

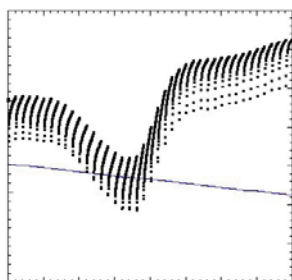
Electroquímica de la reacción de litio con el tungstato $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$

Francisco E. Longoria Rodríguez^A, Azael Martínez-De la Cruz^B, Lucy T. González^A, Mario R. González-Quijada^A

^A Departamento de Ciencias, Núcleo de Monagas, Universidad de Oriente, Venezuela

^B FIME-UANL

longer26@yahoo.com.mx , azael70@yahoo.com.mx



RESUMEN

En este trabajo se estudió la reacción de la inserción de litio en el tungstato de bismuto $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$, sintetizado mediante reacción en estado sólido y probado como electrodo positivo en celdas electroquímicas. Las celdas presentaron una alta capacidad específica debido a la capacidad que presentó el óxido para aceptar 98 iones litio por unidad fórmula de $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$. Sin embargo, dicha capacidad se perdió abruptamente después del primer ciclo de carga-descarga de la celda debido a una transformación irreversible de la estructura cristalina del tungstato. El estudio establece que más allá del arreglo cristalino, la presencia de bismuto en éste tiene mayor influencia en el comportamiento electroquímico ante la reacción de inserción de litio.

PALABRAS CLAVE

Litio, inserción, tungstato de bismuto, síntesis, celda electroquímica.

ABSTRACT

The reaction lithium insertion of bismuth tungstate $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$ was studied in this work synthesized by solid state reaction and tested as positive electrode in electrochemical cells. The cells showed a high specific capacity due to the ability shown by the oxide to accept 98 lithium ions per unit formula of $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$. However, this capacity was lost abruptly after the first cycle of charge-discharge of the cell due to an irreversible transformation of the crystalline structure of the tungstate. The study established that further that the crystalline arrangement, the presence of the bismuth on it has a greater influence in the electrochemical behavior of the reaction with lithium.

KEYWORDS

Lithium, insertion, bismuth tungstate, synthesis, electrochemical cell.

INTRODUCCIÓN

Los óxidos binarios del diagrama de fases $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ han sido estudiados extensamente debido a su conductividad iónica, ferroelectricidad, piezoelectricidad, piroelectricidad, susceptibilidad dieléctrica no lineal y actividad catalítica.¹⁻⁵

La estructura de las fases Aurivillius se describe como láminas de $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$, separadas por capas de octaedros tipo perovskita de composición $(\text{W}_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$, donde “n” representa el número de capas de octaedros presente en la estructura. En particular las fases con estructura tipo Aurivillius $(\text{Bi}_2\text{W}_n\text{O}_{3n+3})$ de este sistema han despertado gran interés desde su descubrimiento debido a su estructura cristalina laminar y a sus propiedades físicas, lo cual ha permitido conocer más acerca de la química del bismuto y su par de electrones desapareados.⁶⁻⁷

En años recientes numerosos óxidos de metales de transición han sido estudiados, debido a su aplicación potencial como electrodos en baterías recargables de litio o como materiales activos en diversos dispositivos electroquímicos.⁸⁻⁹ La capacidad de estos materiales viene determinada por su habilidad para reaccionar con litio a través de una reacción de inserción. Dentro de este tipo de materiales, los tungstatos de bismuto con estructura tipo Aurivillius Bi_2WO_6 y $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ han sido probados como electrodos para la inserción electroquímica de litio.¹⁰⁻¹¹ Puesto que estos óxidos presentan una estructura abierta con elementos en alto estado de oxidación, la cantidad de litio insertado origina altos valores de capacidad específica de celda. No obstante, estos valores se pueden ver afectados por una transformación estructural irreversible del compuesto de partida, la cual implica la reducción de Bi^{3+} a Bi^0 y producen un notable descenso en el valor de la capacidad de la celda.

La fase $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$ cristaliza en la zona rica en bismuto en el sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$. Este material es de gran interés debido a su alta conductividad iónica.¹²⁻¹³ La estructura de este óxido binario ha sido descrita como una estructura derivada de la fluorita, con un grupo espacial $I4_1$ y parámetros de celda de $a=12.513(2) \text{ \AA}$ y $c=11.231(4) \text{ \AA}$ ¹⁴ (figura 1).

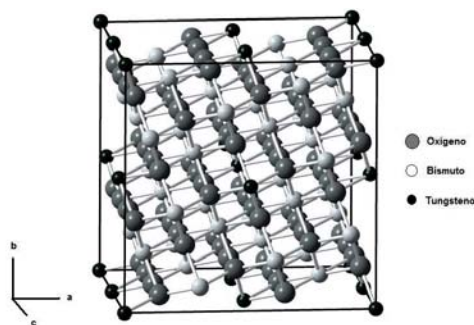


Fig. 1. Estructura cristalina del tungstato $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$.

La influencia del par de electrones desapareados del bismuto no se manifiesta de manera significativa en la estructura del $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$, a diferencia de las fases tipo Aurivillius, en donde juega un papel definitivo en la formación de su enrejado cristalino. En este sentido, en el presente trabajo de investigación se ha llevado a cabo el estudio de la reacción electroquímica de litio con el tungstato de bismuto $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$ con la finalidad de establecer la influencia que tienen en este proceso tanto la química del bismuto como los elementos estructurales presentes.

EXPERIMENTACIÓN

El tungstato $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$ se sintetizó a partir de los óxidos Bi_2O_3 y WO_3 mediante reacción en estado sólido. Ambos compuestos se mezclaron en proporciones estequiométricas y la mezcla fue tratada térmicamente en un horno eléctrico a 800°C durante 48 h. El producto obtenido se dejó enfriar a temperatura ambiente, fue molido y analizado mediante difracción de rayos-X en polvo en un difractómetro SIEMENS D-5000 con radiación K_α del Cu y un monocromador de níquel. El análisis se realizó en un rango 2θ de 5° a 90° con un paso de $0.05^\circ/\text{s}$.

El estudio electroquímico de la reacción de litio se efectuó en celdas tipo Swagelok, en las cuales el litio actuó como electrodo negativo y de referencia, mientras que el electrodo positivo fue una pastilla de 7 mm de diámetro preparada con un 89% de material activo, 10% de carbón amorfo conductor y 1% de etilen-propilen-dien-terpolímero (EPDT) (figura 2). Como electrolito se utilizó una solución de 1 mol/dm^3 de LiPF_6 en un mezcla 1:1 de carbonato de etileno y carbonato de dimetilo. Todas las celdas fueron ensambladas dentro de una caja seca llena con argón para evitar la descomposición del litio.

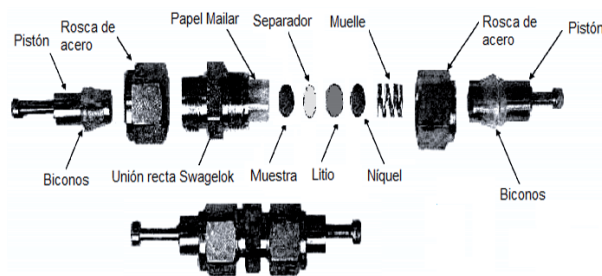


Fig. 2. Esquema de los componentes de la celda tipo Swagelok.

En un experimento galvanostático típico, se utilizó una densidad de corriente $\pm 150 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para ciclar la celda a diferentes valores de Voltajes vs Li^+/Li^0 en un sistema multicanal potenciostato/galvanostato tipo MacPile II.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El difractograma del sólido resultante de la síntesis del tungstato $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$ se muestra en la figura 3. La indexación de las reflexiones muestra una total concordancia con el patrón de referencia JCPDS No. 390061.

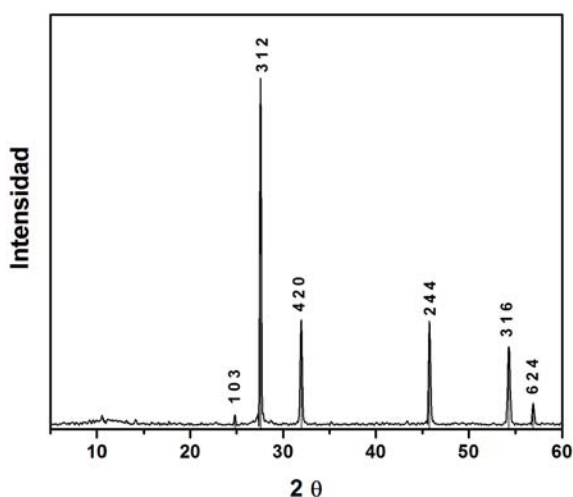


Fig. 3. Difractograma de la fase $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$.

El resultado de un ciclo de carga-descarga de dos celdas electroquímicas de configuración $\text{Li}/\text{electrolito}/\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$, bajo condiciones galvanostáticas hasta potenciales finales de trabajo de 0.5 V y 0.08 V vs Li^+/Li^0 , se muestra en la figura 4. La cantidad de litio que ha reaccionado hasta estos valores mínimos de potencial fue de 88 y 98 litios, respectivamente, lo cual les confiere una capacidad específica de celda superior a los 600 Ah/kg. Durante la descarga de la celda se observa en el perfil de la curva $E(x)$ que la reacción ocurre a través de tres zonas de potencial semiconstante identificadas como A, B y C, separadas por regiones en donde el potencial varía abruptamente con la composición marcadas con los números I, II, III y IV. La medida de la variación de la diferencia de potencial entre los electrodos cuando se les aplica una corriente constante, proporciona en el caso de producirse una reacción de intercalación información sobre la naturaleza de los compuestos, cuya composición media se puede calcular a través de

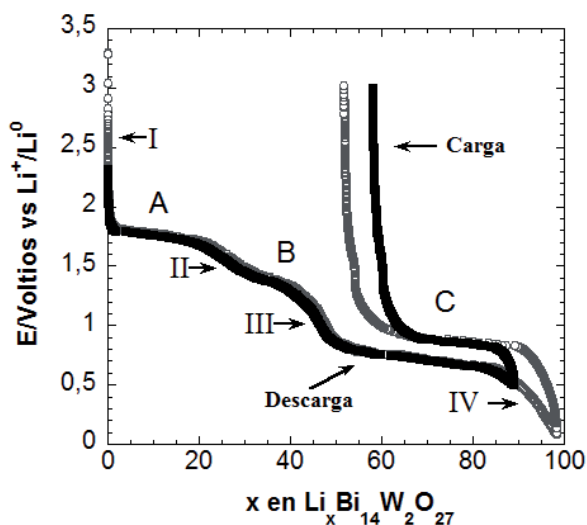


Fig. 4. Gráfica de $E(x)$ de un conjunto de celdas de la fase $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$.

la Ley de Faraday. En primera instancia una variación continua de potencial en función de la composición denota la formación gradual de una solución sólida; mientras que una constancia en el valor del potencial para un intervalo de composición dado está asociada con una transición de fase de primer orden.

En el proceso de carga, en ambas celdas, el sistema sólo puede remover los iones litio correspondientes al proceso C, lo que implica una pérdida drástica de la capacidad específica de la celda en los ciclos subsecuentes de carga-descarga debido a la existencia de procesos irreversibles.

En la tabla I se muestra la capacidad específica de las celdas durante los tres primeros ciclos de carga-descarga. Como se puede apreciar en dicha tabla, más de la mitad de la capacidad se pierde conforme transcurren los ciclos de carga-descarga, debido a la incapacidad del sistema para remover una gran cantidad de iones litio durante el proceso de carga.

En un análisis detallado de las curvas $E(x)$ se puede establecer que la cantidad de litio que ha

Tabla I. Variación de la capacidad específica conforme al número de ciclos para la fase $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$.

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

reaccionado en los procesos identificados como A y B (de naturaleza irreversible), equivale a la cantidad necesaria para reducir todo el bismuto presente en el compuesto hasta su estado elemental, ya que la suma de los iones litio involucrados da un valor de 42. Por otra parte, durante la tercer región de potencial constante identificada como C, la cual aparece a un valor cercano a 0.7 V vs Li^+/Li^0 , se incorporan al menos 42 iones litio adicionales. Tal cantidad de litio es suficiente para promover una nueva reducción del Bi elemental ahora a su forma Bi^{3-} y dar paso a la formación consecutiva de las aleaciones BiLi y BiLi_3 . En la literatura se ha reportado que la formación de éstas ocurre a valores de potencial similares al que aparece el proceso C.^{10, 15, 16} La región de caída de potencial ubicada entre las zonas B y C, involucra la reacción de 4 iones litio, mediante un mecanismo de solución sólida, posiblemente asociado a la reducción de W^{6+} a W^{4+} en los 2 átomos de tungsteno.

En el caso de la celda descargada hasta un potencial de trabajo de 0.08 V vs Li^+/Li^0 , después del proceso C existe una región donde el potencial varía con respecto a la composición, dicha región abarca una cantidad aproximada de 10 iones litio, esta cantidad es mayor al teórico esperado para la reducción de los átomos de tungsteno de 4^+ a su estado elemental. Este fenómeno se ha observado en otros compuestos que se descomponen a bajos potenciales.¹⁷⁻¹⁹ 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.

En un ciclado de la celda electroquímica en condiciones potencioestáticas, cuyo resultado se muestra en la figura 5, se observa, la presencia de tres mínimos de reducción que son atribuidos a cada una de las zonas de potencial semi-constante presentes durante la descarga de la celda en los experimentos galvanostáticos. Durante la carga de la celda en el experimento potencioestático, se observa sólo un máximo de oxidación atribuido al proceso identificado con la letra C, corroborando la naturaleza reversible de dicho proceso y el carácter irreversible de los procesos A y B.

Para confirmar la interpretación del diagrama de $E(x)$ se analizó a detalle la cinética de la reacción de litio con el tungstato $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$ a través de las curvas de relajación $I(t)$ en un experimento potencioestático.

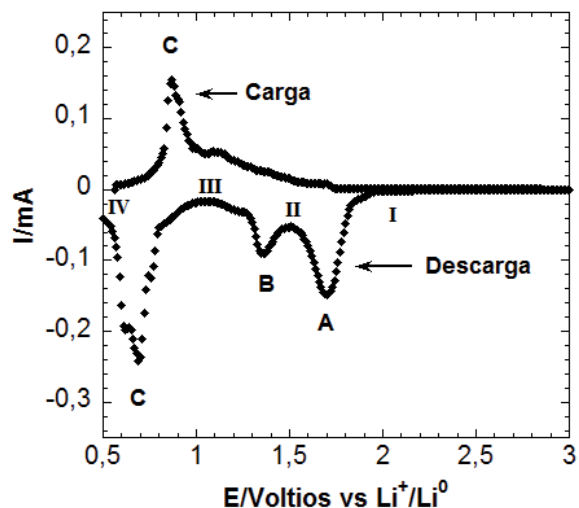


Fig. 5. Voltamograma de una celda de la fase $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$.

Como se puede observar en la figura 6, cuando el sistema atraviesa cada uno de los mínimos de reducción (procesos identificados como A, B, y C en el diagrama E vs x), el comportamiento de las curvas no obedece la ley de $t^{1/2}$, por lo cual, se puede inferir que la difusión del ion litio no es el proceso que regula la velocidad de la reacción. Lo anterior indica que el sistema atraviesa una región bifásica donde tiene lugar una transición de fase de primer orden. Por otra parte, cuando el sistema atraviesa las regiones en donde el potencial varía con respecto a la composición (procesos marcados como I, II, III y IV en la gráfica de E vs x), el comportamiento de las curvas de relajación es homogéneo, típico de la formación de soluciones sólidas. Estos resultados están en concordancia con la primera interpretación realizada al diagrama de potencial contra la composición.

Por todo lo antes expuesto, se puede establecer que existe una semejanza en el comportamiento electroquímico que presenta el tungstato $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$ y las fases con estructura tipo Aurivillius del sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ estudiadas en trabajos previos.¹⁰⁻¹¹ Es importante notar que la estructura cristalina de $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$ es diferente a la estructura tipo Aurivillius que presentan otros tungstatos de bismuto dentro del mismo diagrama de fases. Dada la similitud observada entre el comportamiento de $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$ y los tungstatos tipo Aurivillius ante la inserción de litio, parece claro que es la naturaleza química de los elementos presentes en los tungstato de bismuto la que gobierna su comportamiento electroquímico y no los factores estructurales.

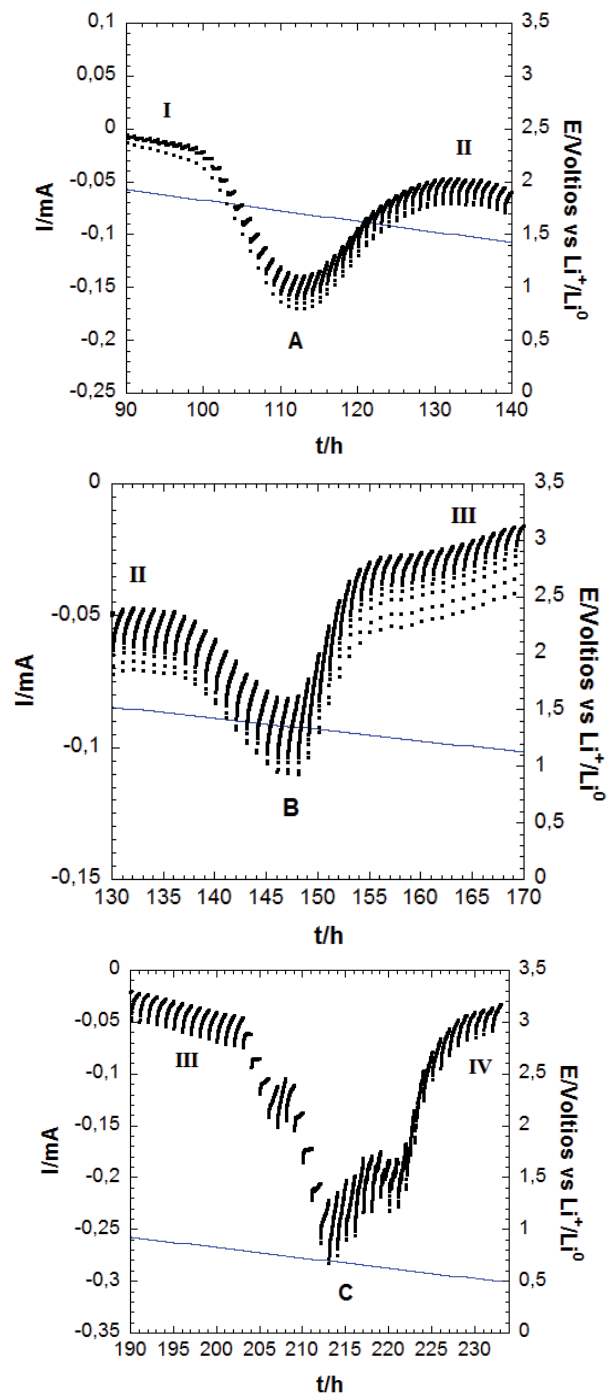


Fig. 6. Curvas de relajación de cada uno de los mínimos de reducción presentes en el diagrama de $I(E)$.

CONCLUSIONES

En el estudio de la reacción electroquímica de litio en el tungstato de bismuto $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$ se determinó que la descarga de la celda se lleva a cabo a través de tres zonas de transición de fase de primer orden y cuatro

regiones de solución sólida, lo anterior fue confirmado mediante el estudio de la cinética de la reacción.

Los altos valores de capacidades específicas (mayores a 600 Ah/kg) mostradas por las celdas de configuración $\text{Li}/\text{electrolito}/\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$ se deben a que el tungstato posee en su enrejado átomos con altos estados de oxidación, los cuales son reducidos hasta su estado elemental permitiendo así la incorporación de una gran cantidad de iones litio en el sistema. Lo anterior implica que este óxido puede ser considerado como electrodo positivo en baterías primarias de litio.

Debido a la similitud del comportamiento electroquímico del óxido $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$ con otros tungstato del mismo diagrama de fases, se puede establecer que es la química de los elementos presentes en este compuesto la que gobierna su comportamiento en la reacción electroquímica.

REFERENCIAS

1. H. W. Newkirk, P. Quadflieg, J. Liebertz, A. Kockel, Growth, Crystallography, and Dielectric Properties of Bismuth Tungstate (Bi_2WO_6), *Ferroelectrics* 4 (1972) 51.
2. S. Yu. Stefanovich, Yu. N. Venetsev, Definition of some parameters of ferroelectric crystals by the SHG method, *Phys. Status Solidi A*, 20 (1973) 49.
3. V. I. Utkin, Yu. E. Roginskaya, V. I. Voronka, V. K. Yanovskii, B. Sh. Galyamov, Yu. N. Venetsev, Dielectric properties, electrical conductivity, and relaxation phenomena in ferroelectric Bi_2WO_6 , *Phys. Status Solidi A* 59 (1980) 75.
4. C. Zhang, Y. Zhu, Synthesis of Square Bi_2WO_6 Nanoplates as High-Activity Visible-Light-Driven Photocatalysts, *Chem. Mater.* 17 (2005) 3537.
5. S. Zhang, C. Zhang, Y. Man, Y. Zhu, Visible-light-driven photocatalyst of Bi_2WO_6 nanoparticles prepared via amorphous complex precursor and photocatalytic properties, *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 62.
6. B. Aurivillius, *Ark. Kemi. Mixed Bismuth Oxides with Layer Lattices: I*, 1 (1949) 463.
7. L. Sillen, The crystal structure of some cadmium/bismuth oxychloride and bromide oxides, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 246 (1941) 331.

8. Manthiram A. y Kim J., Low Temperature Synthesis of Insertion Oxides for Lithium Batteries, *Chem. Mater.* 10 (1998) 2895.
9. Granqvist C.G., Electrochromic tungsten oxide films: Review of progress 1993–1998, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 60 (2000) 201.
10. F.E. Longoria Rodríguez, A Martínez-de la Cruz, Electrochemical study of the reaction of lithium with Aurivillius and related phases, *Mater. Res. Bull.* 36 (2001) 1195.
11. A Martínez-de la Cruz, F.E. Longoria Rodríguez, Electrochemical lithium insertion in the solid solution $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Sb}_2\text{WO}_6$ with Aurivillius framework, *Mater. Res. Bull.* 42 (2007) 1851.
12. G.A. Tompsett, N.M. Sammes, Y. Zhangaand A. Watanabe, Characterisation of WO_3 -, V_2O_5 -, and P_2O_5 -doped bismuth oxides by x-ray diffraction and Raman spectroscopy, *Solid State Ionics*, 113-115 (1998) 631.
13. A. Watanabe, N. Ishizawa, M. Kato, An outline of the structure of $7\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{WO}_3$ and its solid solutions, *Journal of Solid State Chem.* 60 (1985) 252.
14. M. Nespolo, A. Watanabe, Y. Suetsugu, Re-Investigation of the Structure of $7\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{WO}_3$ by Single-Crystal X-ray Diffraction, *Crystal Research and Technology* 37 (2002) 414.
15. W. Weppner, R. A. Huggins, Electrochemical investigation of the chemical diffusion, partial ionic conductivities, and other kinetic parameters in Li_3Sb and Li_3Bi , *J. Solid State. Chem.* 22 (1977) 297.
16. W. Weppner, R. A. Huggins, Determination of the kinetic parameters of mixed-conducting electrodes and applications to the system Li_3Sb , *J. Electrochem. Soc.* 124 (1977) 1569.
17. E. Baudrin, S. Laruelle, S. Denis, M. Touboul, J. Tarascon, Synthesis and electrochemical properties of cobalt vanadates vs. lithium, *Solid State Ionics* 123 (1999) 139.
18. S. Patoux, R. Vannier, G. Mairesse, G. Nowogroki, J. Tarascon, Lithium- and Proton-Driven Redox Reactions in BIMEVOX-Type Phases, *Chem. Mater.* 13, (2001) 500.
19. S. Patoux, C. Masquelier, Chemical and Electrochemical Insertion of Lithium into Two Allotropic Varieties of NbPO_5 , *Chem. Mater.* 14 (2002) 2334-2341.



MONTERREY CULTURA INDUSTRIAL A.C.

CONOCIMIENTO Y DIFUSIÓN
DE LA CULTURA INDUSTRIAL
DE MONTERREY

<http://www.monterreyculturaindustrial.org>

Editor: Javier Rojas Sandoval