, reducción electrolítica o la aplicación de altas presiones [31-32]. En este sentido, las reacciones de inserción electroquímica constituyen una buena alternativa para sintetizar nuevos broncees.

Los diversos métodos de síntesis de broncees, junto con la gran diversidad de tamaños de los iones que se pueden introducir en las fases precursoras de los mismos, hacen que estos compuestos puedan adoptar tres tipos distintos de estructuras, todas ellas teniendo como estructura base al WO_3 , la cual posee un arreglo estructural tipo ReO_3 [33-34]. Las estructuras que pueden adoptar los broncees son de tres tipos: perovskita, la cual se forma cuando se introducen iones pequeños como litio y sodio; tetragonal, formada cuando el ion insertado es un poco más grande (sodio o potasio) y hexagonal, obtenida por la inserción de grandes iones alcalinos como potasio, rubidio y cesio.

La figura 4 muestra las distintas estructuras cristalinas que exhiben los broncees en función del ion insertado. Todas estas estructuras pueden describirse de manera general mediante octaedros WO_6 unidos por sus vértices, dando lugar a estructuras tipo ReO_3 o bien por ordenamientos más complicados.

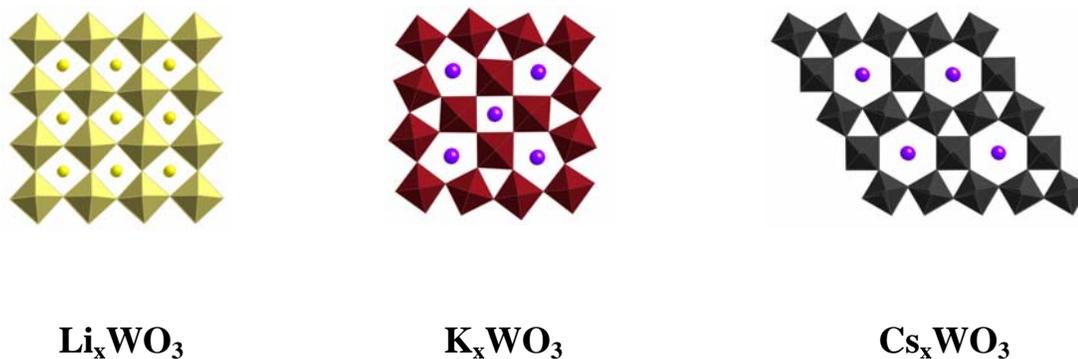


Figura 4. Distintos tipos de estructura que pueden adoptar los bronce de tungsteno.

La versatilidad del enlace entre los oxígenos y los tungstenos de la estructura tipo ReO_3 queda demostrada por las distintas formas en las que se puede ordenar el enrejado, dependiendo del tamaño del ion en las estructura del bronce. Adicionalmente, el enrejado de octaedros WO_6 puede soportar una deficiencia de oxígeno, lo que origina defectos planares, esto sin que la forma total tipo ReO_3 se pierda, como se demuestra en el bronce $\text{W}_{25}\text{O}_{73}$ cuya estructura se presenta en la figura 5.

Otra forma de apreciar la versatilidad que tienen las estructuras de los bronce es la que se manifiesta en los bronce de fosfatos de tungsteno, donde un tetraedro ha reemplazado a un octaedro sin que la forma básica de la estructura se pierda.

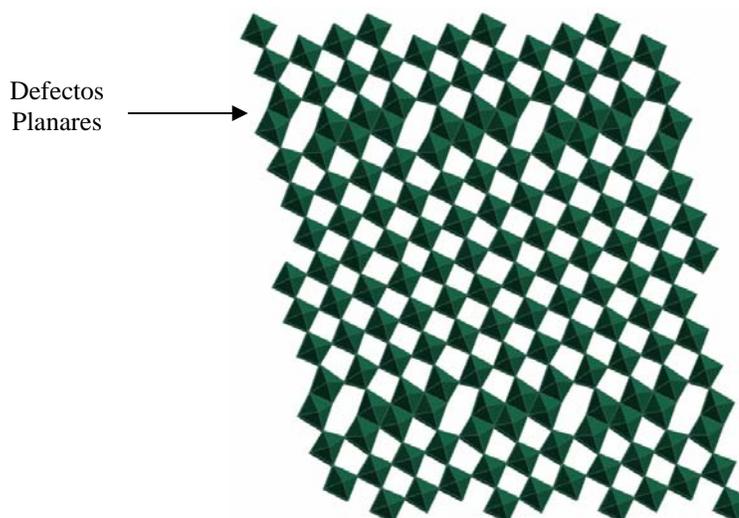


Figura 5. Dislocaciones planares presentes en la fase $W_{25}O_{73}$.

1.2.2.2 Bronces de Fosfato de Tungsteno.

Los bronce de fosfato de tungsteno forman una familia extensa de compuestos, cuyos miembros demuestran la habilidad del enrejado de octaedros tipo ReO_3 para acomodar los grupos fosfatos y difosfatos (ver figura 6) [43-54]. Estos óxidos resultan, básicamente, de remplazar un octaedro WO_6 por tetraedros de los grupos PO_4 ó P_2O_7 en una unidad formada por ocho octaedros WO_6 . Estas sustituciones conducen a una ligera deformación local, debido a que las distancias en los enlaces O-O observadas en los tetraedros de los grupos PO_4 ($\simeq 2.5 \text{ \AA}$) son siempre más pequeñas que las de los octaedros de WO_6 ($\simeq 2.7 \text{ \AA}$). Estas sustituciones pueden producir tres tipos distintos de deformaciones:

- Una distorsión en el octaedro vecino al tetraedro.
- Una posible inclinación de ese octaedro.
- Un desplazamiento del átomo de W en el centro del octaedro y, por lo tanto, una distribución diferente en las distancias de enlaces W-O.

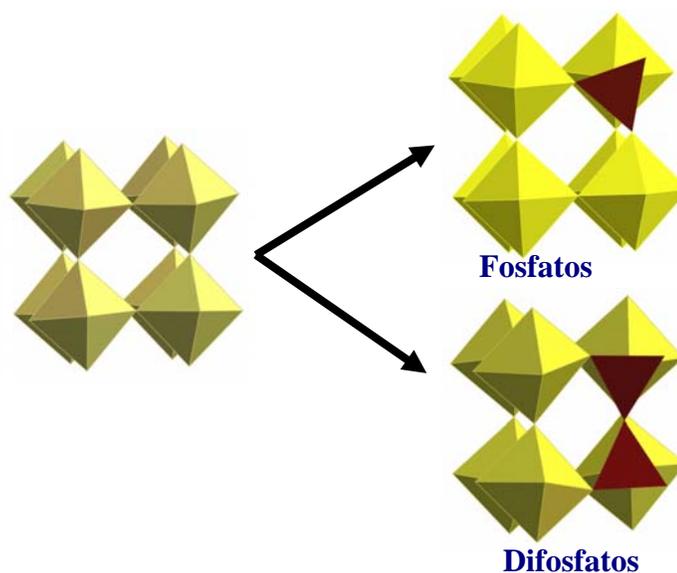


Figura 6. Esquema que muestra la formación de los Fosfatos de Tungsteno.

Existen cuatro familias de bronce de fosfato de tungsteno las cuales se muestran en la tabla I. Las estructuras de estos bronce se pueden definir de manera general como octaedros de WO₆ separados por hileras de tetraedros de los grupos fosfatos. Entre las uniones de los octaedros y tetraedros se forman una diversidad de túneles que da el nombre a cada familia de los fosfatos.

TABLA I
FAMILIAS QUE PRESENTAN LOS FOSFATOS DE TUNGSTENO

Familia	Fórmula General	Tipo de Túneles
1.-Monofosfato de Tungsteno	$(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$	Pentagonales
2.-Monofosfato de Tungsteno	$A_x(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$	Hexagonales
3.-Difosfato de Tungsteno	$(\text{P}_2\text{O}_4)_2(\text{WO}_3)_{2m}$	Pentagonales
4.-Difosfato de Tungsteno	$A_x(\text{P}_2\text{O}_4)_2(\text{WO}_3)_{2m}$	Hexagonales

Los bronceos de monofosfato de tungsteno con túneles pentagonales, representan la familia de compuestos que se estudiarán en el presente trabajo de investigación. Estos óxidos tienen como fórmula general $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ y su estructura está formada por capas de octaedros tipo ReO_3 unidos por tetraedros de composición PO_4 . Cada tetraedro está unido por las esquinas a los octaedros WO_6 , formando una estructura de carácter fuertemente anisotrópica. También puede describirse como una capa de anchura variable de octaedros conectados por hileras sencillas de PO_4 . La unión entre los octaedros y los tetraedros forma túneles pentagonales los cuales están vacíos. Puesto que los monofosfatos de tungsteno con túneles pentagonales será la única familia estudiada en el presente trabajo, de aquí en adelante nos referiremos a estos compuestos sólo como fosfatos de tungsteno.

Como se muestra en la figura 7, conforme aumenta el valor de “m” aumenta el ancho de la capa de octaedros. Así, para altos valores de “m” es

razonable pensar que las capas de octaedros tengan un arreglo muy similar a la estructura del WO_3 , a pesar de la influencia geométrica de los tetraedros de composición PO_4 localizadas a cada lado de la capa de octaedros. Una característica importante que se debe recalcar es el hecho de que todos los fosfatos tienen un factor común en su estructura, la presencia de 4 túneles pentagonales por celda unidad.

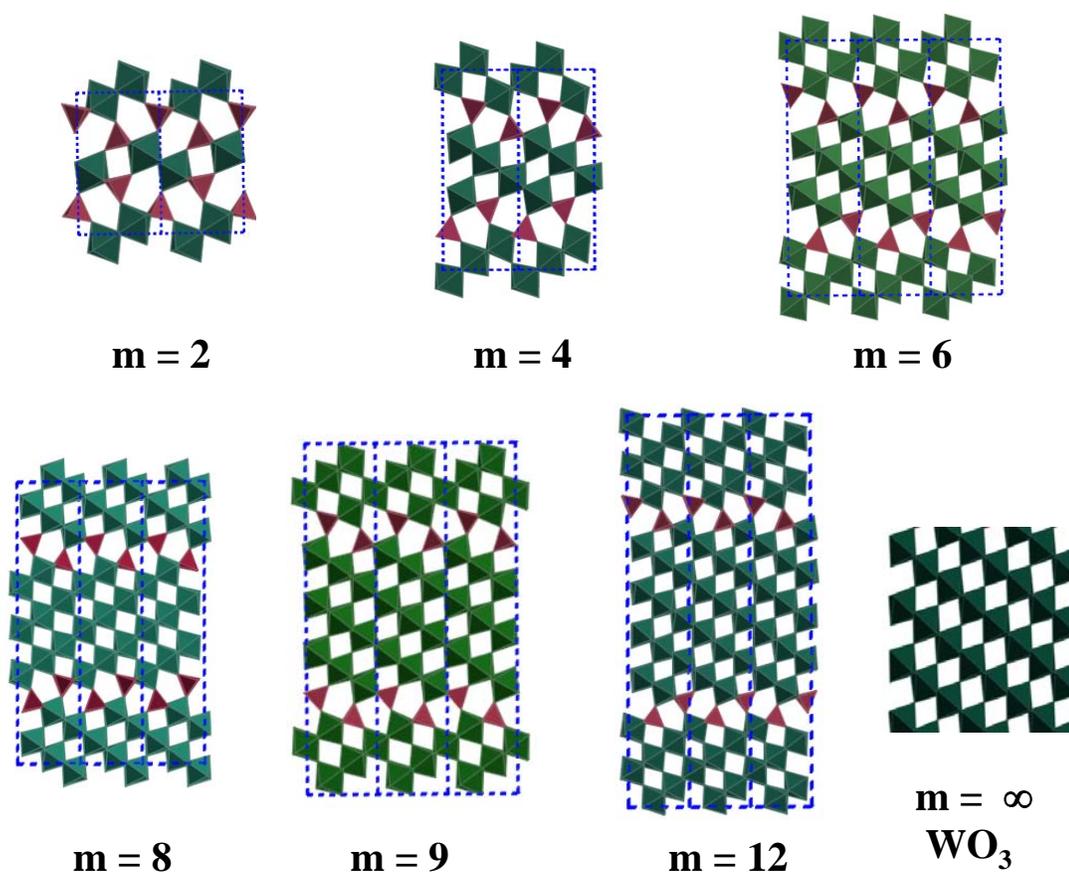


Figura 7. Evolución estructural de las fases de Fosfatos de Tungsteno.

El número de octaedros por columna puede ser calculado a partir de fórmulas sencillas, donde la aplicación de las mismas está en función del valor de “m”. Así, cuando m tiene un valor par, la relación que define el número de octaedros por columna es $m/2$. Para los casos en que “m” tiene un valor impar, la relación es $(m + 1)/2$ y $(m - 1)/2$ de forma alternada. En la figura 8 se representan las relaciones que definen la anchura de las capas de octaedros para los miembros pares e impares de esta familia.

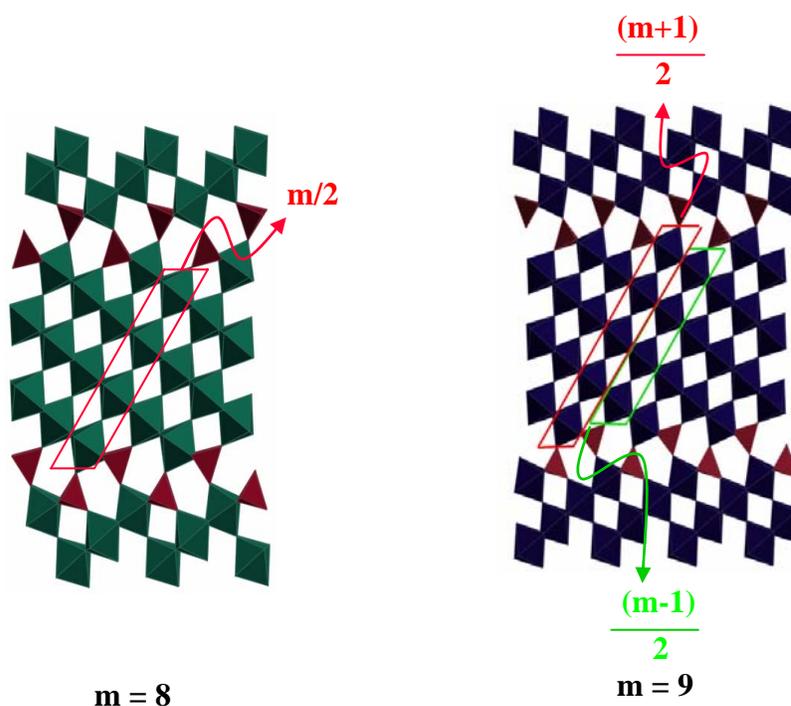


Figura 8. Relaciones que definen el ancho de la capa de octaedros en los $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$.

Los bronceos $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ presentan propiedades metálicas dimensionales y propiedades eléctricas, magnéticas e incluso ópticas de mucho interés para la ciencia. El carácter dimensional de los fosfatos está estrechamente

relacionado con su estructura cristalina la cual se puede definir como capas de octaedros conductoras de composición WO_6 separadas por hileras de tetraedros aislantes PO_4 .

Cada miembro de la familia de los fosfatos de tungsteno se ha caracterizado a profundidad. En la tabla II se muestran las propiedades químicas de la mayoría de las fases pertenecientes a los fosfatos, así como algunas de las propiedades físicas.

TABLA II.

DATOS ESTRUCTURALES Y PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS FOSFATOS DE TUNGSTENO CON TÚNELES PENTAGONALES

Fase	m	n+	Tipo de Celda	Grupo Espacial	Referencias
PWO_5	2	5	Monoclínica	ND	[55-56]
PWO_5	2	5	Ortorómbica	$P2_1cn$	[57]
$P_4W_8O_{32}$	4	5.5	Ortorómbica	$P2_12_12_1$	[58-73]
$P_4W_{10}O_{38}$	5	N.D	Monoclínica	$P2_1/n$	[74-77]
$P_4W_{10}O_{38}$	5	N.D	Monoclínica	$P2_1$	[67, 70, 75-79]
$P_4W_{12}O_{44}$	6	5.67	Ortorómbica	$P2_12_12_1$	[58-60, 62, 64-67, 69-70, 80-85]
$P_4W_{14}O_{50}$	7	5.71	Monoclínica	$P2_1/n$	[58-60, 64-67, 70, 85-90]
$P_4W_{16}O_{56}$	8	5.75	Ortorómbica	$P2_12_12_1$	[67, 70, 77, 82-83, 88, 91-93]
$P_4W_{18}O_{62}$	9	5.78	Triclínica	P-1	[66-67, 70, 77, 82, 88, 91-94]
$P_4W_{18}O_{62}$	9	5.78	Triclínica	ND	[66, 68, 82, 92-93, 95]
$P_4W_{20}O_{68}$	10	5.8	Monoclínica	P-1	[66-67, 93]
$P_4W_{22}O_{72}$	11	N.D	Monoclínica	P-1	[67, 96]
$P_4W_{24}O_{80}$	12	5.83	Monoclínica	ND	[66-67, 93, 96]
$P_4W_{24}O_{80}$	12	5.83	Ortorómbica	$P2_12_12_1$	[68, 70, 82, 91, 93, 96-98]
$P_4W_{26}O_{86}$	13	N.D	Monoclínica	ND	[70, 91, 93, 99-102]
$P_4W_{28}O_{92}$	14	5.86	Monoclínica	$P2_1/n$	[67, 70, 91, 93, 103-105]

n+, Estado de oxidación promedio de los átomos de tungsteno en los bronceos.

Aún y cuando los fosfatos de tungstenos han sido extensamente estudiados, no se encuentran reportados en la literatura trabajos donde se lleve a cabo la inserción electroquímica en estas fases. Por otra parte, la inserción electroquímica de iones metálicos en las fase WO_3 es bien conocida y como se mencionó anteriormente, esta fase tiene una estructura relacionada con los fosfatos.

La inserción en WO_3 origina que su estructura experimente un reordenamiento en el acomodo de los octaedros similar al que sufre por efecto de la temperatura (ver figura 9), lo que ocasiona que también las propiedades se vean modificadas con la inserción.

Dada la similitud estructural entre WO_3 y los bronceos $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$, es razonable pensar que las fases pertenecientes a la familia de fosfato de tungsteno muestren un comportamiento similar ante la inserción de un ion metálico en su estructura, por lo cual este trabajo de investigación va encaminado a determinar el comportamiento de dichas fases ante la inserción electroquímica de un ion metálico en ella.

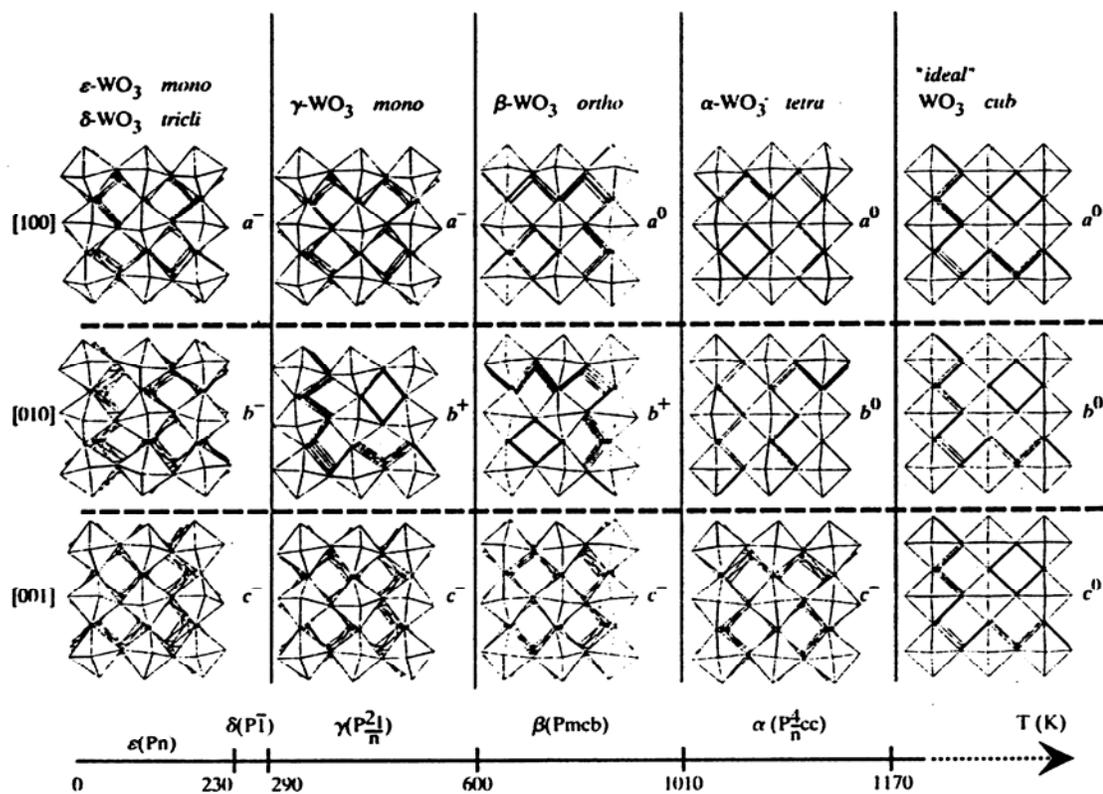


Figura 9. Reordenamiento de la estructura de WO₃ en función de la temperatura.

1.3 Hipótesis

La familia de bronceos $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ constituye un sistema ideal para llevar a cabo un estudio sistemático de la inserción de litio en cada bronceo de la familia, tomando en cuenta el valor de m , la estructura cristalina y las propiedades eléctricas.

1.4 Objetivo General

Estudiar sistemáticamente el comportamiento del sistema $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$, donde $m = 2, 4, 5, 6, \dots, 10$, ante la inserción electroquímica de litio.

1.5 Objetivos Específicos

- Sintetizar por estado sólido cada una de las fases pertenecientes al sistema $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$
- Caracterizar individualmente los miembros de la familia $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ por Difracción de Rayos-X en polvos.
- Caracterizar electroquímicamente el sistema $\text{Li}/(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ en función de m , a través de los parámetros más representativos de una celda.
- Sintetizar y aislar electroquímicamente las fases $\text{Li}_x(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ determinadas por el estudio electroquímico.

- Estudiar la evolución estructural y las propiedades eléctricas en función de m y de litio insertado en las fases $\text{Li}_x(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$.
- Establecer una relación estructura propiedades en el sistema $\text{Li}/(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$

CAPÍTULO 2

MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Síntesis de los Bronces de Fosfato de Tungsteno $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$

2.1.1 Reacción en Estado Sólido

La síntesis de todos los bronce estudiados en el presente trabajo se llevó a cabo en dos pasos, como se ha descrito anteriormente [79, 106-109]. En primera instancia, una mezcla estequiométrica apropiada de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ y WO_3 , fue tratada térmicamente a 650°C para descomponer el fosfato de amonio. Posteriormente, al producto de esta descomposición se le agregó una cantidad apropiada de W para alcanzar la estequiometría deseada, se colocó en una ampolla de cuarzo, se selló a vacío y se trató térmicamente a 1000°C por 9 días.

2.1.2 Método de Transporte en Fase Vapor

Un método alternativo que se utiliza para sintetizar los fosfatos con valores de $m \geq 10$, es el de transporte en fase vapor [95-96]. Aunque este método es

típicamente empleado para obtener monocristales, en este trabajo se utilizó para sintetizar muestras policristalinas.

El método consiste en tomar 2g de producto final del procedimiento descrito en el apartado anterior y colocarlos en una ampollita de cuarzo de una longitud de 21cm; dicha ampollita se introduce en un horno tubular que tiene dos zonas de calentamiento, la zona más caliente se encuentra a 1200°C, mientras que la más fría a 1000°C, la muestra se coloca en la zona más caliente, ver figura 10. La ampollita de cuarzo se mantiene en estas condiciones por 14 días y después se enfría lentamente hasta temperatura ambiente.

2.2 Caracterización Estructural

La caracterización estructural de las fases sintetizadas se efectuó mediante la técnica de difracción de rayos-X en polvo; utilizando para dicho propósito un difractómetro SIEMENS D-5000 mostrado en la figura 11, con radiación de $\text{Cu } k_{\alpha}$ ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) y filtro de níquel. La toma de rayos-X se realizó en un intervalo de 2θ de 5 a 90° con un tamaño de paso de 0.5° y un tiempo de 1 s por cada paso.

a)



b)

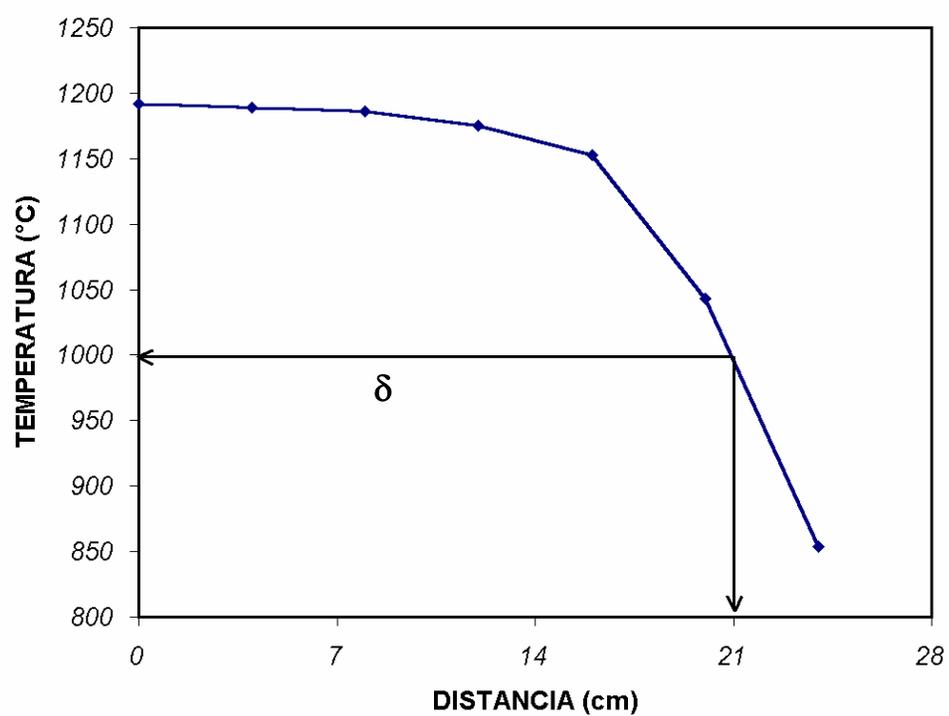


Figura 10. a) Representación esquemática del método de transporte en fase vapor; b) Perfil de temperatura en el horno tubular, el

origen en el eje de las abscisas corresponde al centro del horno.

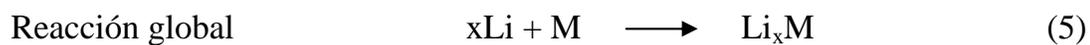
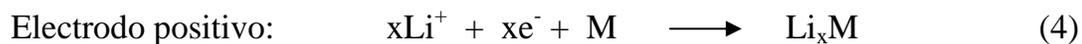
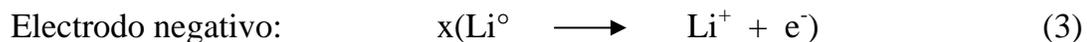


Figura 11. Difractómetro de rayos-X Siemens modelo D5000.

2.3 Estudio Electroquímico

2.3.1 Técnicas Electroquímicas

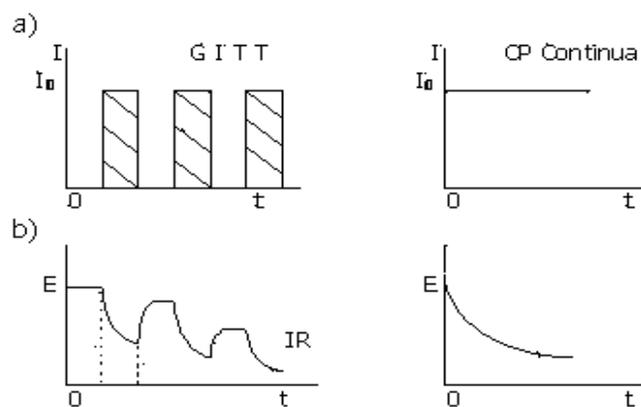
Parte fundamental de este trabajo fue estudiar el comportamiento electroquímico de una serie homóloga de compuestos ante la inserción de litio. Para llevar a cabo este estudio, dichos materiales se probaron como electrodos positivos en celdas electroquímicas frente al litio metal. Las reacciones que tienen lugar en dichas celdas son:



Donde M es un compuesto con elementos en altos estados de oxidación, estructura abierta, alta conductividad iónica y eléctrica.

La reacción es controlada conectando las celdas a un potencióstato-galvanostato multicanal tipo MacPile. El MacPile puede ser utilizado para realizar experimentos en donde se aplica a la celda una cierta intensidad de corriente (experimentos galvanostáticos), o bien, se impone a la misma un barrido de potencial (experimento a potencial controlado). En la figura 12 se muestran las gráficas de los experimentos que se pueden realizar según estas dos modalidades y la respuesta obtenida.

EXPERIMENTOS GALVANOSTÁTICOS



EXPERIMENTOS POTENCIOSTÁTICOS

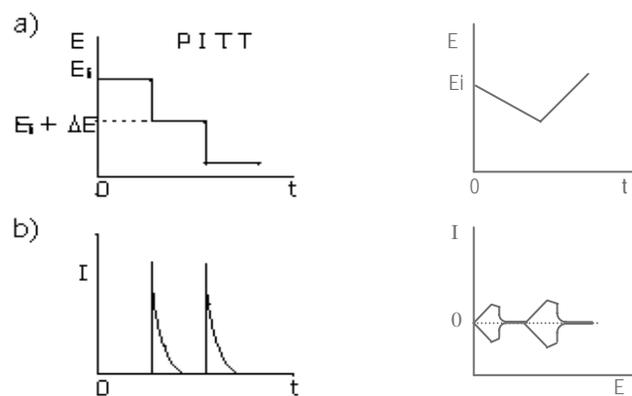


Figura 12. Esquema que muestra a) la aplicación de una variable controlada y b) la respuesta del sistema a dicha variable en una celda electroquímica.

2.3.1.1 Experimentos Galvanostáticos.

En este caso, como se mencionó anteriormente, la variable bajo control es la intensidad de corriente y la variable medida es el voltaje. La intensidad de corriente puede aplicarse de manera constante (Método Continuo), o bien, intermitente (Método Intermitente).

- Método Continuo

En este tipo de mediciones se aplica una intensidad de corriente constante al sistema, I , hasta un valor de potencial final determinado, E , en el cual el sentido de la corriente se invierte. La técnica, también llamada cronopotenciometría continua, se utiliza principalmente para sistemas que sufren baja polarización y tiene una gran utilidad cuando se evalúa la capacidad de un material para ser usado como electrodo en una batería. La respuesta de la celda a diferentes intensidades de corriente puede ser relacionada con la potencia específica. De igual forma, la ciclabilidad de la celda es estudiada mediante sucesivos ciclos de carga-descarga a intensidad de corriente constante.

- Método Intermitente

Esta técnica consiste en la imposición de pulsos de corriente a la celda durante un determinado lapso de tiempo, τ . En dicho tiempo se genera una acumulación de carga positiva en el electrodo positivo, producida por el flujo de especies electroactivas del electrolito a la interfase electrodo/electrolito. Debido a que en la superficie del electrodo la concentración de especies electroactivas 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 se mantenga la electroneutralidad, una cantidad de electrones fluye a través del circuito externo del ánodo al cátodo. Una vez transcurrido el tiempo, τ , 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.

La técnica llamada comúnmente GITT (Galvanostatic Intermittent Titration Technique) es utilizada ampliamente para la evaluación de parámetros termodinámicos y cinéticos, tales como el factor termodinámico (W) y el coeficiente de difusión (D).

2.3.1.2. Experimentos a Potencial Controlado.

En este tipo de experimentos la variable bajo control es el potencial y la variable medida es generalmente la intensidad de corriente. El barrido de potencial puede ser lineal (LSV = Lineal Step Voltammetry) o intermitente (PITT = Potentiostatic Intermittent Titration Technique).

- Método Continuo

La Voltamperometría Lineal de Barrido (LSV = Linear Sweep Voltammetry), consiste en variar el potencial de la celda en forma continua en función del tiempo: $E_{cel} = E_i \pm \alpha t$, donde α es la velocidad de barrido. Si el valor

de α es lo suficientemente 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.

Los experimentos en donde se utiliza la voltamperometría lineal tienen una gran utilidad para detectar los diferentes procesos que pueden tener lugar durante la reacción de inserción en un tiempo relativamente corto. En la representación voltaje-corriente de este tipo de experimentos, se puede observar una serie de máximos y mínimos que corresponden a procesos de óxido-reducción en el electrodo de trabajo.

- Método Intermitente

Esta técnica consiste en la aplicación de pequeños pasos de potencial al sistema y el registro de la corriente que pasa a través de la celda para conocer el cambio de composición, Δx , 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.

Los experimentos realizados bajo la técnica comúnmente llamada PITT, permiten la recopilación de datos de alta resolución para la construcción de curvas de $-\partial x/\partial E$ vs E ó x .

2.3.2 Preparación de las Celdas Electroquímicas

2.3.2.1. Electrodo Positivo.

El electrodo positivo fue formado por una mezcla de la fase a estudiar con carbón amorfo y un agente aglutinante en una proporción de 89/10/1, respectivamente. El agente aglutinante se preparó disolviendo EPDT (Etilen-propilen-dien-terpolímero) en ciclohexano al 0.5% P/V. El carbón amorfo se utilizó para 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. La masa de material activo en la pastilla fue de aproximadamente 20 mg.

2.3.2.2. Electrolito.

El electrolito empleado en los experimentos electroquímicos debe reunir un gran número de requisitos, tales como: una elevada inercia química frente a los demás componentes de la batería, alta conductividad iónica, conductividad electrónica baja y amplio margen de estabilidad electroquímica.

En este trabajo se utilizó como electrolito una disolución 1M de LiPF_6 (EM Industries INC.) en una mezcla de EC-DMC (Carbonato de Etileno-Dimetilcarbonato) 1:1, con un intervalo máximo de trabajo de 3 - 0.01 V vs Li^+/Li^0 .

2.3.2.3. Electrodo Negativo y Referencia

Como electrodo negativo se utilizó una pastilla de litio metálico (Aldrich 99.9%). Dicha pastilla también ejerció la función de electrodo de referencia, ya que la cantidad de litio usada como electrodo negativo es lo suficientemente elevada como para considerar que su actividad es constante. Así, el potencial de la semireacción $\text{Li}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Li}^0$ se puede tomar como referencia, y el voltaje de la celda se expresará siempre en voltios versus Li^+/Li^0 .

2.3.2.4. Ensamblado de la Celda Electroquímica

Las celdas electroquímicas fueron ensambladas dentro de una caja seca MBraun con atmósfera de argón y con un contenido menor a 1 ppm de H_2O y O_2 , esto con la finalidad de evitar alguna reacción del litio con la humedad, y con el oxígeno y el nitrógeno del ambiente.

El estudio electroquímico de todas las fases se llevó a cabo en celdas tipo *Swagelok* [110], descrita en la figura 13.

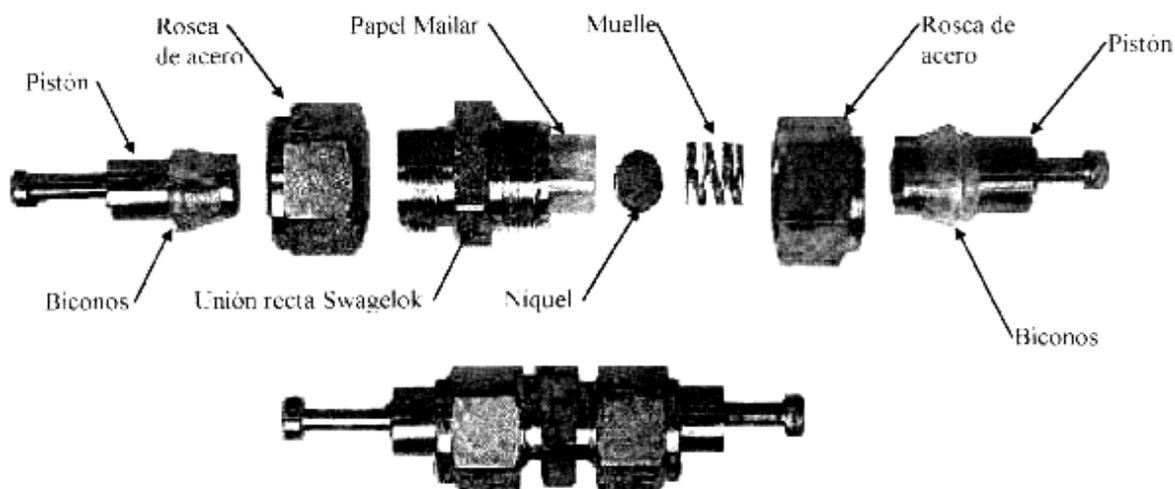


Figura 13. Celda tipo Swagelok utilizada para el estudio electroquímico.

Una vez ensamblada la celda, ésta se extrajo de la caja seca y se conectó a un sistema multicanal potencióstato/galvanostato tipo MacPile (ver figura 14), el

cual está diseñado específicamente para el estudio de reacciones redox lentas de materiales sólidos.

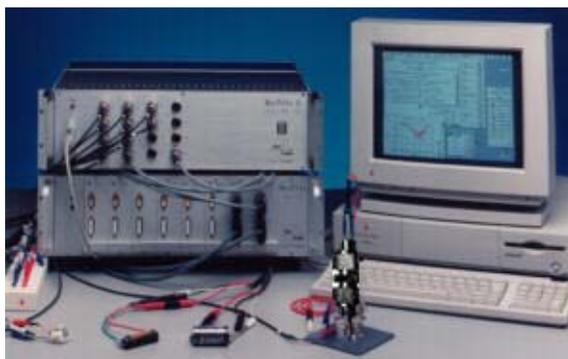


Figura 14. Celda tipo Swagelok conectada al potenciostato/galvanostato tipo MacPile.

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 1.00 hasta 0.01 V vs Li^+/Li^0 . Los experimentos a potencial controlado se llevaron a cabo por la técnica PITT con una velocidad de barrido de $\pm 10 \text{ mV}/\text{h}$ y potenciales mínimos de trabajo de 0.5 y 0.01 V vs Li^+/Li^0 .

2.4 Estudio de la Evolución Estructural

Para conocer los cambios estructurales que sufren los fosfatos a medida que se inserta litio en ellos, se utilizaron las técnicas de difracción de rayos-X *in situ* y la difracción de rayos-X de fases litiadas.

2.4.1 Difracción de Rayos-X *In Situ*

Se realizaron tomas de datos de difracción de rayos-X de manera simultánea a la inserción de litio, llevando a cabo el experimento en un portamuestras especialmente diseñado con este objetivo. El portamuestras mostrado en la figura 15 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.

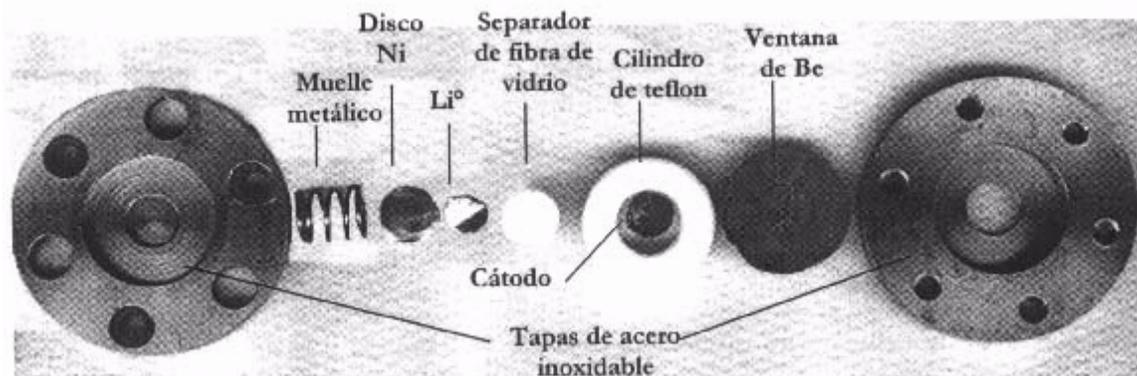


Figura 15. Celda electroquímica utilizada en la toma de rayos-X *in situ*.

2. 4. 2 Estudio Estructural en Fases Litiadas

El estudio de los cambios de los parámetros estructurales, conforme se insertó litio en los bronce de fosfato de tungsteno, se llevó a cabo sintetizando fases litiadas. Para este propósito se prepararon pastillas similares a las de la sección 2.3.2.1, para cada uno de los fosfatos obtenidos en este trabajo. Las pastillas funcionaron como cátodos en celdas electroquímicas de litio. Distintas celdas fueron descargadas hasta valores predeterminados de composición en litio, asociando la carga que circuló por el circuito externo con la cantidad de litio insertado de acuerdo a la Ley de Faraday.

Una vez terminado el experimento electroquímico se extrajo la pastilla de la celda y se colocó en el portamuestra de la cámara de calentamiento del difractómetro SIEMENS D-5000, en donde se le hizo vacío con el fin de

preservar el equilibrio de la fase litiada. La toma de rayos-X se realizó en un intervalo de 2θ de 5 a 90° con un tamaño de paso de 0.01° y con un tiempo de 8 s por cada paso.

La determinación de los parámetros de celdas de las fases litiadas se realizó con la ayuda de paquetes computacionales especializados. Primeramente se realizó una indexación de las reflexiones observadas en los patrones de difracción de cada una de las fases litiadas, utilizando para ello el programa DicVol [111]; posteriormente se llevó a cabo un refinamiento mediante el Método de Rietveld de los datos generados en la indexación, haciendo uso del software FullProf [112].

2.5 Estudio de las Propiedades Eléctricas

La medida clásica de la resistencia a corriente continua de materiales metálicos no es posible en los conductores iónicos por la diferente naturaleza de los portadores. Al aplicar un campo continuo, los iones se mueven hacia los electrodos acumulándose en ellos puesto que no los pueden atravesar y completar el circuito como los electrones. De esta forma, el campo en el interior de un conductor iónico decae a cero en el límite de tiempos largos al aplicarle un voltaje constante. Para medir la respuesta en el dominio de la frecuencia de los materiales

conductores iónicos deben usarse, por tanto, campos alternos de frecuencias adecuadas para el proceso de conducción iónica.

Si se utiliza una frecuencia considerablemente alta como para no dar tiempo a los iones para bloquearse en los electrodos, pero lo suficientemente baja como para que el ion esté en un régimen de movimiento a largo alcance, podemos obtener la conductividad dc (*bulk*) del material.

Como la respuesta de los iones está térmicamente activada, serán dos variables, frecuencia y temperatura, las que intervengan en el estudio de los conductores iónicos. La técnica de medir la respuesta eléctrica de los materiales en función de la frecuencia se denomina espectroscopia de impedancia [113].

2. 5. 1 Preparación del Electrodo Positivo

Para la medición de resistividades en muestras litiadas se utilizaron pastillas de 0.2 cm^2 de área. Éstas se prepararon prensando 250 mg del material con una presión de 4 toneladas por metro cuadrado durante 2 h.

Con el fin de eliminar la frontera de grano del material, las pastillas de los bronces sin litiar fueron tratadas térmicamente a 1000° C por 14 días en una

ampolleta de cuarzo a vacío. Transcurrido este tiempo, el material fue enfriado lentamente a temperatura ambiente.

2. 5. 2 Síntesis de las Fases Litiadas

Las pastillas sinterizadas actuaron como cátodos en una celda electroquímica para la inserción de litio. Diferentes celdas fueron descargadas (-10 mV/h) hasta predeterminados valores de composición en litio, asociando la carga que circuló por el circuito externo con la cantidad de litio insertado de acuerdo a la Ley de Faraday.

Una vez finalizado el experimento electroquímico, las celdas fueron introducidas en la caja seca, donde se les extrajo cada una de las pastillas de las distintas fases litiadas. A éstas se les depositó una capa de oro por ambas caras para que actuara como contacto eléctrico en las mediciones de resistividad. El recubrimiento de oro se realizó con un Sputtering PELCO SC-7.

2. 5. 3 Medición de Impedancia Compleja

El equipo de medida de impedancias usado en este trabajo se compone de una celda fabricada en el Laboratorio de Materiales Cerámicos, de la Facultad de Ciencias Químicas de la U.A.N.L. Dicha celda fue especialmente diseñada para

caracterizar conductores iónicos sólidos, y ésta permite aplicar un flujo de gas, nitrógeno en nuestro caso, para asegurar una atmósfera inerte en la que no se producen reacciones superficiales que interfieran con la medida de impedancias.

En este tipo de celda se pueden realizar mediciones a temperatura de hasta -100°C al introducirla en un baño de nitrógeno líquido; además, se le puede incorporar un termopar el cual está en contacto directo con la muestra.

El estudio de impedancias se realizó en un analizador modelo HP4284, mostrado en la figura 16, el rango de frecuencias utilizado fue de 10Hz a 1000KHz.



Figura 16. Analizador de Impedancias modelo HP4284.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Bronces de Fosfato de Tungsteno $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ donde $m = 2, 4, 6, 7, \dots, 10$

3.1.1 Síntesis y Caracterización

Las condiciones típicas de síntesis reportadas por Raveau y col. [106-109] para los bronces de fosfato de tungsteno resultaron no ser aptas para todos los miembros de esta familia, únicamente los fosfatos donde $m = 4$ y 6 pudieron ser sintetizados en estado puro bajo las condiciones antes reportadas. En la figura 17 se muestran los respectivos difractogramas de rayos-X de las fases $\text{P}_4\text{W}_8\text{O}_{32}$ y $\text{P}_4\text{W}_{12}\text{O}_{44}$ ($m = 4$ y 6). Las líneas de color rojo en dicha figura corresponden, en ambos casos, al patrón de difracción de referencia reportado en la literatura [83, 108].

Como se puede observar, en los difractogramas existe una total correspondencia de las reflexiones obtenidas en las muestras sintetizadas con las de los patrones de referencia, lo cual indica que estos compuestos fueron obtenidos en forma pura en las condiciones de reacción utilizadas.

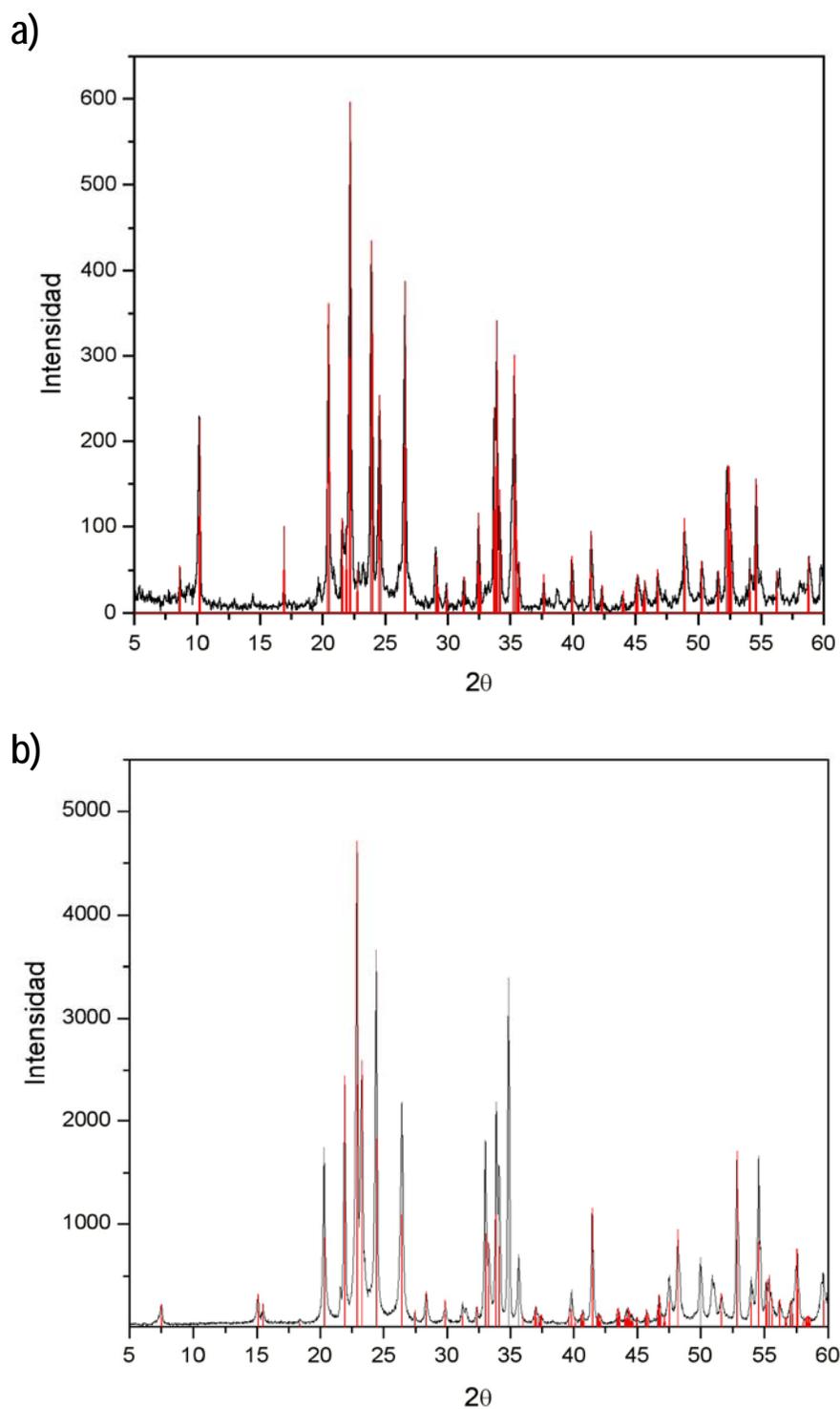


Figura 17. Diagramas de difracción de rayos-X en polvo de
a) $P_4W_8O_{32}$ y b) $P_4W_{12}O_{44}$.

Sin embargo, para los miembros de la familia donde $m \neq 4$ y 6 , las condiciones reportadas por Raveau y col. para la síntesis de estos bronceos arrojaron como resultado una mezcla de compuestos. En la figura 18 se muestra, a título de ejemplo, el diagrama de difracción obtenido cuando se trató de sintetizar la fase $m = 9$ bajo las condiciones de reacción antes reportadas. En el difractograma se puede observar que se encuentran presentes las reflexiones correspondientes a los óxidos de las fases $m = 8$ y 9 , lo que indica la imposibilidad de obtener en estado puro la fase deseada para estas condiciones de reacción.

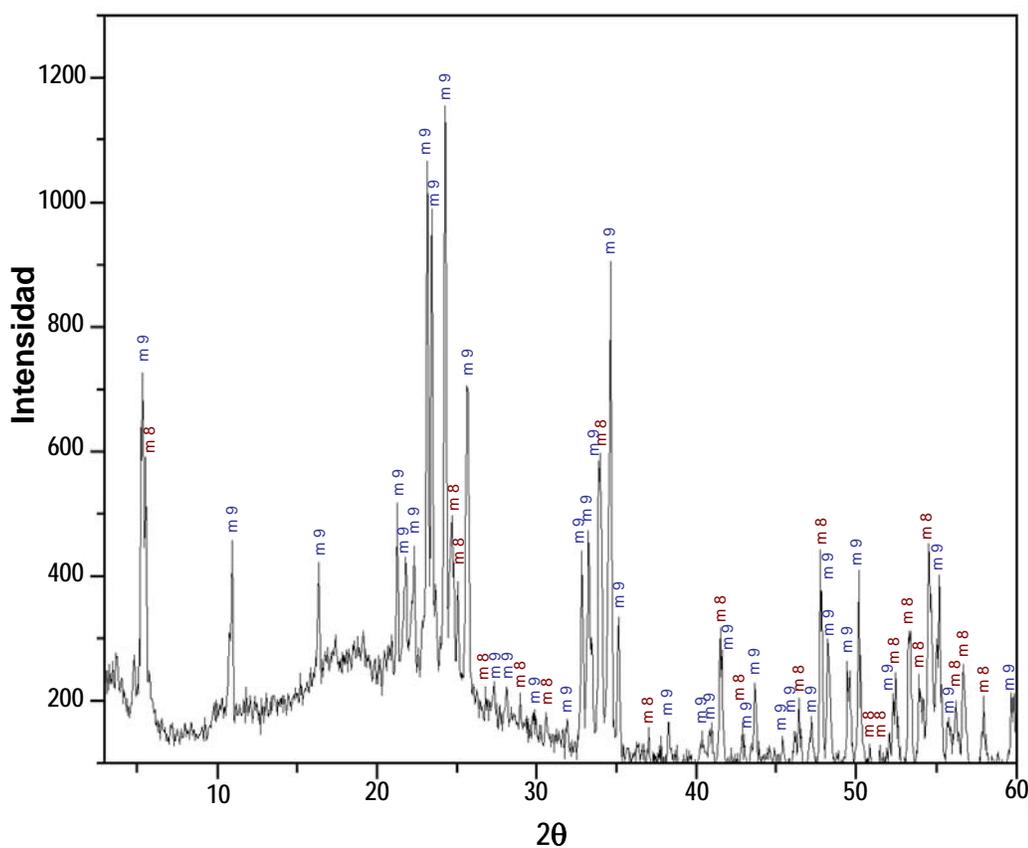


Figura 18. Difractograma de una mezcla de fases compuesta por $m = 8$ y $m = 9$.

Debido a lo anterior, fue necesario tratar de encontrar las condiciones de reacción que permitieran sintetizar los fosfatos en forma pura. Para esto se varió el tipo de enfriamiento, la temperatura de reacción, el tiempo y el método de síntesis. En la tabla III se muestran las condiciones de reacción en las cuales fueron sintetizadas en forma pura cada uno de los bronce estudiados en este trabajo.

TABLA III
CONDICIONES DE REACCIÓN PARA LA SÍNTESIS DE ÓXIDOS DE LA
FAMILIA DE FOSFATOS DE TUNGSTENO $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$

Fosfato	Temperatura (°C)	Tiempo (días)	Enfriamiento	Observaciones	Fases presentes
m = 2	1200	14	Rápido	Exceso de P_2O_5	PWO_5
m = 4	1000	6	Lento	Reacción Edo. Sólido	$\text{P}_4\text{W}_8\text{O}_{32}$
m = 6	1000	5	Lento	Reacción Edo. Sólido	$\text{P}_4\text{W}_{12}\text{O}_{44}$
m = 7	1000	7	Rápido	Reacción Edo. Sólido	$\text{P}_4\text{W}_{14}\text{O}_{50}$
m = 8	1000	14	Lento	Reacción Edo. Sólido	$\text{P}_4\text{W}_{16}\text{O}_{56}$
m = 9	1200	21	Lento	Reacción Edo. Sólido	$\text{P}_4\text{W}_{18}\text{O}_{62}$
m = 10	1200	21	Lento	Reacción Edo. Sólido	$\text{P}_4\text{W}_{20}\text{O}_{68}$

3. 1. 2 Estudio Electroquímico

3.1.2.1 Inserción electroquímica de litio en el fosfato $\text{P}_4\text{W}_4\text{O}_{20}$ (m = 2).

El fosfato $\text{P}_4\text{W}_4\text{O}_{20}$ presenta dos polimorfos [55-56]; uno de ellos se obtiene con una celda monoclinica cuyos parámetros son $a = 11.172\text{Å}$, $b = 5.217\text{Å}$, $c = 6.543\text{Å}$ y $\beta = 90.34^\circ$ y el otro posee una celda ortorrómbica con

parámetros cristalinos de $a = 5.23\text{\AA}$, $b = 6.55\text{\AA}$ y $c = 11.17\text{\AA}$ [57]. Este polimorfismo también se observa en los fosfatos análogos $\text{P}_4\text{Nb}_4\text{O}_{20}$ y $\text{P}_4\text{Ta}_4\text{O}_{20}$ [114-115].

La estructura del miembro $m = 2$ de la familia de $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ se puede definir como una capa de octaedros de WO_6 unida a una hilera de tetraedros PO_4 . En la unión entre los octaedros y los tetraedros se forman túneles pentagonales los cuales están vacíos. Como se mencionó en el apartado 1.2.2.2, las capas de octaedros de WO_6 en los bronce de fosfato de tungsteno tienen un enrejado tipo ReO_3 (filas de octaedros unidos por sus vértices), sin embargo, en el caso del bronce $\text{P}_4\text{W}_4\text{O}_{20}$ dicho enrejado no alcanza a formarse, debido a que en su estructura únicamente hay una fila de octaedros en la capa (ver figura 19).

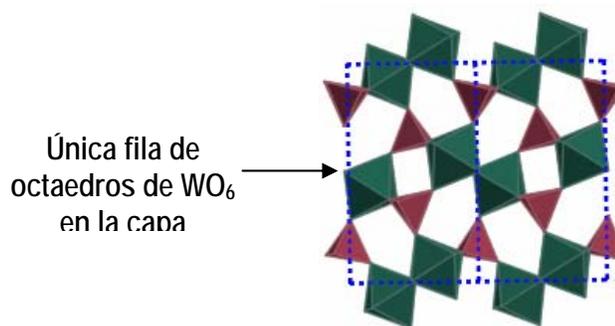


Figura 19. Estructura del fosfato $\text{P}_4\text{W}_4\text{O}_{20}$ ($m = 2$) en donde se muestra la única fila de octaedros que existe en la capa.

En este trabajo de investigación se sintetizó la forma ortorrómbica del bronce $\text{P}_4\text{W}_4\text{O}_{20}$, el cual se utilizó como cátodo en una celda electroquímica con

la finalidad de caracterizar el comportamiento de dicho óxido ante la inserción de litio. El estudio se llevó a cabo según lo descrito en el capítulo de metodología experimental.

La figura 20 muestra un ciclo completo de carga-descarga cuando el fosfato con $m = 2$ fue probado como material activo en una celda electroquímica del tipo Li/electrolito/ $P_4W_4O_{20}$, descargada hasta un potencial de 0.01V vs Li^+/Li^0 mediante experimentos a potencial controlado.

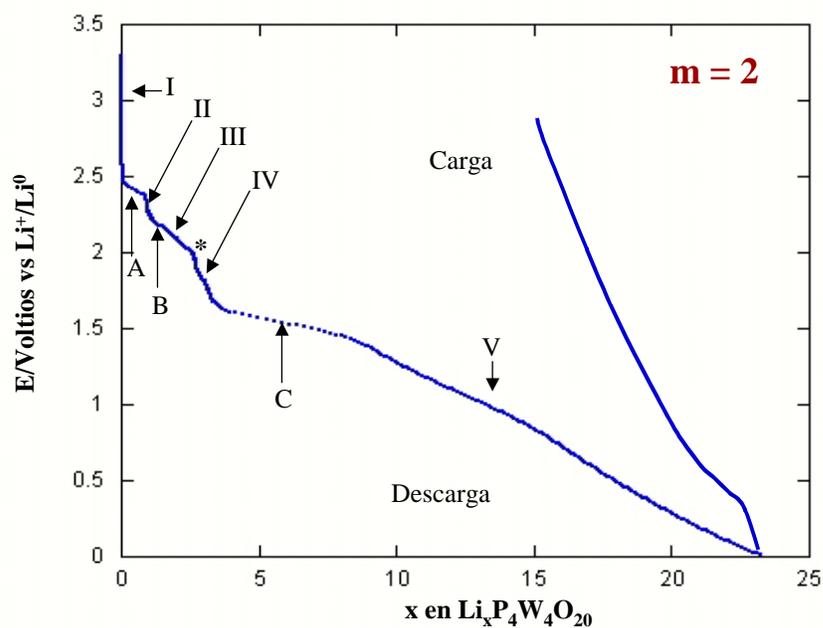


Figura 20. Diagrama voltaje-composición, $E(x)$, para un ciclo completo de carga-descarga de una celda electroquímica de configuración Li/Electrolito/ $P_4W_4O_{20}$. Velocidad de barrido aplicada de $\pm 10mV/0.5 h$.

En esta gráfica se aprecia que la cantidad de litio insertado durante la descarga fue de aproximadamente 23 litios/fórmula, lo que conlleva a una capacidad específica de la celda de 523 Ah/Kg. Este valor es más alto que el teórico esperado para la reducción del W^{5+} a W^0 , fenómeno que ha sido observado en otros compuestos que se descomponen a bajos potenciales [116-118]. La capacidad extra podría estar relacionada a la reducción del carbón y/o a la formación de una capa pasiva del electrolito, debido a su descomposición.

Durante la carga el sistema fue incapaz de remover cerca de 14 iones litio, originando un marcado decrecimiento en el valor de la capacidad específica en los subsecuentes ciclos de carga-descarga. La imposibilidad del sistema para mantener la alta capacidad ante subsecuentes ciclos de carga-descarga, tiene su origen en los distintos procesos electroquímicos observados durante la descarga de la celda, los cuales son evidenciados en la figura 20 como regiones de potencial constante, o bien, variable en función de la composición de litio insertado.

En primera instancia, una variación continua de potencial en función de la composición denota la formación gradual de una disolución sólida (regiones marcadas con los números I-V); mientras que una constancia en el valor del potencial para un intervalo de composición dado está asociada con una transición

de primer orden de una fase a otra (zonas identificadas con las letras A, B y C), ver apéndice A. Cabe señalar que entre las regiones III y IV existe una inflexión en la curva marcada como (*).

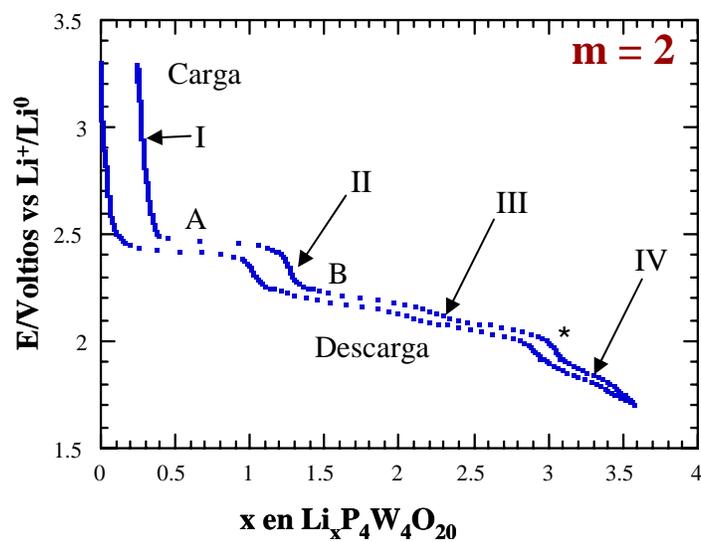
Aunque durante la descarga se evidenciaron varios procesos electroquímicos en el electrodo de inserción, la correspondiente curva de carga mostró un comportamiento monótono de la variación del potencial en función de la composición. Lo anterior evidencia que debe existir, al menos, un proceso de naturaleza irreversible durante la descarga de la celda.

Para determinar lo anterior, se procedió a limitar el potencial mínimo hasta el cual se realizó la descarga de una serie de celdas. En cada caso se eligieron como potenciales mínimos de trabajo aquellos asociados con la presencia de los distintos procesos electroquímicos observados en la figura 20. En la figura 21 se muestra un ciclo completo de carga-descarga de dos celdas utilizando como material activo el fosfato $P_4W_4O_{20}$, limitando en cada caso el potencial mínimo de trabajo hasta 1.7V vs Li^+/Li^0 y 1.3V vs Li^+/Li^0 , respectivamente.

En la figura 21 se observa la presencia de varias regiones donde el potencial en función de la composición permanece semiconstante, atribuidas en primera instancia a transiciones de fase de primer orden; dichas regiones están marcadas con las letras A, B, y C. Igualmente se observa la existencia de zonas

donde la variación del potencial es continua, identificadas con los números romanos I, II...IV, las cuales han sido asignadas a la formación de disoluciones sólidas.

a)



b)

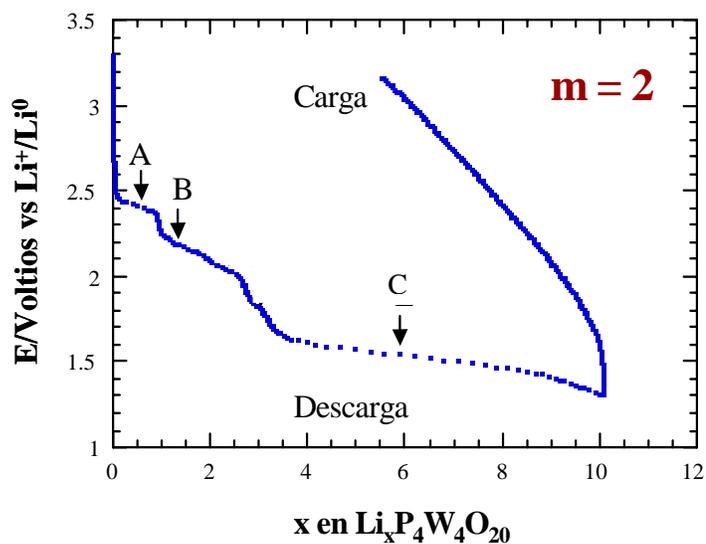


Figura 21. Diagrama voltaje-composición, $E(x)$, de un ciclo de carga-descarga de la celda Li/electrolito/ $P_4W_4O_{20}$ cuando ésta es descargada hasta a) 1.7V y b) 1.3V vs Li^+/Li^0 .

De la comparación de ambas curvas se puede deducir que el proceso asociado con la región de potencial semiconstante, identificado con la letra C, es el causante de la irreversibilidad, puesto que cuando se descargó una celda hasta un potencial justo antes de la aparición de dicha región (figura 21a), la reacción de inserción transcurrió de manera reversible; esto es, el sistema fue capaz de remover durante la carga de la celda prácticamente todos los iones litio insertados durante el proceso de descarga. La evidencia de la reversibilidad se ilustra igualmente al observar los voltamperogramas de las celdas analizadas anteriormente, figura 22.

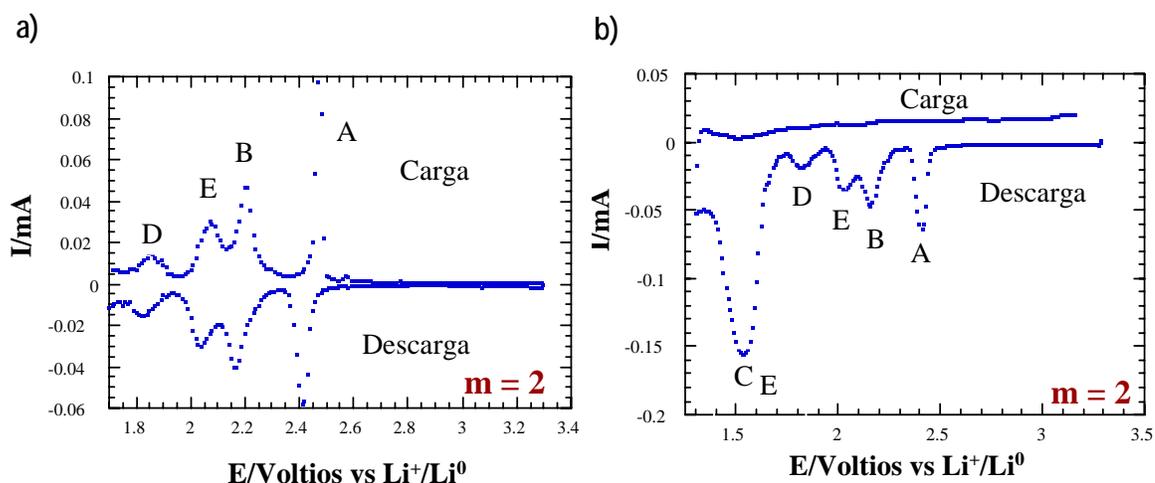


Figura 22. Voltamperograma de la celda Li/Electrolito/ $P_4W_4O_{20}$ cuando ésta es descargada hasta a) 1.7V y b) 1.3V vs Li^+/Li^0 .

En dichos voltamperogramas cada una de las regiones de potencial semiconstante se manifiesta como un mínimo de reducción. En la celda descargada hasta un potencial final de 1.3V vs Li^+/Li^0 (figura 22b) no se observa

la aparición del máximo de oxidación durante el proceso de carga, correspondiente al mínimo de reducción marcado con la letra C; confirmando así la naturaleza irreversible del proceso. Lo anterior da como resultado que ninguno de los máximos de reducción de los procesos que ocurren a potenciales mayores aparezcan.

Cuando se analiza el diagrama $I(E)$ de la celda descargada hasta 1.7V vs Li^+/Li^0 (figura 22a), se ve claramente que durante la carga están presentes los máximos de oxidación correspondientes a cada uno de los mínimos de reducción que se presentan durante la descarga, quedando así de manifiesto la naturaleza reversible de todos estos procesos. De lo anterior se concluye que el único proceso que contribuye a la irreversibilidad del sistema es el marcado con la letra C.

Es importante mencionar que en el intervalo de potencial entre 2.1V y 1.8V, esto es, entre los procesos anteriormente identificados como B y C, dos máximos de reducción aparecen indicando la existencia de procesos previamente no inferidos en la curva E-x de la figura 20. Dichos procesos, identificados como D y E, corresponden con la región marcada como (*) en el diagrama E-x de la figura 20.

Con la finalidad de confirmar la primera interpretación del diagrama $E(x)$, se analizó a detalle la relajación de la corriente en función del tiempo para cada paso de potencial durante la descarga de una celda en un experimento potencioestático, ver figura 23. Para valores de potencial donde el sistema atraviesa todas las regiones marcadas con los números romanos I-V, se observa un comportamiento homogéneo en las distintas curvas de relajación I-t para cada paso de potencial, sintomático de que el sistema se encuentra atravesando una región de disolución sólida.

Por otra parte, en las regiones identificadas con las letras A-E se observa una heterogeneidad de las curvas I-t en todas estas zonas, este comportamiento es típico de regiones de transición de fase de primer orden, por lo que en cada caso es posible suponer que los máximos de reducción observados están asociados con regiones donde coexisten dos fases en equilibrio. Esta suposición está basada en la diferencia de las formas de las curvas de relajación I-t, lo cual es indicativo de que la transición no está gobernada sólo por la difusión de la especie electroactiva en una región monofásica. Así, al coexistir dos fases, la cinética del proceso puede estar controlada por el movimiento de la interfase (ver apéndice A).

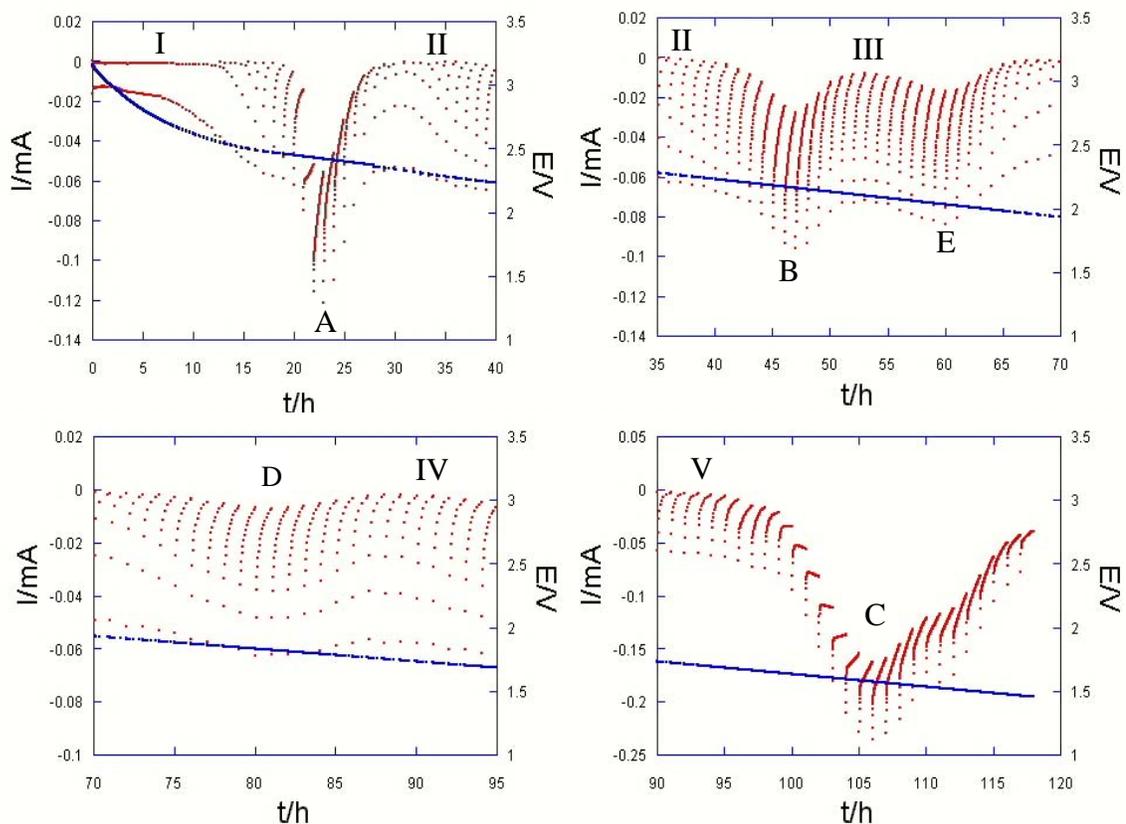


Figura 23. Cronoamperogramas en las regiones vecinas de las distintas transiciones de fase que experimenta el electrodo $P_4W_4O_{20}$.

3.1.2.2 Inserción electroquímica de litio en el fosfato $P_4W_8O_{32}$ ($m = 4$).

El fosfato $P_4W_8O_{32}$ presenta una celda ortorrómbica con grupo espacial $P2_12_12_1$ y con parámetros de celda de: $a = 5.28\text{\AA}$, $b = 6.57\text{\AA}$ y $c = 17.35\text{\AA}$. La estructura de este bronce está compuesta básicamente por capas de dos hileras de octaedros de WO_6 separadas por una hilera de tetraedros PO_4 . Al igual que en el fosfato $P_4W_4O_{20}$, el enrejado en la capa de octaedros presente no corresponde a

un enrejado tipo ReO_3 , ya que las dos hileras de octaedros en dichas capas no están presentes en todo el plano A-B, por lo cual, los túneles cuadrangulares formados por unidades W_4O_{20} no se encuentran de manera continua debido a que están separados por túneles formados por unidades PW_3O_{18} . Lo anterior es representado en la figura 24, donde se muestra una capa aislada de octaedros de la estructura del bronce $\text{P}_4\text{W}_8\text{O}_{32}$.

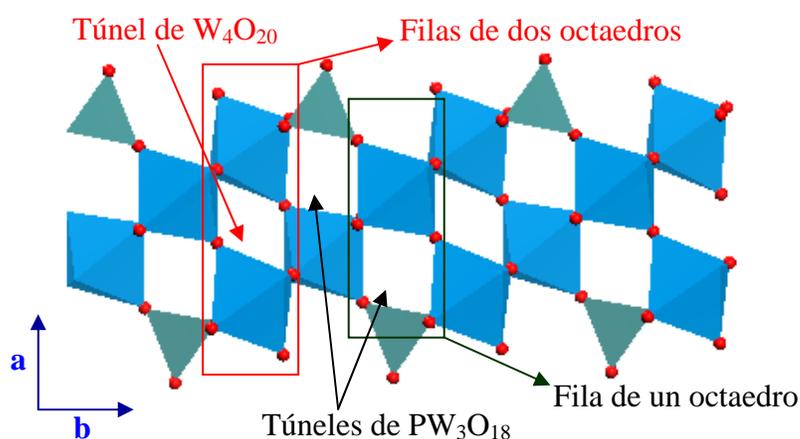


Figura 24. Estructura del fosfato $\text{P}_4\text{W}_8\text{O}_{32}$.

El estudio electroquímico del fosfato $\text{P}_4\text{W}_8\text{O}_{32}$ se llevó a cabo de forma similar al realizado para el bronce $\text{P}_4\text{W}_4\text{O}_{20}$. Así, para la fase donde $m = 4$ se determinó que la máxima cantidad de litio insertado/fórmula es de aproximadamente 52, para una celda de configuración $\text{Li}/\text{Electrolito}/\text{P}_4\text{W}_8\text{O}_{32}$ descargada hasta un potencial final de 0.01V vs Li^+/Li^0 , ver figura 25. La gran cantidad de iones litio insertados otorgan a la celda una alta capacidad específica

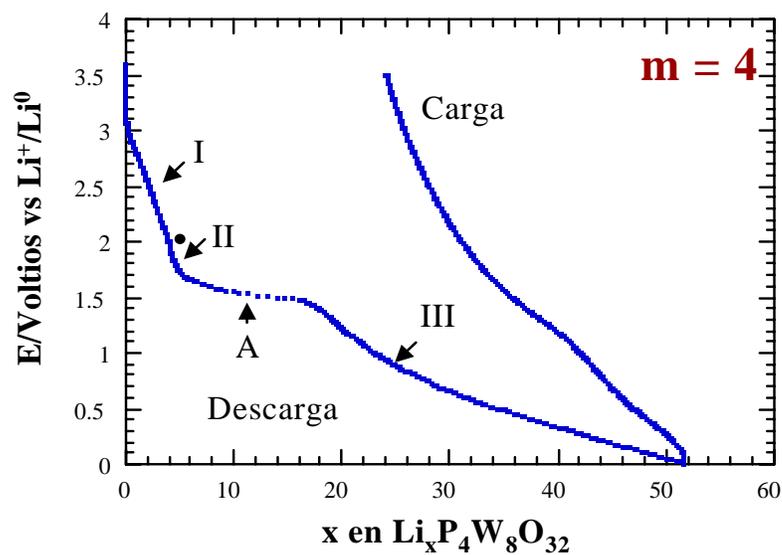
(660 Ah/kg); no obstante, al igual que sucedió con la fase donde $m = 2$, dicha capacidad se redujo a la mitad de su valor en los ciclos posteriores debido a la incapacidad del sistema para remover 24 iones litio durante el proceso de carga de la celda.

En la figura 25a se pueden distinguir durante la descarga de la celda la presencia de varias regiones donde el potencial presenta una variación continua, marcadas con números romanos (I, II y III), asignadas en principio a formaciones de disoluciones sólidas; además, existe una zona donde el potencial permanece semiconstante, identificada con la letra A.

Por otra parte, durante la carga de la celda, la curva exhibe una monotonía en su comportamiento, revelando que por lo menos uno de los procesos que ocurren durante la descarga es irreversible.

Cuando se observa el voltamperograma de esta celda (figura 25b), se aprecia que durante el proceso de descarga aparece el mínimo de reducción correspondiente a la región de potencial semiconstante marcada con la letra A en el diagrama $E(x)$. Esta transición de fase es irreversible, puesto que en el voltamperograma durante el proceso de carga de la celda no se observa su correspondiente máximo de oxidación.

a)



b)

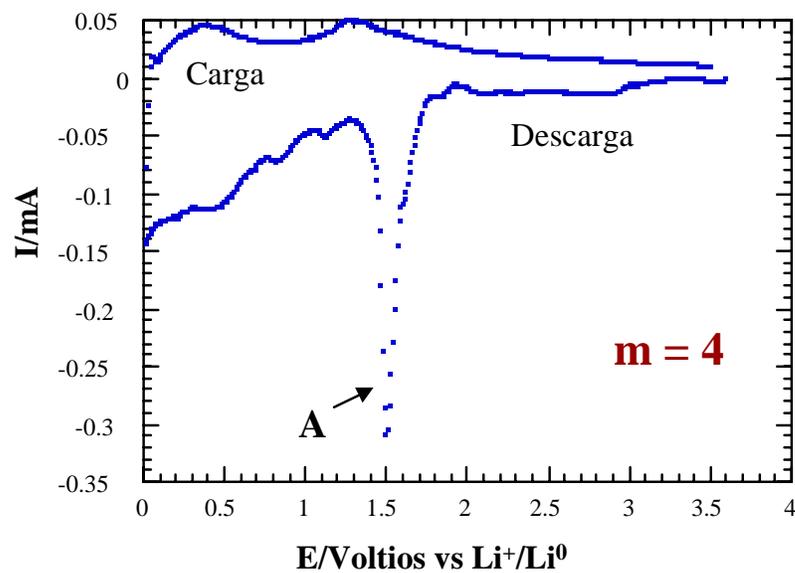


Figura 25. Ciclos de carga-descarga de una celda de configuración $\text{Li}/\text{Electrolito}/\text{P}_4\text{W}_8\text{O}_{32}$ descargada hasta un potencial final de 0.01V. a) Diagrama $E(x)$ y b) Voltamperograma correspondiente.

Nótese que dicha transformación se presenta al mismo potencial que el proceso causante de la irreversibilidad en el fosfato $m = 2$ ($1.5V$ vs Li^+/Li^0). Dadas las similitudes, tanto en potencial como en la naturaleza irreversible de este proceso, se puede establecer un patrón similar de comportamiento para $m = 2$ y $m = 4$, donde probablemente están involucrados aspectos estructurales.

Siguiendo el mismo procedimiento que para el miembro $m = 2$, se descargó una celda hasta un potencial justo antes de la aparición del proceso irreversible; el resultado se muestra en la figura 26. En el diagrama $E(x)$ se puede ver claramente que en este caso la reacción de inserción se llevó a cabo de manera reversible, puesto que los 3.7 iones litio insertados durante la descarga de la celda son removidos durante el proceso de carga. Esto demuestra que el único proceso irreversible es la transición de fase que aparece a un potencial de $1.5V$ vs Li^+/Li^0 , igual que lo ocurrido con el fosfato de $m = 2$.

Para confirmar la interpretación del diagrama $E(x)$ de la figura 25a, se analizaron las gráficas $I(t)$ en experimentos potencioestáticos durante la descarga de una celda.

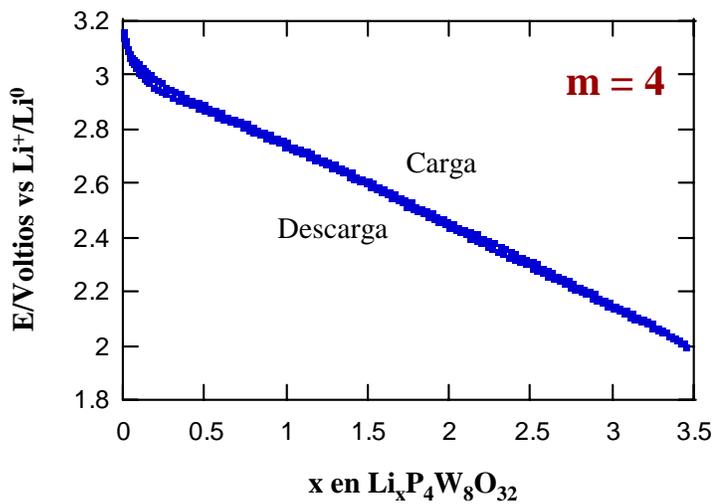


Figura 26. Diagrama $E(x)$ de un ciclo de carga-descarga de la celda $\text{Li}/\text{Electrolito}/\text{P}_4\text{W}_8\text{O}_{32}$ cuando ésta es descargada hasta 2V vs Li^+/Li^0 .

En la figura 27 se muestran las curvas de $I-t$ en distintos rangos de potencial, en ellas se puede observar que cuando el sistema atraviesa los intervalos de potencial correspondientes a las regiones I, II y III las curvas de relajación para cada paso de potencial exhiben un comportamiento homogéneo, indicando la formación de disoluciones sólidas en estas regiones. Obsérvese que antes, durante y después de la transición $\text{I} \rightarrow \text{II}$ la intensidad de corriente decae a cero antes de aplicar un nuevo paso de potencial. De aquí se deduce que la difusión de litio es el mecanismo que gobierna la reacción de inserción en todo el intervalo de composición que incluye a las regiones I y II. Por lo anterior, el

proceso intermedio (●) puede ser atribuido a la existencia de una transición continua de fase.

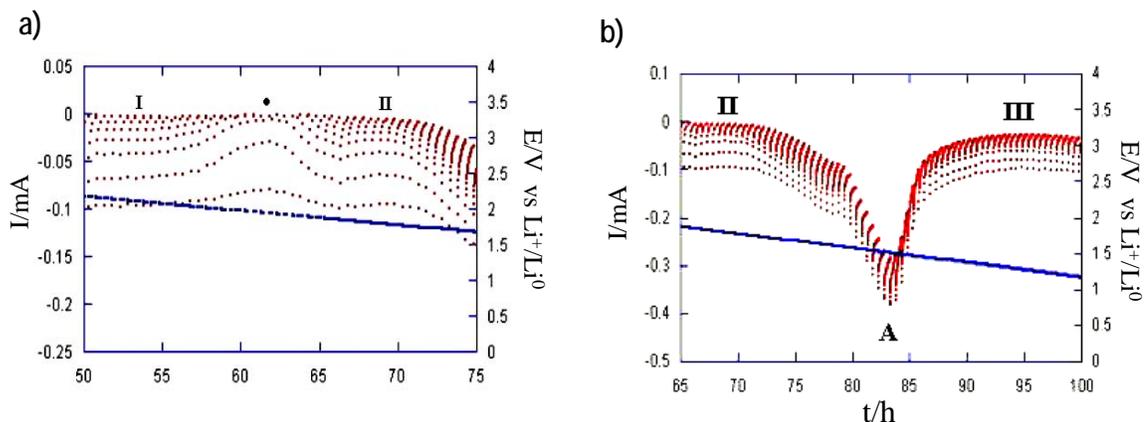


Figura 27. Regiones del cronoamperograma en: a) zonas vecinas a la transición continua y b) transición de primer orden que experimenta el electrodo $P_4W_8O_{32}$ durante la inserción de litio. La velocidad de barrido utilizada fue de $\pm 10mV/0.5$ h.

Por otro lado, cuando el sistema atraviesa la zona de potencial semiconstante marcada con la letra A, las curvas de relajación presentan un comportamiento heterogéneo, sintomático de una transición de fase de primer orden.

De lo antes expuesto se pueden destacar algunas similitudes y diferencias en el comportamiento electroquímico de los fosfatos $m = 2$ y 4 ante la inserción de iones litio. Primeramente se distingue la presencia de una región en donde la inserción de litio se efectuó de manera reversible y que cubre un rango de composición de aproximadamente 4 iones litio. Con lo anterior en mente y,

teniendo en cuenta que el común denominador en la estructura de todos los bronces de fosfato de tungsteno es la presencia de 4 túneles pentagonales por celda unidad (ver figura 7), se puede sugerir que los primeros 4 litios están llenando dichos túneles, si esto es cierto, el mismo comportamiento deberá observarse en el resto de los fosfatos.

Otra similitud observada es la existencia de una transición de fase de primer orden, la cual es irreversible y se presenta a 1.5V vs Li^+/Li^0 en ambos compuestos. La naturaleza de dicha transición podría estar asociada a una transformación estructural irreversible común en ambos bronces.

Por el contrario, la diferencia más notable en el comportamiento de estos fosfatos es la presencia de 4 transiciones de fase de primer orden durante la inserción de los primeros cuatro iones litio para la fase donde $m = 2$, mientras que para cuando $m = 4$ la inserción de la misma cantidad de iones litio se lleva a cabo mediante la formación de una disolución sólida. Por último, cabe destacar que la cantidad de iones litio insertados en los 2 fosfatos estudiados está relacionada con la cantidad de átomos de tungsteno presentes por unidad fórmula.

3.1.2.3 Inserción electroquímica de litio en el fosfato $P_4W_{12}O_{44}$ ($m = 6$)

El miembro de la familia de $(PO_2)_4(WO_3)_{2m}$ donde $m = 6$ presenta, como la mayoría de los miembros con valor de m par, una celda ortorrómbica con parámetros cristalinos de $a = 5.29\text{\AA}$, $b = 5.57\text{\AA}$, $c = 23.55\text{\AA}$ y grupo espacial $P2_12_12_1$ [43]. A diferencia de los fosfatos con $m = 2$ y 4 , el bronce $P_4W_{12}O_{44}$ posee en su estructura un enrejado tipo ReO_3 en la capa de octaedros, ya que existen dos hileras de estos poliedros a todo lo largo del plano C-B, lo anterior implica que existe una total continuidad en los túneles cuadrangulares formados por unidades de W_4O_{20} . Esto se esquematiza en la figura 28, en donde se muestra una capa de octaedros en la estructura del bronce $P_4W_{12}O_{44}$.

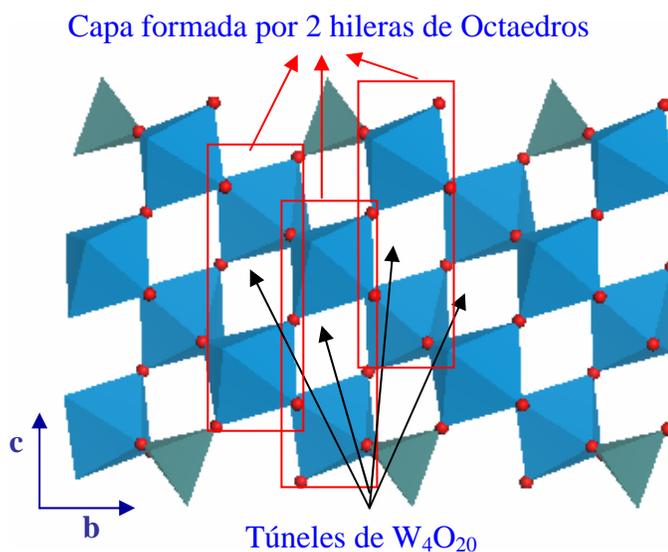


Figura 28 Estructura del bronce $P_4W_{12}O_{44}$.

Continuando con el estudio electroquímico de la inserción de litio en los fosfatos de tungsteno, se descargó una celda hasta un potencial de 0.01V vs Li^+/Li^0 , utilizando como electrodo positivo a la fase $\text{P}_4\text{W}_{12}\text{O}_{44}$. En la figura 29 se muestra tanto el diagrama $E(x)$ como el voltamperograma de esta celda.

En una primera interpretación de la gráfica E vs x se observa la existencia de tres regiones de caída de potencial (marcadas con los números romanos I, II y III) durante la descarga de la celda, asociadas inicialmente a la formación de disoluciones sólidas. Estas regiones se encuentran separadas por dos zonas donde el potencial permanece semiconstante, marcadas con las letras A y B (1.82V y 1.05V respectivamente), asignadas a regiones de transición de fase de primer orden. Sin embargo, durante la carga de la celda se observa, al igual que los casos anteriores, una monotonía en la forma de la curva, revelando así la posibilidad de que por lo menos uno de los procesos que ocurren durante la descarga es irreversible.

Cuando se analiza el voltamperograma de la figura 29b, se aprecia la presencia de los mínimos de reducción correspondientes a los procesos marcados con las letras A y B en el diagrama $E(x)$. Adicionalmente se observan dos mínimos de reducción a 1.63V y 1.45V, los cuales no se distinguen como regiones de potencial semiconstante en la gráfica $E(x)$ debido a que abarcan un

pequeño rango de composición. Lo anterior indica que en realidad existe más de un proceso asociado a lo que inicialmente denominamos como región II.

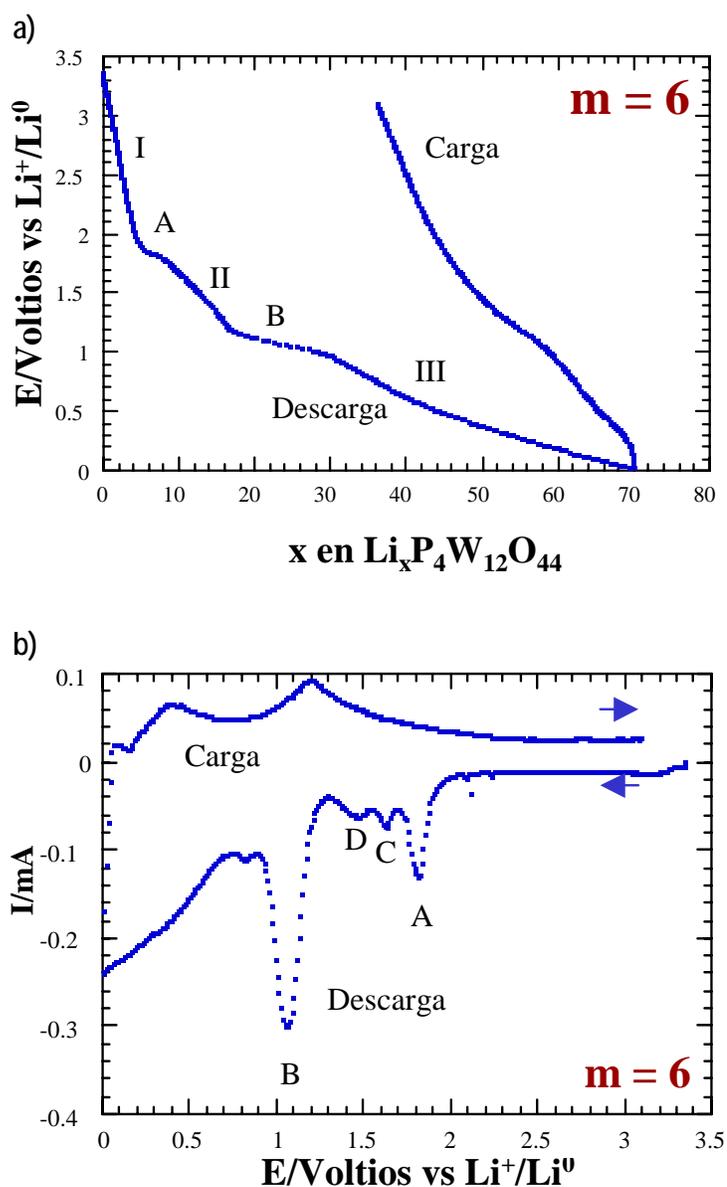


Figura 29. a) Diagrama $E(x)$ de una celda de configuración Li/Electrolito/ $P_4W_{12}O_{44}$ descargada hasta un potencial final de 0.01V y b) Voltamperograma de la celda.

Durante el proceso de carga de la celda no se observa la aparición del máximo de oxidación correspondiente al mínimo de reducción, identificado con la letra B, revelando que dicha transición de fase es irreversible.

Con la finalidad de determinar la naturaleza de los procesos que se presentan a potenciales por encima de 1V vs Li^+/Li^0 , se procedió a descargar una celda hasta un potencial justo antes de la aparición de la transición de fase irreversible. En la figura 30 se muestra el diagrama $E(x)$ de una celda descargada hasta un potencial de 1.3V vs Li^+/Li^0 .

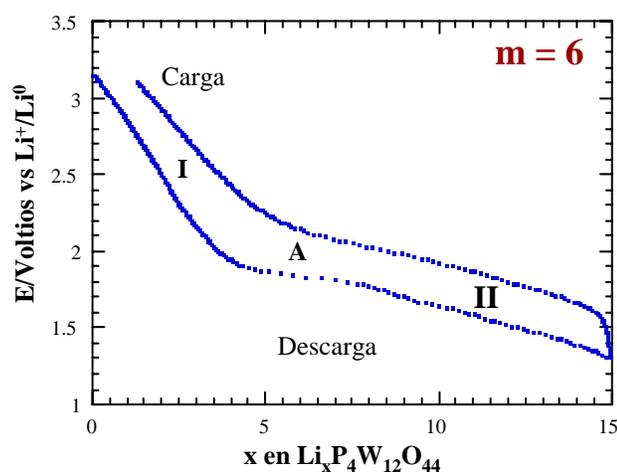


Figura 30. Diagrama $E(x)$ de la celda Li/Electrolito/ $\text{P}_4\text{W}_{12}\text{O}_{44}$ cuando ésta es descargada hasta un potencial de 1.3V vs Li^+/Li^0 .

En esta figura se observa que durante el proceso de carga el sistema fue capaz de remover prácticamente todos los iones litio insertados durante la

descarga de la celda, demostrando que la reacción de inserción transcurre de forma reversible y que el único proceso irreversible es la transición de fase que se presenta a un potencial cercano a 1V vs Li^+/Li^0 , señalado con la letra B.

Para estudiar más a fondo la naturaleza de todos los procesos que ocurren en el electrodo de inserción del bronce $\text{P}_4\text{W}_{12}\text{O}_{44}$ durante la descarga de la celda, se analizaron las curvas de relajación $I(t)$ para cada paso de potencial.

En la figura 31 se muestran los diagramas I vs t de cada una de las zonas de interés, en ellos se observa que cuando el sistema atraviesa los rangos de potencial pertenecientes a las regiones marcadas con los números I y III en $E(x)$, la curvas presentan un comportamiento homogéneo, típico de la formación de disoluciones sólidas, ver figura 31a-b.

Por otro lado, cuando el sistema atraviesa las zonas marcadas con las letras A y B las curvas adquieren un comportamiento heterogéneo, indicativo de regiones de transición de fase de primer orden, ver figura 31a y c. Cuando el sistema atraviesa el rango de potencial que abarca la región que inicialmente se marcó con el número II en la figura 28a, las curvas exhiben dos zonas donde la corriente alcanza un valor máximo (1.63 y 1.45V), asociadas a transiciones de fase de primer orden.

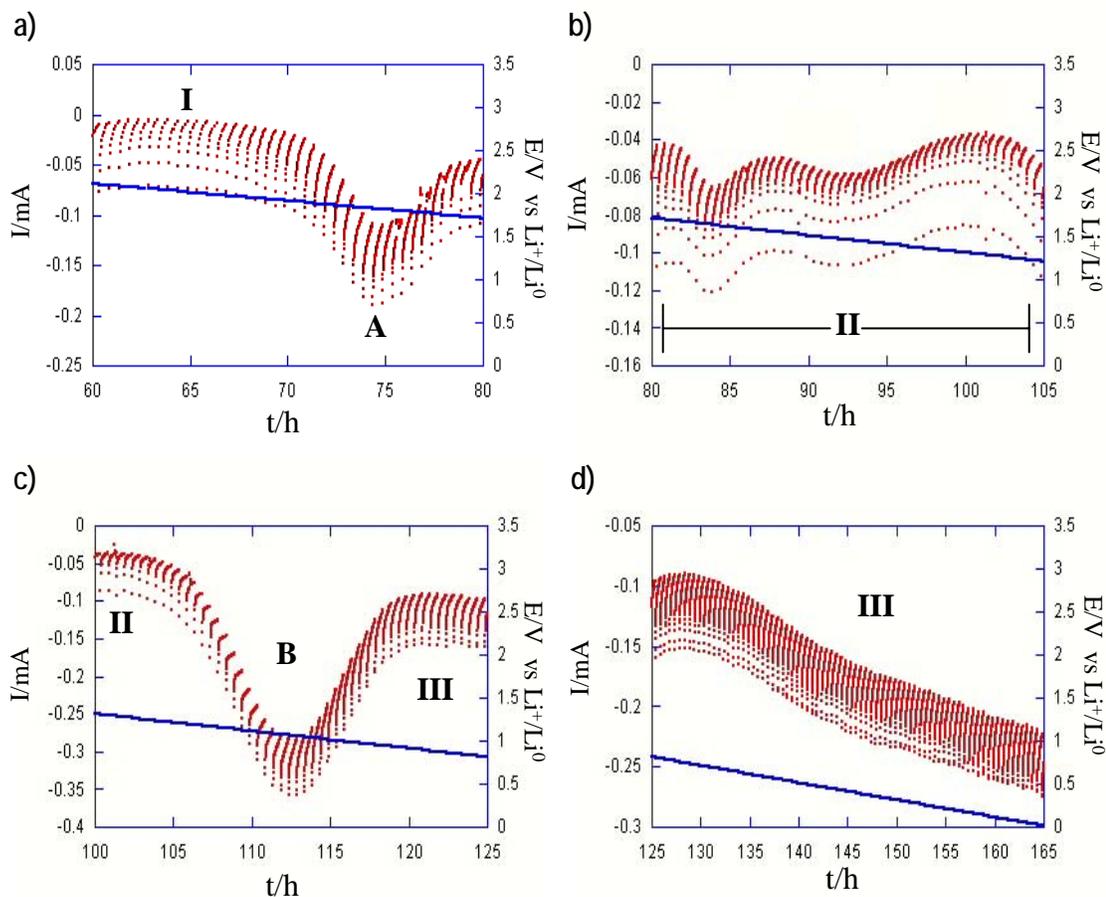


Figura 31. Cronoamperogramas de las zonas vecinas a las transiciones de fase A y B, y a las regiones I, II y III que experimenta el electrodo $P_4W_{12}O_{44}$ durante la inserción de litio. La velocidad de barrido utilizada fue de $\pm 10\text{mV}/0.5\text{ h}$.

Al comparar el comportamiento del fosfato $m = 6$ ante la inserción de litio con los miembros $m = 2$ y 4 , se pueden distinguir nuevamente algunas similitudes y diferencias las cuales se esquematizan en la figura 32.

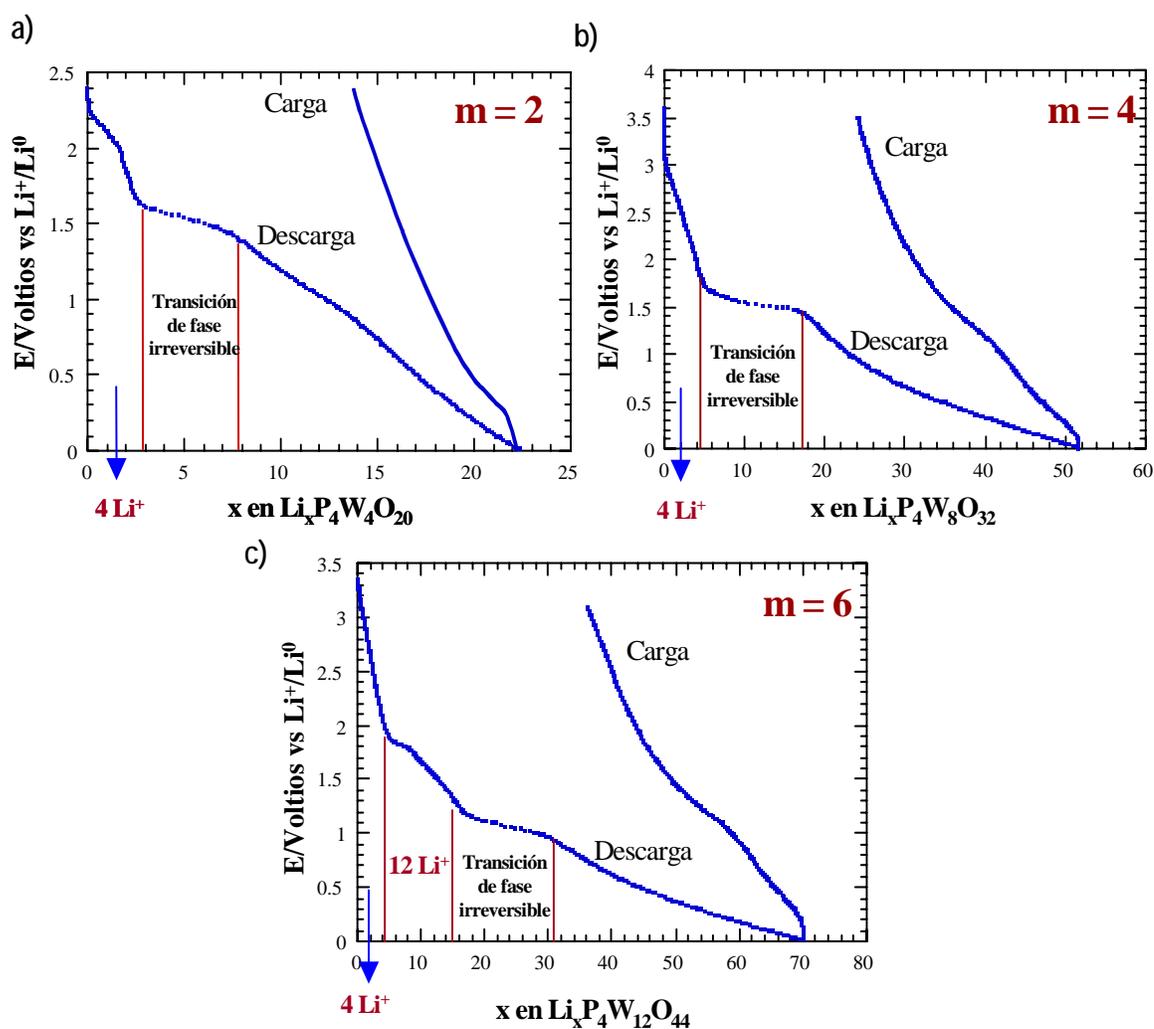


Figura 32. Esquema del comportamiento electroquímico mostrado por los miembros de la familia $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ donde $m = 2, 4$ y 6 .

Primeramente, se puede destacar el hecho de que existe una primer región de caída de potencial de naturaleza reversible que abarca un rango de composición cercano a 4 iones litio, al igual que lo ocurrido con la fase $m = 4$. Lo anterior concuerda con la teoría de que este proceso estará presente en todos los bronces de fosfato de tungsteno, ya que podría estar relacionado con el llenado de

los 4 huecos pentagonales que se encuentran en la celda unidad de todos los miembros de esta familia. De igual forma, en los tres bronce estudiados se aprecia una transición de fase de primer orden de naturaleza irreversible, probablemente debido a un cambio estructural común en estos compuestos.

Ahora bien, una de las diferencias más notables en el comportamiento electroquímico del fosfato $m = 6$ con respecto a $m = 2$ y $m = 4$, es la presencia de una región comprendida en el intervalo de composición intermedio entre la transición bifásica irreversible y la primera zona de disolución sólida. En esta región (que abarca una cantidad de 12 litios) existen dos transiciones de fase de primer orden que no aparecen en los dos bronce analizados anteriormente en este trabajo.

Esta zona nuevamente puede estar asociada con los elementos estructurales observados en la familia de los fosfatos de tungsteno, ya que como se mencionó anteriormente, es precisamente a partir de $m = 6$ cuando la capa de octaedros en la estructura de estos óxidos adquieren un enrejado tipo ReO_3 , el cual como es sabido, permite la inserción reversible de litio.

3.1.2.4 Inserción electroquímica de litio en el fosfato $P_4W_{14}O_{50}$ ($m = 7$).

Continuando con el estudio sistemático de la familia de óxidos $(PO_2)_4(WO_3)_{2m}$ ante la inserción de litio, se presentan en esta sección los resultados para $P_4W_{14}O_{50}$, esto es $m = 7$. La figura 33 muestra el diagrama $E(x)$ de una celda de configuración $Li/$ Electrolito/ $P_4W_{14}O_{50}$, descargada hasta un potencial de $0.01V$ vs Li^+/Li^0 . En esta figura se observa que durante la descarga se insertan aproximadamente 79 iones litio, los cuales proporcionan una capacidad específica a la celda de 605 Ah/kg. No obstante, la capacidad se redujo en un 80% de su valor inicial debido a que el sistema no es capaz de desinsertar cerca de 65 iones litio durante la carga.

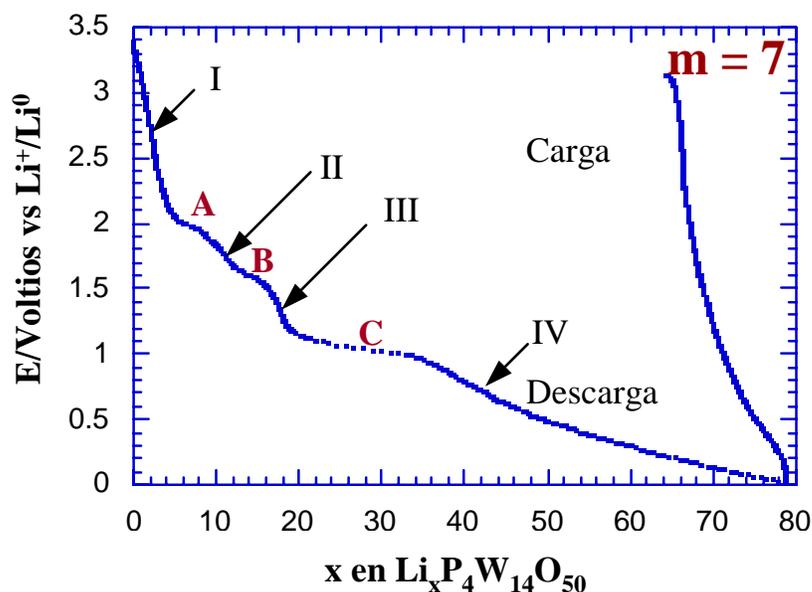


Figura 33. Diagrama $E(x)$ de la celda $Li/$ Electrolito/ $P_4W_{14}O_{50}$ cuando ésta es descargada hasta un potencial de $0.01V$ vs Li^+/Li^0 .

En el diagrama $E(x)$ de la figura 33 se pueden distinguir la existencia de varios procesos en la curva de descarga de la celda; 4 regiones de caída de potencial (marcadas con números romanos) las cuales son asociadas a regiones de formación de disolución sólida y, tres regiones de potencial semiconstante (marcadas con letras), asignadas en primera instancia a transiciones de fase de primer orden. En la curva de la carga de la celda no se distinguen ninguno de los procesos que aparecen durante la descarga, lo cual indica la irreversibilidad de al menos uno de ellos.

Cabe destacar que nuevamente al igual que en los fosfatos analizados anteriormente, en el sistema $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_{14}\text{O}_{50}$ existe una primer región de caída de potencial que abarca un rango de composición de 4 iones litio. Lo anterior concuerda con lo ya mencionado, de que dicha región estará presente en todos los miembros de la familia de los $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$, debido a que ésta puede ser originada por la inserción de un ion litio en cada uno de los 4 túneles pentagonales que se encuentran en la celda unidad de todos los fosfatos.

Siguiendo el mismo procedimiento de análisis aplicado para los fosfatos estudiados en este trabajo, se descargó una celda hasta justo antes de la aparición de la última zona de potencial semiconstante. En la figura 34 se muestra la gráfica E vs x de una celda descargada hasta un potencial de 1.3 V vs Li^+/Li^0 , utilizando como electrodo positivo el óxido $\text{P}_4\text{W}_{14}\text{O}_{50}$ ($m = 7$).

En dicha figura se aprecia que el sistema es capaz de remover durante la carga los iones litio insertados en la descarga de la celda, lo que significa que la inserción de litio transcurrió de manera reversible, por lo tanto, el proceso asociado con la última zona de potencial semiconstante (marcada con la letra C en la figura 33) es el causante de la irreversibilidad del sistema cuando se descarga la celda hasta 0.01V. Este hecho también se presentó en los tres broncees anteriormente analizados; posiblemente durante este proceso se está llevando a cabo una transformación estructural que es común en todos los fosfatos de tungsteno.

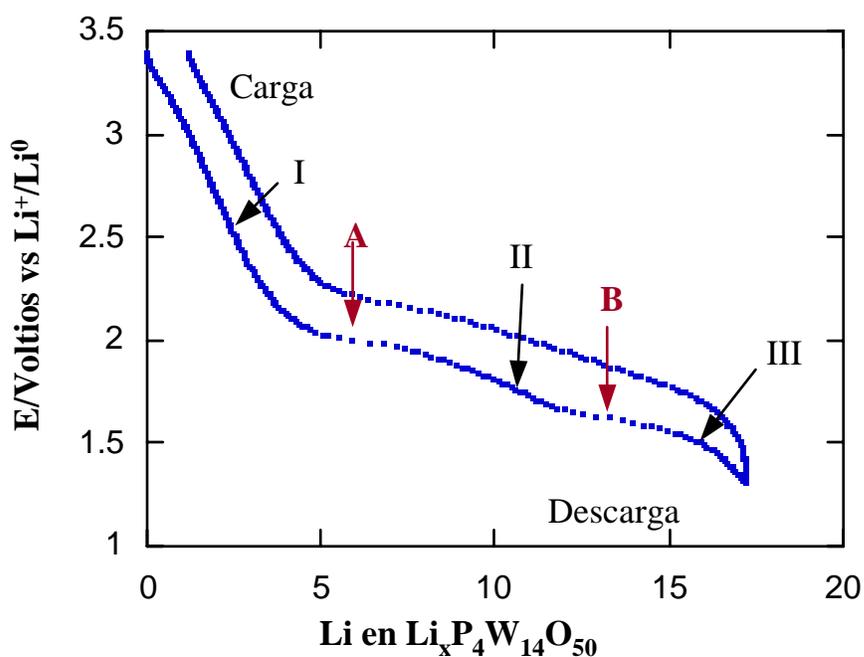


Figura 34. Curva de carga-descarga de una celda de configuración Li/Electrolito/P₄W₁₄O₅₀ descargada hasta un potencial final de 1.3V vs Li⁺/Li⁰.

En el análisis de las gráficas $I(t)$ (mostrado en la figura 35) se confirmó la primera interpretación del diagrama $E(x)$, ya que cuando el sistema atravesó las regiones de caída de potencial las curvas de relajación mostraron un comportamiento homogéneo, típicas de la formación de disoluciones sólidas; mientras que para las zonas de potencial semiconstante, las curvas de relajación tuvieron un comportamiento heterogéneo, indicando así la existencia de una transición de fase de primer orden.

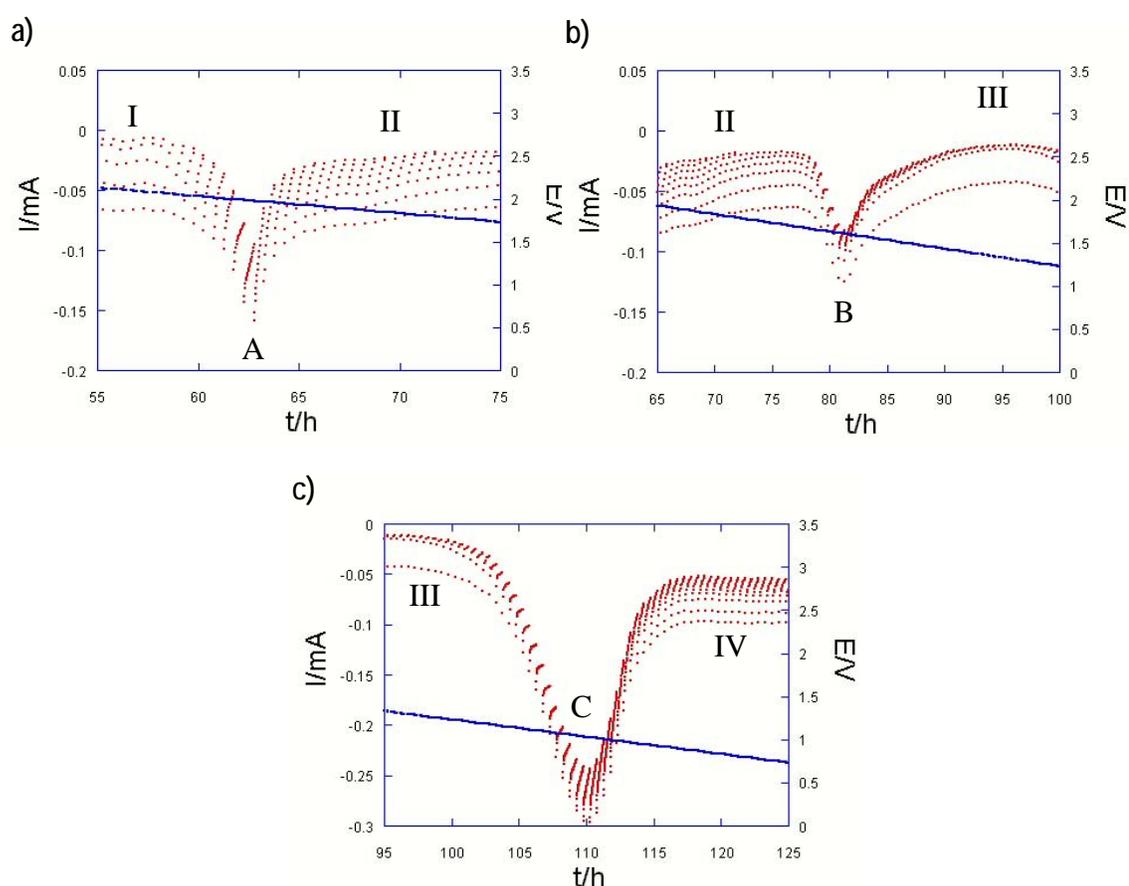


Figura 35. Cronoamperogramas de las zonas vecinas a las transiciones de fase a) A, b) B y c) C que experimenta el electrodo $P_4W_{14}O_{50}$ durante la inserción de litio.

El fosfato $P_4W_{14}O_{50}$ mostró un comportamiento que confirma el mecanismo de inserción propuesto. Esto se puede apreciar claramente en el diagrama $E(x)$, donde existe una primera región de caída de potencial con un rango de composición próximo a 4 iones litio. También se observa una transición de fase de primer orden de naturaleza irreversible, la cual se encuentra presente en todos los bronce analizados en este trabajo.

Por último, el fosfato $m = 7$ exhibe en la curva de descarga una zona intermedia entre la primera región de caída de potencial y la transición bifásica irreversible, cuya composición abarca aproximadamente 14 iones litio, esto es, 2 iones litio más que su antecesor, $P_4W_{12}O_{44}$. Los anteriores resultados parecen corroborar la idea de que la presencia del enrejado tipo ReO_3 en las capas de octaedro favorece la inserción reversible de una mayor cantidad de iones litio que cuando está ausente este tipo de arreglo estructural.

3.1.2.5 Inserción electroquímica de litio en el fosfato $P_4W_{16}O_{56}$ ($m = 8$).

Siguiendo el estudio sistemático de los bronce de fosfato de tungsteno ante la inserción de litio, se analizó el comportamiento del miembro $m = 8$ de esta familia cuando éste se utilizó como electrodo positivo en una celda

electroquímica. En la figura 36 se muestra tanto la gráfica E vs x como el voltamperograma de una celda descargada hasta un potencial de 0.01V.

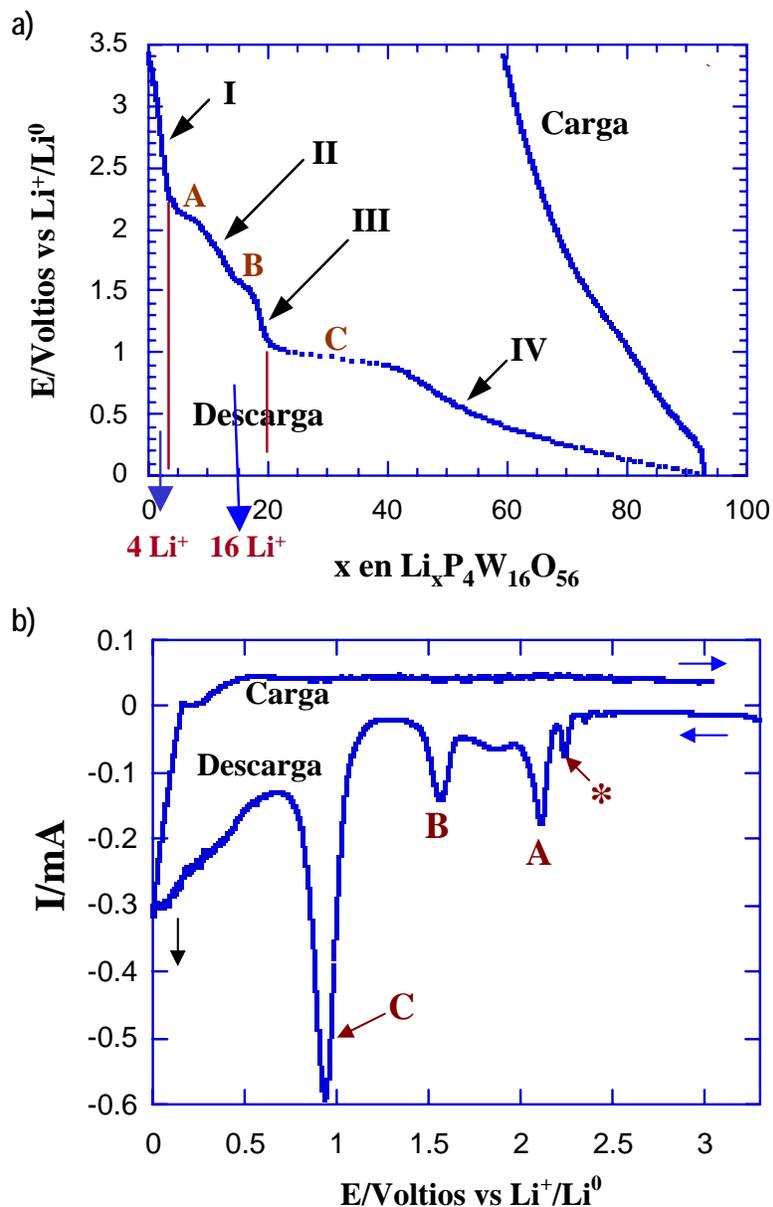


Figura 36.a) Diagrama voltaje-composición y
 b) voltamperograma, para un ciclo completo de carga-descarga de una celda electroquímica de configuración $\text{Li}/\text{Electrolito}/\text{P}_4\text{W}_{16}\text{O}_{56}$. Velocidad de barrido aplicada de $\pm 10\text{mV}/0.5\text{ h}$.

En la figura 36a se observa que la cantidad de iones litio insertados es de 92 litios/fórmula, proporcionándole a la celda una capacidad específica de 625 Ah/kg. No obstante, ésta decreció en un 81% de su valor en los ciclos posteriores debido a que el sistema no pudo desinsertar cerca de 59 iones litio durante la carga de la celda.

Durante la descarga del sistema se pueden distinguir claramente tres zonas de potencial semiconstante (marcadas con las letras A, B y C), asociadas posiblemente a transiciones de fase de primer orden, y cuatro regiones donde el potencial varía abruptamente con la composición (marcadas con los números I-IV), asignadas a regiones de formación de disoluciones sólidas. Cuando se analiza la curva de carga se ve que los procesos que aparecen durante la descarga están ausentes, este hecho indica que por lo menos uno de ellos es de naturaleza irreversible.

En el voltamperograma mostrado en la figura 36b, se visualizan los mínimos de reducción correspondientes a cada una de las zonas de potencial semiconstante, también se aprecia un mínimo de reducción a un potencial de 2.24V vs Li^+/Li^0 , dicho proceso no puede ser distinguido en la gráfica de E(x).

Con la finalidad de determinar el proceso causante de la irreversibilidad del sistema, se procedió a limitar el potencial mínimo hasta el cual se realizó la descarga de las celdas. En cada caso se eligieron como potenciales mínimos de trabajo aquellos asociados con la presencia de los distintos procesos electroquímicos observados en la figura 36. La figura 37 muestra el diagrama E vs x de una celda descargada hasta un potencial de 1.3V, esto es, justo antes de que aparezca la región de potencial semiconstante marcada con la letra C en la figura 36. En dicha figura se observa que la mayoría de los iones insertados durante la descarga fueron removidos en la carga de la celda, demostrando así, la reversibilidad del sistema bajo estas condiciones.

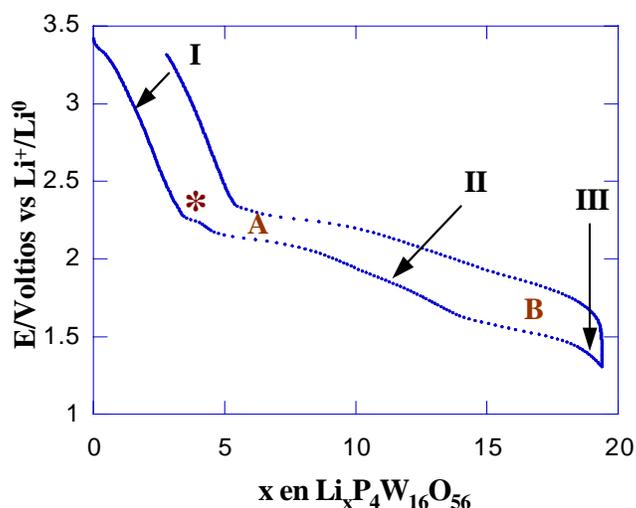


Figura 37. Curva de carga-descarga de una celda de configuración Li/Electrolito/ $P_4W_{16}O_{56}$ descargada hasta un potencial final de 1.3V vs Li^+/Li^0 .

De lo anterior, se concluye que el proceso correspondiente a la última zona de potencial semiconstante es el causante de la irreversibilidad del sistema, cuando se cicla una celda hasta un potencial de 0.01V. Esta situación está en clara concordancia con lo ocurrido para todos los miembros de la familia de los $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ previamente estudiados. Es interesante observar que a un potencial de 2.4V vs Li^+/Li^0 en la figura 37 aparece el proceso marcado como (*) en la figura 36b, éste se presenta como una pequeña zona de potencial semiconstante asociada posiblemente a una cuarta transición de fase de primer orden.

Cuando se analizaron las curvas de relajación $I(t)$ para cada paso de potencial en las celdas descargadas bajo condiciones potencioestáticas, se confirmó la interpretación dada a lo distintos procesos observados en el diagrama $E(x)$ de la figura 36. En la figura 38 se aprecia que cuando el sistema atraviesa las zonas de caída de potencial I-IV, las curvas de relajación muestran un comportamiento homogéneo, indicativo de una región de formación de disolución sólida. Por otro lado, en las zonas donde el potencial permanece semiconstante (marcadas con las letras A, B y C) las curvas de relajación presentaron un comportamiento heterogéneo, típico de regiones donde ocurre una transición de fase de primer orden.

El comportamiento electroquímico del fosfato $P_4W_{16}O_{56}$ refuerza el mecanismo de inserción propuesto en este trabajo, puesto que en esta fase se presenta una primera región de caída de potencial presente en el diagrama $E(x)$ con intervalo de composición cercana a 4 iones litio. De igual forma, se deduce que la última transición de fase de primer orden es la causante de la irreversibilidad del sistema $Li/$ Electrolito/ $P_4W_{16}O_{56}$ cuando se descargan celdas hasta un potencial final de 0.01V.

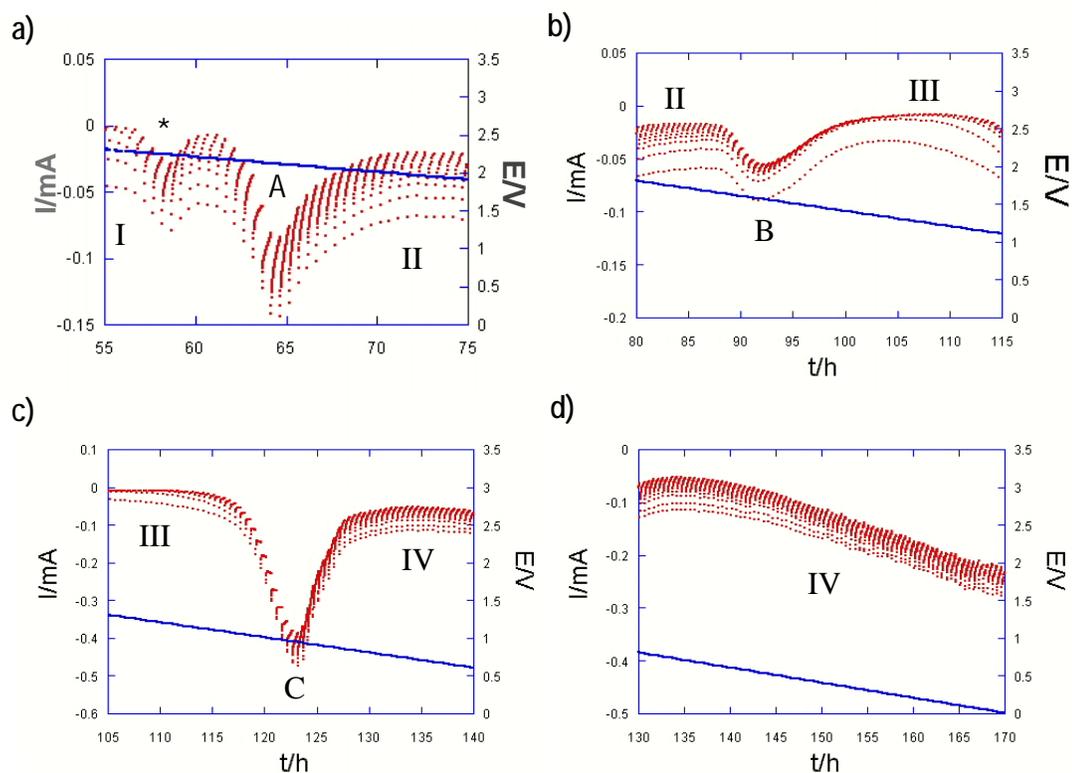


Figura 38. Cronoamperogramas de las zonas vecinas a las transiciones de fase A, B y C, así como a la región IV, presentes en el electrodo $P_4W_{16}O_{56}$ durante la inserción de litio.

Por último, el intervalo de composición comprendido entre la primera región de caída de potencial y la transición bifásica irreversible, abarca una mayor cantidad de litio (16 iones Li) que los miembros donde $m = 6$ y 7 . Lo anterior permite establecer una relación entre el número de iones litio insertados en este intervalo de composición con respecto a la cantidad de tungsteno presente en la fórmula de estos bronce, dicha relación es de 1 Li/W (ver tabla IV).

TABLA IV

RELACIÓN DE LITIO INSERTADO CON RESPECTO AL NÚMERO DE ÁTOMOS DE TUNGSTENO PRESENTES EN LAS FÓRMULAS DE LOS FOSFATOS $m = 6, 7$ Y 8 EN LA REGIÓN INTERMEDIA ENTRE LA PRIMER DISOLUCIÓN SÓLIDA Y LA TRANSICIÓN BIFÁSICA IRREVERSIBLE

m en $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$	W/Unidad fórmula	Li insertado
6	12	12
7	14	14
8	16	16

3.1.2.6 Inserción electroquímica de litio en el fosfato $\text{P}_4\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ ($m = 9$)

En esta sección se presenta el estudio electroquímico del óxido $\text{P}_4\text{W}_{18}\text{O}_{62}$, donde $m = 9$ en la serie de los $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$. En la figura 39 se muestra el diagrama $E(x)$ de una celda de configuración $\text{Li}/\text{Electrolito}/\text{P}_4\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ descargada hasta 0.01V . En la gráfica 39 se observa que la máxima cantidad de iones litio insertados es de 92, lo que implica una capacidad específica de celda de 558

Ah/kg. Sin embargo, dicha capacidad se redujo en un 80% de su valor debido a que el sistema no pudo remover cerca de 61 iones litio durante la carga de la celda.

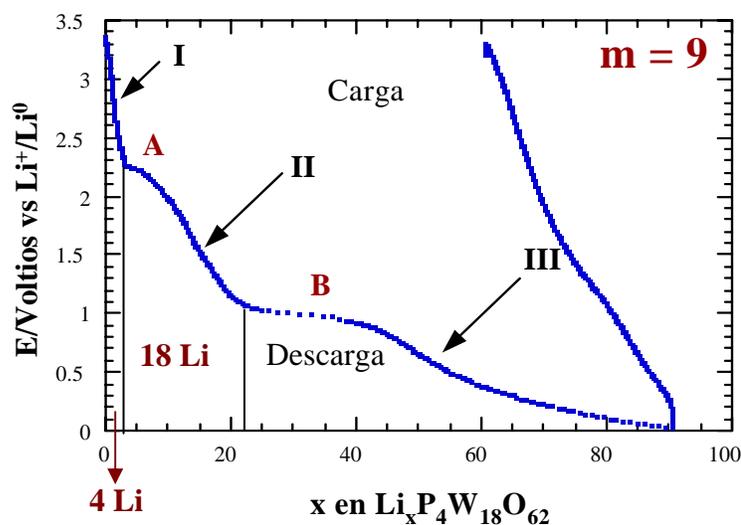


Figura 39. Diagrama voltaje-composición, $E(x)$, para un ciclo completo de carga-descarga de una celda electroquímica de configuración Li/Electrolito/ $\text{P}_4\text{W}_{18}\text{O}_{62}$. Velocidad de barrido aplicada de $\pm 10\text{mV}/0.5 \text{ h}$.

La inserción de litio en la fase $\text{P}_4\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ se llevó a cabo a través de varios procesos, los cuales han sido identificados de acuerdo con la nomenclatura hasta ahora utilizada. La curva de carga, al igual que en los casos anteriores, presenta una monotonía en su forma, indicando la irreversibilidad de por lo menos uno de los procesos observados durante la descarga. Para determinar lo anterior, se descargó una celda hasta un potencial justo antes de la aparición de cada uno de

los procesos observados en la figura 39. La figura 40 muestra la gráfica E vs x de una celda ciclada hasta un potencial final de 1.4V.

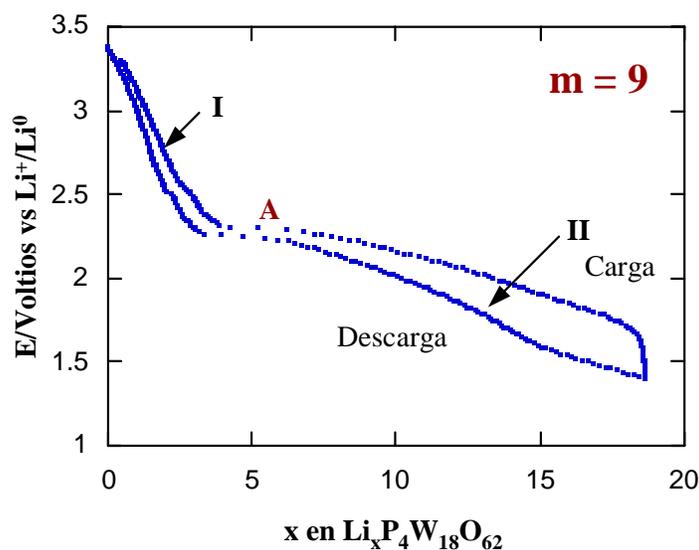


Figura 40. Curva de carga-descarga de una celda de configuración Li/Electrolito/ $\text{P}_4\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ descargada hasta un potencial final de 1.4V vs Li^+/Li^0 .

De la simple comparación de las figuras 39 y 40 se puede concluir que el proceso causante de la irreversibilidad del sistema es el marcado con la letra B, es decir, la última región donde el potencial permanece semiconstante. Estos resultados revelan que el comportamiento electroquímico del fosfato $\text{P}_4\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ concuerda con el mecanismo de inserción propuesto para esta familia, ya que presenta los procesos típicos que se han venido observando en los diagramas $E(x)$ de todos los $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ analizados anteriormente.

Para conocer la naturaleza de los procesos que aparecen en las gráficas $E(x)$ del fosfato con $m = 9$, se procedió a analizar las curvas $I(t)$ para cada paso de potencial en los experimentos potenciostáticos. La figura 41 muestra las curvas de relajación $I(t)$ en las distintas zonas de interés.

En dichas gráficas se observa que cuando el sistema atraviesa las regiones de caída de potencial las curvas de relajación muestran un comportamiento homogéneo, lo cual significa que en estas zonas el sistema está experimentando la formación de una disolución sólida. Por otra parte, para las regiones donde el potencial permanece semiconstante, el comportamiento de las curvas de relajación presenta heterogeneidad, típico de transiciones de fase de primer orden.

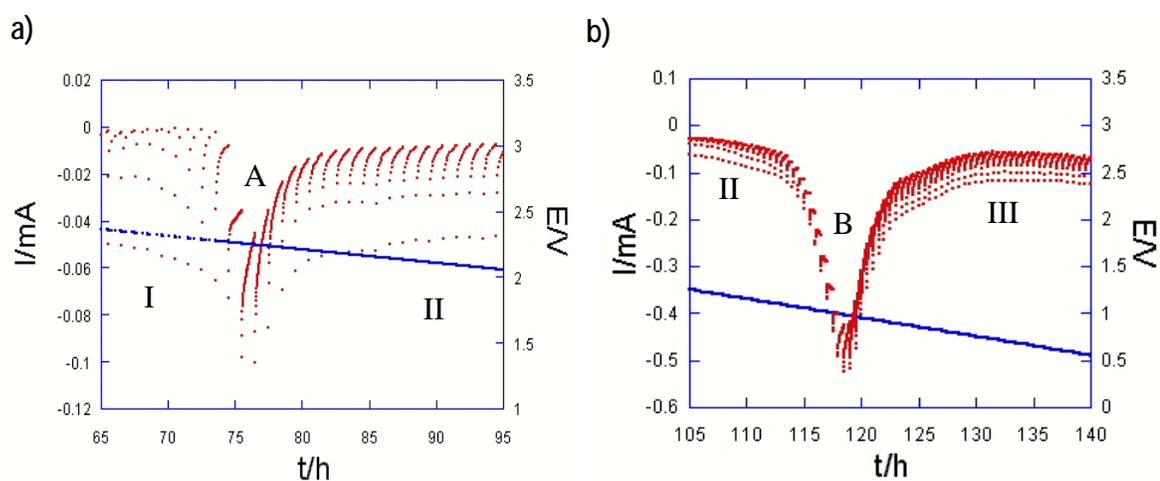


Figura 41. Regiones del cronoamperograma en las zonas vecinas a las transiciones de fase a) A y b) B que experimenta el electrodo $P_4W_{18}O_{62}$ durante la inserción de litio. La velocidad de barrido utilizada fue de $\pm 10\text{mV}/0.5\text{ h}$.

3.1.2.7 Inserción electroquímica de litio en el fosfato $P_4W_{20}O_{68}$ ($m = 10$)

El último miembro de la familia de los fosfatos de tungsteno con túneles pentagonales estudiado fue el $P_4W_{20}O_{68}$ ($m = 10$). En la figura 42 se muestra la gráfica E vs x y el voltamperograma de una celda descargada hasta un potencial de $0.01V$ vs Li^+/Li^0 . En ella se observa que la máxima cantidad de iones litio insertados es de 94, proporcionando a la celda una alta capacidad específica (515 Ah/kg). No obstante, al igual que en todos los miembros de esta familia, dicha capacidad se ve disminuida en su valor en los posteriores ciclos debido a que el sistema no es capaz de remover aproximadamente 73 iones litio durante la carga de la celda, ver tabla V.

En la curva de descarga se distinguen la presencia de 4 regiones de caída de potencial (marcadas con números romanos), asignadas en un principio a la formación de disoluciones sólidas y, 2 zonas de potencial semiconstante (marcadas con letras), asociadas a transiciones de fase.

Por otro lado, la curva de carga de esta celda muestra una monotonía en su comportamiento al igual que en todos los fosfatos estudiados, lo que significa que al menos unos de los procesos que aparecen durante la descarga es de naturaleza irreversible.

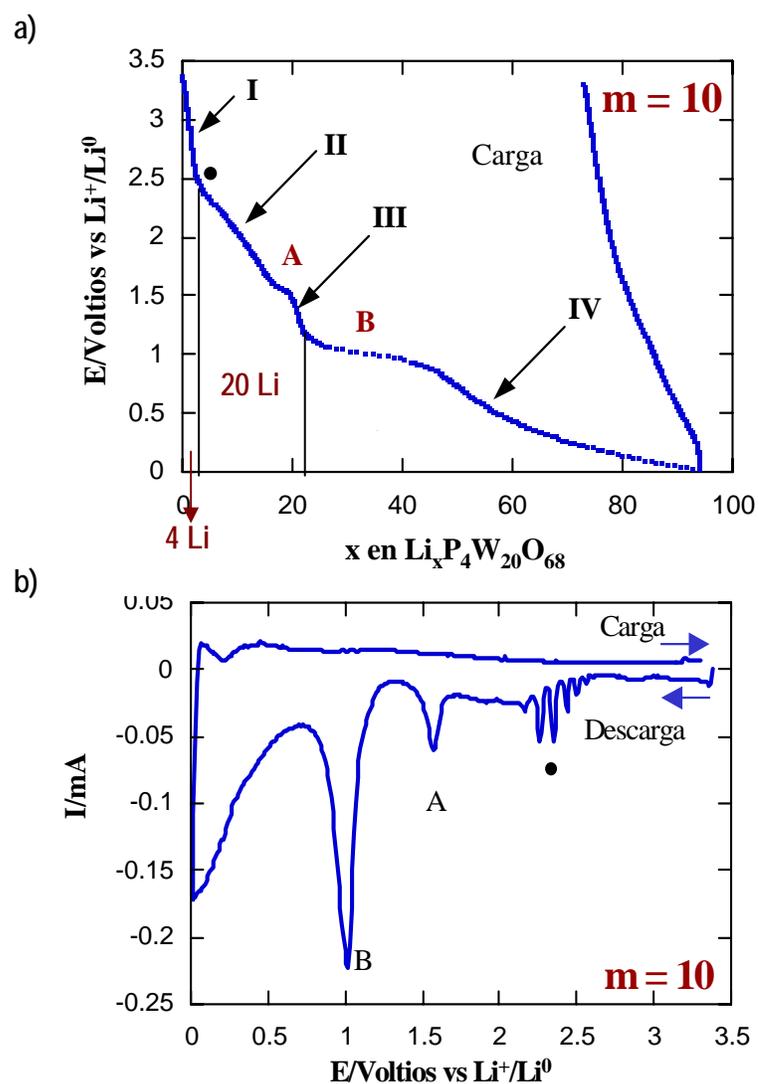


Figura 42. a) Diagrama voltaje-composición y b) voltamperograma correspondiente, para un ciclo completo de carga-descarga de una celda electroquímica de configuración Li/Electrolito/ $P_4W_{20}O_{68}$. Velocidad de barrido aplicada de $\pm 10\text{mV}/0.5\text{ h}$.

En la figura 42b se muestra el voltamperograma de la celda en donde aparecen los mínimos de reducción correspondientes a cada una de las zonas de potencial semiconstante que se presentan en el diagrama de $E(x)$. Es interesante

notar que a un potencial de 2.4V vs Li^+/Li^0 se aprecian una serie de mínimos de reducción asociados a la zona en donde ocurre el cambio de pendiente marcado como (●) en la figura 42a.

TABLA V

VALORES DE LAS CAPACIDADES ESPECÍFICAS Y PORCENTAJES DE RETENCIÓN DE DICHAS CAPACIDADES DESPUÉS DEL PRIMER CICLO DE CARGA-DESCARGA PARA LOS SISTEMAS $\text{Li}/\text{ELECTROLITO}/(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$.

m en $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$	Capacidad Específica (Ah/Kg)	% de la Capacidad retenida después del 1er ciclo
2	523	37
4	660	30
6	615	31
7	605	18
8	625	19
9	550	19
10	515	14

Con el fin de establecer cual de ellos era el causante de la irreversibilidad, se procedió a descargar celdas hasta un potencial justo antes de la aparición de cada uno de los procesos observados en el diagrama $E(x)$ de la figura 42. En la figura 43 se muestra la gráfica de E vs x de una celda descargada hasta un potencial final de 1.6V Li^+/Li^0 .

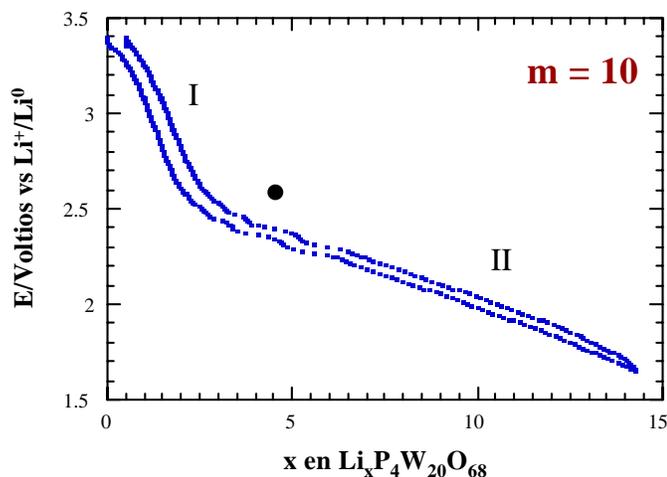


Figura 43. Curva de carga-descarga de una celda de Configuración Li/Electrolito/ $\text{P}_4\text{W}_{20}\text{O}_{68}$ descargada hasta un potencial final de 1.6V vs Li^+/Li^0 .

De la simple comparación entre las figuras 42 y 43 se puede deducir que la zona de potencial semiconstante (marcada con la letra B en la figura 42), es la causante de la irreversibilidad del sistema cuando se descarga una celda hasta un potencial de 0.01V. Cabe destacar que el intervalo de composición comprendido entre la primera región de caída de potencial y el proceso irreversible es mayor que en los miembros antes estudiados.

La naturaleza de los procesos que aparecen en el diagrama $E(x)$ de la figura 42, fueron elucidados a través del análisis de las curvas de relajación para cada paso de potencial en experimentos potenciostáticos. En la figura 44 se

muestran las curvas $I(t)$ en los intervalos de potencial donde se presentan los distintos procesos de interés.

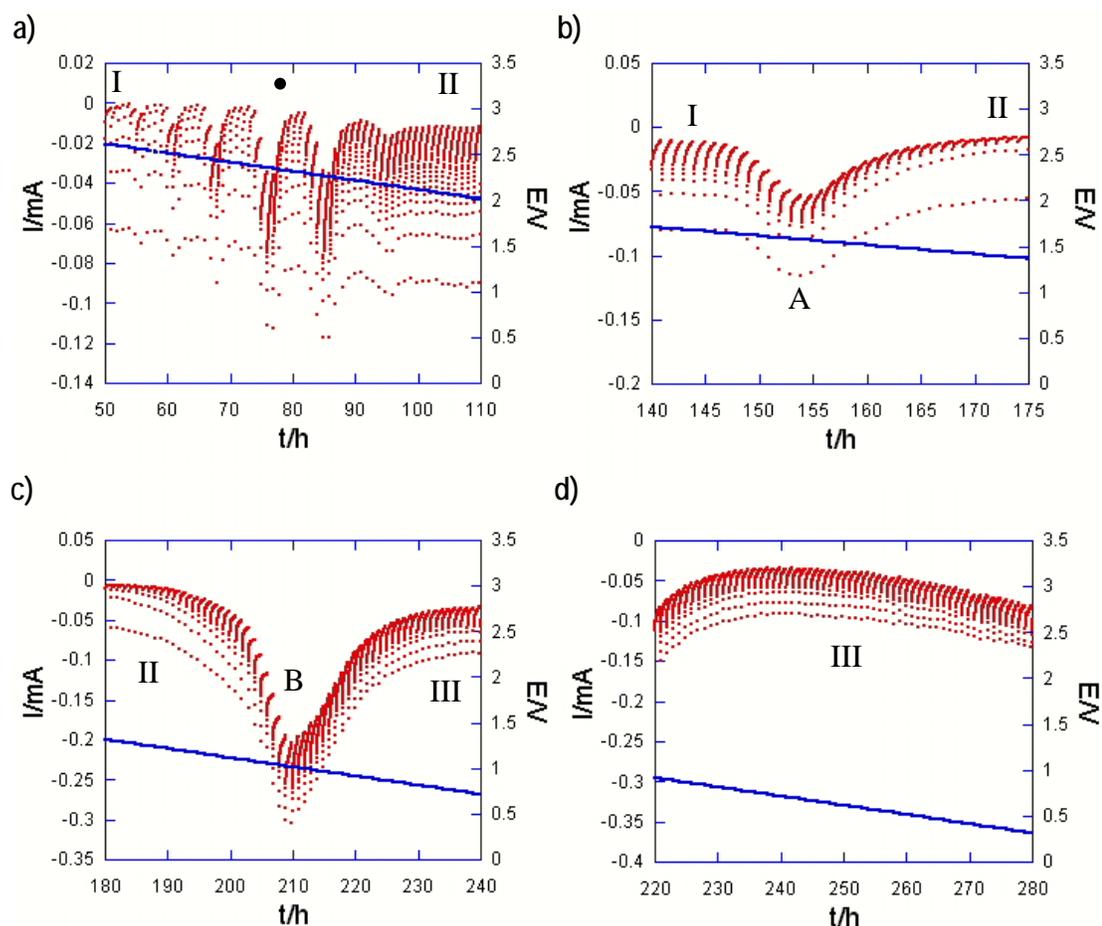


Figura 44. Regiones del cronoamperograma en las zonas vecinas a las distintas transiciones, así como en la región III, que experimenta el electrodo $P_4W_{20}O_{68}$ durante la inserción de litio. La velocidad de barrido utilizada fue de $\pm 10\text{mV}/0.5\text{ h}$.

El comportamiento electroquímico del fosfato $P_4W_{20}O_{62}$ ante la inserción de litio concuerda con el mecanismo establecido en este trabajo, ya que este

bronce presenta una primera región de formación de disolución sólida y una última transición de fase de primer orden irreversible. Además, la zona intermedia entre estos dos procesos abarca una composición de 20 litios/fórmula, lo cual corresponde con la relación establecida en los anteriores bronce estudiados de 1 Li/W.

3.1.2.8 Mecanismo de la inserción de litio en los bronce de fosfato de tungsteno $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$

Los miembros de la familia de bronce de fosfato de tungsteno con túneles pentagonales presentan una estructura que evoluciona conforme el valor de m aumenta. Los valores de los parámetros cristalinos de la celda a y b en las estructuras de todos los $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ son independientes de “ m ” ($a \cong 5.3\text{\AA}$ y $b \cong 6.55\text{\AA}$), mientras que c es dependiente de este valor y, por lo tanto, también de la anchura de la capa de octaedros presentes en las estructuras de estos bronce. Lo anterior le confiere a esta familia de óxidos características únicas las cuales son ideales para realizar el estudio electroquímico de la inserción de litio.

El comportamiento electroquímico de los $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ ante la inserción de litio mostró una evolución sistemática, lo que permitió plantear un mecanismo común para la reacción de inserción de litio en estos bronce, el cual se esquematiza en la figura 45.

De los experimentos electroquímicos se establece que existe una primera región de caída de potencial que abarca una composición aproximada de 4 iones litio; teniendo en cuenta que el único factor común en las estructuras de los fosfatos es la presencia de 4 túneles pentagonales por celda unidad, se ha sugerido que estos primeros 4 iones litio están llenando dichos huecos. Ahora bien, debido a que el radio iónico del litio es pequeño y que el tamaño de los túneles es relativamente grande, es lógico pensar que la inserción de estos primeros iones litio no generan grandes cambios en la estructura original de los bronce, transcurriendo la inserción de litio mediante la formación de una disolución sólida.

Sin embargo, una excepción se observa para el fosfato $P_4W_4O_{20}$, donde la inserción de los primeros 4 iones litio generan 4 transiciones de fase de primer orden (ver figura 45a). Esto podría deberse a la falta de flexibilidad en la estructura de este bronce generada por la ausencia de capas de octaedros enlazadas entre sí por sus vértices, ya que como se mencionó en la sección 1.2.2.1, dicha característica estructural permite la entrada de iones sin provocar grandes cambios en el enrejado original.

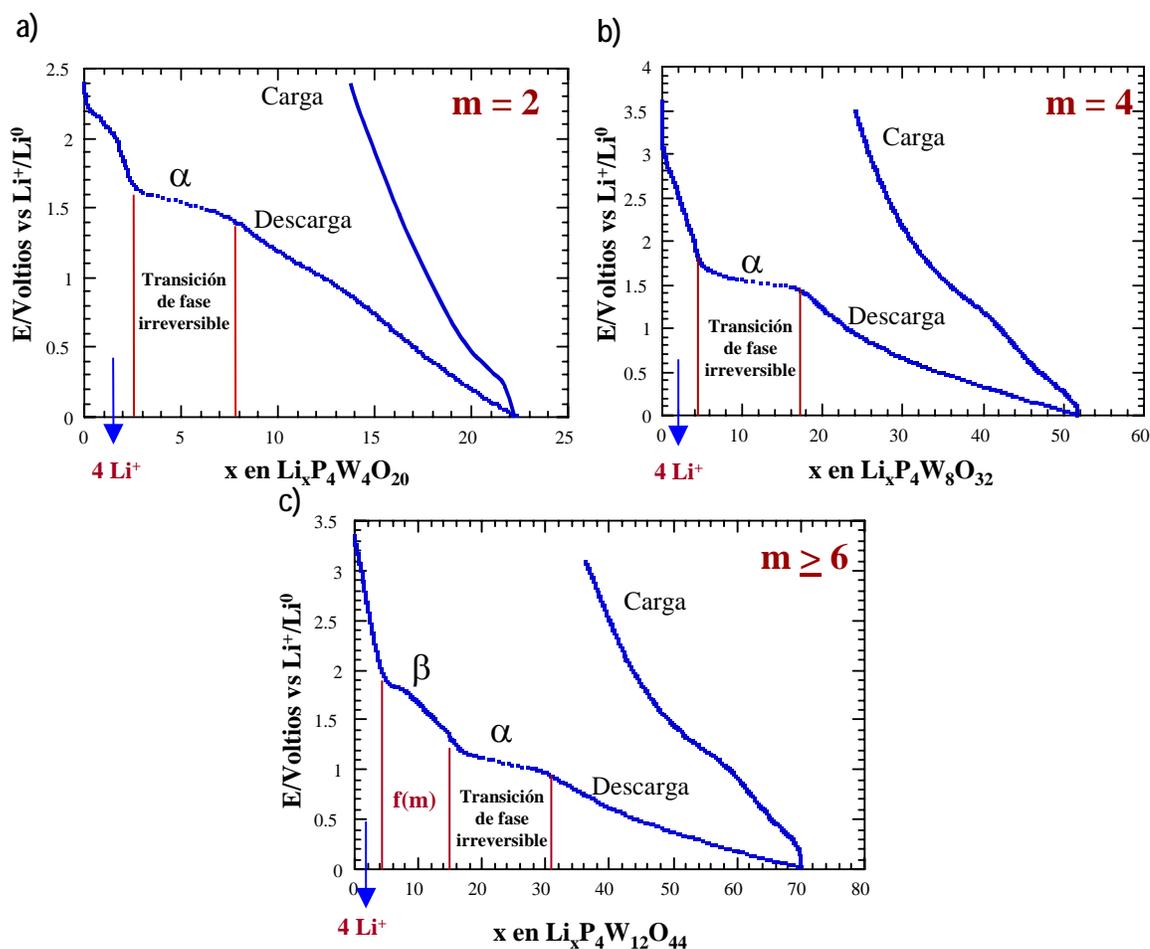


Figura 45. Esquema del mecanismo de reacción global propuesto para la inserción de litio en los miembros de la familia $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$, representado con los diagramas de $E(x)$ donde a) $m = 2$, b) $m = 4$ y c) $m \geq 6$.

Una vez insertados los primeros 4 iones litio, el mecanismo de inserción de litio en $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_m$ mostró que éste discurrió en función del valor de m , así, para valores de $m < 6$, después de la inserción de los primeros 4 iones litios/fórmula, el sistema alcanzó la región de potencial semiconstante “ α ” responsable de la irreversibilidad del sistema.

Para valores de $m \geq 6$, luego de los primeros 4 iones litio insertados, aparece una región caracterizada por una caída gradual del potencial en función de la composición con marcadas inflexiones en su pendiente. La cantidad de ion litio insertado en esta región (marcada como β en la figura 45c), coincidió con la cantidad de átomos/fórmula de W presentes en $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_m$, obteniéndose así una inserción de 1 Li/W. La presencia de la región β puede estar asociada con los elementos estructurales observados en la familia de bronce de fosfato de tungsteno. Es precisamente a partir de $m = 6$ cuando la estructura de esta familia de compuestos adquieren un enrejado tipo WO_3 (sólo túneles cuadrangulares) lo cual, como es sabido, permite la inserción reversible de litio. Es importante recordar que este tipo de enrejado está ausente en los miembros donde $m < 6$.

Para los bronce con $m \geq 6$, transcurrida la región β , el sistema atraviesa la región donde el litio es insertado irreversiblemente, etiquetada como la región α . Por último, se observa que una mayor cantidad de litio es insertado a medida que el parámetro m es mayor, esto es, conforme la estructura se asemeja más a la del WO_3 ($m = \infty$) manteniendo las capas aislantes de los grupos PO_4 lo más alejadas entre sí. Es importante recordar que la presencia de los grupos fosfatos en el enrejado cristalino de los $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ es necesaria para la modificación del estado de oxidación del tungsteno, de VI en WO_3 a $< \text{VI}$ para $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_m$. Sin embargo, este incremento gradual en las cantidades de ion litio insertado no se ve

reflejado en los valores de la capacidad específica de las celdas, ya que éstas son compensadas con los altos pesos fórmula que presentan los fosfatos a medida que aumenta el valor de “m”.

3. 1. 3 Evolución Estructural de $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ ante la Inserción Electroquímica de Litio

El estudio de la evolución estructural de los fosfatos de tungsteno ante la inserción de litio se realizó mediante la técnica de difracción de rayos-X en polvo. Para este propósito se utilizó una celda especialmente diseñada para la toma de datos de rayos-X de forma simultánea a la inserción de litio (ver figura 15). Adicionalmente se llevó a cabo el análisis de rayos-X en fases litiadas.

Regularmente los métodos de química suave presentan el inconveniente de obtener productos con una baja cristalinidad y con un cierto grado de inestabilidad (al ser susceptibles de reaccionar con el agua y el oxígeno del ambiente), dificultando su manejo y preparación durante el análisis. Lo anterior ha limitado estudios sobre la caracterización de compuestos de inserción por métodos electroquímicos, encontrándose en la literatura científica principalmente trabajos sobre compuestos obtenidos por métodos químicos.

3.1.3.1 Evolución Estructural del Fosfato $P_4W_8O_{32}$ ($m = 4$).

Con el propósito de caracterizar estructuralmente las distintas fases $Li_xP_4W_8O_{32}$ se estudió la evolución del enrejado cristalino a medida que el litio fue insertado mediante la técnica de difracción de rayos-X *in situ*. Así, durante la descarga de celdas electroquímicas con configuración Li/Electrolito/ $P_4W_8O_{32}$ se fueron tomando datos de difracción de rayos-X que permitieron establecer una correlación entre el mecanismo de inserción propuesto y los diagramas de difracción obtenidos para cada caso.

La figura 46 muestra una serie de diagramas de difracción para el sistema $Li_xP_4W_8O_{32}$, donde se puede apreciar que la inserción de los primeros 4 iones litio en $P_4W_8O_{32}$ ($m = 4$) no producen ningún cambio en los diagramas de difracción con respecto al bronce de partida. Como consecuencia de una ligera modificación en los parámetros de celda, sólo un ligero desplazamiento de las reflexiones fue observado. Este comportamiento es típico de distintas composiciones dentro de una misma disolución sólida $Li_xP_4W_8O_{32}$ ($0 \leq x \leq 4$).

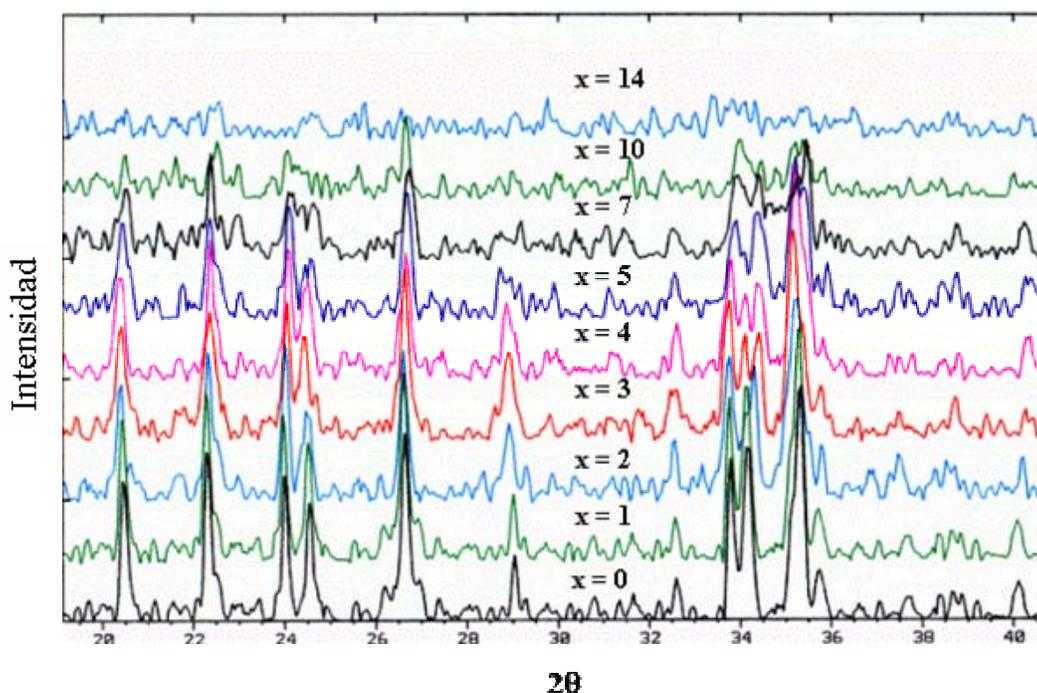


Figura 46. Diagramas de difracción de rayos-X de $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_8\text{O}_{32}$ tomados durante la inserción electroquímica de litio.

Para composiciones con $x > 4$ se observa una disminución gradual en las intensidades de las líneas de difracción, indicando una incipiente amorfización del material. De tal forma, que a una composición de $\text{Li}_{14}\text{P}_4\text{W}_8\text{O}_{32}$ desaparecen totalmente las reflexiones correspondientes al material cristalino. Cabe recordar que para el fosfato con $m = 4$, después de la introducción de los primeros 4 iones litio, aparece la transición de fase de primer orden (marcada como A en la figura 25a) responsable en este caso de la irreversibilidad del sistema. Dicha irreversibilidad se justifica ahora por el hecho de que la entrada de más de 4 iones litio trae consigo la destrucción del enrejado cristalino del óxido de partida. Es

posible que el carácter tridimensional de la estructura del $P_4W_8O_{32}$ no soporte la cantidad de litio insertado, provocando así su amorfización.

Con el propósito de mejorar la resolución de los difractogramas de las distintas fases del sistema $Li_xP_4W_8O_{32}$, y determinar así, con mayor precisión los cambios en los valores de los parámetros de celda de sus estructuras, se realizó el análisis de rayos-X en fases litiadas de acuerdo al apartado 2.4.2.

La indexación de las líneas de reflexión observadas en los diagramas de difracción de las fases litiadas se llevó a cabo mediante el programa de computación DICVOL. Posteriormente, se efectuó el refinamiento de los valores de los parámetros de celda encontrados mediante el método de Rietveld con el programa FULLPROF. En la tabla VI se muestra la evolución de los parámetros de celda a medida que se inserta litio en el bronce $P_4W_8O_{32}$.

TABLA VI

EVOLUCIÓN DE LOS PARÁMETROS DE CELDA DE LA ESTRUCTURA DEL FOSFATO $P_4W_8O_{32}$ A MEDIDA QUE SE INSERTA LITIO

x en $Li_xP_4W_8O_{32}$	$a/\text{Å}$	$b/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	R-Factor
0	5.283(6)	6.569(0)	17.355(3)	3.09
1	5.283(8)	6.568(9)	17.371(8)	3.23
2	5.283(1)	6.568(7)	17.400(3)	3.65
3	5.283(4)	6.569(2)	17.419(0)	2.89
4	5.283(6)	6.568(7)	17.453(8)	3.99

Como puede apreciarse en la tabla VI, el parámetro c es el único que sufre un cambio apreciable en su valor, observándose que a medida que aumenta la cantidad de ion litio insertado el valor de dicho parámetro se incrementa. Los valores de a y b permanecen prácticamente constantes conforme se inserta litio en el bronce, este hecho no es de extrañar si se tiene en cuenta que dichos parámetros no sufren grandes cambios a medida que aumenta el valor de m en la familia de los fosfatos, sin embargo, el valor de c si se incrementa por la adición de una hilera más de octaedros en las capas.

3.1.3.2 Evolución Estructural del Fosfato $P_4W_{12}O_{44}$ ($m = 6$).

La figura 47 muestra una serie de difractogramas obtenidos durante la inserción electroquímica de litio en $P_4W_{12}O_{44}$ ($m = 6$). En primera instancia, la inserción de ion litio procedió a través de la formación de una disolución sólida de composición $Li_xP_4W_{12}O_{44}$ ($0 \leq x \leq 4$). El correspondiente diagrama de difracción para $x = 4$ muestra que la estructura cristalina del óxido de partida se mantuvo, únicamente se aprecia un ligero cambio en los parámetros de celda, como es de esperarse durante la formación de una disolución sólida. Para composiciones incluidas dentro de la región de potencial semiconstante marcada como A en la figura 29a ($x = 5$ y $x = 6$), los diagramas de difracción mostraron la presencia de nuevas reflexiones las cuales son atribuidas a la aparición de una nueva fase cristalina.

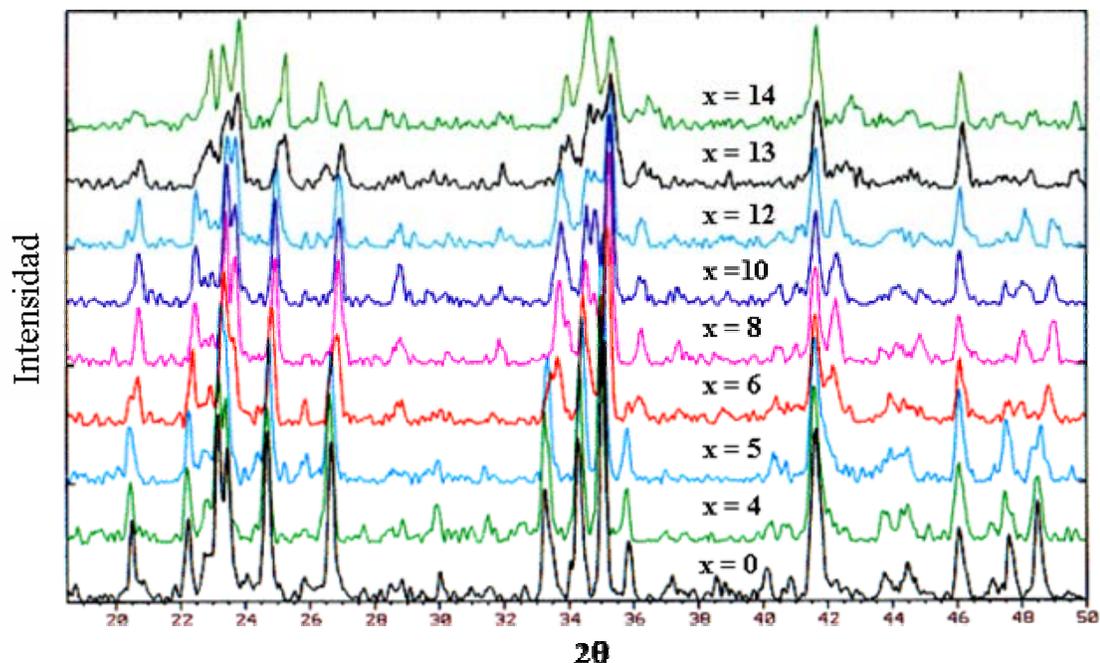


Figura 47. Diagramas de difracción de rayos-X de $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_{12}\text{O}_{44}$ tomados durante la inserción electroquímica de litio.

De acuerdo con la interpretación de los resultados electroquímicos, la región de potencial semiconstante corresponde a una transición de primer orden donde dos fases cristalinas coexisten en equilibrio. Así, las composiciones de $x = 5$ y $x = 6$ mostraron, además de la presencia de $\text{Li}_4\text{P}_4\text{W}_{12}\text{O}_{44}$, la existencia de una nueva fase cristalina cuya composición corresponde con el máximo valor de litio en la región de potencial semiconstante A.

Después de esta composición, una segunda disolución sólida se forma en el intervalo de composición de $8 \leq x \leq 9.4$ iones litio. A partir de 9.5 y hasta 10 iones litio se aprecia la formación de una zona de transición bifásica, la nueva

fase se presenta en estado puro en $x = 10$, ver figura 47. Para composiciones de litio entre 10 y 12 se observa la formación de una región de disolución sólida, como lo denota el diagrama de difracción de rayos-X para $x = 12$.

Para $x = 13$ se manifiesta una nueva transición bifásica, la nueva fase cristalina se observa en su forma pura para $x = 14$. Para composiciones dentro de la región asociada con la transición de fase marcada con la letra B en la figura 29a ($15 \leq x \leq 30$), se aprecia una pérdida gradual de las reflexiones en los diagramas de difracción, de tal manera que para cuando $x = 22$ desaparecen totalmente las líneas de difracción. Lo anterior indica la amorfización total de la estructura; esta transformación corresponde a la transición de fase irreversible que presenta el bronce marcada como B en la figura 29a. La ausencia de líneas de difracción se mantuvo para composiciones incluidas dentro de la región III de la misma figura, mostrando así la naturaleza amorfa de la fase. Este hecho confirma lo dicho anteriormente que la transición bifásica irreversible que presentan todos los bronce de fosfato de tungsteno tiene su origen en una transformación estructural común en todos ellos, la amorfización.

La destrucción del enrejado cristalino en los fosfatos podría deberse a la inserción de más de un ion litio en un mismo hueco. En cada celda unidad de los fosfatos existe únicamente una unidad fórmula, por lo tanto, la cantidad de ion litio insertado por unidad fórmula es la misma que para una celda unidad. Ahora

bien, teniendo en cuenta el número de iones litio necesarios para la amorfización de los fosfatos (14 Li/fórmula para $m = 4$ y 22 Li/fórmula para $m = 6$) y la cantidad de huecos totales presentes en la celda unidad de cada bronce (10 huecos para $m = 4$ y 14 huecos para $m = 6$), queda claro que la destrucción del enrejado ocurre cuando se ha insertado más de un ion litio por hueco.

Sobre la base de estos resultados, se puede establecer una total concordancia entre el estudio electroquímico y lo observado a través de los rayos-X *in-situ* para los bronce litados estudiados en este trabajo.

En este estudio también se llevó a cabo la indexación y el refinamiento de las líneas de reflexión de los difractogramas de muestras litadas con distintas composiciones de litio en el sistema $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_{12}\text{O}_{44}$. En la tabla VII se muestran de forma resumida los resultados del análisis estructural de los diagramas de difracción de rayos-X en polvo por el método de Rietveld de las distintas fases litadas de interés.

En esta tabla se puede apreciar que al igual que lo ocurrido para el fosfato con $m = 4$, la inserción de los primeros 4 iones litio conlleva a la variación únicamente del parámetro c , aumentando conforme se incrementa la cantidad de ion litio insertado en el bronce. Para cuando $x = 8$ (composición que se encuentra dentro de la región II en la figura 29a), el resultado de la indexación muestra que

se forma una nueva fase con matriz “monoclínica a”, no obstante, la determinación de su grupo espacial queda fuera del alcance del presente trabajo de investigación.

Para cuando $x = 12$, composición incluida en la disolución sólida que se encuentra después de la transición C, se obtuvo una nueva fase con un tipo de celda “monoclínica b”, lo mismo ocurrió para cuando $x = 14$.

TABLA VII

EVOLUCIÓN DE LOS PARÁMETROS DE CELDA EN LA ESTRUCTURA DEL FOSFATO $P_4W_{12}O_{44}$ CON EL INCREMENTO DE LA CANTIDAD DE LITIO INSERTADO

x en $Li_xP_4W_{12}O_{44}$	Tipo de Celda	Grupo Espacial	Parámetros de Celda				R-Factor
			a/Å	b/Å	c/Å	β	
0	Ortorrómbica	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	5.2929	6.5590	23.5457	90.00°	3.02
1	Ortorrómbica	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	5.2901	6.5578	23.5570	90.00°	4.60
2	Ortorrómbica	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	5.2887	6.5585	23.5641	90.00°	3.75
3	Ortorrómbica	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	5.2888	6.5578	23.5750	90.00°	2.91
4	Ortorrómbica	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	5.2889	6.5600	23.5842	90.00°	2.99
8	Monoclínica a	-	17.5140	9.6772	18.7029	92.78°	5.04
12	Monoclínica b	-	17.3080	4.8136	18.0796	98.26°	6.42
14	Monoclínica c	-	21.2518	3.7894	23.3115	104.11°	5.73

3.1.3.3 Evolución Estructural del Fosfato $P_4W_{14}O_{50}$ (m = 7).

El estudio de la evolución estructural del fosfato $P_4W_{14}O_{50}$ se llevó a cabo mediante la síntesis y caracterización de fases litiadas. Para ello se sintetizaron fases con composiciones comprendidas en las distintas regiones de disolución

sólida ilustradas en el diagrama $E(x)$ de la figura 33. La figura 48 muestra una serie de difractogramas pertenecientes al sistema $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_{14}\text{O}_{50}$, donde $x = 0, 2, 4, 11, 17$ y 40 . En ella se aprecia que la inserción de los primeros cuatro iones litio (región I en la figura 33) no modifica el diagrama de difracción del fosfato de partida ($m = 7$), comportamiento típico de una región de disolución sólida. Cuando $x = 9$, composición comprendida en la región II de la figura 33, se observa que el difractograma es distinto al observado para los primeros 4 litios. Lo anterior deja claro que, el difractograma cuando $x = 9$ corresponde a una nueva fase con una estructura diferente al compuesto de partida.

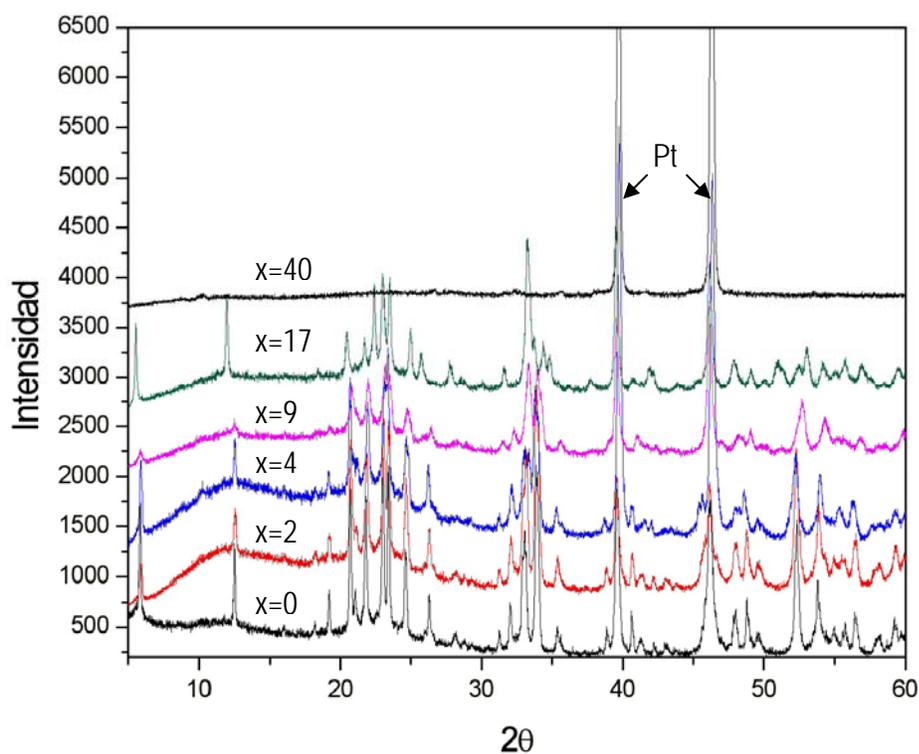


Figura 48. Diagramas de difracción de Rayos-X de una serie de bronceos del sistema $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_{14}\text{O}_{50}$.

De igual manera cuando $x = 17$, composición perteneciente a la región de disolución sólida III, el diagrama de difracción es diferente al observado para cuando $x = 9$, dejando en evidencia que se ha formado una nueva fase con una estructura distinta a la que presenta su predecesora $\text{Li}_9\text{P}_4\text{W}_{14}\text{O}_{50}$.

Por último, cuando $x = 40$ (composición perteneciente a la región IV de la figura 33, la cual es causante de la irreversibilidad del sistema), las líneas de difracción del bronce están ausentes, observándose sólo aquellas pertenecientes al portamuestra de Pt, lo cual indica la amorfización del material activo. Lo anterior resulta similar a lo observado para los fosfatos $m = 4$ y 6 , donde la transición de fase irreversible es originada por la amorfización total del bronce.

Con la finalidad de establecer los parámetros estructurales de la fase $\text{Li}_9\text{P}_4\text{W}_{14}\text{O}_{50}$ y $\text{Li}_{17}\text{P}_4\text{W}_{14}\text{O}_{50}$, se efectuó la indexación de las reflexiones observadas en el diagrama de difracción y posteriormente se realizó el refinamiento por el método de Rietveld, de los datos obtenidos en la indexación, los resultados se muestran en la tabla VIII.

TABLA VIII

EVOLUCIÓN DE LOS PARÁMETROS DE CELDA EN LA ESTRUCTURA DEL FOSFATO $P_4W_{14}O_{50}$ CON EL INCREMENTO DEL CONTENIDO DE LITIO INSERTADO

x en $Li_xP_4W_{12}O_{44}$	Tipo de Celda	Grupo Espacial	Parámetros de Celda				R-Factor
			a/Å	b/Å	c/Å	β	
0	Monoclínica	P2 ₁ /n	5.281(3)	6.564(1)	26.596(5)	90.14°	1.02
1	Monoclínica	P2 ₁ /n	5.286(2)	6.561(9)	26.613(4)	90.16°	3.60
2	Monoclínica	P2 ₁ /n	5.284(6)	6.567(3)	26.636(7)	90.19°	2.75
3	Monoclínica	P2 ₁ /n	5.276(9)	6.563(1)	26.652(9)	90.26°	3.91
4	Monoclínica	P2 ₁ /n	5.283(4)	6.569(4)	26.683(1)	90.32°	1.99
9	Ortorrónica	-	30.070(1)	13.821(3)	8.563(4)	90.00°	3.04
17	Monoclínica B	-	23.267(4)	3.125(2)	20.559(1)	98.94°	2.42

De los resultados del refinamiento se infiere que el fosfato $P_4W_{14}O_{50}$ sufre cambios estructurales importantes a medida que se insertan iones litio en su estructura, dichos cambios se muestran en forma esquemática en la figura 49.

En esta figura la matriz monoclínica del fosfato de partida (marcada con la letra A) es mantenida en todo el intervalo de composición correspondiente a la región de disolución sólida marcada como SS I. A partir de la inserción de 5 iones litio la estructura original sufre una transición, dando lugar a una nueva fase con estructura ortorrónica, la cual se mantiene en forma pura en todo el intervalo correspondiente a la región SS II, sin embargo, nuevamente esta matriz ortorrónica comienza a cambiar cuando se insertan, aproximadamente, 13 iones litio, originando una fase con estructura “monoclínica b”, la cual existe en forma

pura en todo el rango de composición correspondiente a la región SS III. La última transformación ocurre cuando la matriz “monoclínica b” se comienza a amorfizar a partir de los 20 iones litio insertados y esta matriz amorfa es conservada en toda la región SS IV.

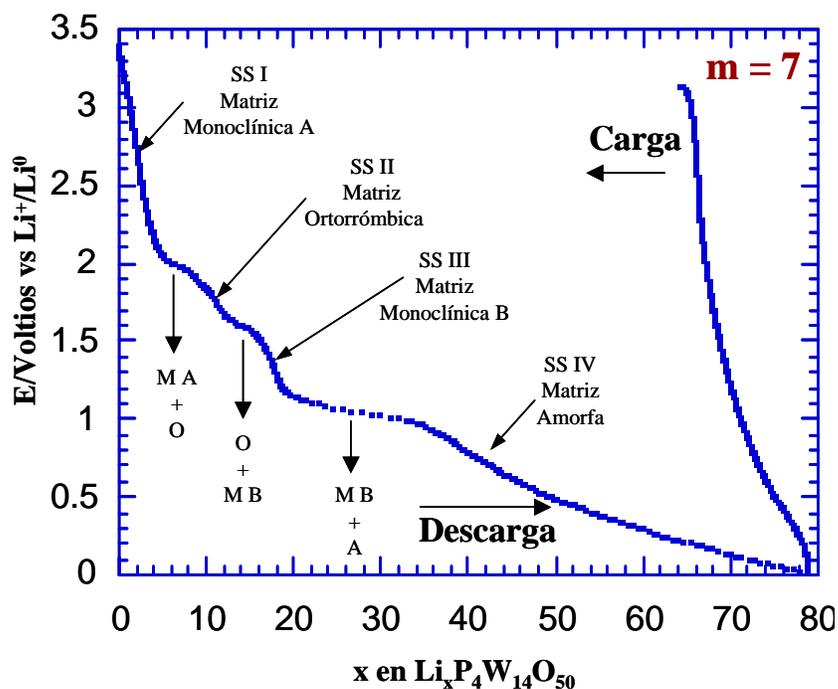


Figura 49. Diagrama de fases observado en el sistema $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_{14}\text{O}_{50}$ representado en la gráfica $E(x)$.

3.1.3.4 Evolución Estructural del Fosfato $\text{P}_4\text{W}_{16}\text{O}_{56}$ ($m = 8$).

Un estudio estructural similar al realizado para el fosfato donde $m = 7$ se efectuó para el fosfato $\text{P}_4\text{W}_{16}\text{O}_{56}$. En la figura 50 se muestra una serie de diagramas correspondientes al sistema $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_{16}\text{O}_{56}$, donde $x = 0, 2, 4, 10, 18$ y

45. Estos valores de composición son representativos de las distintas regiones de disolución sólida presentes en el diagrama E(x) de la figura 36a.

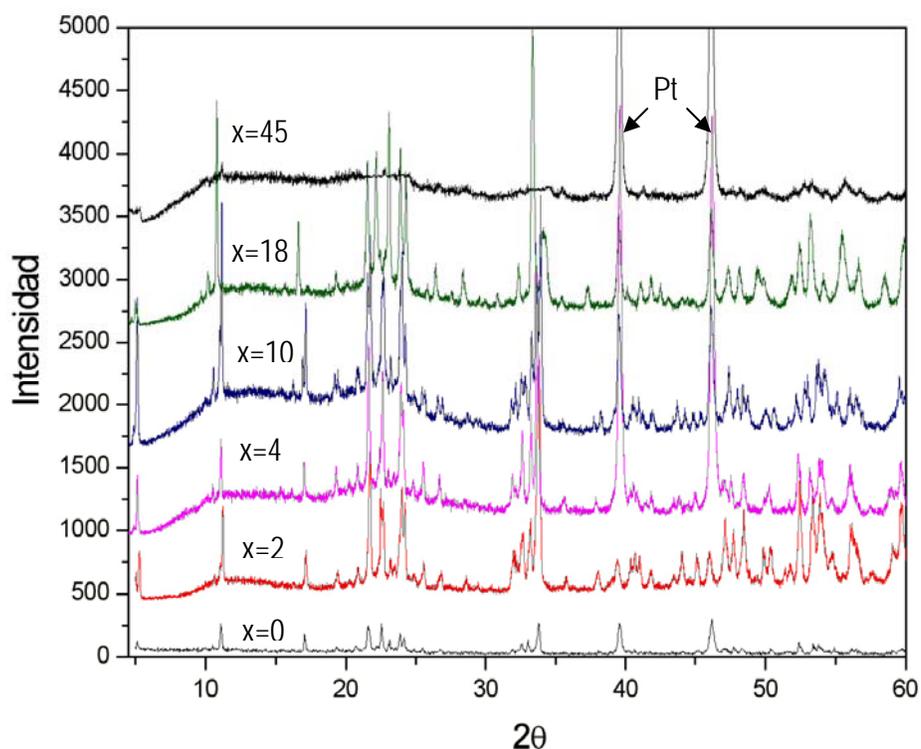


Figura 50. Diagramas de difracción de Rayos X de una serie de bronceos del sistema $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_{16}\text{O}_{56}$.

En la figura 50 se observa que los diagramas de difracción para $x = 0, 2$ y 4 son muy similares, indicando así que la fase anfitrión ($x = 0$) no ha sido modificada significativamente por la inserción de los primeros cuatro iones litio; siendo este comportamiento típico de la formación de una disolución sólida. Lo anterior está en concordancia con los resultados electroquímicos y a su vez confirma el mecanismo de inserción propuesto en este trabajo, donde se establece

que los primeros 4 iones litio son insertados a través de la formación de una disolución sólida. La evolución estructural de las fases a medida que se inserta ion litio en el bronce $P_4W_{16}O_{56}$ se muestra en forma detallada en la tabla IX y de manera esquemática en la figura 51.

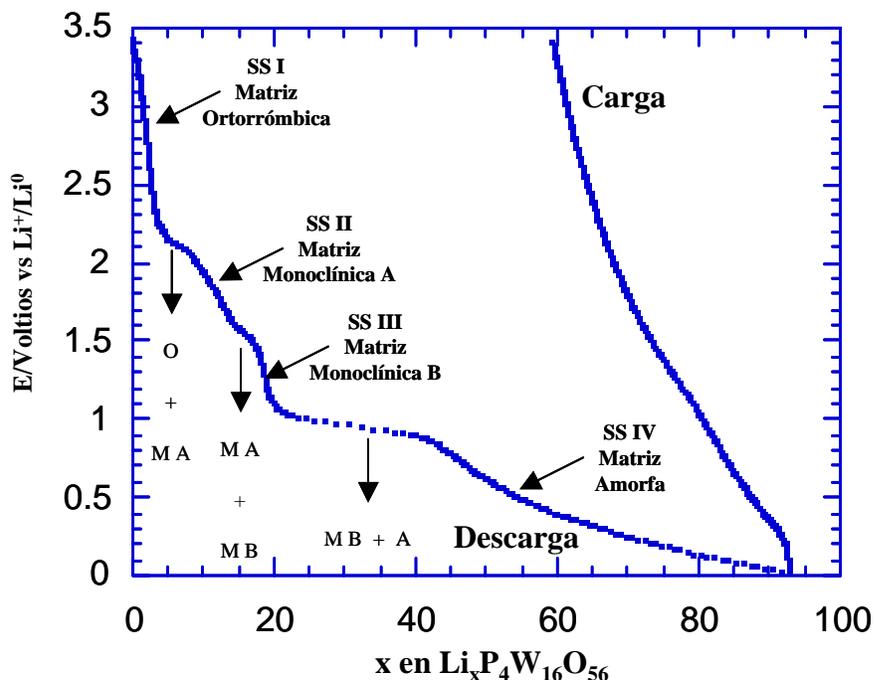


Figura 51. Diagrama de fases del sistema $Li_xP_4W_{16}O_{56}$ representado en la gráfica E vs x.

Por su parte, cuando $x = 10$ se observa que el difractograma resulta ser distinto al observado para cuando $x = 4$, lo que evidencia que la estructura de la fase $Li_{10}P_4W_{16}O_{56}$ es diferente a la del fosfato anfitrión. Cabe mencionar que este valor de composición se encuentra dentro de la región de disolución sólida marcada con el número II de la figura 36a, la cual se presenta después de la transición de fase de primer orden marcada con la letra A de la misma figura.

El resultado de la indexación de las reflexiones mostradas en el difractograma de esta fase y el posterior refinamiento de los valores de dicha indexación mostraron que el sistema cambia de una matriz ortorrómbica ($0 \leq x \leq 4$) a una “monoclínica a” por la inserción de 10 iones litio en el fosfato $P_4W_{16}O_{56}$. Algo similar se obtuvo para cuando $x = 18$, el difractograma observado para este valor de composición es distinto al que presenta la fase $Li_{10}P_4W_{16}O_{56}$. Lo anterior era de esperarse, puesto que la fase $Li_{18}P_4W_{12}O_{56}$ se encuentra dentro de la región de disolución sólida III, la cual se manifiesta después de la transición de fase marcada con la letra B en la figura 36a. Aquí el refinamiento muestra que la matriz “monoclínica a” cambia a una nueva matriz “monoclínica b”.

Para cuando $x = 45$ no se observan reflexiones en el diagrama de difracción obtenido, por lo cual se infiere que la fase en cuestión es de naturaleza amorfa. Es importante mencionar que dicha fase se presenta después de la transición bifásica marcada con la letra C, la cual es la causante de la irreversibilidad del sistema. Lo anterior se presenta de forma similar a lo observado para los miembros $m = 4, 6$ y 7 de la familia $(PO_2)_4(WO_3)_{2m}$. Todo esto confirma, una vez más, el mecanismo de inserción propuesto para la inserción de litio en los $(PO_2)_4(WO_3)_{2m}$, en donde se establece que la causa de la irreversibilidad en todos los fosfatos es debida a una transición estructural irreversible.

De forma similar a lo ocurrido con los fosfatos donde $m = 4, 6$ y 7 , la inserción de los primeros cuatro iones litio en el bronce $P_4W_{16}O_{56}$ provoca únicamente un aumento en el valor del parámetro de celda c , como se puede apreciar claramente en la tabla IX.

TABLA IX

EVOLUCIÓN DE LOS PARÁMETROS DE CELDA DE $Li_xP_4W_{16}O_{56}$ CON EL INCREMENTO DEL CONTENIDO DE LITIO INSERTADO

x en $Li_xP_4W_{16}O_{56}$	Tipo de Celda	Grupo Espacial	Parámetros de Celda				
			a/Å	b/Å	c/Å	β	R-Factor
0	Ortorrómbica	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	5.283(5)	6.546(0)	29.653(7)	90.00°	3.00
2	Ortorrómbica	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	5.283(6)	6.542(4)	29.683(5)	90.00°	3.26
4	Ortorrómbica	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	5.281(1)	6.543(0)	29.717(0)	90.00°	4.80
10	Monoclínica a	-	29.659(8)	4.439(7)	10.748(8)	91.34°	3.14
18	Monoclínica b	-	21.251(8)	8.228(1)	10.229(4)	100.32°	6.13

Por otra parte, también se observa una pérdida de simetría una vez que el sistema atravesó la primera transición de fase, pasando de una región de disolución sólida con matriz ortorrómbica a una con matriz “monoclínica a”. Se puede evidenciar lo anterior cuando se analiza la fase donde $x = 10$, la cual está incluida dentro de la región SS II. Cuando el sistema entra a la región SS III se observa un cambio a una matriz “monoclínica b” (ver $x = 18$ en la tabla IX), posiblemente éste último esté asociado a la transición de un grupo espacial a otro dentro del mismo sistema cristalino. Esta pérdida gradual de simetría debido a la inserción de litio también es observada en el bronce $P_4W_{12}O_{56}$.

3.1.3.5 Evolución Estructural del Fosfato $P_4W_{18}O_{62}$ ($m = 9$).

Al igual que los miembros $m = 7$ y 8 de la familia $(PO_2)_4(WO_3)_{2m}$, el estudio de la evolución estructural del bronce $P_4W_{18}O_{62}$ ante la inserción de litio se llevó a cabo por medio de la síntesis y caracterización de las fases litiadas. En la figura 52 se muestra una serie de diagramas de difracción del sistema $Li_xP_4W_{18}O_{62}$. Como era de esperarse, se observa que para $x = 4$ el difractograma obtenido es igual al del bronce de partida, dejando claro que la inserción de los primeros cuatro iones litio transcurren mediante la formación de una disolución sólida, lo cual esta en concordancia con el modelo de inserción propuesto.

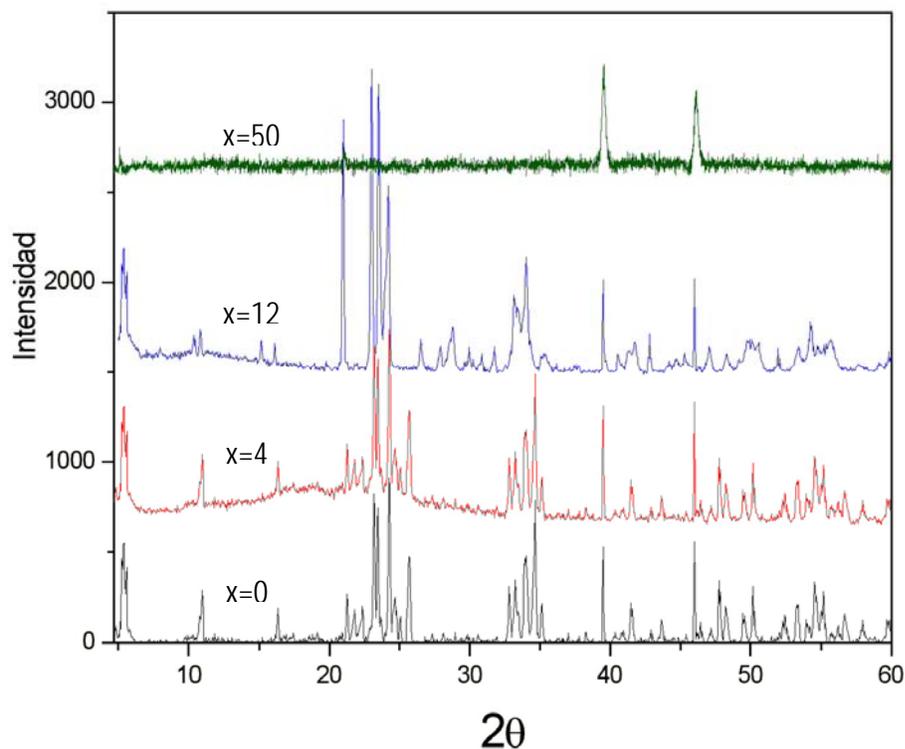


Figura 52. Diagramas de difracción de Rayos-X de una serie de bronces del sistema $Li_xP_4W_{18}O_{62}$.

Por su parte, para cuando $x = 12$ se observa que el difractograma obtenido es distinto al de la fase $\text{Li}_4\text{P}_4\text{W}_{18}\text{O}_{62}$, indicando esto la formación de una nueva fase. Cabe recordar que el bronce $\text{Li}_{12}\text{P}_4\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ se encuentra incluido dentro de la región de disolución sólida marcada con el número II en la figura 39, la cual se presenta después de la transición de fase de primer orden A. Por último, la inserción de 50 iones litio en el fosfato $m = 9$ provoca la amorfización del enrejado cristalino, como lo demuestra la ausencia de líneas de reflexión en el diagrama de difracción obtenido para cuando $x = 50$ en la figura 52.

La indexación y el posterior refinamiento de los difractogramas obtenidos de las fases litiadas del sistema $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ se presentan en la tabla X.

TABLA X

EVOLUCIÓN DE LOS PARÁMETROS DE CELDA DE $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ A MEDIDA QUE LA INSERCIÓN DE LITIO PROCEDE

x en $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_{18}\text{O}_{62}$	Tipo de Celda	Grupo Espacial	Parámetros de Celda				
			a/Å	b/Å	c/Å	β	R-Factor
0	Monoclínica a	P-1	5.2950	6.5446	32.7650	90.25	3.00
4	Monoclínica a	P-1	5.2936	6.5424	32.9835	90.41	3.26
12	Monoclínica b	-	31.2518	10.2281	16.2294	98.32	6.13

De la tabla X se puede deducir que, al igual que en los fosfatos anteriores, la inserción de los primeros cuatro iones litio trae consigo un incremento en el valor del parámetro c . La fase $\text{Li}_{12}\text{P}_4\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ presentó, al igual que la fase de

partida, un tipo de celda monoclinico, sin embargo, existe un cambio radical en los valores de los parámetros de celda comparados con los $x = 0$ y 4 , esto debido posiblemente a un cambio en el grupo espacial. Si se tiene presente la evolución estructural de las fases litiadas en los fosfatos ya estudiados en este trabajo, se podría decir que a este cambio de grupo espacial está asociado una pérdida de simetría, así para cuando $x = 23$ comienza una transición de fase la cual involucra la pérdida total de simetría en el enrejado cristalino del sistema $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_{18}\text{O}_{62}$.

De lo anterior se podría establecer un patrón de comportamiento en la evolución estructural de las fases litiadas de los $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$, el cual involucra una pérdida gradual de simetría en el enrejado cristalino de esta familia de bronce debido a la inserción electroquímica de litio.

3.1.3.6 Evolución Estructural Del Fosfato $\text{P}_4\text{W}_{20}\text{O}_{68}$ ($m = 10$).

El último miembro estudiado de la familia $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ fue el $\text{P}_4\text{W}_{20}\text{O}_{68}$. Al igual que en los fosfatos anteriores la evolución estructural en este bronce se efectuó mediante el estudio de fases litiadas. En la figura 53 se muestra una serie de diagramas de difracción del sistema $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_{20}\text{O}_{68}$, donde $x = 0, 2, 3, 10, 21$ y 50 .

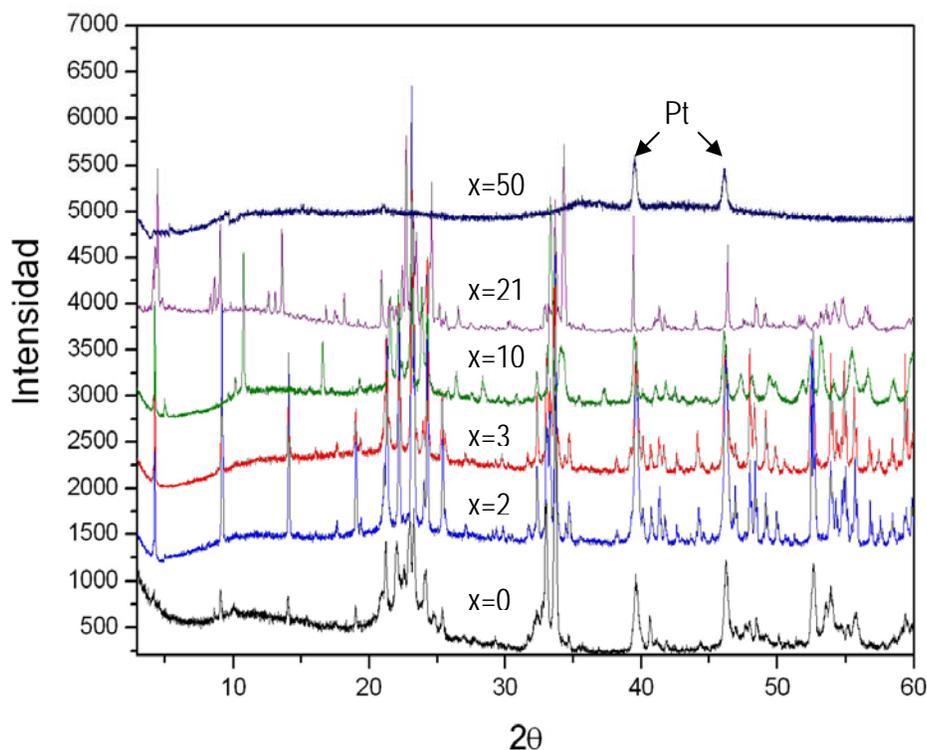


Figura 53. Diagramas de difracción de rayos-X de una serie de bronzes del sistema $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_{20}\text{O}_{68}$.

En esta figura se puede observar que cuando $x = 2$ y 3 (composiciones incluidas dentro de la región de disolución sólida marcada con el número I en la figura 42a), los difractogramas observados son iguales al bronce de partida.

Para cuando $x = 10$ (composición que se encuentra dentro de la región de disolución sólida II), se observa que el diagrama de difracción obtenido es distinto al de la fase $\text{Li}_3\text{P}_4\text{W}_{20}\text{O}_{68}$, lo que indica que ocurrió un cambio en el enrejado cristalino. Cabe recordar que la región II se encuentra después de la zona

de transición de fase de primer orden A, lo cual evidencia la formación de una nueva fase distinta a la observada en las fases incluidas en la región de disolución sólida I, lo mismo sucede para cuando $x = 21$ y 50 (composiciones que se encuentran dentro de las regiones III y IV, respectivamente).

Para cuando $x = 50$ no se observan reflexiones en el difractograma obtenido, esto indica la amorfización del enrejado cristalino, situación similar a la observada en los distintos bronce estudiados en el presente trabajo.

La indexación y el refinamiento mediante el método de Rietveld de los difractogramas obtenidos del sistema $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_{20}\text{O}_{68}$ se muestran en la tabla XI.

TABLA XI

EVOLUCIÓN DE LOS PARÁMETROS DE CELDA DE $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_{20}\text{O}_{68}$ CON EL AUMENTO DEL CONTENIDO DE LITIO INSERTADO

x en $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_{20}\text{O}_{68}$	Tipo de Celda	Grupo Espacial	Parámetros de Celda				R-Factor
			$a/\text{Å}$	$b/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	β	
0	Monoclínica a	$P2_1$	5.2895	6.5453	35.7759	90.62	2.64
2	Monoclínica a	$P2_1$	5.2875	6.5485	35.8417	90.56	4.21
3	Monoclínica a	$P2_1$	5.2901	6.5429	35.9007	90.57	4.98
10	Monoclínica b	-	30.6541	7.2416	11.2964	93.52	2.95
21	Monoclínica c	-	16.8524	10.1462	36.3824	100.72	6.13

En dicha tabla se puede observar claramente que cuando se insertan los 3 primeros iones litio en el bronce $\text{P}_4\text{W}_{20}\text{O}_{68}$, el único parámetro de celda que

incrementa gradualmente su valor es c , comportamiento similar a lo ocurrido con todos los fosfatos.

Para cuando $x = 10$ y 21 (composiciones incluidas en las regiones de disolución sólida II y III de la figura 42a), se observa que la matriz monoclinica del óxido de partida se mantiene. Sin embargo, dadas las diferencias observadas en los diagramas de difracción de estos compuestos, se puede establecer que existe un cambio en el grupo espacial. Posiblemente, de manera similar a lo observado en los miembros anteriores, dicho cambio está relacionado con una pérdida de simetría en el enrejado cristalino, lo cual conduce a la amorfización total.

3. 1. 4 Propiedades Eléctricas de los Bronces de Fosfato de Tungsteno Litiados $\text{Li}_x(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$

Los bronce de fosfato de tungsteno con túneles pentagonales presentan interesantes propiedades eléctricas y magnéticas, las cuales han sido descritas en la sección 1.2.2.2. Los miembros de esta familia exhiben un carácter metálico dimensional en sus propiedades eléctricas y recientemente han despertado un gran interés, ya que se ha reportado que el promedio de la densidad electrónica de conducción por átomo de tungsteno varía con respecto al valor de m [91].

Por otra parte, el número de electrones conductores por celda unidad son siempre 4 [119]. En este sentido, los $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ proveen un sistema de conductores bidimensionales cuyas características físicas pueden ser estudiadas con respecto al valor de m , el cual está correlacionado directamente con la anchura de las capas de octaedros y su carácter dimensional. Por todo lo anterior, en este trabajo se consideró importante realizar un estudio de la variación de las propiedades eléctricas en los distintos sistemas $\text{Li}_x(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ en función de la cantidad de litio insertado.

Para determinar el valor de la conductividad en las muestras estudiadas se efectuó un ajuste no lineal con circuitos equivalentes mediante el programa de

computación EQUIVCRT. Se seleccionaron los bronceos más representativos a lo largo de “m” para realizar el estudio de las propiedades eléctricas.

3.1.4.1 Estudio de las Propiedades Eléctricas del Sistema $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_8\text{O}_{32}$.

La variación del logaritmo natural de la conductividad con respecto a la temperatura (174-298K) del sistema $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_8\text{O}_{32}$, cuando “x” toma los valores de 0 a 6, se muestra en la figura 54. Las composiciones comprendidas entre 0 y 4 se encuentran incluidas dentro de la región de disolución sólida marcada como I en la figura 25a, mientras que las composiciones de 5 y 6 iones litio corresponden a la zona de transición de fase marcada con la letra A en la misma figura.

En la figura se puede observar que los valores de la conductividad del sistema $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_8\text{O}_{32}$ están térmicamente activados, excepto para cuando $x = 6$ el cual presenta una desviación a dicho comportamiento. En todas las composiciones la conductividad aumenta conforme disminuye la temperatura, indicando esto que los portadores de carga en los bronceos son predominantemente los electrones. Es decir, en este rango de composición todos los bronceos se comportan como conductores electrónicos. La pendiente de las rectas representa la energía de activación del transporte de carga, mientras que la intersección con el eje de las y corresponde a un factor preexponencial, el cual se relaciona con el valor de la conductividad a una temperatura infinita.

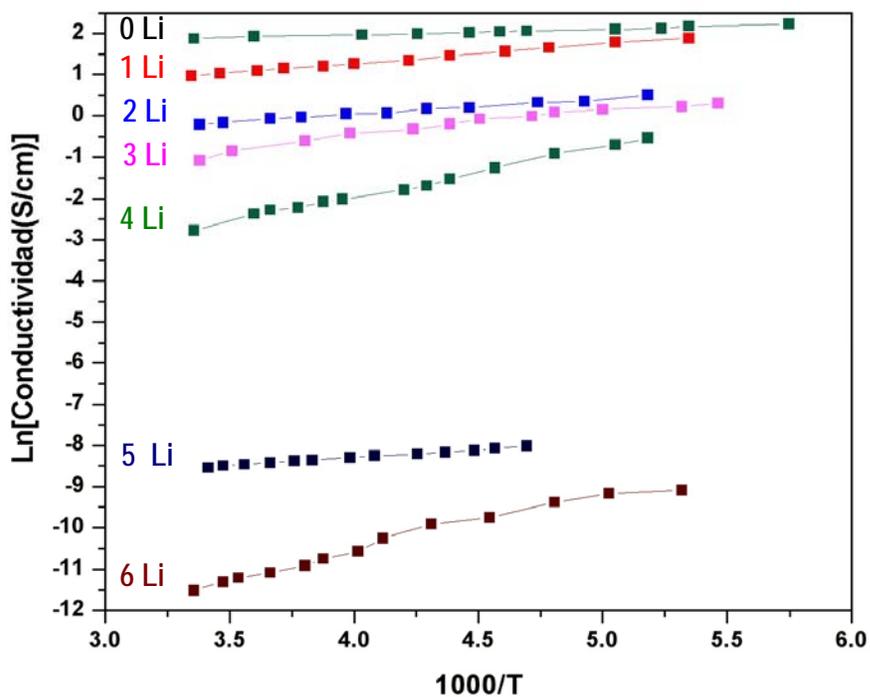


Figura 54. Dependencia del Ln de la conductividad con respecto a $1000/T$ en el sistema $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_8\text{O}_{32}$.

En la tabla XII se muestran los valores de la energía de activación y el factor preexponencial, calculados a partir del ajuste lineal de las rectas de la figura 54. En esta tabla se observa que el valor de la energía de activación aumenta gradualmente conforme se incrementa el contenido de litio insertado en el fosfato.

TABLA XII

VARIACIÓN DE LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN A MEDIDA QUE AUMENTA LA CONCENTRACIÓN DE LITIO EN EL SISTEMA $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_8\text{O}_{32}$

x en $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_8\text{O}_{32}$	Ea (eV)	$\sigma_{T\infty}$(S/cm)
0	0.14 ± 0.05	1.22×10^{-1}
1	0.23 ± 0.02	5.54×10^{-1}
2	0.38 ± 0.02	2.32×10^{-1}
3	0.46 ± 0.09	4.93×10^{-2}
4	0.69 ± 0.02	1.06×10^{-1}
5	0.96 ± 0.01	5.22×10^{-5}

La variación de la conductividad en función del contenido de litio insertado a 25°C se muestra en la figura 55. El comportamiento eléctrico de las fases insertadas mostró una total dependencia con respecto a la concentración de litio, pasando de conductor electrónico a aislante a medida que aumenta la concentración de litio insertado. En esta figura se observan altos valores de conductividad (del orden de 10^1 - 10^{-1} S/cm) a bajas concentraciones de litio ($0 \leq x \leq 4$), por otro lado, para contenidos en litio mayores, composiciones ubicadas dentro de la región de transición de fase marcada con la letra A, ésta decrece hasta 10^{-5} S/cm.

Esta disminución en el valor de la conductividad conforme se incrementa el contenido de litio en el sistema $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_8\text{O}_{32}$, puede estar relacionada a la conjunción de dos factores: la pérdida total del ordenamiento del enrejado

crystalino (amorfización) y la variación de los estados electrónicos de los átomos de W en la red cristalina.

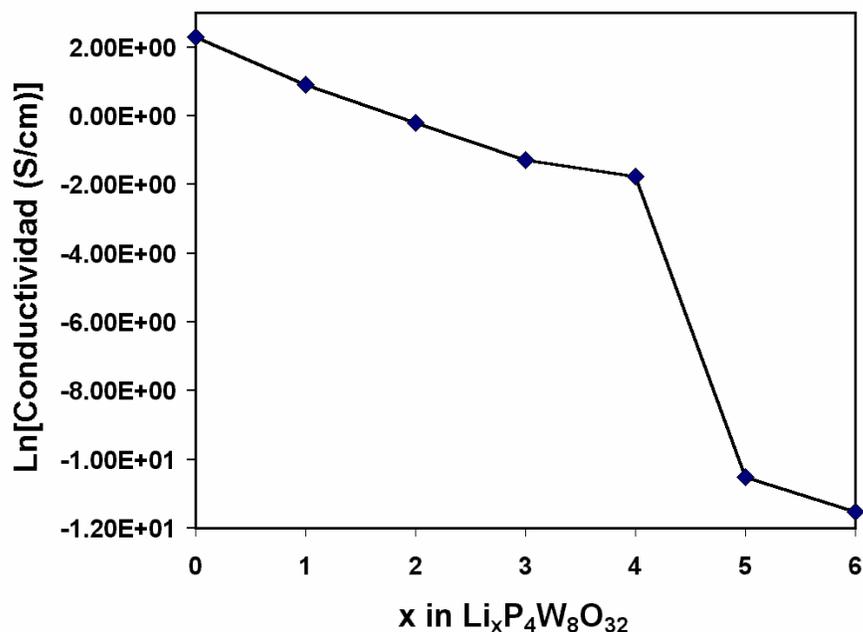


Figura 55. Dependencia de la conductividad a 25°C en función del litio insertado en la fase $\text{P}_4\text{W}_8\text{O}_{32}$.

Es importante recordar que en los bronces de fosfato de tungsteno las propiedades eléctricas están estrechamente relacionadas a su estructura cristalina, por lo tanto, es de esperarse que mientras la estructura cristalina original del fosfato $\text{P}_4\text{W}_8\text{O}_{32}$ no se modifique, sus propiedades eléctricas no sufran grandes cambios. Lo anterior queda de manifiesto en las fases litiadas que se encuentran dentro de la región de disolución sólida I ($x = 0-4$).

Por otra parte, es lógico pensar que cualquier cambio en el enrejado cristalino del bronce de partida, traerá consigo una modificación en sus propiedades eléctricas, así la amorfización total de la estructura de dicho óxido al insertarse más de 4 iones litio (ver sección 3.1.3.1) puede ser la causante de que el bronce presente propiedades aislantes en ese rango de composición.

Por último, se conoce que las propiedades metálicas en los fosfatos son atribuidas a la deslocalización de los electrones de las bandas de conducción parcialmente llenas π^* , formadas por el solapamiento de los orbitales $t_{2g} - 5d$ de tungsteno y $\pi - 2p$ del oxígeno. En este sentido, es posible que el bronce de fosfato de tungsteno traslade los electrones provenientes de la reacción de inserción a la banda de conducción, produciendo su saturación, lo cual genera una pérdida de las propiedades eléctricas de dicho óxido.

3.1.4.2 Estudio de las Propiedades Eléctricas del Sistema $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_{12}\text{O}_{44}$.

El estudio de las propiedades eléctricas del sistema $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_{12}\text{O}_{44}$ se llevó a cabo de forma similar al descrito en el apartado 3.1.4.1.

En la figura 56 se muestra la variación de la conductividad con respecto a la temperatura para el sistema $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_{12}\text{O}_{44}$, donde $x = 0, 1, 2, 4, 10, 12, 15$ y 16 . En esta gráfica se observa que los valores de la conductividad para las distintas

fases litiadas muestran una dependencia lineal del $\ln(\sigma)$ con respecto a $1000/T$. La conductividad en las distintas fases del sistema $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_{12}\text{O}_{44}$ aumenta conforme disminuye la temperatura, de igual forma que lo observado para el sistema $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_8\text{O}_{32}$, evidenciando que la conductividad se da como resultado de la transferencia de electrones en los materiales.

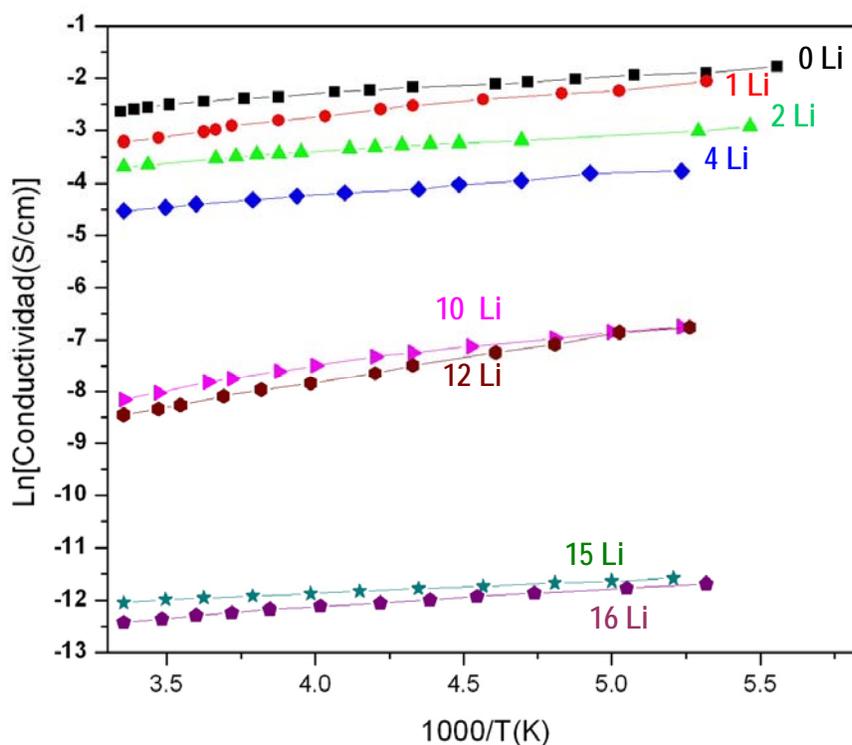


Figura 56. Gráfica de Arrhenius de la conductividad para el sistema $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_{12}\text{O}_{44}$.

En la tabla XIII se presentan los valores de la energía de activación (E_a) de las distintas fases litiadas del sistema $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_{12}\text{O}_{44}$. En ella se observa que los valores de la E_a muestran un incremento conforme aumenta la cantidad de litio

insertado. Este comportamiento es similar al observado para el sistema $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_8\text{O}_{32}$.

TABLA XIII

VARIACIÓN DE LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN CON EL INCREMENTO DE LA CONCENTRACIÓN DE LITIO EN EL SISTEMA $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_{12}\text{O}_{44}$

x en $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_{12}\text{O}_{44}$	E_a (eV)	$\sigma_{T\infty}$ (S/cm)
0	0.24 + 0.04	2.26×10^{-2}
1	0.34 + 0.02	6.10×10^{-3}
2	0.36 ± 0.08	8.40×10^{-3}
4	0.37 ± 0.06	2.74×10^{-4}
10	0.41 ± 0.07	1.14×10^{-5}
12	0.58 + 0.05	2.70×10^{-5}
15	0.74 + 0.02	1.20×10^{-6}
16	0.88 ± 0.09	2.68×10^{-6}

Cuando se analiza la variación de la conductividad en función del litio insertado a una temperatura de 25° C (ver figura 57), se observa un cambio en el comportamiento eléctrico del sistema al pasar de conductor (para $0 < x < 4$) a semiconductor ($10 < x < 12$) y por último a aislante (para $x > 14$). Al igual que lo observado en el sistema $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_8\text{O}_{32}$, la evolución de las propiedades eléctricas se encuentra relacionada a los cambios estructurales que sufre el bronce $\text{P}_4\text{W}_{12}\text{O}_{44}$ por la inserción de litio, ya que, los primeros 4 iones litio insertados (región de disolución sólida I) no modifican la estructura del bronce de partida, por lo tanto las fases litiadas en dicho rango de composición muestran propiedades conductoras.

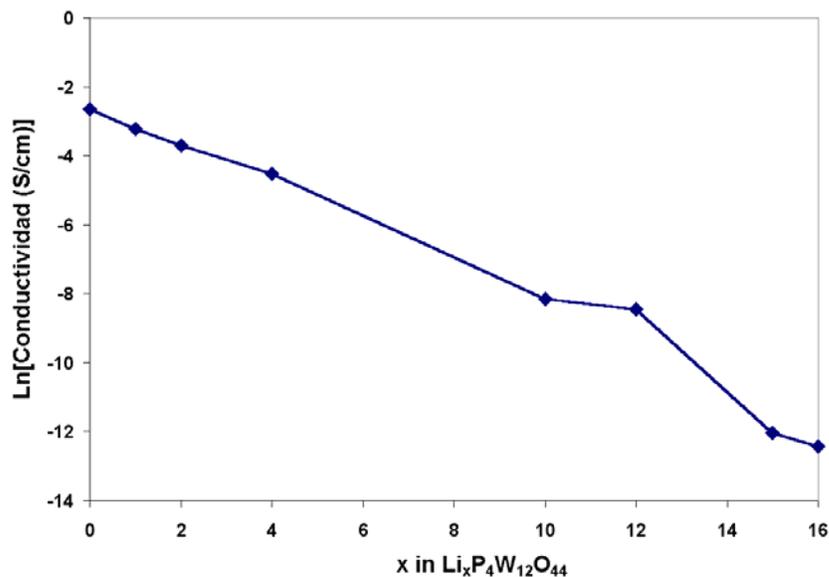


Figura 57. Variación del Ln de la conductividad en función del litio insertado en $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_{12}\text{O}_{44}$.

Por otro lado, para composiciones de $x = 10$ y 12 , la estructura ortorrómbica original del fosfato $\text{P}_4\text{W}_{12}\text{O}_{44}$ sufre una transformación y pasa a una fase con un tipo de celda “monoclínica b”, la cual es de menor simetría que la original (ver sección 3.1.3.2). Ahora bien, según el modelo de inserción propuesto en este trabajo de investigación, las transformaciones estructurales que sufren los fosfatos con $m > 4$ después de los primeros cuatro iones litio insertados, se deben al llenado de los túneles cuadrangulares de las capas de octaedros de WO_6 por parte de litio, esto significa que la entrada de litio modifica el arreglo original de los octaedros en las capas y pasa a un acomodo de menor simetría por parte de los

mismos. Este cambio estructural puede estar asociado a los cambios en las propiedades eléctricas que sufren los fosfatos en este rango de composición.

Para composiciones de $x > 15$, la estructura cristalina del sistema $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_{12}\text{O}_{44}$ se amorfiza y al igual que para el miembro de $m = 4$, esta amorfización aunado a la posible saturación de la banda de conducción por electrones provenientes de la reacción de inserción, genera la pérdida total de las propiedades eléctricas del sistema.

3.1.4.3 Estudio de las Propiedades Eléctricas del Sistema $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_{14}\text{O}_{50}$.

El estudio de las propiedades eléctricas del sistema $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_{14}\text{O}_{50}$ se llevó a cabo de forma similar que en los sistemas anteriores.

En la figura 58 se muestra la dependencia del \ln de la conductividad con respecto a la temperatura en el sistema $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_{14}\text{O}_{50}$, donde $x = 0, 2, 4, 11, 18$ y 22 . Todas las composiciones se encuentran comprendidas en las distintas regiones de disolución sólida que se presentan en el diagrama de $E(x)$ de la figura 33, excepto $x = 22$, la cual está incluida en la transición de fase marcada con la letra C en dicho diagrama. En esta gráfica de $\ln(\sigma)$ vs $1000/T$ se observa que, al igual que en los sistemas anteriores, los valores de la conductividad están activados térmicamente, incrementando su valor a medida que disminuye la temperatura, lo

cual indica que el transporte de carga es llevado a cabo predominantemente por los electrones.

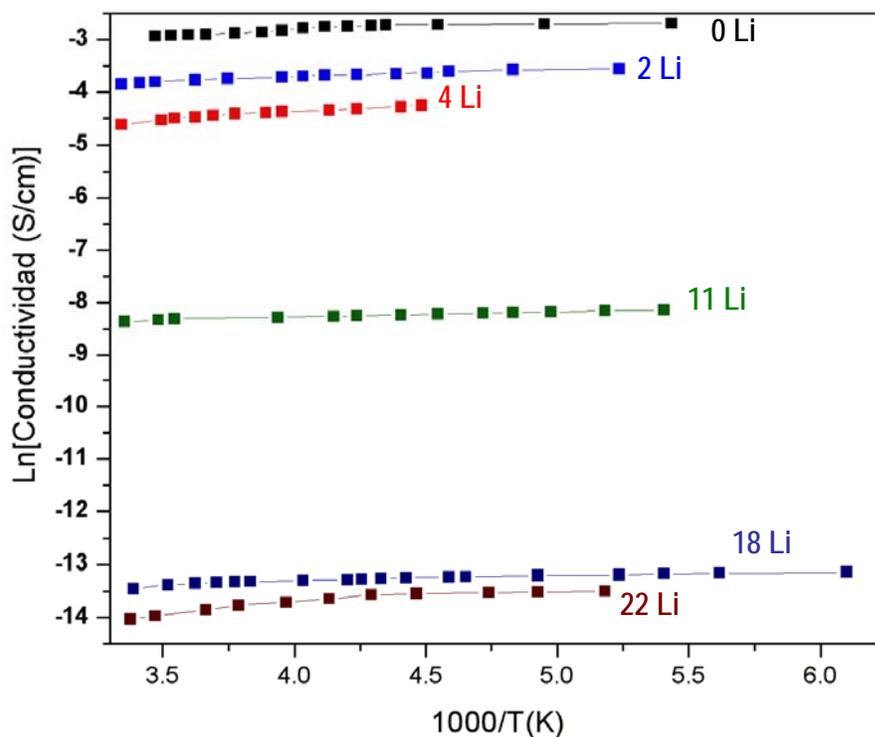


Figura 58. Dependencia del Ln de la conductividad con respecto a $1000/T$ en el sistema $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_{14}\text{O}_{50}$.

La dependencia del Ln de la conductividad con respecto a $1000/T$ para las distintas fases del sistema $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_{14}\text{O}_{50}$ en la figura 58 tienen un comportamiento tipo Arrhenius. De igual forma que lo mostrado por los sistemas anteriores, los valores de la energía de activación (pendiente de las rectas de las figura 58) presentaron un incremento en su valor conforme aumentó el contenido de litio en las fases del sistema $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_{14}\text{O}_{50}$. Los valores de energías de activación se muestran en la tabla XIV.

TABLA XIV

VARIACIÓN DE LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN CON EL AUMENTO DE LA CONCENTRACIÓN DE LITIO EN EL SISTEMA $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_{14}\text{O}_{50}$

x en $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_{14}\text{O}_{50}$	E_a (eV)	$\sigma_{T\infty}$(S/cm)
0	0.34 ± 0.08	1.98×10^{-2}
2	0.54 ± 0.10	1.29×10^{-2}
4	0.66 ± 0.08	3.97×10^{-3}
11	0.78 ± 0.06	1.70×10^{-4}
18	0.86 ± 0.09	1.10×10^{-6}

En la figura 59 se muestran los valores de conductividad a 25°C en función de la concentración de litio insertado. Como se puede observar en esta gráfica la conductividad disminuye drásticamente a medida que se incrementa el contenido de litio en el sistema $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_{14}\text{O}_{50}$. Al igual que los sistemas ya estudiados, dicha disminución podría estar asociada a los cambios estructurales que sufre el fosfato $\text{P}_4\text{W}_{14}\text{O}_{50}$ debido a la inserción de litio y a la variación de los estados electrónicos de los átomos de W en la red cristalina. Cuando $x = 11$ y $x = 18$ el arreglo de las capas conductoras de octaedros de WO_6 ha sido modificado y el sistema pasa de ser conductor a semiconductor y por último, para $x > 21$ el enrejado cristalino se amorfiza y el material se convierte en aislante eléctrico.

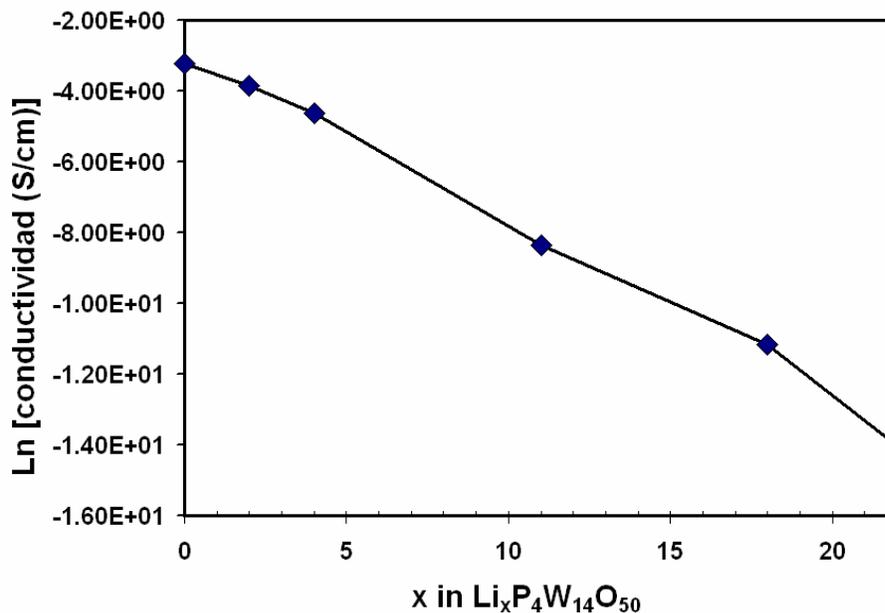


Figura 59. Evolución de los valores de la conductividad a 25°C en función de la composición de litio en el sistema $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_{14}\text{O}_{50}$.

3.1.4.4 Estudio de las Propiedades Eléctricas del Sistema $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_{16}\text{O}_{56}$

En la gráfica 60 se muestra la dependencia del Ln de la conductividad con respecto a la temperatura en el sistema $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_{16}\text{O}_{56}$ donde $x = 0, 4, 11, 18$ y 23 . Nuevamente, al igual que en los sistemas estudiados anteriormente, los valores de la conductividad muestran una activación debido a la temperatura. Es interesante observar que para las fases $x = 18$ y 23 existe un rango de temperatura (25 a -5°C) donde los valores de la conductividad disminuyen conforme disminuye este parámetro, a diferencia del resto de las fases comprendidas en el sistema $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_{16}\text{O}_{56}$, en donde los valores de la conductividad se incrementan a medida

que disminuye la temperatura. Este comportamiento en las rectas de $\text{Ln}(\sigma)$ vs $1000/T$ no se había presentado en los sistemas anteriormente mostrados.

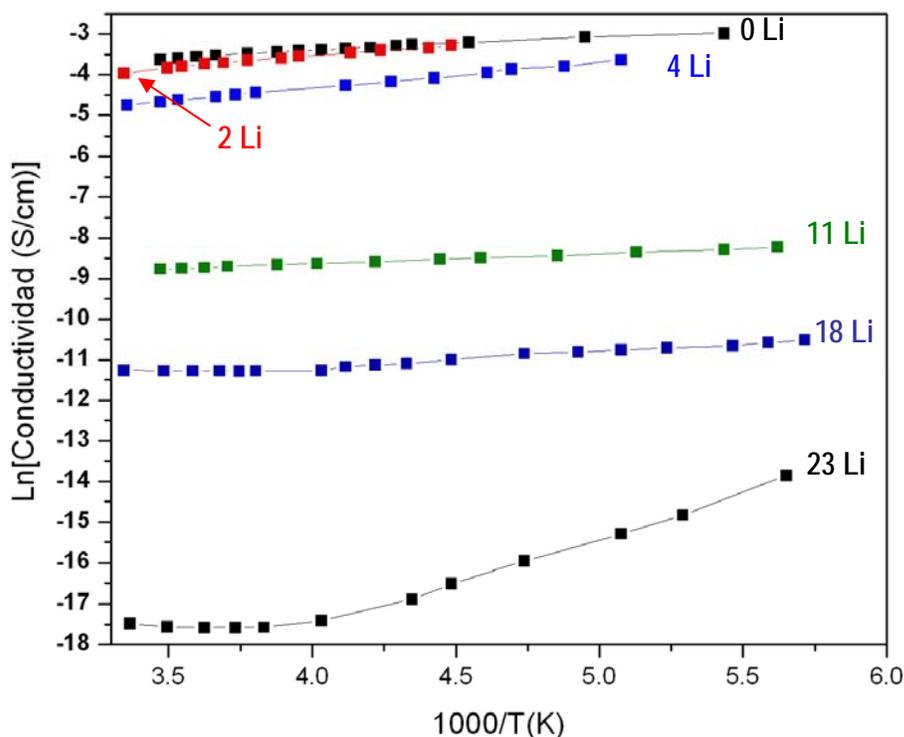


Figura 60. Dependencia del $\text{Ln}(\sigma)$ con respecto a $1000/T$ en el sistema $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_{16}\text{O}_{56}$

La explicación a este fenómeno podría estar relacionada al hecho de que para altas concentraciones de litio insertado en el fosfato $\text{P}_4\text{W}_{16}\text{O}_{56}$ la conductividad está dada por una mezcla de portadores de carga. Así, para temperaturas mayores a 268 K el transporte de carga en las fases se lleva a cabo predominantemente por iones, mientras que cuando la temperatura se encuentra por debajo de los 268 K son los electrones los que contribuyen mayormente al transporte de carga. Lo anterior se debe a que una disminución en la temperatura

trae consigo una menor difusión de los iones en el seno del material, lo cual ocasiona que la interacción entre estos y los electrones disminuya significativamente, razón por la cual únicamente son los electrones los portadores de carga a bajas temperaturas.

El fenómeno antes mencionado no se presenta en las fases litiadas de los bronce $m = 4, 6$ y 7 . En ellos, todas las composiciones presentan una conductividad predominantemente electrónica en el rango de temperatura estudiado. Cabe mencionar que en la literatura se reporta que todos los fosfatos presentan conductividades electrónicas dimensionales en un amplio rango de temperaturas. No obstante, también se reporta que dicha conductividad disminuye conforme aumenta el valor de m en esta familia de bronce [119]. Por esta razón no es de extrañar que para altas concentraciones de litio insertado en el fosfato donde $m = 8$, la conductividad a temperatura ambiente sea predominantemente iónica.

En la figura 61 se muestra la evolución de la conductividad conforme se incrementa el contenido de litio en el sistema $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_{16}\text{O}_{56}$. Al igual que lo ocurrido en los sistemas antes estudiados, en esta gráfica se puede observar una pérdida significativa en el valor de la conductividad (25°C) debido a la inserción de litio en la fase $\text{P}_4\text{W}_{16}\text{O}_{56}$, la cual puede ser asociada a sus cambios estructurales y a la saturación de la banda de conducción de dicho bronce.

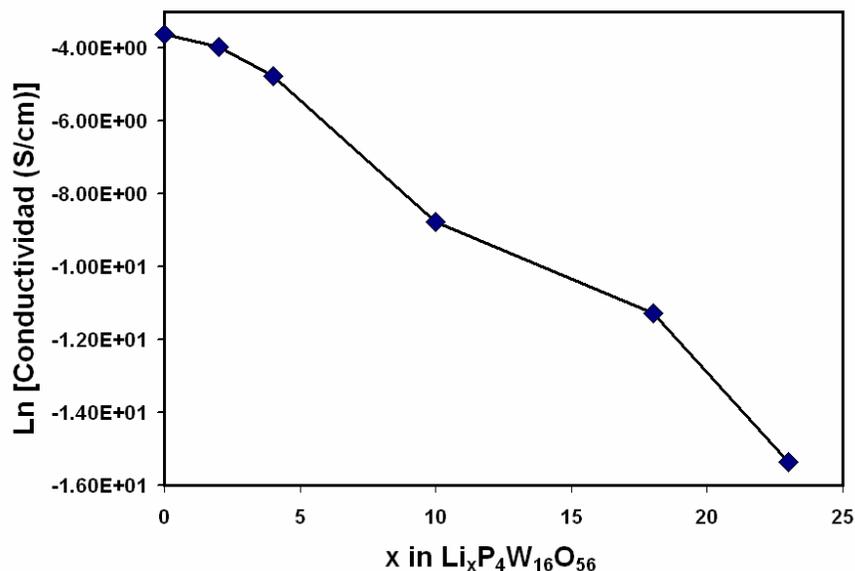


Figura 61. Evolución de los valores de la conductividad a 25°C en función de la composición de litio en el sistema $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_{16}\text{O}_{56}$.

3.1.4.5 Estudio de las Propiedades Eléctricas del Sistema $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_{20}\text{O}_{68}$

El último sistema estudiado fue el $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_{20}\text{O}_{68}$. En la gráfica 62 se muestra la dependencia del Ln de la conductividad con respecto a la temperatura donde $x = 0, 2, 4, 11, 18$ y 25 . De manera similar a todos los sistemas estudiados anteriormente, los valores de conductividad son activados por la temperatura. Nuevamente se presenta para las fases de alto contenido de litio insertado una contribución mixta (iónica y electrónica) a los valores de la conductividad, esto de forma semejante a lo mostrado para el sistema $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_{16}\text{O}_{56}$.

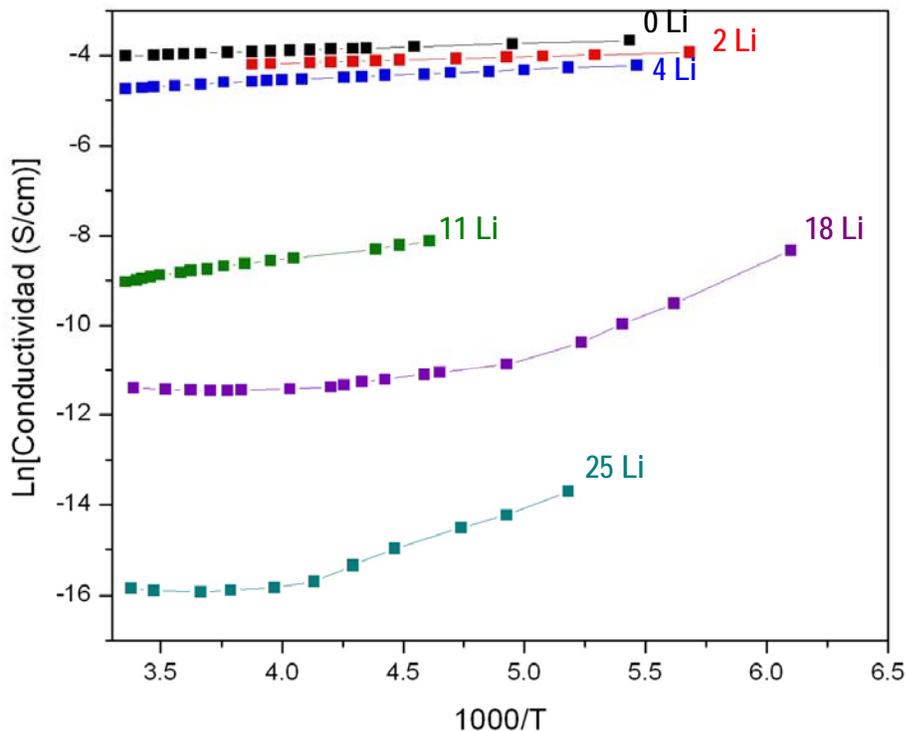


Figura 62. Dependencia del $\text{Ln}(\sigma)$ con respecto a $1000/T$ en el sistema $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_{20}\text{O}_{68}$.

En la figura 63 se presenta la evolución de la conductividad a medida que aumenta el contenido de litio en la fase $\text{P}_4\text{W}_{20}\text{O}_{68}$. Siguiendo el patrón mostrado por todos los bronces de la familia $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$, en esta figura se observa que los valores de conductividad disminuyen drásticamente a medida que se incrementa la concentración de litio insertado.

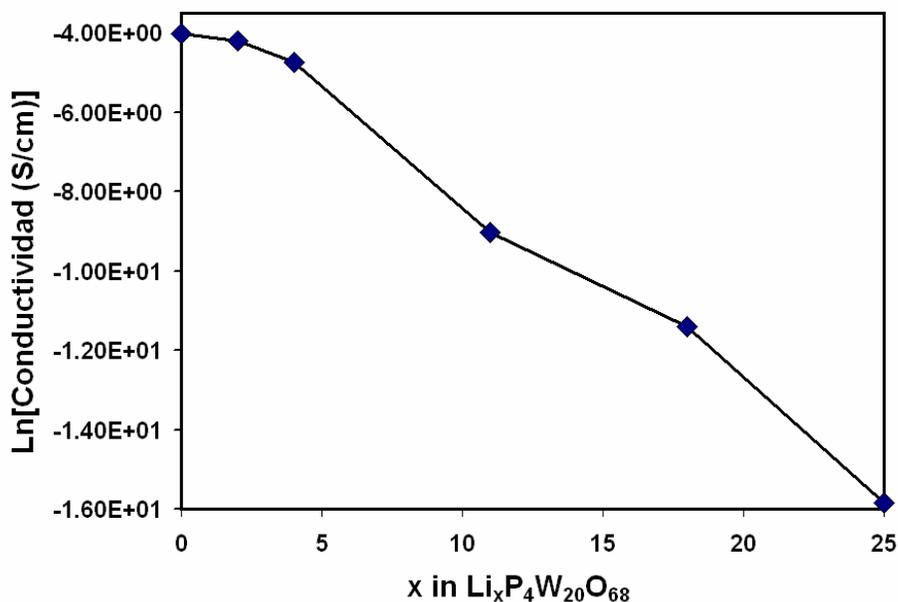


Figura 63. Variación de los valores de la conductividad a 25°C en función de la composición de litio en el sistema $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_{20}\text{O}_{68}$.

Del estudio de las propiedades eléctricas de los distintos sistemas $\text{Li}_x(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ se puede concluir que los valores de la conductividad presentan una dependencia en función del litio insertado y por lo tanto en función de los cambios estructurales del enrejado cristalino de la familia $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$. La conductividad disminuye a medida que aumenta la concentración de litio insertado en estos bronces, siguiendo un patrón estrechamente relacionado a sus cambios estructurales, el cual es esquematizado con la ayuda de los diagramas $E(x)$ para a) $m = 4$ y b) $m \geq 6$ en la figura 64, y también a la modificación en los estados electrónicos de los átomos de tungsteno en el enrejado cristalino.

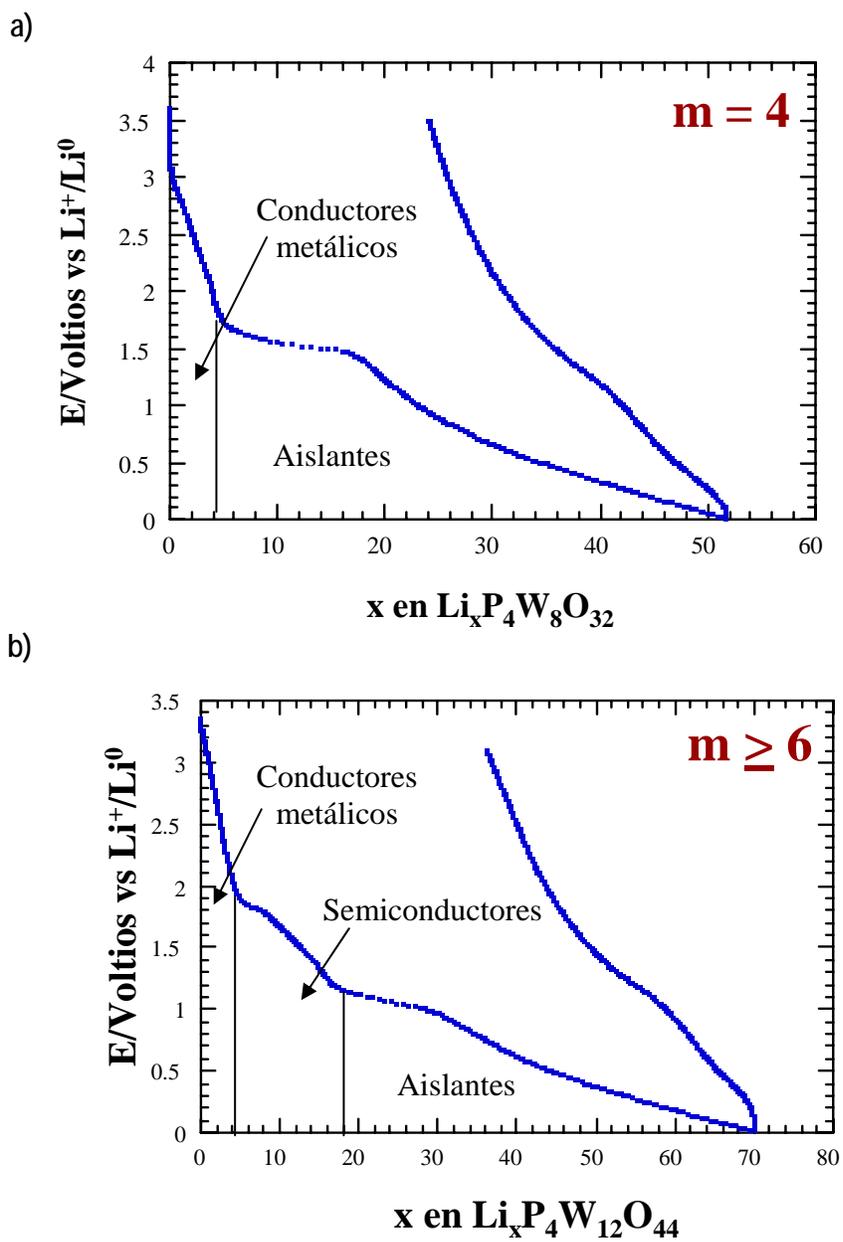


Figura 64. Evolución de las propiedades eléctricas del sistema $\text{Li}_x(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ esquematizada en los diagramas $E(x)$ para a) $m = 4$ y b) $m \geq 6$.

Para el caso donde $m = 4$ para los primeros 4 iones litio insertados, región en donde la estructura original del bronce de partida no ha sido modificada, la conductividad sufre una ligera disminución en sus valores y el bronce se muestra como conductor metálico. Para composiciones mayores, la inserción de más de 4 Li provoca la amorfización del enrejado cristalino y los valores de la conductividad sufren un decrecimiento significativo, pasando a ser aislante (ver figura 64a).

Por otra parte, para el caso de los fosfatos donde $m > 4$, la inserción de los primeros cuatro iones litios no genera cambios en la estructura original de los bronce de partida y en este rango de composición los bronce se muestran como conductores metálicos. Para composiciones mayores de litio, la inserción de éste modifica la capa conductora de octaedros de WO_6 , y los bronce exhiben un comportamiento semiconductor, mientras que para cuando la inserción de litio genera la destrucción del enrejado cristalino en los fosfatos, ellos muestran un carácter aislante en sus propiedades eléctricas (ver figura 64b).

3.2 Bronce de Difosfato de Tungsteno $P_8W_{12}O_{52}$

Los bronce de difosfato de tungsteno son una familia de compuestos con estructuras abiertas formadas por túneles en los cuales metales alcalinos y otros iones metálicos pueden ser insertados. Se han encontrado tres diferentes estructuras típicas en la familia de los difosfatos, una con túneles octagonales: $CsP_8W_8O_{40}$ [120-121], otra con túneles hexagonales: $A_x(P_2O_4)_2(WO_3)_{2m}$ ($A=K$ con $m = 5-11$ [122], donde $A= Rb$ con $m = 4-11$ [44], y $A = Ba$ con $m = 6-10$ [46]); y por último, una estructura formada por la combinación de túneles pentagonales y hexagonales, $P_8W_{12}O_{52}$. Este último bronce es una fase termodinámicamente muy estable, razón por la que se decidió realizar el estudio de la inserción electroquímica de litio en dicho bronce.

El difosfato $P_8W_{12}O_{52}$ equivale, según la fórmula química, al miembro $m = 6$ dentro de la familia de bronce de fosfato de tungsteno $(PO_2)_4(WO_3)_{2m}$. La celda unidad del bronce $P_8W_{12}O_{52}$ presenta 4 túneles pentagonales al igual que los fosfatos de tungsteno (ver figura 65), no obstante, también presenta 2 túneles hexagonales que no están presentes en la familia $(PO_2)_4(WO_3)_{2m}$.

Por otra parte, el enrejado formado por los octaedros de WO_6 , en el sentido estricto no pertenece a un enrejado tipo ReO_3 , debido a que las capas de octaedros

de WO_6 no están presentes en las tres dimensiones, lo cual determina que los túneles cuadrangulares formados por 4 octaedros de WO_6 se presenten únicamente a través del eje Z y no en las tres dimensiones. En el plano XY dichos túneles se encuentran rodeados por otros túneles formados por 3 octaedros de WO_6 y un tetraedro de PO_4 , en este sentido, la estructura del difosfato $\text{P}_8\text{W}_{12}\text{O}_{52}$ está relacionada con el miembro $m = 4$ de la familia $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ (ver figura 14).

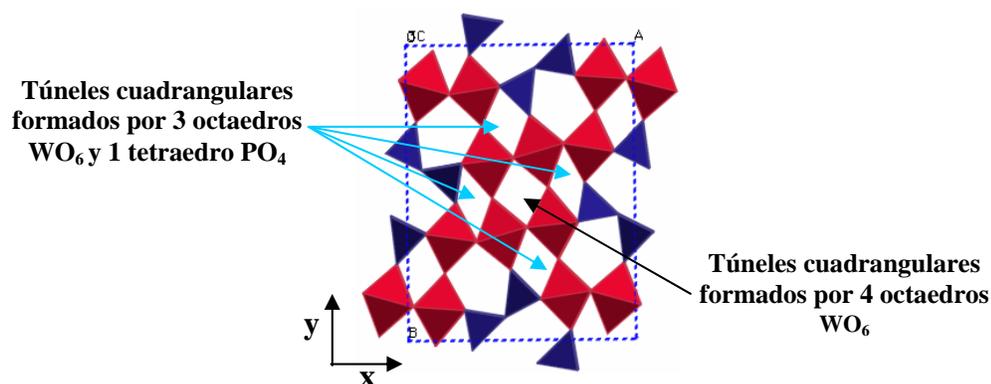


Figura 65. Estructura del difosfato $\text{P}_8\text{W}_{12}\text{O}_{52}$.

3. 2. 1 Síntesis y Caracterización

La síntesis del difosfato $\text{P}_8\text{W}_{12}\text{O}_{52}$ se llevó cabo de acuerdo a lo reportado por Canadell y col. [47]. Como producto de los experimentos realizados se obtuvieron cristales de color café rojizos, los cuales fueron analizados por la técnica de difracción de rayos-X en polvos. El resultado de este análisis se muestra en la figura 66.

Las líneas de color rojo que se observan en el difractograma corresponden al patrón reportado por Domenges y col. [106]. En éste, se aprecia una concordancia total entre las reflexiones reportadas para $P_8W_{12}O_{52}$ y las obtenidas del polvo sintetizado en el presente trabajo, lo cual indica que la fase $P_8W_{12}O_{52}$ se obtuvo en forma pura.

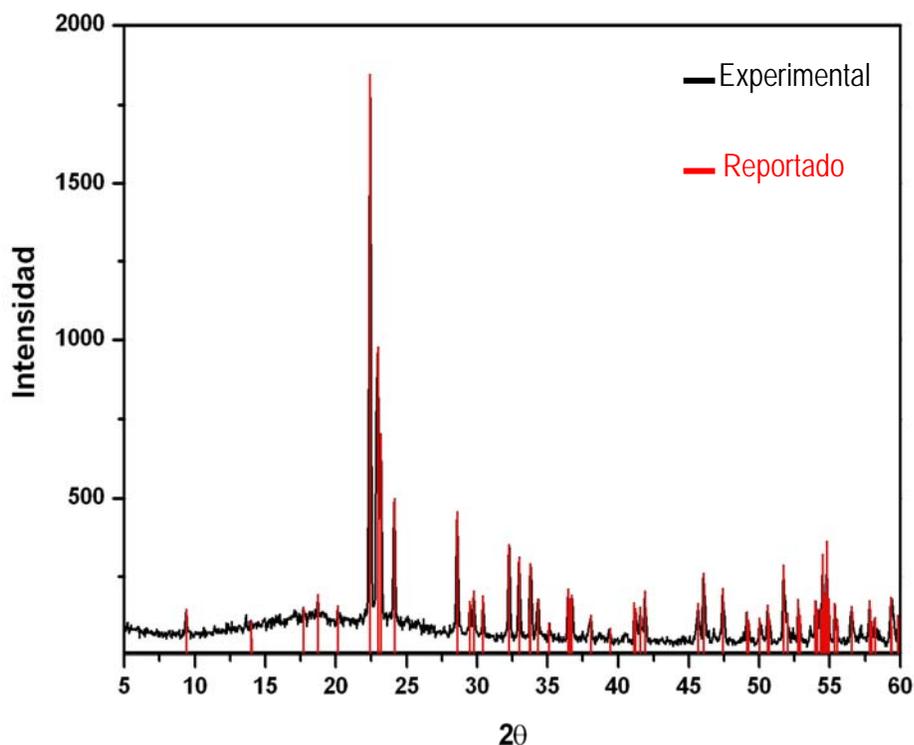


Figura 66. Difractograma del difosfato de tungsteno $P_8W_{12}O_{52}$.

3. 2. 2 Estudio Electroquímico

En la figura 67 se muestra la variación típica del potencial en función de la cantidad de litio insertado de una celda de configuración Li/Electrolito/ $P_8W_{12}O_{52}$,

cuando ésta fue sometida a un ciclo de carga-descarga entre los límites de potencial de 3.15 a 0.01 V vs Li^+/Li^0 , bajo condiciones potencioestáticas. En este diagrama de E vs x , se puede apreciar que la máxima cantidad de litio insertado fue de 72 Li/fórmula, conduciendo a una alta capacidad específica, del orden de 625 Ah/Kg. No obstante, cerca de la mitad de la capacidad de la celda se perdió luego del primer ciclo de carga-descarga debido a la incapacidad del sistema para remover cerca de 32 Li/fórmula durante el proceso de carga.

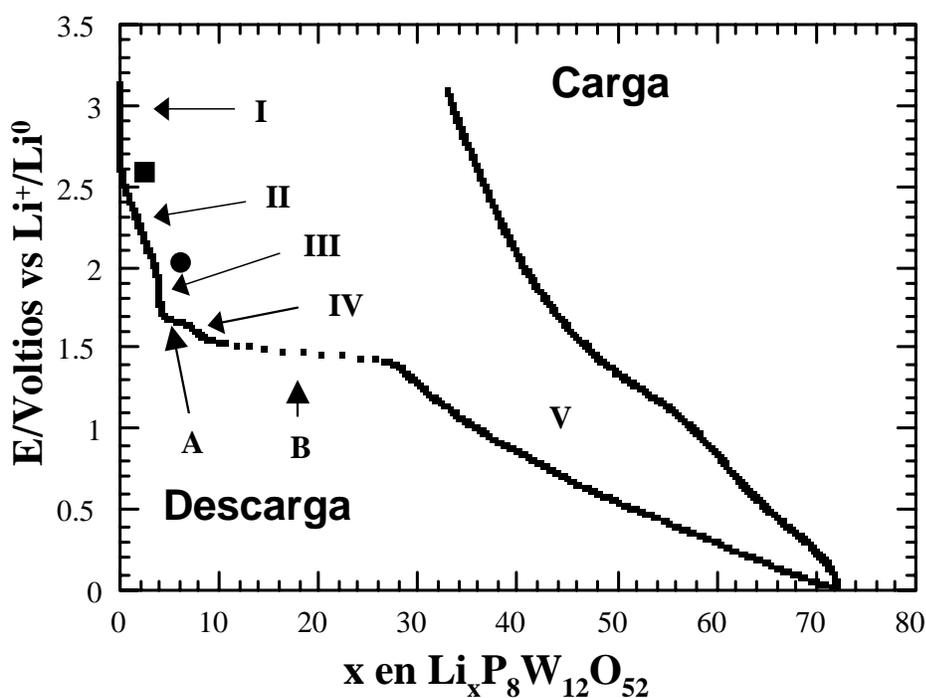


Figura 67. Diagrama voltaje-composición, $E(x)$, para un ciclo completo de carga-descarga de una celda electroquímica de configuración Li/Electrolito/ $\text{P}_8\text{W}_{12}\text{O}_{52}$. Velocidad de barrido aplicada de $\pm 10\text{mV}/0.5$ h.

En el diagrama $E(x)$ se puede distinguir la presencia de 5 regiones donde el potencial varía con la composición (marcadas con los números I-V), asignadas,

en principio, a regiones de formación de disolución sólida y, dos zonas en donde el potencial permanece semiconstante, marcadas con las letras A y B, asociadas posiblemente a transiciones bifásicas.

Nótese que las regiones I y II, al igual que II y III, están separadas sólo por una inflexión en la curva E vs x , (■ y ●), dichos puntos serán aclarados más adelante. Aunque estas características en el comportamiento del sistema son fácilmente observables durante el proceso de descarga, cuando transcurre el proceso inverso varias de ellas desaparecen, indicando la existencia de al menos un proceso irreversible.

Con el fin de conocer la naturaleza de cada uno de los procesos electroquímicos detectados, 2 celdas electroquímicas Li/Electrolito/ $P_8W_{12}O_{52}$ se sometieron a un ciclo completo de carga-descarga en las condiciones antes mencionadas. En cada caso se eligieron como potenciales mínimos de trabajo aquellos asociados con la presencia de los distintos procesos electroquímicos observados en la figura 67. Como se infiere de la figura 68a, el origen de la irreversibilidad de la inserción de litio está asociado con el proceso B (IV→V), ya que durante la carga de la celda el sistema no es capaz de remover la cantidad de litio que precisamente fue insertada durante dicho proceso. Asimismo, la descarga

de la celda hasta 1.6 V (justo antes la aparición del proceso B), confirma la naturaleza reversible de los procesos I- IV (ver figura 68b).

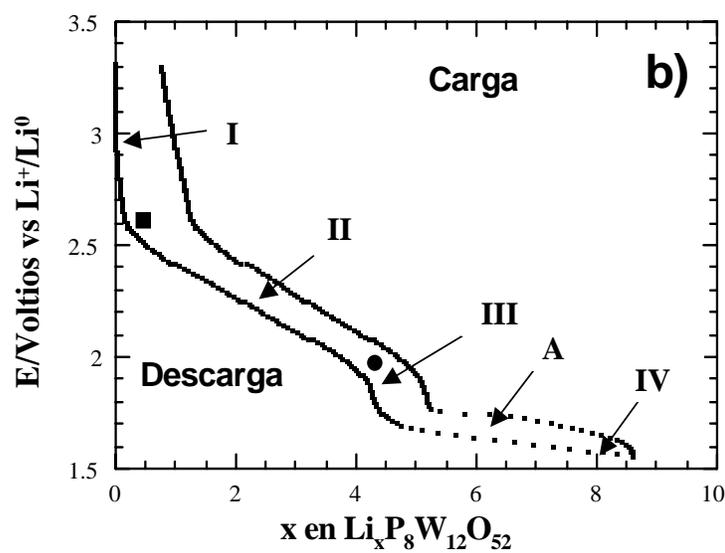
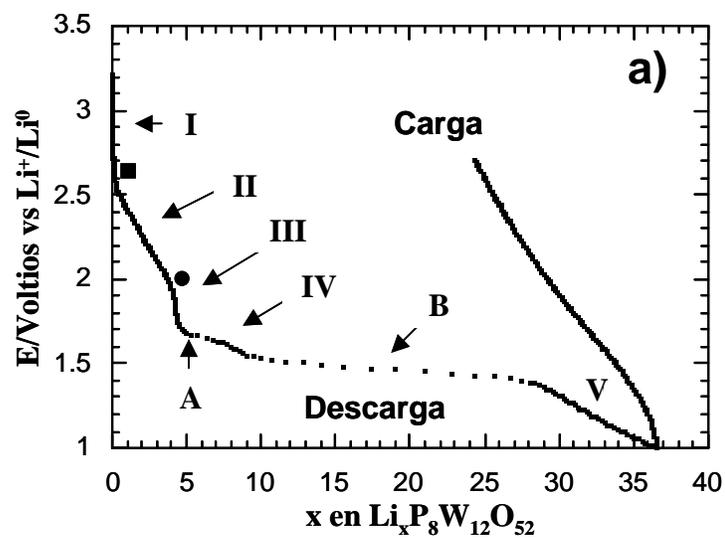


Figura 68. Diagramas voltaje-composición, $E(x)$, de un ciclo de carga-descarga de la celda Li/Electrolito/ $P_8W_{12}O_{52}$ cuando ésta es descargada hasta a) 1.0V y b) 1.6V vs Li^+/Li^0 .

Para confirmar la primera interpretación del diagrama $E(x)$ se analizó a detalle la relajación de la corriente, en función del tiempo, para cada paso de potencial en un experimento potencioestático, ver figura 69. Para valores de potencial donde el sistema atraviesa tanto la región I como la región II, se observa un comportamiento homogéneo en las distintas curvas de relajación $I-t$ para cada paso de potencial, sintomático de que el sistema se encuentra atravesando una región de disolución sólida.

Para un potencial de 2.41 V (cambio de pendiente entre I y II) la corriente se incrementa, alcanzando un valor máximo a 2.40V vs Li^+/Li^0 , confirmando así la existencia de un proceso que en el diagrama $E(x)$ se marcó como (■). Tomando en cuenta la heterogeneidad de las curvas $I-t$ y que $I \neq 0$ en esta zona, se puede inferir que posiblemente el sistema se encuentra atravesando una región bifásica, ver figura 60a. Así, en un estrecho margen de composición, la disolución sólida I con su máxima composición y la disolución sólida II con su mínima composición en litio, coexisten en equilibrio a través de una posible transición de primer orden (■).

De igual forma, la figura 69b muestra el comportamiento de las curvas $I-t$ en la zona vecina a la transición $\text{II} \rightarrow \text{III}$, donde se observa que para cada paso de potencial la intensidad de corriente decae a cero antes de aplicar un nuevo paso de potencial. De aquí se deduce que la difusión de litio es el mecanismo que

gobierna la reacción de inserción en todo el intervalo de composición, que incluye a las regiones II y III. De acuerdo a lo anterior, el proceso detectado entre la disolución sólida II y III, (●), puede ser atribuido a la existencia de una transición continua de fase.

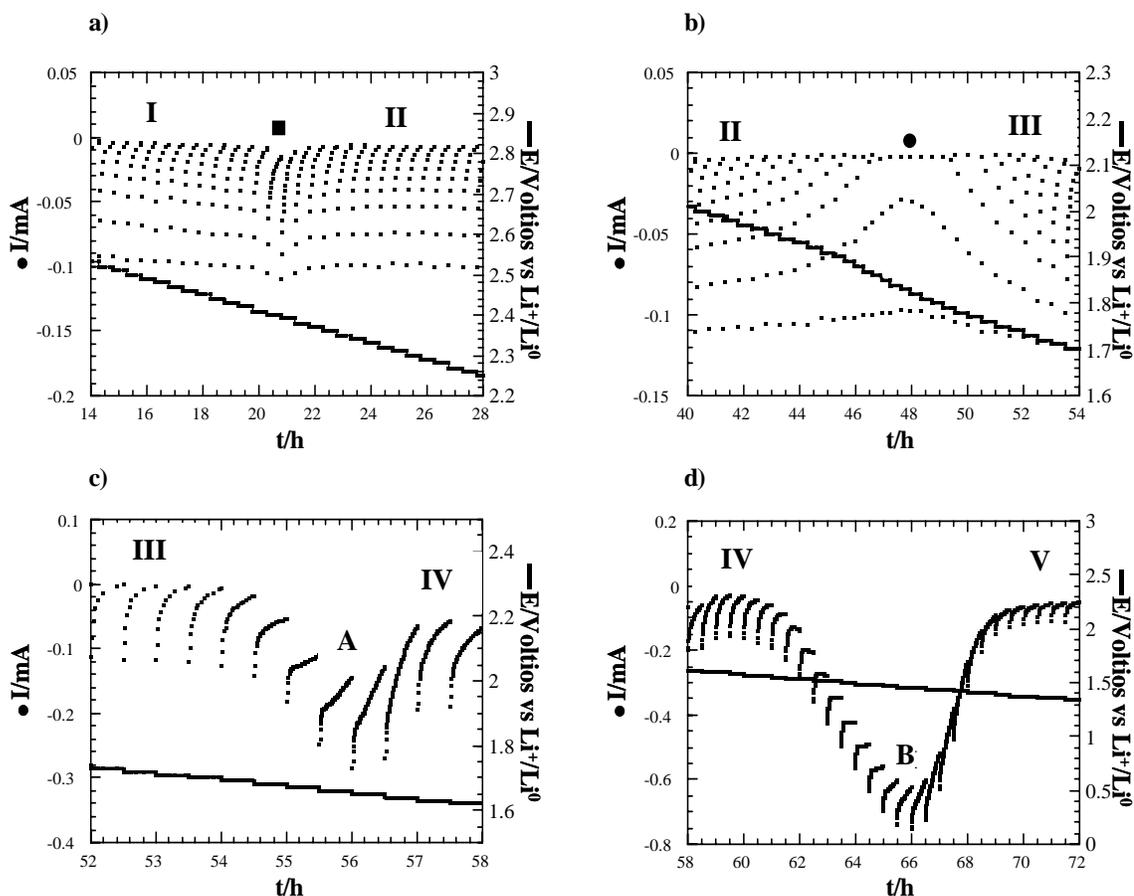


Figura 69. Regiones del cronoamperograma en las zonas vecinas a las transiciones de fase marcada con a) (■), b) (●), c) A y d) B, que experimenta el electrodo de $P_8W_{12}O_{52}$ durante la inserción de litio. La velocidad de barrido utilizada fue de $\pm 10\text{mV}/0.5\text{ h}$.

Para valores de potencial más bajos la corriente experimenta un notable incremento en su valor, alcanzando un máximo alrededor de 1.65 V (figura 69c). En esta serie de curvas de relajación I-t el comportamiento de la corriente con el tiempo está lejos de seguir la forma $t^{-1/2}$, confirmando así la existencia de la región bifásica A, donde coexisten III y IV. Una conclusión similar puede extraerse del análisis de las curvas I-t en la zona vecina a B, figura 69d. Este proceso, el cual aparece como una amplia región de potencial constante en E(x), es el origen de la irreversibilidad que presenta el sistema como se concluyó anteriormente.

La última disolución sólida formada, luego del proceso B, corresponde con la región V de la figura 67 y su naturaleza fue inferida nuevamente del análisis de las curvas I-t. La disolución sólida V se formó luego del proceso irreversible y fue la disolución sólida con un mayor intervalo de composición ($30 \leq x \leq 72$).

Del estudio electroquímico realizado al difosfato $P_8W_{12}O_{52}$ se puede destacar una serie de similitudes en el comportamiento de este bronce ante la inserción de litio con el fosfato $P_4W_8O_{32}$. Estas similitudes se representan en la figura 70, donde se muestran los diagramas de E(x) de ambos compuestos.

En esta figura se aprecia en las curvas de descarga de estos fosfatos la existencia de una región de disolución sólida que abarca una composición

aproximada de 4 iones Li^+ , la cual, según el mecanismo propuesto en este trabajo de investigación, se atribuye al llenado de cada uno de los túneles pentagonales presentes en las estructuras de los $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$. Ahora bien, teniendo en cuenta que en la celda unidad de la estructura del difosfato también existen 4 túneles pentagonales, se puede plantear que la región de disolución sólida también sea asociada al llenado de estos túneles en el bronce $\text{P}_8\text{W}_{12}\text{O}_{52}$.

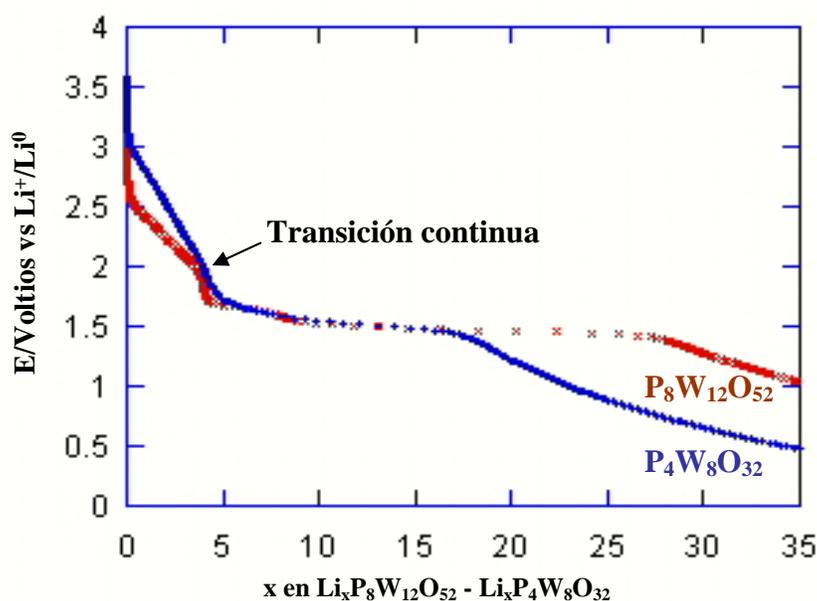


Figura 70. Comparación de las curvas de descarga de celdas utilizando como material activo el fosfato $\text{P}_4\text{W}_8\text{O}_{32}$ y el difosfato $\text{P}_8\text{W}_{12}\text{O}_{52}$, respectivamente.

Por otra parte, se observa una transición de fase de primer orden de naturaleza irreversible a un potencial aproximado de 1.5V vs Li^+/Li^0 en ambos

compuestos, dicha transición es debida a la amorfización del enrejado cristalino de los fosfatos, por lo cual es posible que esta amorfización también se presente en el difosfato $P_8W_{12}O_{52}$.

Por último, durante la descarga de las celdas de ambos fosfatos existe una transición de fase continua a una composición aproximada de 4 iones Li^+ (ver figuras 27a y 69b), esta transición no pudo ser confirmada por la técnica de difracción de rayos-X *in-situ* en el bronce $P_4W_8O_{32}$.

Además, también existen procesos (I, A, IV y el proceso ■) que se presentan en el difosfato y que no se aprecian en la curva de descarga del fosfato $P_4W_8O_{32}$. Estos procesos podrían ser asociados al llenado de los túneles hexagonales los cuales como sabemos no están presentes en la estructura del fosfato.

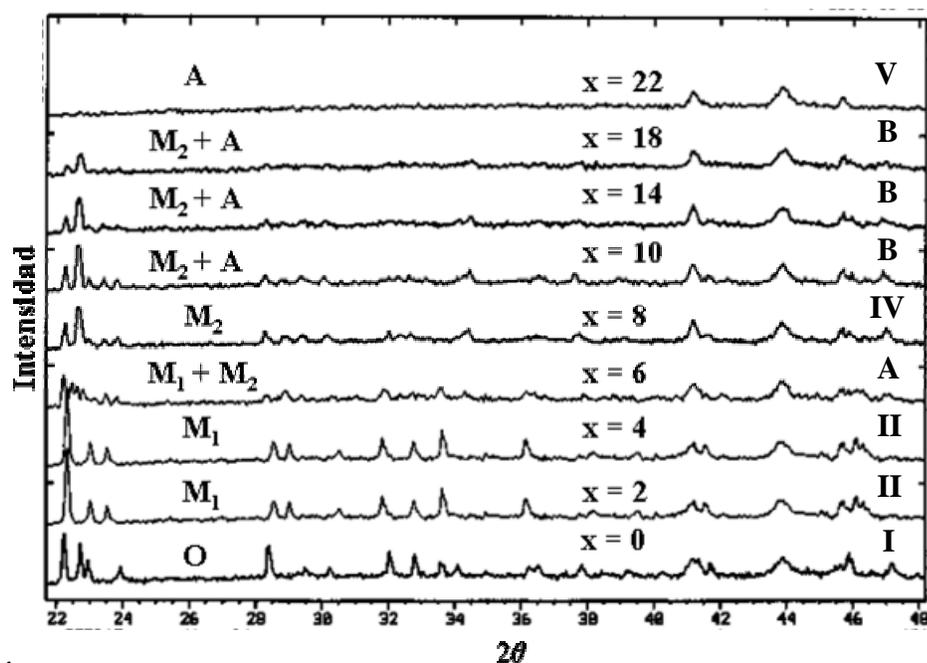
3. 2. 3 Estudio de la Evolución Estructural

Con el propósito de caracterizar estructuralmente las distintas fases $Li_xP_8W_{12}O_{52}$ formadas y de confirmar el mecanismo de inserción propuesto, se realizaron experimentos de difracción de rayos-X *in-situ* durante la descarga de la celda. La figura 71 muestra una serie de patrones de difracción de rayos-X de $Li_xP_8W_{12}O_{52}$, en donde a) $0 \leq x \leq 22$ y b) $1.15 \leq x \leq 1.25$.

Para concentraciones pequeñas de litio insertado, cuando el sistema se encuentra dentro de la disolución sólida I (véase por ej. $x = 1.15$ en figura 71b), el correspondiente diagrama de difracción de rayos-X revela que la matriz ortorrómbica del óxido de partida es mantenida con sólo un ligero cambio en los valores de sus parámetros de celda. Conforme la inserción de litio procede, justo después de la existencia de la transición (■), una nueva fase de composición variable y simetría monoclinica es formada dentro de la región marcada como II (véase por ej. $x = 1.25$ en figura 71b).

Un análisis del diagrama de difracción de rayos-X tomado entre las disoluciones sólidas I y II, el cual debe consistir en una región bifásica de acuerdo a la electroquímica del sistema, revela la existencia tanto de la fase monoclinica como de la ortorrómbica, esto ocurre alrededor de $x = 1.2$ (ver figura 71b), dejando claro que la transición marcada como (■) corresponde a una transición de fase de primer orden.

a)



b)

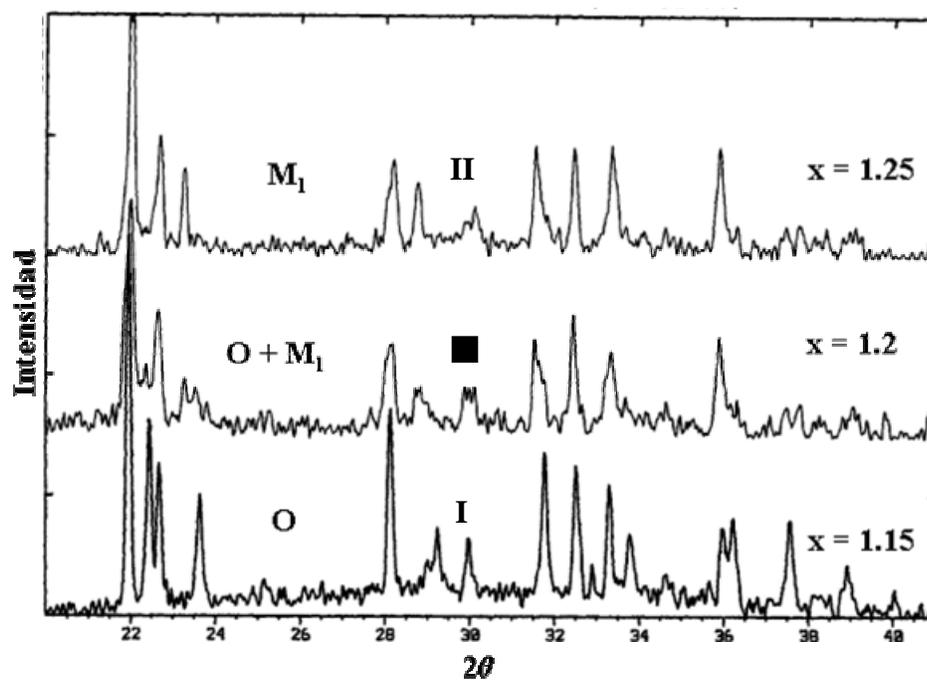


Figura 71. Diagramas de difracción de rayos-X de $\text{Li}_x\text{P}_8\text{W}_{12}\text{O}_{52}$ tomados durante la inserción electroquímica de litio. a) distintas fases cristalinas detectadas en función del litio insertado y b) diagramas de difracción de rayos-X de $\text{Li}_x\text{P}_8\text{W}_{12}\text{O}_{52}$ tomados antes, durante y después de la transición de fase I→II.

Una concordancia similar entre el estudio electroquímico y la caracterización de difracción de rayos-X se encontró cuando se insertaron grandes concentraciones de litio (regiones III y IV). Mientras que las composiciones estudiadas a lo largo de III mostraron una estructura cristalina similar a la que presentó la fase II, las composiciones incluidas dentro de la región IV mostraron un nuevo patrón de difracción de rayos-X de simetría monoclinica (ver $x = 8$ en figura 71a).

Por otra parte, cuando se analizaron diferentes composiciones incluidas dentro de la región A, los difractogramas mostraron la presencia de las fases III y IV (véase $x = 6$). Asimismo, cuando se analizaron composiciones incluidas dentro de la región B, los diagramas de difracción mostraron sólo la existencia de la fase IV, con una gradual amorfización a medida que el contenido en litio se incrementa ($x = 10, 14$ y 18). De tal forma, que para una composición de $x = 22$, todas las líneas de difracción desaparecen mostrando una total pérdida de la cristalinidad. Esta amortización es la causante de la irreversibilidad que muestra el sistema cuando se descargan celdas hasta un potencial de $0.01V$.

La ausencia de líneas de difracción se mantuvo para composiciones incluidas dentro de la región V, mostrando así la naturaleza amorfa de esta fase. Sobre la base de lo anterior, no es de extrañar que en el intervalo de la región bifásica II sólo sea posible observar a la fase V por difracción de rayos-X.

3. 2. 4 Estudio de las Propiedades Eléctricas

La variación del logaritmo de la conductividad en función de la temperatura para el sistema $\text{Li}_x\text{P}_8\text{W}_{12}\text{O}_{52}$ se muestra en la figura 72.

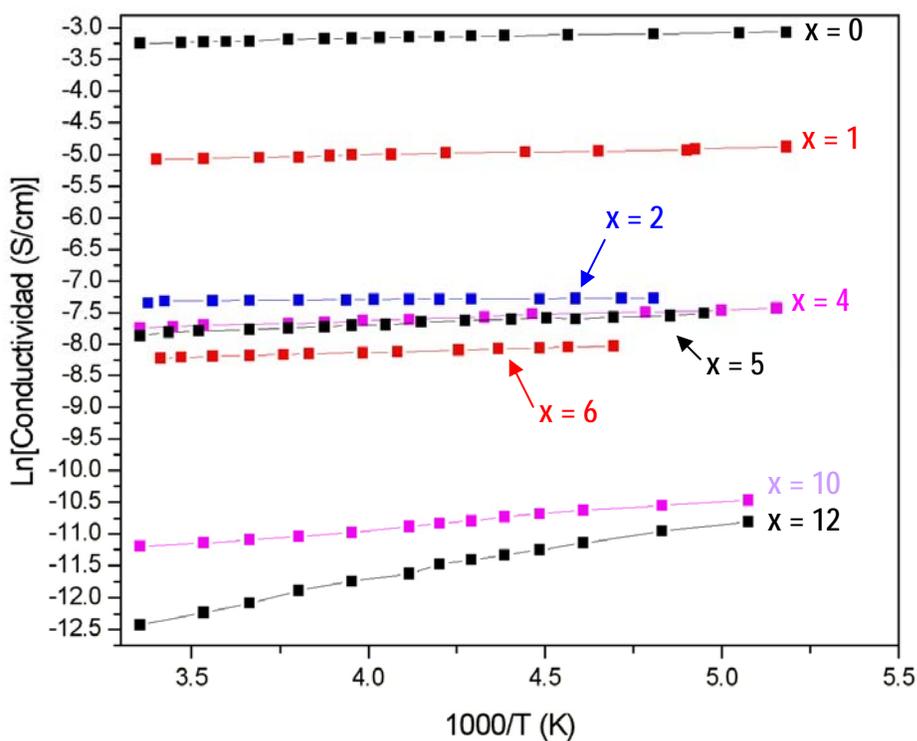


Figura 72. Variación del $\ln(\sigma)$ vs $1000/T$ del sistema $\text{Li}_x\text{P}_8\text{W}_{12}\text{O}_{52}$.

En esta figura se aprecia un comportamiento tipo Arrhenius para la dependencia de conductividad en función de la temperatura en todas las fases litiadas del sistema $\text{Li}_x\text{P}_8\text{W}_{12}\text{O}_{52}$, comportamiento similar al mostrado por los miembros de la familia $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$. Los valores de las energías de activación

(pendiente de las rectas en la figura 72) se muestran en la tabla XV. En ella se observa que los valores de la energía de activación sufren un aumento conforme se incrementa el contenido de litio insertado en el bronce $P_8W_{12}O_{52}$, al igual que lo observado en los fosfatos de tungsteno, por lo cual, la explicación de este comportamiento puede estar relacionado con una mayor interacción de los portadores de carga a medida que se inserta ion litio.

TABLA XV
EVOLUCIÓN DE LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN EN FUNCIÓN
DEL LITIO INSERTADO EN EL SISTEMA $Li_xP_8W_{12}O_{52}$

x en $Li_xP_8W_{12}O_{52}$	Ea (eV)	$\sigma_{T\infty}$ (S/cm)
0	0.03 + 0.06	2.84×10^{-2}
1	0.09 + 0.03	4.39×10^{-3}
2	0.11 ± 0.09	5.81×10^{-4}
4	0.15 ± 0.10	2.44×10^{-4}
5	0.17 ± 0.08	2.03×10^{-4}
6	0.20 + 0.06	1.63×10^{-4}
10	0.45 + 0.03	2.93×10^{-6}
12	0.97 ± 0.04	1.64×10^{-7}

La variación de la conductividad a 25°C a medida que se incrementa la concentración de litio en el sistema $Li_xP_8W_{12}O_{52}$, se muestra en la gráfica 73. En dicha gráfica se aprecia que a bajas concentraciones de litio se presentan altos valores de conductividad del orden de 10^{-2} - 10^{-3} S/cm, donde presumiblemente la contribución al transporte de carga más importante es de tipo electrónica, ya que

el difosfato $P_8W_{12}O_{52}$ muestra una conductividad metálica en un amplio rango de temperatura [47].

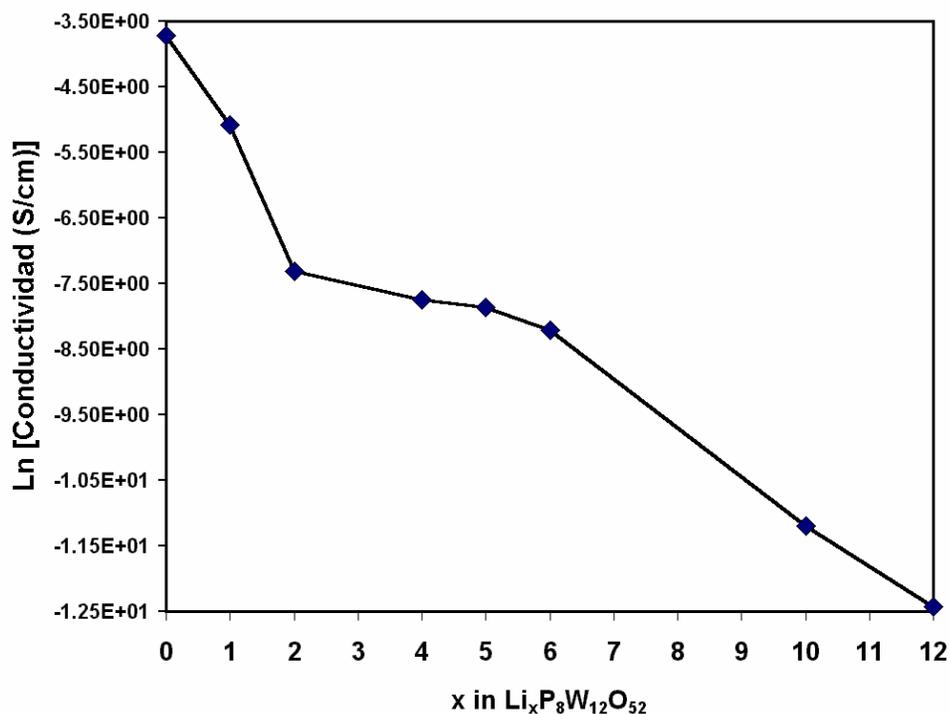


Figura 73. Variación del Ln de la conductividad a 25 °C en función del litio insertado en el sistema $Li_xP_8W_{12}O_{52}$.

Por otro lado, para contenidos en litio de entre 4 y 6, la conductividad decrece y el sistema se comporta como un semiconductor (10^{-4} S/cm), esto podría explicarse por el hecho de que en dicho rango la inserción de litio provoca cambios en la estructura cristalina del difosfato, los cuales, como ya se explicó en la sección 3.1.4, pueden asociarse a cambios en las propiedades eléctricas de los bronceos. Para cuando se han insertado más de 9 iones litio el sistema exhibe un

comportamiento aislante, lo anterior puede asociarse a la amorfización del enrejado cristalino del sistema, de forma similar a lo observado en el sistema $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$.

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1 Conclusiones

1. El estudio sistemático de la inserción electroquímica de litio en $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ permitió establecer un mecanismo general de la reacción de inserción. Básicamente, el mecanismo permite distinguir procesos comunes en los bronce estudiados: una primera región correspondiente a la inserción de los primeros 4 iones litio, una zona intermedia que procede a través de varias transiciones de fase donde la cantidad de litio está en función del W presente en la unidad fórmula y, por último, una región de potencial semiconstante que implica la amorfización del material y la irreversibilidad del sistema.
2. Con el análisis detallado de los datos obtenidos del estudio electroquímico y su correlación con los elementos estructurales de la familia $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ fue posible proponer la forma de llenado de los túneles presentes en las estructuras de estos bronce por parte del ion litio:

- Los primeros cuatro iones litio, pertenecientes a la primera región de caída de potencial, posiblemente están llenando los 4 túneles pentagonales presentes en las celdas unidad de los fosfatos.
 - Las transiciones de fase que se observan en la zona intermedia pueden asociarse a la inserción de litio en los túneles cuadrangulares del enrejado tipo ReO_3 presentes en los miembros $m \geq 6$, dicha zona está ausente en los fosfatos $m \leq 4$ en donde el tipo de enrejado ReO_3 no existe.
 - La transformación causante de la irreversibilidad fue atribuida al llenado múltiple de los túneles por parte del ion litio.
3. La inserción de los primeros cuatro iones litio en el fosfato $m = 2$ procede a través de 4 transiciones de fase, esto podría asociarse a las interacciones de los iones litio debido a la cercanía que tienen los túneles pentagonales en la estructura de este bronce.
4. El estudio por difracción de rayos-X *in-situ* mostró una total correlación con los datos obtenidos del estudio electroquímico en todos los broncees estudiados $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$.

5. La indexación y el refinamiento por el método de Rietveld de los difractogramas obtenidos de los sistemas $\text{Li}_x(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ permitieron establecer un patrón en los cambios de los parámetros de celda a medida que se insertó ion litio en los fosfatos, el cual supone una pérdida gradual de la simetría conforme aumenta el contenido de litio insertado en las fases hasta llegar a la pérdida total de la misma (amorfización).
6. La variación de la conductividad en función de la temperatura en los distintos sistemas $\text{Li}_x(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ presentó un comportamiento tipo Arrhenius. Los valores de la conductividad aumentaron conforme disminuyó la temperatura, indicando esto que los portadores de carga son predominantemente los electrones.
7. Las energías de activación del transporte de carga mostraron una relación directamente proporcional con la concentración de litio insertado en los distintos bronces, debido posiblemente al aumento en las interacciones entre los portadores de carga a medida que aumenta la composición de litio.
8. Los valores de la conductividad a temperatura ambiente presentan una dependencia en función de los cambios estructurales que se observan en

los distintos miembros de la familia $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$, provocados por la inserción de litio en su enrejado cristalino. La conductividad disminuye a medida que aumenta la concentración de litio insertado en estos bronce. En las regiones donde la estructura de los bronce de partida se mantiene sin modificaciones, ellos exhiben un carácter metálico en la conductividad, mientras que en aquellas zonas en donde existe un deterioro en el enrejado de las capas conductoras de octaedros de WO_6 , los sistemas $\text{Li}_x(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ se vuelven semiconductores y por último se convierten en aislantes en las regiones donde ocurre la amorfización del enrejado cristalino de estos sistemas.

9. El estudio electroquímico del difosfato $\text{P}_8\text{W}_{12}\text{O}_{52}$ confirma el mecanismo propuesto para la reacción de inserción de litio en los $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$, ya que su comportamiento electroquímico es muy similar al del fosfato donde $m = 4$, con el cual guarda una similitud en su estructura.

10. El comportamiento de la conductividad en función del litio insertado en el difosfato $\text{P}_8\text{W}_{12}\text{O}_{52}$ es similar al observado en la familia de $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$, más particularmente al miembro $m = 6$, esto podría

explicarse si se toma en cuenta que la conductividad de los bronce de fosfato de tungsteno está directamente relacionada con los estados electrónicos de los átomos de W.

4.2 Recomendaciones

De acuerdo con los resultados del presente trabajo de investigación, se sugiere realizar el análisis mediante la técnica de difracción de neutrones en polvo a una serie de fases litiadas de los distintos sistemas estudiados, con la finalidad de profundizar y precisar el mecanismo de inserción de litio en los bronce de fosfato de tungsteno.

BIBLIOGRAFÍA

- 1.- Hagenmuller P. Comprehensive inorganic chemistry, vol. 4. Pergamon, Oxford, pp. 110-120, (1973).
- 2.- Armstrong R. and Bruce P. Layered $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Li}_y\text{O}_2$ intercalation electrodes: synthesis, structure and electrochemistry. *J. Mat. Chem.* 15, 218-224, (2005).
- 3.- Whittingham M.S. Intercalation Chemistry: An Introduction. Ed. by Academic Press, New York, pp. 1-17, (1982).
- 4.- Garcia-Moreno, O.; Alvarez-Vega, M.; Garcia-Alvarado, F.; Garcia-Jaca, J.; Gallardo-Amores, J. M.; Sanjuan, M. L.; Amador, U. Influence of the Structure on the Electrochemical Performance of Lithium Transition Metal Phosphates as Cathodic Materials in Rechargeable Lithium Batteries: A New High-Pressure Form of LiMPO_4 (M = Fe and Ni). *Chem. Mater.* 13, 2455-2459, (2001).
- 5.- Shengyi L. An analytical solution to Li/Li^+ insertion into a porous electrode. *Solid State Ionic.*, 177, 53-58, (2006).
- 6.- Whittingham, M.S. Chemistry of intercalation compounds: Metal guests in chalcogenide hosts. *Progress in Solid State chemistry.* 12, 41-99, (1978).
- 7.- Komaba A.; Kumagai N.; Kato K. and Yashiro H. Hydrothermal synthesis of hexagonal tungsten trioxide from Li_2WO_4 solution and electrochemical lithium intercalation into the oxide. *Solid State Ionics.* 135, 193-197, (2000).
- 8.- Whittingham M. S. Hydrated intercalation complexes of the layered disulfides. *Materials Research Bulletin.* 9, 1681-1689, (1974).
- 9.- Gesheva k.; Ivanova T.; Popkirov G. and Hamelmann F. Optoelectronic properties of CVD MoO_3 and $\text{MoO}_3\text{-WO}_3$ films and their applications in electrochromic cells. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials.* 7, 169 - 175, (2005).
- 10.- Hamelmann F.; Geshevaa K.; Ivanova T.; Szekeres A.; Abrashev M. and Heinzmann U. Optical and electrochromic characterization of multilayered mixed metal oxide

thin films. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 7, 393 - 396, (2005).

- 11.- Bartolomeo D.; Kaabbuathong N.; D'Epifanio A.; Grilli M.; Traversa E.; Aono H. and Sadaoka Y. Nano-structured perovskite oxide electrodes for planar electrochemical sensors using tape casted YSZ layers. *Journal of the European Ceramic Society*. 24, 1187-1190, (2004).
- 12.- Okazaki S.; Nakagawa H.; Asakura S.; Tomiuchi Y.; Tsuji N.; Murayama H. and Washiya M. Sensing characteristics of an optical fiber sensor for hydrogen leak *Sensors and Actuators B: Chemica*. 93, 142-147, (2003).
- 13.- Murphy D.W. Materials for Advanced Batteries *Elsevier Science Publishers B.V.* 847-851, (1986).
- 14.- Granqvist C. Electrochromic tungsten oxide films: Review of progress 1993-1998. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 60, 201-262, (2000).
- 15.- Whittingham M. S. Electrical energy storage and intercalation chemistry. *J. Electrochem. Soc.* 192, 1126-1127, (1976).
- 16.- Julien C. and Gholam-Abbas N. Solid State Batteries: Materials Design and Optimization. Kluwer, Boston. pp. 3-10, (1994).
- 17.- Mattson M.S. Li insertion into WO_3 : Introduction of a new electrochemical analysis method and comparison with impedance spectroscopy and the galvanostatic intermittent titration technique. *Solid State Ionics*. 131, 261-273, (2000).
- 18.- Weppner W. and Huggins R. A. Determination of the kinetic parameters of mixed-conducting electrodes and application to the system Li_3Sb . *J. Electrochem. Soc.: Solid- State Science and Technology*. 124, 1569-1578, (1997).
- 19.- Wen C.J.; Boukamp B. A. and Huggins R. A. Thermodynamic and mass transport properties of "LiAl". *Journal of the Electrochemical Society: Solid- State Science and Technology*. 126, 2258-2266, (1977).
- 20.- Thompson A. H. Electrochemical potential spectroscopy: A new electrochemical measurement. *J. Electrochem. Soc.: Electrochemical Science and Technology*. 126, 608-616, (1979).
- 21.- Chabre Y. Step potential electrochemical spectroscopy of proton intercalation in γ/ϵ - MnO_2 . *J. Electrochem. Soc.* 138, 329-330, (1991).

- 22.- Longoria F. E. and Martínez de la Cruz A. Electrochemical study of the reaction of lithium with aurivillius and related phases. *Materials Research Bulletin*. 36, 1195-1204, (2001).
- 23.- Courtney I. And Dahn J. Electrochemical and in situ X-Ray diffraction studies of the reaction of lithium with tin oxide composites. *J. Electrochem. Soc.* 144, 2045-2052, (1997).
- 24.- Baetz C.; Buhrmester Th.; Bramnik N.N.; Nikolowski K. and Ehrenberg H. Design and performance of an electrochemical in-situ cell for high resolution full-pattern X-ray powder diffraction. *Solid State Ionics*. 176, 1647-1652, (2005).
- 25.- Lisovytskiy D.; Kaszkur Z.; Pielaszek J.; Marzantowicz M. and Dygas J.R. In situ impedance and X-ray diffraction study of phase transformation in lithium manganese spinel. *Solid State Ionics*. 176, 2059-2064, (2005).
- 26.- Amactuci G.; Tarascon J. and Klein L. CoO₂, The end member of the Li_xCoO₂ solid solution *J. Electrochem. Soc.* 143, 1114-1123, (1996).
- 27.- Tarasov K.; Isupov V.; Chupakhina L. and O'Hare D. A time resolved, *in-situ* X-ray diffraction study of the de-intercalation of anions and lithium cations from [LiAl₂(OH)₆]_nX·qH₂O (X = Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻). *J. Mat. Chem.* 14, 1443-1447, (2004).
- 28.- Roberts G. and Stewart K. Reflection-mode X-Ray powder diffraction cell for in situ studies of electrochemical reactions. *Review of Scientific Instruments*. 75, 1251-1254, (2004).
- 29.- Bergstrom O.; Andersson A.; Edstrom K. and Gustafsson T. A neutron diffraction cell for studying lithium-insertion processes in electrode materials. *J. Appl. Cryst.* 31, 823-825, (1998).
- 30.- Hagemuller P. Les brozes oxigenes. Université de Bordeaux. France. 71-144, (1972).
- 31.- Hagemuller P. Tungsten bronzes, vanadium bronzes and related compounds. University of Bordeaux. France. 541-605, (1972).
- 32.- Greenblatt M. Molybdenum oxide bronzes with quasi-low-dimensional properties. *Chemical Reviews*. 88, 31-53, (1988).
- 33.-Magnéli A. Studies on the hexagonal tungsten bronzes of potassium, rubidium and cesium. *Acta Chem. Scand.* 7, 315, (1953).

- 34.- Magnéli A. and Blomberg M. Contribution to the knowledge of the alkali tungsten bronzes. *Acta Chem. Scand.* 5, 372, (1951).
- 35.- Martínez de la Cruz A. Intercalación electroquímica de algunos iones monovalentes y divalentes en $W_{18}O_{49}$ y WO_3 . Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid. Madrid, España. (1997).
- 36.- Martínez de la Cruz A.; Torres-Martínez L.; García-Alvarado F.; Morán E. Formation of new tungsten bronzes: Electrochemical zinc insertion in WO_3 . *J. Mater. Chem.* 8, 1805-1807, (1998).
- 37.- Jung D.; Lee B.-H.; Kim S.-J.; Kang W. Synthesis, Characterization, and Electronic Structure of a New Molybdenum Bronze $SnMo_4O_6$. *Chem. Mater.* 13, 1625-1629, (2001).
- 38.- Martínez-de la Cruz A.; Amador U.; Rodríguez-Carvajal J. and García-Alvarado F. Electrochemical zinc insertion into $W_{18}O_{49}$: Synthesis and characterization of new bronzes. *Journal of Solid State Chemistry.* 178, 2998-3003, (2005).
- 39.- Martínez de la Cruz A.; Torres-Martínez L.; García Alvarado F.; Morán E. and Alario-Franco M. Synthesis and characterization of $h-Mg_xWO_3$ and $Mg_xW_{18}O_{49}$ and their intercalation with lithium. *Solid State Ionics.* 84, 181-188, (1996).
- 40.- Mattson M. Li insertion into WO_3 : Introduction of a new electrochemical analysis method and comparison with impedance spectroscopy and the galvanostatic intermittent titration technique. *Solid State Ionics.* 131, 261-273, (2000).
- 41.- Braida B.; Adams S. and Canadell E. Concerning the Structure of Hydrogen Molybdenum Bronze Phase III. A Combined Theoretical-Experimental Study. *Chem. Mater.* 17, 5957-5969, (2005).
- 42.- Carcia P. and McCarron E. Metal oxides of molybdenum or molybdenum and tungsten. United States Patents, No. 4,753,916. (1988).
- 43.- Roussel P.; Pérez O. and Labbe P. Phosphate tungsten bronze series: crystallographic and structural properties of low-dimensional conductors. *Acta Cryst. B.* 57, 603-632, (2001).
- 44.- Dumas J.; Beierlein U.; Drouard S. and Schlenker C. Transport properties and charge density wave instabilities in the quasi-two-dimensional monophosphate tungsten bronzes $(PO_2)_4(WO_3)_{2m}$ ($m=5$) and $K_xP_4W_8O_{32}$. *Solid State Sciences.* 4, 379-386, (2002).

- 45.- Foury-Leylekian P. and Pouget J.-P. Peierls transition in two-dimensional metallic monophosphate tungsten bronzes. *Solid State Sciences*. 4, 387-396, (2002).
- 46.- Lamire M.; Labbe P.; Goreaud M. and Raveau B. $\text{Ba}_2\text{P}_8\text{W}_{32}\text{O}_{12}$: Structural study in comparison with the K and Rb diphosphate tungsten bronzes with hexagonal tunnels. *Journal of Solid State Chemistry*. 71, 342-348, (1987).
- 47.- Canadell E.; Rachidi I.; Wang E. and Greenblatt M. Structural and electronic origin of the three-dimensional electrical properties of $\text{P}_8\text{W}_{12}\text{O}_{52}$ and its inserted and substituted analogues $\text{A}_x\text{P}_8\text{W}_{12}\text{O}_{52}$ (A = Li, Na) and $\text{P}_8\text{W}_{12-x}\text{Mo}_x\text{O}_{52}$. *Inorganic Chemistry*. 28, 2455-2459, (1989).
- 48.- Greenblatt M. Phosphate tungsten bronzes - A new family of quasi-low-dimensional metallic oxides. *Journal of Modern Physics B*. 7, 3937-3971, (1993).
- 49.- Roussel P.; Droaoud S.; Groult D.; Labbe P.; Dumas J. and Schlenker C. Crystal structure and electrical properties of $\text{K}_2\text{P}_4\text{W}_{12}\text{O}_{44}$, The $m = 6$ member of the series of low-dimensional conductors $\text{K}_x(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$. *J. Mater. Chem.* 9, 973-978, (1999).
- 50.- Lamire M.; Labbe P.; Goreaud M. and Raveau B. $\text{Na}_x\text{P}_4\text{W}_{14}\text{O}_{50}$: The sodium $m = 7$ member of the monophosphate tungsten bronze series $\text{A}_x(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$. *Journal of Solid State Chemistry*. 66, 64-72, (1987).
- 51.- Labbe P.; Ouachee D.; Goreaud M. and Raveau B. Bronzes with a tunnel structure $\text{K}_x\text{P}_4\text{O}_8(\text{WO}_3)_{2m}$: The tenth member of the series- $\text{KP}_8\text{W}_{40}\text{O}_{136}$. *Journal of Solid State Chemistry*. 50, 163-172, (1983).
- 52.- Domenges B.; Hervieu M. and Raveau B. Monophosphate tungsten bronzes with hexagonal tunnels, $\text{Na}_x(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$: X-Ray diffraction and HREM study. *Acta Cryst. B*. 46, 610-619, (1990).
- 53.- Benmoussa A.; Groult D.; Labbe P. and Raveau B. Two new members of a series of monoclinic sodium phosphate tungsten bronzes $\text{Na}_x\text{P}_4\text{O}_8(\text{WO}_3)_{2m}$: $\text{Na}_x\text{P}_4\text{W}_8\text{O}_{32}$ ($m = 4$) and $\text{Na}_x\text{P}_4\text{W}_{12}\text{O}_{44}$ ($m = 6$). *Acta Cryst. C*. 40, 573-576, (1984).
- 54.- Domenges B.; Goreaud M.; Labbe P. and Raveau B. $\text{K}_{1.4}\text{P}_4\text{W}_{14}\text{O}_{50}$: An odd- m member ($m = 7$) of the monophosphate tungsten bronze series $\text{K}_x\text{P}_4\text{O}_8(\text{WO}_3)_{2m}$. *Journal of Solid State Chemistry*. 50, 173-179, (1983).

- 55.- Teweldemedhin Z.; Ramanujachary K. and Greenblatt M. Magnetic and electronic transport properties of the monophosphate tungsten bronze $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$, $m = 2$. *Journal of Solid State Chemistry*. 95, 21-28, (1991).
- 56.- Kinomura N.; Hirose M.; Kumada N.; Muto F. and Ashida T. Preparation of a new tungsten (V) phosphate and its polymorph. *Journal of Solid State Chemistry*. 77, 156-161, (1988).
- 57.- Wang S.; Wang C. and Lii K. Crystal structure of WPO_5 , the second member of the monophosphate tungsten bronze series $(\text{WO}_3)_{2m}(\text{PO}_2)_4$. *Journal of Solid State Chemistry*. 82, 298-302, (1989).
- 58.- Lehmann J.; Schlenker C.; Le Touze C.; Roetger A.; Dumas J.; Marcus J.; Teweldemedhin Z. and Greenblatt M. Magnetotransport and specific heat properties in the charge density wave state of the quasi two-dimensional bronzes $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ ($m = 4,6,7$). *J. Phys. IV Fr.* 3, 243-246, (1993).
- 59.- Rotger A.; Schlenker C.; Dumas J.; Wang E.; Teweldemedhin Z. and Greenblatt M. Magnetotransport and charge density wave instabilities in the quasi-two-dimensional phosphate tungsten bronzes $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$, $m = (4, 6,7)$. *Synthetic Metals*. 55-57, 2670-2675, (1993).
- 60.- Rotger A.; Lehmann J.; Schlenker C.; Dumas J.; Marcus J.; Teweldemedhin Z. and Greenblatt M. Magnetotransport properties in the charge density state of the quasi-two-dimensional compounds (PO_2) . *Europhys. Lett.* 25, 23-29, (1994).
- 61.- Teweldemedhin Z.; Ramanujachary K. and Greenblatt M. Anomalous electrical and magnetic behavior in $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ ($m = 4$). *Physical Review. B*. 46, 7897-7900, (1992).
- 62.- Le Touze C.; Bonfait G.; Schlenker C.; Dumas J.; Almeida M.; Greenblatt M. and Teweldemedhin Z. Quantum Transport in the Charge-Density-Wave State of the Quasi Two-Dimensional Bronzes $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ ($m = 4,6$). *J. Phys. I Fr.* 5, 437-442, (1995).
- 63.- Giroult J.; Goreaud M.; Labbe Ph. and Raveau B. Bronzes with a tunnel structure $\text{Rb}_x\text{P}_8\text{W}_{8n}\text{O}_{24n+16}$, II. The third term of the series: $\text{Rb}_x\text{P}_8\text{W}_{24}\text{O}_{88}$. *Acta Cryst. B*. 37, 1163-1166, (1981b).
- 64.- Foury P. and Pouget J. Charge density wave transitions in two-dimensional transition metal bronzes and oxides. *Int. J. Mod. Phys. B*. 7, 3973-4003, (1993).

- 65.- Foury P.; Pouget J.; Teweldemedhin Z.; Wang E. and Greenblatt M. Quasi two-dimensional charge density wave instabilities in the family of monophosphate tungsten bronzes: $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$. *Synthetic Metals*. 55-57, 2605-2610, (1993).
- 66.- Foury P.; Pouget J.; Teweldemedhin Z.; Wang E.; Greenblatt M. and Groult D. Charge density wave phenomena in the family of two dimensional monophosphate tungsten bronzes: $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$. *J. Phys. IV Fr.* 3, 133-136, (1993).
- 67.- Domenges B.; Hervieu M.; Raveau B. and Tilley R. The monophosphate tungsten bronzes with pentagonal tunnels (MPTBp), $\text{P}_4\text{O}_8(\text{WO}_3)_{2m}$: A high-resolution electron microscopy study. *Journal of Solid State Chemistry*. 54, 10-28, (1984).
- 68.- Schlenker C.; Le Touze C.; Hess C.; Rotger A.; Dumas J.; Marcus J.; Greenblatt M.; Teweldemedhin Z.; Ottolenghi A.; Foury P. and Pouget J. Transport properties of the charge density wave quasi two-dimensional compounds $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$. *Synthetic Metals*. 70, 1263-1266, (1995).
- 69.- Hess C.; Schlenker C.; Dumas J.; Greenblatt M. and Teweldemedhin Z. Magnetotransport and thermopower properties of the quasi-two-dimensional charge-density-wave compounds $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ ($m = 4, 6$). *Physical Review. B*. 54, 4581-4588, (1996).
- 70.- Schlenker C.; Hess C.; Le Touze C. and Dumas J. Charge Density Wave Properties of Quasi Low-Dimensional Transition Metal Oxide Bronzes. *J. Phys. I Fr.* 6, 2061-2078, (1996).
- 71.- Ludecke J.; Jobst A. and Van Smaalen S. The CDW structure of the $m=4$ phosphate bronze $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$. *Europhys. Lett.* 49, 257-261, (2000).
- 72.- Ludecke J.; Jobst A.; Geupel S. and Van Smaalen S. The Peierls transition in low-dimensional electronic crystals. *Phys. Rev. B*, 64, 104105. (2001).
- 73.- Sandre E.; Foury-Leylekian P.; Ravy S. and Pouget J. Ab Initio Fermi Surface Calculation for Charge-Density Wave Instability in Transition Metal Oxide Bronzes *Physical Review Letters*. 86, 5100-5103. (2001).
- 74.- Beierlein U.; Schlenker C.; Dumas J.; Groult D.; Labbe Ph.; Balthes E. and Steep, E. Transport properties of the quasi two-dimensional conductor $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ $m = 5$ with 5/5/5 regular structure. *Synthetic Metals*. 103, 2593-2595, (1999).

- 75.- Roussel P.; Foury P.; Domenges B.; Groult D.; Labbe P. and Pouget J. Structural investigation of a new variety of the low dimensional conductor $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ with $2m=5+5$: $\text{P}_4\text{W}_{10}\text{O}_{38}$. *Eur. Phys. J. B.* 12, 497-508. (1999).
- 76.- Foury P.; Roussel P.; Groult D. and Pouget J. Structural investigations of two varieties of the quasi-2D conductors $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ ($m = 5$). *Synthetic Metals.* 103, 2624-2627, (1999).
- 77.- Dumas J.; Beierlein U.; Drouard S.; Hess C.; Groult D.; Labbe P.; Roussel P.; Bonfait G.; Gomez-Marin E. and Schlenker C. Electronic Instabilities and Localization effects in the quasi-two-dimensional monophosphate tungsten bronzes $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ and $\text{K}_x\text{P}_4\text{W}_8\text{O}_{32}$. *Journal of Solid State Chemistry.* 147, 320-327, (1999).
- 78.- Hess C.; Le Touze C.; Schlenker C.; Dumas J. and Groult D. Transport properties of the quasi two-dimensional bronze $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ ($m = 5$). *Synthetic Metals.* 86, 2157-2158, (1997).
- 79.- Benmoussa A.; Labbe P.; Groult D. and Raveau B. Mixed valence tungsten oxides with a tunnel structure, $\text{P}_4\text{W}_{4n}\text{O}_{12n+8}$: A nonintegral member $\text{P}_4\text{W}_{10}\text{O}_{38}$ ($n = 2.5$). *Journal of Solid State Chemistry.* 44, 318-325, (1982).
- 80.- Wang E.; Greenblatt M.; Rachidi E.; Canadell E. and Whangbo M. Anisotropic electronic properties of the diphosphate tungsten bronzes $\text{K}_2\text{P}_8\text{W}_{24}\text{O}_{88}$, $\text{K}_2\text{P}_8\text{W}_{28}\text{O}_{100}$ and their substituted compounds. *Journal of Solid State Chemistry.* 80, 266-275, (1989b).
- 81.- Wang E.; Greenblatt M.; Rachidi E.; Canadell E.; Whangbo M. and Vadlamannati S. Electronic instabilities of the quasi-two-dimensional monophosphate tungsten bronze $\text{P}_4\text{W}_{12}\text{O}_{44}$. *Physical Review.B.* 40, 11964-11964, (1989b).
- 82.- Witkowski N.; Garnier M.; Purdie D.; Baer Y.; Malterre D. and Groult D. High-energy-resolution photoemission investigation of monophosphate tungsten bronzes. *Solid State Commun.* 103, 471-475, (1997).
- 83.- Labbe P.; Goreaud M. and Raveau B. Monophosphate tungsten bronzes with pentagonal tunnels $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$: Structure of two even-m members $\text{P}_4\text{W}_{12}\text{O}_{44}$ ($m = 6$) and $\text{P}_4\text{W}_{16}\text{O}_{56}$ ($m = 8$). *Journal of Solid State Chemistry.* 61, 324-331, (1986).
- 84.- Foury P.; Pouget J.; Wang E. and Greenblatt M. Structural features of the low dimensional polyphosphate tungsten bronzes: $\text{P}_4\text{W}_{12}\text{O}_{44}$ and $\text{Cs}_{5-x}\text{P}_8\text{W}_8\text{O}_{40}$. *Synthetic Metals.* 43, 3973-3976, (1991a).

- 85.- Foury P.; Pouget J.; Wang E. and Greenblatt M. Charge density wave transitions with multiple nesting in the monophosphate tungsten bronzes: $P_4W_{14}O_{50}$. *Europhys. Lett.* 16, 485-490, (1991b).
- 86.- Hess C.; Schlenker C.; Bonfait G.; Ohm T.; Paulsen C.; Dumas J.; Teweldemedhin Z.; Greenblatt M.; Marcus J. and Almeida M. CDW state and superconductivity in the quasi-two-dimensional monophosphate tungsten bronze $P_4W_{14}O_{50}$. *Solid State Commun.* 104, 663-668, (1997).
- 87.- Hess C.; Schlenker C.; Bonfait G.; Marcus J.; Ohm T.; Paulsen C.; Dumas J.; Tholence J.; Greenblatt M. and Almeida M. Superconductivity in the charge density wave state of the quasi-two-dimensional monophosphate tungsten bronze $P_4W_{14}O_{50}$. *Physica C.* 282-287, 955-956, (1997).
- 88.- Dumas J.; Hess C.; Schlenker C.; Bonfait G.; Gomez-Marin E.; Groult D. and Marcus J. Localization effects in the charge density wave state of the quasi-two-dimensional monophosphate tungsten bronzes $(PO_2)_4(WO_3)_{2m}$ ($m = 7, 8, 9$). *Eur. Phys. J. B.* 14, 73-82, (2000).
- 89.- Roussel P.; Labbe P.; Groult D.; Domenges B.; Leligny H. and Grebille D. Structural Study of $P_4W_{14}O_{50}$, a New Odd Member in the Series $(PO_2)_4(WO_3)_{2m}$. *Journal of Solid State Chemistry.* 122, 281-290, (1996).
- 90.- Domenges B.; Roussel P.; Labbe P. and Groult D. $(PO_2)_4(WO_3)_{14}$ single crystals of the MPTBp family: a HREM study. *Journal of Solid State Chemistry.* 127, 302-307, (1996).
- 91.- Hess C.; Le Touze C.; Schlenker C.; Dumas J.; Groult D. and Marcus J. Localization effects in the Peierls state of the quasi two-dimensional compounds $(PO_2)_4(WO_3)_{2m}$ ($m \geq 8$). *Synthetic Metals.* 86, 2419-2422, (1997).
- 92.- Ottolenghi A.; Foury P.; Pouget J.; Teweldemedhin Z.; Greenblatt M.; Groult D.; Marcus J. and Schlenker C. Charge density wave instabilities in the family of monophosphate tungsten bronzes: $(PO_2)_4(WO_3)_{2m}$. *Synthetic Metals.* 70, 1301-1302, (1995).
- 93.- Ottolenghi A. and Pouget J. Evidence of high critical temperature charge density wave transitions in the $(PO_2)_4(WO_3)_{2m}$ family of low dimensional conductors for $m \geq 8$. *J. Phys. I Fr.* 6, 1059-1083, (1996).

- 94.- Roussel P.; Labbe P. and Groult D. Symmetry and twins in the monophosphate tungsten bronze series $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ ($2 \leq m \leq 14$). *Acta Cryst. B.* 56, 377-391, (2000).
- 95.- Roussel P.; Labbe P.; Leligny H.; Groult D.; Foury P. and Pouget J. $\text{P}_4\text{W}_{20}\text{O}_{68}$: A complex charge-density-wave modulated structure with an antiferroelectric-like lattice distortion. *Physical Review. B.* 62, 176-188, (2000).
- 96.- Roussel P.; Mather G.; Domenges B.; Groult D. and Labbe P. Structural investigation of $\text{P}_4\text{W}_{24}\text{O}_{80}$: A new monophosphate tungsten bronze. *Acta Cryst. B.* 54, 365-375, (1998).
- 97.- Yan Y.; Kleman M.; Le Touze C.; Marcus J.; Schlenker C. and Buffat A. Electron microscopy study of the incommensurate density wave states of the quasi-two-dimensional $\text{P}_4\text{W}_{24}\text{O}_{80}$ bronze. *Europhys. Lett.* 30, 49-54, (1995).
- 98.- Hess C.; Schlenker C.; Hodeau J.; Ottolenghi A. and Pouget J. Electronic instabilities in the quasi two-dimensional monophosphate tungsten bronze $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ ($m = 13$). *Synthetic Metals.* 86, 2169-2170, (1997).
- 99.- Wang E.; Greenblatt M.; Rachidi E.; Canadell E.; Whangbo M. and Vadlamannati S. Electronic instabilities of the quasi-two-dimensional monophosphate tungsten bronze $\text{P}_4\text{W}_{12}\text{O}_{44}$. *Physical Review. B.* 39, 12969-12972, (1989a).
- 100.- Zhu Z.; Musfeldt J.; Teweldemedhin Z. and Greenblatt M. Vibrational properties of monophosphate tungsten bronzes $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ ($m = 4, 6$). *Chem. Mater.* 13, 2940-2944, (2001).
- 101.- Hess C.; Schlenker C.; Dumas J.; Greenblatt M.; Canadell E. and Whangbo M. Anisotropic thermopower in the charge density wave quasi two-dimensional compounds $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ ($m = 4, 6$). *Synthetic Metals.* 86, 2189-2190, (1997).
- 102.- Foury P.; Pouget J.; Wang E. and Greenblatt M. Charge density wave transitions with multiple nesting in the monophosphate tungsten bronzes: $\text{P}_4\text{W}_{12}\text{O}_{44}$ and $\text{P}_4\text{W}_{14}\text{O}_{50}$. *Europhys. Lett.* 16, 485-490, (1991).
- 103.- Le Touze C.; Nguyen L.; Schlenker C.; Steep E. and Greenblatt M. High field de Haas-van Alphen studies in the charge density wave state of the quasi two-dimensional monophosphate tungsten bronze $\text{P}_4\text{W}_{12}\text{O}_{44}$. *Synthetic Metals.* 86, 2133-2134, (1997).

- 104.- Canadell E. and Whangbo M. On the possible electronic instability of the monophosphate tungsten bronze $(\text{WO}_3)_4(\text{PO}_2)_4$. *Journal of Solid State Chemistry*. 86, 131-134, (1990).
- 105.- Beierlein U.; Hes C.; Schlenker C.; Dumas J.; Buder R.; Groult D.; Steep E.; Vignolles D. and Bonfait G. Charge-density-wave instabilities and quantum transport in the monophosphate tungsten bronzes $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ with $m = 5$ alternate structure. *Eur. Phys. J. B.*, 17, 215-226, (2000).
- 106.- Domenges B.; Goreaud M.; Labbe P. and Raveau B. $\text{P}_8\text{W}_{12}\text{O}_{52}$: A mixed-valence tungsten oxide built up from WO_6 octahedra and P_2O_7 Groups. *Acta Cryst. B*. 38, 1724-1728, (1982).
- 107.- Giroult J.; Goreaud M.; Labbe P. and Raveau B. $\text{P}_4\text{W}_8\text{O}_{32}$: A mixed-valence tunnel structure built up of ReO_3 - type slabs connected through PO_4 tetrahedra. *Journal of Solid State Chem.* 44, 407, (1982).
- 108.- Giroult J.; Goreaud M.; Labbe P. and Raveau B. $\text{P}_4\text{W}_8\text{O}_{32}$: a mixed-valence tunnel structure built up of ReO_3 -type slabs connected through PO_4 tetrahedra. *Acta Cryst. B*. 37, 2139-2142, (1981).
- 109.- Domenges B.; Studer F. and Raveau B. $\text{P}_4\text{O}_8(\text{WO}_3)_{2m}$: A series of phosphate tungsten bronzes characterized by empty pentagonal tunnels. *Material Research Bulletin*. 18, 669, (1983).
- 110.- Tarascon J. Mo_6Se_6 : A new solid-state electrode for secondary lithium battery. *J. Electrochem. Soc.* 132, 2089, (1985).
- 111.-Boultif A. and Louer D. Indexing of powder diffraction patterns for low symmetry lattices by the successive dichotomy method. *J. Appl. Cryst.* 24, 987-993, (1991).
- 112.- Wiles and Young. A new computer program for Rietveld analysis of X-ray powder diffraction patterns. *J. Appl. Cryst.* 14, 149, (1981).
- 113.-McDonald J. Impedance Spectroscopy. John Wiley and Sons, pp. 56-75, (1987).
- 114.- Levin E. and Roth R. The system niobium pentoxide-phosphorus pentoxide. *Journal of Solid State Chemistry*. 2, 250-261, (1970).
- 115.- Longo J.; Pierce J. and Kafalas J. The tetragonal high pressure form of TaOPO_4 . *Materials Research Bulletin*. 6, 1157-1165, (1971).

- 116.- Baudrin E.; Laruelle S.; Denis S.; Touboul M. and Tarascon J. Synthesis and electrochemical properties of cobalt vanadates vs. lithium. *Solid State Ionics*. 123, 139-153, (1999).
- 117- Patoux S.; Vannier R.; Mairesse G.; Nowogroki G. and Tarascon J. Lithium- and Proton-Driven Redox Reactions in BIMEVOX-Type Phases. *Chem. Mater.* 13, 500-507, (2001).
- 118.- Patoux S. and Masquelier C. Chemical and electrochemical insertion of lithium into two allotropic varieties of NbPO_5 . *Chem. Mater.* 14, 2334-2341, (2002).
- 119.- Greenblatt M. Monophosphate tungsten bronzes. A new family of low-dimensional, charge-density-wave oxides. *Acc. Chem. Res.* 29, 219-228, (1996).
- 120.- Wang E.; Greenblatt M.; Rachidi I. and Canadell E. Resistivity anomalies of the diphosphate tungsten bronze $\text{Cs}_{1-x}\text{P}_8\text{W}_8\text{O}_{40}$ and its partially substituted phases $\text{Cs}_x\text{A}_y\text{P}_8\text{W}_8\text{O}_{40}$ (A = Rb, Na) and $\text{CsP}_8\text{W}_{8-x}\text{Mo}_x\text{O}_{40}$: Synthesis, physical property measurements, and band electronic structure calculations. *Inorganic Chemistry*. 28, 2451-2455, (1989).
- 121.- Goreaud M.; Labbe P.; Raveau B. $\text{CsP}_8\text{W}_8\text{O}_{40}$: A diphosphate tungsten bronze with octagonal tunnels. *Journal of Solid State Chemistry*. 56, 41-48, (1985).
- 122.- Hervieu M. and Raveau B. Structural relationships in the series $\text{A}_x\text{P}_4\text{O}_8(\text{WO}_3)_{2m}$ (A = K, Rb): A high-resolution electron microscopy study. *Journal of Solid State Chem.* 43, 299, (1982).

APÉNDICE

APÉNDICE

DETECCIÓN DE TRANSICIONES DE FASE POR MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS EN REACCIONES DE INSERCIÓN

El tratamiento termodinámico de los sistemas gas-líquido y electroquímicos presentan grandes analogías que han sido estudiadas desde hace años [20-21]. Dentro de este paralelismo, se ha establecido una equivalencia entre el barrido de potencial (electroquímica) y el de temperatura (líquido-gas). Puesto que el voltaje y la temperatura son magnitudes intensivas, los “barridos” de estas magnitudes corresponderán en realidad a barridos de energía y así, bajo ciertas condiciones, las técnicas potencioestáticas y térmicas pueden ser consideradas como espectroscopias [21].

Como se ha descrito en el apartado 2.3.1.2 un barrido de potencial puede hacerse de forma lineal (LSV) o intermitente (PITT). En este último caso, si el barrido se realiza en pequeños pasos de potencial que son mantenidos hasta que la corriente, I , decae hasta un valor mínimo, la técnica se denomina en la literatura inglesa como Step Potential Electrochemical Spectroscopy (SPECS). Utilizando

esta técnica podemos conocer las transiciones de fase que tienen lugar durante una reacción de inserción y que llamaremos “transiciones electroquímicas”, que distinguiremos de las transiciones causadas por efecto de la temperatura a las cuales denominaremos “transiciones térmicas”. Recordaremos a continuación algunos conceptos básicos sobre transformaciones de fase que nos serán de utilidad para analizar las aplicaciones de la técnica de SPECS.

Durante una transición de fase, mientras la energía libre del sistema permanece constante, (condición de equilibrio $G_1=G_2$) algunas magnitudes termodinámicas como la entropía, volumen, capacidad calorífica, etc. sufren cambios discontinuos. Dependiendo de la relación entre la energía libre y la magnitud termodinámica discontinua, Ehrenfest clasificó las transiciones de fase en transiciones de primer orden, segundo orden, etc. Una discontinuidad en alguna de las primeras derivadas de las funciones de estado extensivas define a una transición de primer orden (ej. fusión). Si las primeras derivadas son continuas, pero alguna de las segundas derivadas presenta una discontinuidad, entonces se trata de una transición de segundo orden. (ej. transición de ferromagnético a paramagnético).

Retomando la analogía entre transiciones térmicas y electroquímicas, las expresiones termodinámicas de la energía libre son [20]:

$$\text{Sistema térmico: } G = VP - ST \quad (6)$$

$$\text{Sistema electroquímico : } G = VP - QE - ST \quad (7)$$

Donde V = volumen, P = presión, T = temperatura. En la función de estado para un sistema electroquímico se incluye el término QE , donde Q es la carga eléctrica y E el potencial. Para un sistema electroquímico, las primeras derivadas de la energía libre respecto a las magnitudes intensivas son:

$$dG/dP = V \quad (8)$$

$$dG/dT = -S \quad (9)$$

$$dG/dE = -Q \quad (10)$$

Por lo que para una transición de primer orden, si la presión y temperatura permanecen constantes, habrá de producirse una variación discontinua de la carga (Q). Así, en la representación de la variación de G frente a E se detectan discontinuidades para ciertos potenciales de equilibrio, potenciales donde tiene lugar la transición de fase.

Por otro lado, si se trata de una transición de fase de segundo orden, observaremos una variación discontinua de la segunda derivada de la energía libre respecto al potencial:

$$d^2G/dE^2 = 1/-Q (dQ/dE) \quad (11)$$

Y como Q es directamente proporcional al grado de avance de la reacción de inserción, x:

$$-dQ/dE = dx/dE \quad (12)$$

Denominándose a dx/dE como capacidad incremental, la cual corresponde a la variación de la carga acumulada en cada paso de potencial en relación al paso de potencial [20].

Así, estaríamos ahora en condiciones de decidir si una discontinuidad en ciertas magnitudes electroquímicas corresponden a transiciones de fase de primer o segundo orden. Sin embargo, la mayoría de las transiciones conocidas tanto térmicas como electroquímicas, no pertenecen estrictamente a ninguno de estos tipos ideales de transición, existiendo superposición de comportamiento de segundo orden en muchas transiciones de primer orden. Muchas de las transformaciones de fase según la clasificación de Ehrenfest, deberían ser consideradas como mixtas, como es el caso tan frecuente de las denominadas transiciones tipo lambda. Por este motivo, Ubbelohde prefirió clasificar las transformaciones simplemente como termodinámicamente continuas (o graduales) y termodinámicamente discontinuas. Una transición térmica

discontinua está necesariamente acompañada por un calor isoterma finito, que se denomina calor latente, y entonces la variación de entalpía ocurre isotérmicamente a la temperatura de transición. Una transición térmica continua está también acompañada de un cambio de entalpía, pero en este caso es absorbido o desprendido en un rango finito de temperatura. A continuación, se describe como puede aplicarse la clasificación en transiciones continuas y discontinuas a las transiciones de fase electroquímicas.

Transiciones discontinuas

En general, es conocido que las transiciones discontinuas presentan características claras de primer orden, pero muy pocas veces son puramente de primer orden. Estas transiciones van acompañadas por una serie de fenómenos que nos permiten detectarlas sin confusión posible [21].

- En una representación $E(x)$, aparece una región donde el potencial permanece constante correspondiente al potencial de transición. El margen de composición en el que se extiende dicha región corresponde a la transformación de la fase I a una fase II, coexistiendo ambas durante la transición. Si esta región no tiene pendiente cero, bien por las condiciones experimentales o porque no corresponda a una transformación pura de

primer orden, el análisis del voltamperograma y de los datos cinéticos pueden aportar información adicional.

- Las transiciones discontinuas presentan histéresis. Es decir, V_{eq} no tiene el mismo valor de oxidación que en reducción, como se muestra en la figura 74. Para entender este aspecto, se debe de tener en cuenta que el mecanismo por el que la fase I se transforma en II, involucra los fenómenos de nucleación y crecimiento de la fase II. Al llegar al voltaje de la transición, la fase II nuclea en la fase I. El proceso de nucleación supone una barrera energética (E_{I-II}) debida, entre otros factores, a las tensiones que se crean en la interfase entre la matriz I y los núcleos de II. Una vez superadas estas barreras, los núcleos de la fase II van creciendo a expensas de la fase I, hasta que la transición se ha completado y sólo existe la fase II. Al invertir el sentido del barrido de potencial, la transición será de II a I y las barreras de nucleación de la fase I en la matriz suponen una energía a superar E_{II-I} . Las barreras de nucleación E_{I-II} y E_{II-I} , y por lo tanto el voltaje de la transición, son diferentes en las dos direcciones.

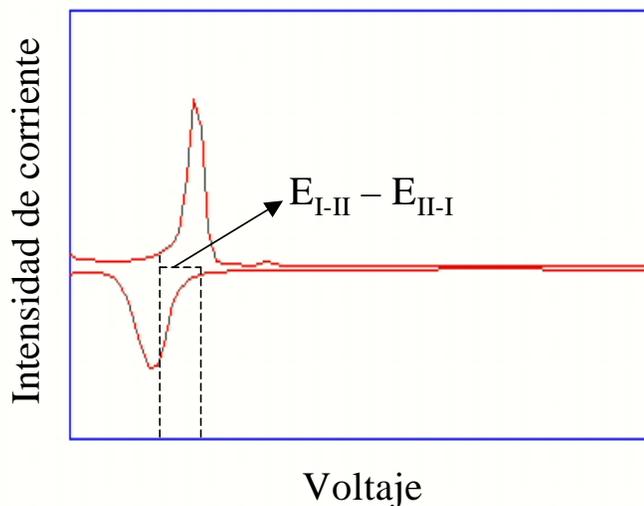


Figura 74. Histéresis detectada en una transición electroquímica discontinua.

- El mecanismo de nucleación y crecimiento sólo puede verificarse a través de datos cinéticos. En este sentido, el análisis de la variación de la corriente con el tiempo para cada pulso de potencial aporta información sobre la cinética de la reacción. En la figura 75 se presenta la variación de la corriente frente al tiempo para cada pulso de potencial en una transición discontinua, observándose que durante la transición de fase, la relajación es diferente en ambos lados del mínimo. Esto es indicativo de que la transición no esta gobernada por la difusión de la especie electroactiva en una región monofásica. Así, al coexistir las dos fases I y II, la cinética del proceso puede estar controlada por el movimiento de la interfase o por la difusión en una de las dos fases. Estas dos posibilidades pueden

discernirse según sea la forma de la variación de la intensidad de corriente con el tiempo, es decir, la relajación, en cada paso de potencial.

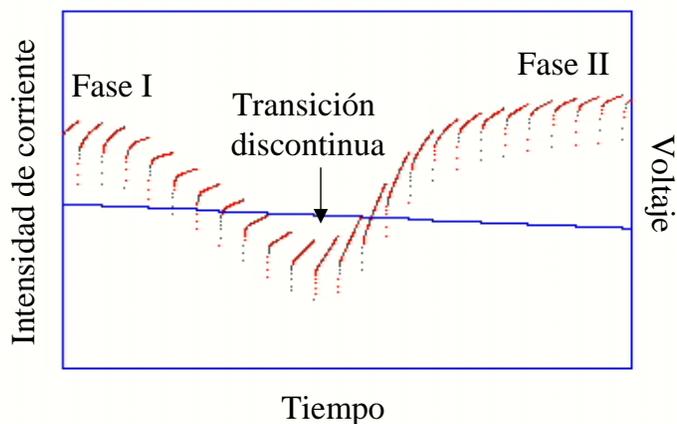


Figura 75. Diagrama de I-t durante una transición de fase discontinua o de primer orden.

Transiciones continuas

Se puede decir que las transiciones continuas presentan un comportamiento termodinámico equiparable a una transición de segundo orden. Los fenómenos que acompañan a estas transformaciones, permitiendo su identificación son [21]:

- En el diagrama $E(x)$ aparece un cambio de pendiente en la zona de la transición. En la composición en la que existe la transición, la fase I se transforma en la fase II.

- Las transiciones continuas no presentan histéresis. Es decir, la región del voltaje donde se produce la transición es la misma en oxidación que en reducción puesto que no existe ahora un proceso de nucleación y crecimiento. Este proceso se lleva a cabo a través de la formación de una serie de estructuras regulares o superestructuras donde cada una representa un mínimo de la energía de interacción entre los iones insertados [16]. Así, si partimos de una red completa I con composición $x = x_I$, esta irá transformándose gradualmente en una nueva red que se completa cuando $x_{II} = x_{I+j}$, composición correspondiente a la fase II. Durante la transformación todos los iones se insertan en posiciones equivalentes, j, de la fase I, por lo que se trata de una región monofásica con límites de composición $x_I < x < x_{II+j}$. Cuando estas posiciones, j, han sido ocupadas se llega a la fase II que corresponde a otro estado ordenado y que puede seguir aceptando iones en posiciones que ya no son equivalentes a las anteriores. Puede así entenderse que en una transformación continua de la fase I (composición x_I) a la fase II (Composición x_{II+j}) éstas nunca coexisten.
- Al igual que en la transición discontinua, las curvas de relajación I-t aportan los datos cinéticos que han de apoyar el mecanismo propuesto. La relajación es igual para todos los pasos de potencial y sigue un

comportamiento $t^{1/2}$, como corresponde a procesos gobernados por la difusión iónica en una región monofásica [18], siendo además posible llegar al equilibrio ($I = 0$) en cada paso de potencial.

RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

Francisco Enrique Longoria Rodríguez

Candidato para el Grado de

Doctor en Ciencias con Especialidad en Ingeniería Cerámica

Tesis:

**COMPORTAMIENTO DE LOS BRONCES DE FOSFATO DE
TUNGSTENO $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ ANTE LA INSERCIÓN
ELECTROQUÍMICA DE LITIO**

Campo de Estudio: Ciencias Exactas

Biografía:

Datos Personales: Nacido en Monterrey, Nuevo León, México, el 1 de Julio de 1976, hijo de Clemente Longoria Estrada y Antonia Rodríguez González

Educación:

Egresado de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León, obteniendo el grado de Licenciado en Química Industrial.

Graduado de Maestro en Ciencias con Especialidad en Ingeniería Cerámica.