



Estudio electroquímico de la reacción de litio con fases tipo Aurivillius y Sillen

A. MARTÍNEZ DE LA CRUZ*, F. E. LONGORIA RODRÍGUEZ*

Las fases tipo Aurivillius y Sillen han sido extensamente estudiadas desde su descubrimiento, lo que ha permitido conocer más acerca de la química del bismuto y su par de electrones desapareados.^{1,2} La familia de óxidos mixtos laminares de bismuto de la serie homóloga $\text{Bi}_2\text{A}_n\text{O}_{3n+3}$ ($\text{A}=\text{W}$ o Mo) puede visualizarse como un caso especial de la serie de fases Aurivillius. El arreglo estructural de esos compuestos está formado por láminas $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ que separan capas de octaedros tipo perovskita de composición $(\text{A}_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$, donde “n” representa el número de capas de octaedros tipo perovskita que están presentes en la estructura (típicamente $n=1$ ó 2 para W , y $n=1$ para Mo ; ver figura 1a). En el otro caso, en las fases tipo Sillen, las capas $(\text{A}_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$ consisten de tetraedros, en lugar de octaedros sin tener aniones en común. Debido a sus interesantes propiedades ferroeléctricas, estas fases han sido sujetas a muchos estudios, incluyendo estudios estructurales por difracción de rayos-X, difracción de neutrones y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución.³⁻⁶

Se han elegido estos compuestos tomando en cuenta las ventajas que *a priori* representan sus diferentes características: a) su estructura cristalina

basada en capas de octaedros tipo perovskita separadas por láminas de composición $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ que le confiere una estructura abierta útil para experimentar reacciones de inserción; b) los cationes con altos estados de oxidación que forman estos compuestos, por ejemplo Bi^{3+} , W^{6+} y Mo^{6+} , sugieren que una gran cantidad de litio puede ser insertada; c) sus interesantes propiedades eléctricas.

En el presente trabajo se ha llevado a cabo un estudio de la inserción electroquímica de litio en algunas fases de los sistemas $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ y $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ con estructuras tipo Aurivillius y Sillen.^{4,7,8}

En otra parte de este estudio se ha evaluado la fase $\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_8$, la cual se relaciona con la tipo Aurivillius, donde el catión central tiene una valencia $5+$, como electrodo positivo. En contraste con las fases Sillen y Aurivillius, en la fase $\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_8$, las capas de $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ están ausentes y en su lugar está presente una capa simple de átomos de bismuto entre las capas tipo perovskita (ver figura 1b).

* División de Estudios de Posgrado, Posgrado de Materiales, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Universidad Autónoma de Nuevo León, Pedro de Alba s/n, San Nicolás de los Garza, N.L., México.

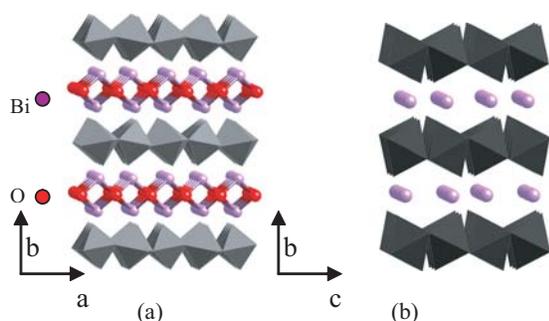


Fig. 1. Representación estructural de la fase Aurivillius Bi_2WO_6 (a) y una fase con estructura relacionada $\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_8$ (b).

Experimental

Los óxidos mixtos fueron preparados por reacción en estado sólido a partir de mezclas estequiométricas de Bi_2O_3 , WO_3 , MoO_3 y Nb_2O_5 . Las mezclas se calentaron en crisoles de alúmina en un horno eléctrico como ha sido descrito en trabajos previos. Después del tratamiento térmico, los productos se enfriaron a temperatura ambiente en aire, se molieron y se analizaron por difracción de rayos-X en polvos.

Los datos de difracción de rayos-X se tomaron en un difractómetro SIEMENS D-5000, con la radiación $K\alpha$ del Cu con un monocromador de níquel. Los experimentos se realizaron en un rango de 2θ de 5° a 90° con un tamaño de paso de $0.05^\circ/\text{s}$. Los electrodos positivos se prepararon en forma de pastillas de 7 mm de diámetro con material activo/carbón amorfo/etilen-propilen-dien terpolímero (EPDT), en una proporción 90/9/1.

Como electrodo negativo y de referencia se utilizó una pastilla de litio y una solución de 1mol dm^{-3} de LiPF_6 en carbonato de etileno/dimetilcarbonato (50/50). Todas las celdas fueron ensambladas dentro de una caja seca llena con argón para evitar la descomposición de litio. En un experimento galvanostático típico se aplicó una densidad de corriente de $\pm 150\mu\text{A}/\text{cm}^2$ para ciclar la celda a diferentes valores de voltajes vs. Li^+/Li^0 . La evolución estructural en el enrejado del anfitrión, conforme la reacción con litio procedió, fue seguida por la técnica de difracción de rayos-X *in*

situ. Para este propósito se utilizó una celda electroquímica diseñada en el laboratorio para este fin específico.⁹ Debido a la pobre cristalinidad de los compuestos litiados, los experimentos de difracción se llevaron a cabo lentamente. De manera típica fue utilizado un tamaño de paso de $0.05^\circ/12\text{s}$ en un rango de 2θ de 20° a 50° .

Resultados y discusiones

El sistema $\text{WO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$

La fase más representativa del sistema, Bi_2WO_6 , se seleccionó para estudiar su capacidad de incorporar litio a través de una reacción de inserción electroquímica. Cuando algunas celdas con configuración $\text{Li}/\text{electrolito}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ fueron cargadas y descargadas, la reacción electroquímica con litio procedió a través de varios pasos, como se muestra en la gráfica de composición vs. voltaje (figura 2). Cuando una celda fue descargada cerca de 0.0 V vs. Li^+/Li^0 , aproximadamente 17.5 átomos de litio por fórmula reaccionaron. Tal cantidad de litio proporcionó una alta capacidad específica de la celda, 670 AhKg^{-1} . Sin embargo, como se muestra en la figura 2, tal capacidad se perdió dramáticamente después del primer ciclo. Durante el proceso de carga, proceso de oxidación, solamente 11.5 iones litio pudieron ser removidos. Se ha relacionado el origen de esta irreversibilidad al proceso que ocurre durante la primera zona de potencial constante, marcado como A, presente durante la descarga de la celda alrededor de 1.5 V vs. Li^+/Li^0 . Se observó una situación similar con otra celda de la misma configuración cuando fue ciclada entre 3.3-0.5 V. En este caso, el Bi_2WO_6 reaccionó con 13.5 litios, produciendo una capacidad específica de la celda de 515 AhKg^{-1} . Es importante notar que en ambas celdas los primeros seis litios incorporados no pudieron ser removidos durante el primer proceso de carga. Después de varios ciclos, la capacidad de remover los litios incorporados se perdió abruptamente.

Cuando el segundo miembro de esta familia fue probado como cátodo, $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$, se observó en la gráfica de composición vs. voltaje una gran similitud con la reacción de litio con Bi_2WO_6 . Durante

la descarga de la celda, entre 3.3-0.5 V, la fase $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ aceptó 16 litios por fórmula (455 AhKg^{-1}). Este proceso se llevó a cabo en varios pasos que involucraron tres regiones de potencial semiconstante separadas por regiones donde existe una caída abrupta de potencial. Como se observó en Bi_2WO_6 , cerca de seis litios se mantuvieron dentro del enrejado cristalino de $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ después de la primera carga (ver figura 3). De lo anterior, parece claro el papel que juegan estos primeros seis litios en la subsecuente irreversibilidad de la reacción.

Para obtener información adicional acerca de la irreversibilidad de la reacción de litio con las fases tipo Aurivillius, se realizó un estudio estructural por difracción de rayos-X durante la descarga de celdas $\text{Li}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ y $\text{Li}/\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$. La figura 4 muestra varios patrones de difracción que se han tomado para diferentes composiciones de $\text{Li}_x\text{Bi}_2\text{WO}_6$ (donde $0 \leq x \leq 12$). La reacción con litio generó materiales que llegaron a ser amorfos, incluso para una composición de $\text{Li}_6\text{Bi}_2\text{WO}_6$ todas las reflexiones del óxido analizado desaparecieron. Con base en estos resultados se confirmó que la región de potencial semiconstante, marcada como A en la figura 2, está asociada con una transformación estructural irreversible del material anfitrión. Esta situación fue confirmada a través de un análisis de la gráfica $I(t)$ en cada paso de potencial en el cual se observa que la corriente tiene un comportamiento diferente a $t^{1/2}$.¹⁰ Resultados similares se

obtuvieron cuando se estudió la reacción de litio con la fase $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$. Por lo anterior, se puede concluir que ambos óxidos no pueden ser considerados como electrodos de solución sólida.

Por medio de un cuidadoso análisis de los patrones de difracción se han detectado algunas reflexiones que fueron asignadas a bismuto metálico cuando $x=6$ litios, (ver los recuadros en la figura 4). La formación de Bi^0 durante la descarga de la celda no es sorprendente tomando en cuenta los trabajos previos acerca de la inserción de litio en $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_9$, una fase relacionada a las Aurivillius. Sin embargo, Arroyo¹¹ no detectó Bi^0 durante la descarga de la celda, reportando sólo su formación cuando muestras litiadas son expuestas al aire, indicando que la reducción de Bi^{3+} ocurrió antes que la de V^{3+} . Adicionalmente, para altos valores en contenido de litio, cuando le celda atraviesa la región B y $x=12$, un barrido lento en 2θ mostró la formación de la aleación BiLi_3 . Esta reacción está bien documentada en la literatura y se conoce que dicha reacción procede a 0.7 V vs Li^+/Li^0 a través de la formación de BiLi , y BiLi_3 .^{12,13} Con base en estos resultados es obvio que la reacción de inserción de litio con estas fases de tungsteno no es factible.

Entre las regiones A y B en la fase Bi_2WO_6 , y entre B y C en la fase $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ se observó una región donde el potencial varía abruptamente con la composición. Esta región, de acuerdo a la gráfica

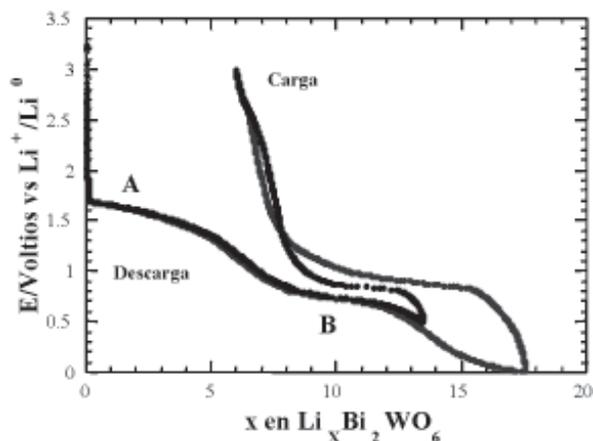


Fig. 2. Gráfica de voltaje-composición obtenida de ciclar dos celdas $\text{Li}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ hasta 0.5 y 0.01V vs. Li^+/Li^0 , respectivamente.

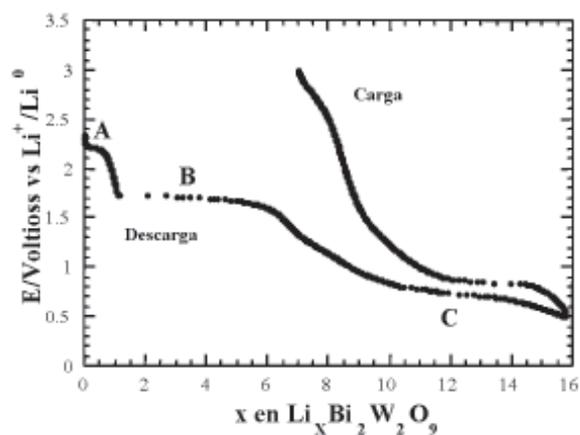


Fig. 3. Gráfica de voltaje vs. composición obtenida de ciclar una celda $\text{Li}/\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ hasta 0.5V vs. Li^+/Li^0 .

de $I(t)$, corresponde a una solución sólida con un intervalo de composición aproximado de dos y cuatro átomos de litio para Bi_2WO_6 y $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$, respectivamente. Sugerimos que la reducción de W^{6+} a W^{4+} (dos electrones asociados con cada W) puede ocurrir en este intervalo, y esta región sería entonces en donde verdaderamente ocurre la inserción de litio.

Es importante notar que una reacción con una gran cantidad de litio implica la reducción a los estados de oxidación más bajos de los elementos que construyen el enrejado de los óxidos. Por lo anterior, en una celda descargada a 0.0 V la cantidad de litio puede ser justificada asociándola a la reducción de W^{4+} a W^0 .

El sistema Nb_2O_5 - WO_3

La reacción electroquímica de litio con el miembro más simple de este sistema, $\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_8$, procedió a través de pasos similares que en las fases de tungsteno. Un máximo de 15 átomos de litio por fórmula reaccionaron con la fase $\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_8$ cuando la celda se descargó cerca de 0.0V vs. Li^+/Li^0 y cerca de 13.5 átomos de litio cuando el voltaje de la celda fue limitado a 0.5V.

La región de potencial semiconstante detectada en la gráfica de E-x, marcada como A en la figura 5, fue fácilmente asociada a la reducción de bismuto a través de los datos de difracción de ra-

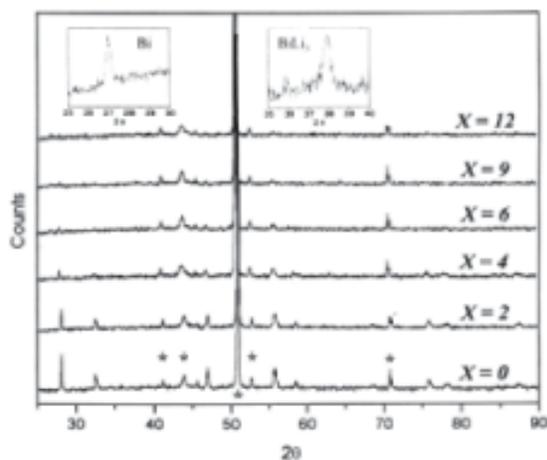


Fig. 4. Patrones de difracción tomados durante la descarga de una celda $\text{Li}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ para formar $\text{Li}_x\text{Bi}_2\text{WO}_6$. (*) Reflexiones del portamuestras.

yo-X. Para altos contenidos de litio, por ejemplo, cuando $x=12$, el estudio de difracción muestra la presencia de la aleación BiLi_3 .

Tomando en cuenta los diferentes arreglos estructurales entre la fase $\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_8$ y las fases Aurivillius de tungsteno, vemos claramente que la reacción con litio está gobernada por la química del bismuto más que por los aspectos estructurales. Es importante remarcar que en algunos datos de la literatura relacionados a la reacción de litio con Bi_2O_3 , se señala que ésta ocurre a través de pasos similares.^{14,15}

El sistema MoO_3 - Bi_2O_3

El diagrama de fases y los compuestos del sistema MoO_3 - Bi_2O_3 han sido sujeto de varios estudios. Es bien conocido que MoO_3 reacciona con Bi_2O_3 en una relación molar 1:1, para formar Bi_2MoO_6 , una fase con estructura tipo Aurivillius. Cuando Bi_2MoO_6 es tratada térmicamente a 640°C , se transforma de manera irreversible a una fase con estructura tipo Sillen donde el Mo cambia de coordinación de octaédrica a tetraédrica.¹⁶

La figura 6 muestra la gráfica de E-x obtenida cuando dos celdas se descargaron hasta 0.01 vs. Li^+/Li^0 usando como material activo cada óxido (de ahora en adelante A- Bi_2MoO_6 y S- Bi_2MoO_6). Estos experimentos exhibieron diferentes comportamientos electroquímicos. Aunque ambas gráficas

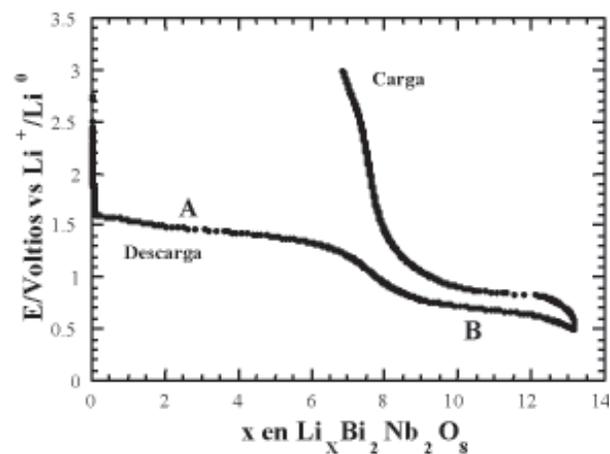


Fig. 5. Gráfica de voltaje vs. composición obtenida de ciclar la celda $\text{Li}/\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_8$ hasta 0.5 vs. Li^+/Li^0 .

se parecen al comportamiento observado en la fase Bi_2WO_6 , en este caso la reacción con litio procedió a través de diferentes mecanismos.

Los datos de difracción de rayos-X fueron recolectados mientras algunas celdas de configuración $\text{Li}/\text{A-Bi}_2\text{MoO}_6$ y $\text{Li}/\text{S-Bi}_2\text{MoO}_6$ se descargaron. Todas las reflexiones de los óxidos de partida se perdieron en ambos casos para $x=2$ y hasta un máximo de composición cercano a $x=12$ las reflexiones de bismuto metálico y de la aleación BiLi_3 no se observaron. Estos datos sugieren que la reacción con litio de las fases de molibdeno procede a través de un mecanismo diferente. Esta hipótesis está en concordancia con los resultados observados cuando hemos descargado y cargado varias celdas hasta 1.6 V vs. Li^+/Li^0 . A diferencia del proceso A en Bi_2WO_6 y $\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_6$, y B en la fase $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$, más del 50% de la cantidad total de litio que ha reaccionado durante este proceso puede ser removido después de la primera carga para $\text{A-Bi}_2\text{MoO}_6$ y $\text{S-Bi}_2\text{MoO}_6$ (ver la figura 7). Por lo tanto, este proceso implica la formación de una nueva fase, la cual ofrece una mayor capacidad para insertar y desinsertar litio, aunque tal capacidad se pierde después de varios ciclos de carga y descarga.

Desafortunadamente, la naturaleza de esta fase no pudo ser elucidada a través de la difracción de rayos-X, y por esta razón nuevos experimentos de difracción, ahora de electrones, están en progreso. Sin embargo, la formación de esta nueva fase im-

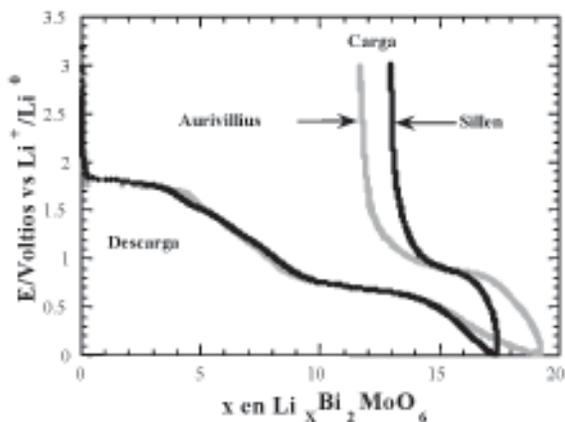


Fig. 6. Gráfica de voltaje vs. composición obtenida de ciclar una celda $\text{Li}/\text{A-Bi}_2\text{MoO}_6$ y $\text{Li}/\text{S-Bi}_2\text{MoO}_6$ hasta 0.01V vs. Li^+/Li^0 , respectivamente.

plica la reducción Bi^{3+} a Bi^0 , como se observó en las fases de tungsteno y niobio. Esta situación se confirmó por medio de la cristalización a 550°C en una ampolla a vacío de la fase amorfa con $2 \leq x \leq 6$. En todos los casos, la difracción de rayos-X mostró la formación de Bi^0 .

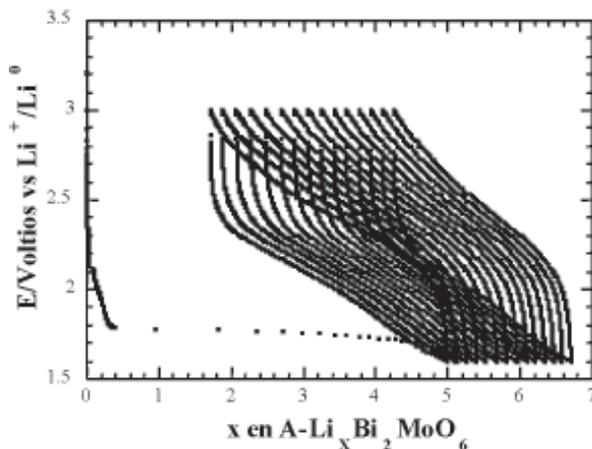


Fig. 7. Gráfica de voltaje vs. composición obtenida ciclar una celda $\text{Li}/\text{S-Bi}_2\text{MoO}_6$ descargada hasta 1.6V vs. Li^+/Li^0 .

Conclusiones

La inserción de litio es solamente factible en los óxidos de molibdeno. En el caso contrario, la reacción de las fases de tungsteno y niobio con litio está gobernada por la química del bismuto, más que por el aspecto estructural de las fases anfitrionas.

Debido al alto estado de oxidación de los elementos involucrados en el enrejado, la cantidad de átomos de litio incorporados en los óxidos de tungsteno y niobio fue alta, pero debido a la transformación estructural irreversible del anfitrión, la capacidad específica de la celda se perdió dramáticamente después del primer ciclo. Tomando en cuenta este comportamiento, se sugiere que estas fases sólo pueden ser consideradas como cátodos en baterías primarias de litio.

El origen de la irreversibilidad de la reacción con litio de las fases Aurivillius de tungsteno y la fase relacionada de niobio está asociado con la reducción irreversible del Bi^{3+} a Bi^0 , como fue confirmado por los experimentos de difracción de rayos-X.

Cuando se realizaron experimentos similares, para las fases de molibdeno tipo Aurivillius y Sillen, se detectó un mecanismo de reacción con litio diferente. En este caso, una nueva fase fue formada a altos valores de voltaje y tiene la capacidad de insertar y desinsertar litio con cierta reversibilidad. Debido a que esta fase es amorfa, no se puede concluir acerca del origen de esta reversibilidad. Sin embargo, como se demostró por difracción de rayos-X, arreglos estructurales importantes tuvieron lugar cuando pequeñas cantidades de litio se insertaron, involucrando éstos la reducción del bismuto. Teniendo en mente estos resultados, es obvia la importancia de esta nueva fase en la reversibilidad del primer proceso.

Aunque el Bi es esencial para la formación del enrejado en las fases tipo Aurivillius, éste juega un papel negativo en el proceso de inserción. Por esta razón se puede concluir que se pueden obtener mejores resultados, si se utiliza como anfitrión una fase con estructura abierta como la tipo Aurivillius, pero sin la presencia de bismuto en su enrejado. Además de los compuestos de bismuto, solamente los óxidos de antimonio exhiben este enrejado, pero se ha demostrado que siguen un comportamiento similar a los compuestos con bismuto.

Resumen

Algunas fases tipo Aurivillius y Sillen han sido probadas como electrodos positivos para baterías secundarias a través de un estudio electroquímico. Se ha llevado a cabo un estudio electroquímico y estructural de la reacción con litio de las fases más representativas de los sistemas $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ y $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$. Aunque la cantidad de litio incorporado en todos los casos fue grande, debido a la transformación irreversible de la matriz de la fase anfitrión, la capacidad específica de las celdas se perdió abruptamente después del primer ciclo. Con base en los datos de difracción de rayos-X *in situ* de las fases litiadas, se propone un mecanismo de reacción.

Palabras clave: Inserción de litio, Baterías de litio, Fases Aurivillius.

Abstract

Some Aurivillius and Sillen phases have been tested as positive electrode materials for secondary lithium batteries through an electrochemical study. We have carried out an electrochemical and structural study of the lithium reaction with some of the most representative phases of the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$, and $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ systems. Although the amount of lithium atoms incorporated in all cases was large, due to irreversible structural transformations in the matrix of the host, specific capacity of the cells was dramatically lost after the first cycle. On the basis of *in situ* X-ray diffraction data of lithiated phases, we propose a reaction mechanism.

Keywords: Lithium insertion, Lithium batteries, Aurivillius phases.

Agradecimientos

Agradecemos a Conacyt por su apoyo a este trabajo de investigación, a través del proyecto 43800, y a la UANL, por su apoyo invaluable a través del proyecto Paicyt CA734-02.

Referencias

1. B. Aurivillius, *Arkiv Kemi*. 1 (1949) 463.
2. L. Sillen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 246 (1941) 331.
3. D. A. Jefferson, J. Gopalakrishnan, A. Ramanan, *Mater. Res. Bull.* 17 (1982) 269.
4. R. W. Wolfe, R. E. Newnham, M. I. Kay, *Solid State Comm.* 7 (1969) 1797.
5. Y. Bando, A. Watanabe, Y. Sekikawa, M. Goto, S. Horiuchi, *Acta Cryst.* 35 (1979) 142.
6. S. N. Hoda, L. L. Y. Chang, *J. Amer. Ceram. Soc.* 57 (1974) 323.
7. T. Chen, G. S. Smith, *J. Solid State Chem.* 13 (1975) 288.
8. Y. Bando, A. Watanabe, Y. Sekikawa, M. Goto, S. Horiuchi, *Acta Cryst.* A35 (1979) 142.
9. L. Treviño, MSc. Thesis UANL México (1998).
10. Y. Chabre, J. Pannetier, *Prog. Solid State Chem.* 23 (1995) 1.

11. M. E. Arroyo, E. Morán, F. García-Alvarado, Inter. Journal of Inorg Mat. 1 (1999) 83.
12. W. Weppner, R. A. Huggins, J. Solid State Chem. 22 (1977) 297.
13. W. Weppner, R. A. Huggins, J. Electrochem. Soc. 125 (1977) 1569.
14. P. Fiordiponti, G. Pistoia, C. Temperoni, J. Electrochem. Soc. 125 (1978) 7.
15. T. Brousse, D. Defives, L. Pasquereau, S. M. Lee, U. Herterich, D.M. Scleich, Ionics 3 (1997) 332.
16. G. Blasse, J. Inorg. Nucl. Chem. 128 (1966) 1124.

Recepción: 24 de junio de 2005
Aceptación: 30 de agosto de 2005