

# Transiciones orden-desorden en la solución sólida $\text{Na}_x\text{W}_{18}\text{O}_{49}$

Azael Martínez de la Cruz, Flaviano García Alvarado\*

Numerosos óxidos y calcogenuros de metales de transición han sido estudiados extensamente, debido a su potencial aplicación como electrodos en baterías recargables de litio o como materiales activos en diversos dispositivos electroquímicos.<sup>1</sup> La capacidad de estos materiales viene determinada por su habilidad para reaccionar con litio a través de una reacción de inserción. En este sentido, varias técnicas electroquímicas han sido desarrolladas con el fin de conocer los mecanismos inherentes a este tipo de reacciones.<sup>2-4</sup> Por ejemplo, el diagrama voltaje-composición  $E(x)$ , provee información acerca de la termodinámica de la reacción de inserción: un dominio de solución sólida puede ser identificado por una variación continua del potencial con respecto a la composición, debido a la tendencia natural a la igualación del potencial químico de los electrodos participantes en la reacción. Por otro lado, la presencia de mesetas de potencial en un intervalo de composición pueden ser asociadas a transiciones de primer orden, donde una fase es formada a partir de otra.

En 1979 Thompson<sup>4</sup> introdujo el término capacidad incremental ( $-\partial x/\partial E$ ) para detectar con alta resolución los diferentes procesos que ocurren en un electrodo durante una reacción de inserción. Así es posible asociar la información proporcionada por el diagrama  $-\partial x/\partial E$  vs  $E$  con transiciones continuas o de primer orden.<sup>5,6</sup>

En años recientes se ha desarrollado una eficiente técnica electroquímica para caracterizar los electrodos de inserción que por sus siglas en inglés se le denomina en la literatura como SPECS (Step Potential Electrochemical Spectroscopy).<sup>7-9</sup> Esencialmente ésta consiste en aplicar pequeños pasos de potencial a la celda y registrar simultáneamente el decaimiento de la corriente con respecto al tiempo para cada paso de potencial. A través del análisis de esta información se puede elucidar el mecanis-

mo de reacción que opera en un electrodo de inserción.

En este trabajo presentamos un estudio de la inserción de sodio en  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ . Este óxido presenta una estructura formada por pares de columnas pentagonales unidas por la compartición de aristas de uno de sus octaedros. Estos pares de columnas están conectadas a lo largo de la dirección a- y c-. El eje corto, b, tiene la longitud del parámetro de celda de la perovskita; y en esta dirección la unión de octaedros es a través de sus vértices.<sup>10,11</sup> En la figura 1 se muestra una proyección de esta estructura a

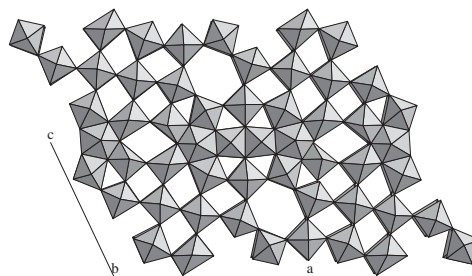


Fig. 1. Representación de la estructura de  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$  a lo largo del eje b. Tres tipos de túneles pueden ser observados: hexagonales, cuadrangulares y triangulares.

lo largo del eje corto, donde es posible apreciar que este enrejado cristalino produce tres tipos de huecos vacíos: de tipo hexagonal, de tipo cuadrangular y de tipo triangular.

Continuando nuestras investigaciones sobre la inserción de litio en  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ <sup>12,13</sup> presentamos ahora la inserción de sodio en este óxido. Los diversos procesos detectados en la curva  $E(x)$  han sido estudiados con detalle por la mencionada técnica de

\* Facultad de Ciencias Químicas, UANL.

SPECS y adicionalmente hemos realizado un estudio estructural por difracción de electrones que ha permitido validar el mecanismo de reacción propuesto.

## Experimento

La síntesis de  $W_{18}O_{49}$  fue realizada por reacción en estado sólido, en la proporción estequiométrica adecuada, de  $WO_3$  y W. El trióxido de tungsteno fue obtenido por la descomposición térmica del  $H_2WO_4$  a  $850^\circ C$  por tres días. Con el fin de evitar una oxidación y tener un control de la estequiometría, la mezcla de reacción fue colocada dentro de una ampolla de cuarzo que fue evacuada y sellada antes del tratamiento térmico; el cual consistió en un calentamiento a  $1000^\circ C$  por tres días.

La caracterización estructural de  $W_{18}O_{49}$  y  $Na_xW_{18}O_{49}$  fue realizada a través de la técnica de difracción de rayos-X en polvo; se utilizó un difractómetro de rayos-X SIEMENS modelo D-5000 con radiación de  $Cu\ k_\alpha$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ). Adicionalmente, los compuestos con fórmula  $Na_xW_{18}O_{49}$  fueron caracterizados mediante difracción de electrones en un microscopio electrónico tipo JEOL 2000FX.

La inserción electroquímica fue realizada en un potencióstato/galvanostato tipo MacPile. Los experimentos fueron realizados en una celda tipo Swagelok<sup>14</sup>, utilizando sodio metal como electrodo negativo y una solución 1 M de  $NaClO_4$  en carbonato de propileno (PC) como electrolito. El electrodo positivo, una pastilla de aproximadamente 200 mg, estuvo constituido por una mezcla homogénea de material activo, carbón conductor y un aglutinante en la proporción de 90/9/1. Dada la naturaleza reactiva del sodio, todas las operaciones de ensamblaje de la celda fueron realizadas dentro de una caja seca MBraun, con un bajo contenido en vapor de agua y oxígeno. Las celdas electroquímicas fueron cicladas en condiciones potencióstáticas, utilizando la técnica de SPECS a una velocidad de barrido de 10 mV/20 h en carga y descarga.

La evaluación del coeficiente de difusión del sodio fue realizada con el método potencióstático encontrado en la literatura.<sup>3</sup> Para este propósito hemos estimado el área superficial del material activo asumiendo que los granos que lo constituyen son esféricos, con un diámetro próximo al valor de su tamaño de partícula promedio. Por lo anterior, el tamaño de partícula de  $W_{18}O_{49}$  fue medido en un analizador tipo

Master SizerX de Malvern, como ha sido descrito en un trabajo reciente.<sup>15</sup> Todos los experimentos electroquímicos fueron realizados en condiciones isotérmicas ( $35 \pm 0.2^\circ C$ ) para evitar variaciones en las medidas electroquímicas.

La síntesis de las muestras  $Na_xW_{18}O_{49}$  para su posterior caracterización estructural fue realizada por métodos electroquímicos en condiciones potencióstáticas. La composición fue establecida siguiendo la Ley de Faraday, registrando la cantidad de corriente que circuló por el sistema. Así, diversas celdas fueron descargadas con una velocidad de barrido de  $-10\text{mV/h}$  hasta valores predeterminados de composición ( $x$ ). Cuando se cumplió la condición  $I < I_0/1000$ , la duración del paso de potencial fue interrumpida y un nuevo paso fue aplicado. Con el fin de obtener las muestras libres de impurezas, los cátodos estuvieron formados sólo de material activo.

## Resultados

Cuando el sodio es insertado electroquímicamente en  $W_{18}O_{49}$  el voltaje de la celda  $Na/NaClO_4$  (1 M) + PC/ $W_{18}O_{49}$  varía con la composición, como lo muestra la figura 2. La reversibilidad de la inserción de sodio queda de manifiesto por la similitud de las correspondientes curvas de carga-descarga de la celda durante el primer ciclo entre los límites de potencial 3.3-1.0 V vs  $Na^+/Na^0$ . Es importante mencionar que cuando la celda fue descargada por debajo de 1.0 V, cerca de 2 Na por fórmula fueron insertados de manera irreversible. Como se aprecia en esta misma figura, la inserción de sodio en  $W_{18}O_{49}$  procede a través de un mecanismo que implica varios pasos deducidos de los diferentes cambios de pendiente de la curva  $E(x)$ , esto es, variaciones abruptas de potencial para las regiones marcadas como I, II y III, y regiones de potencial semiconstante marcadas como A y B.

A fin de conocer el origen de estos procesos, se ha analizado con más detalle la información obtenida por la SPECS. En este sentido, después de revisar la relajación de la corriente con respecto al tiempo para cada paso de potencial, se ha deducido la existencia de una solución sólida en todo el intervalo de composición  $Na_xW_{18}O_{49}$  ( $0 \leq x \leq 1.8$ ). La figura 3 muestra el cronoamperograma de la celda  $Na//W_{18}O_{49}$  descargada a una velocidad de barrido de  $-10\text{mV}/20 \text{ h}$ . No obstante, es importante

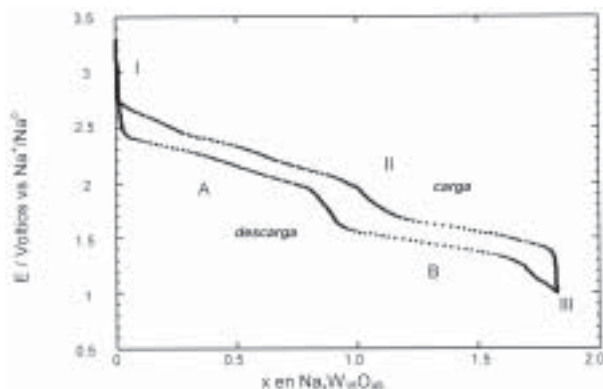


Fig. 2. Diagrama voltaje-composición obtenido del ciclado potencioestático de la celda  $\text{Na//W}_{18}\text{O}_{49}$ .

mencionar que esta duración de paso sólo fue mantenida mientras se cumplía la condición  $I > I_0/100$ .

Para valores de potencial altos, durante el inicio de la reacción de inserción, sólo fueron detectadas pequeñas cantidades de corriente y la celda exhibió una baja capacidad (región I). Por debajo de

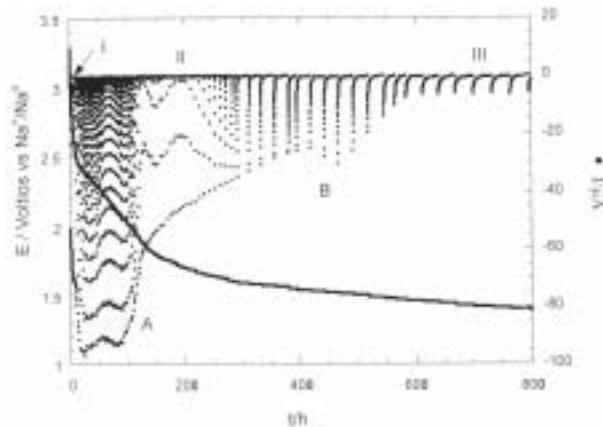


Fig. 3. Variación de la intensidad de corriente con respecto al tiempo para cada paso de potencial de una celda  $\text{Na//W}_{18}\text{O}_{49}$  descargada a una velocidad de barrido de  $10\text{mV}/20\text{ h}$ .

$2.45\text{ V}$  la celda mostró una alta capacidad (regiones A y B), excepto en las regiones marcadas como II y III, donde nuevamente se observó un descenso en la capacidad de la celda. Como muestra el cronograma, en todo el intervalo de composición la corriente decayó a cero antes de la aplicación del siguiente potencial. Se deduce, por tanto, que la difusión de los iones sodio a través del enrejado cristalino es el proceso que determina la velocidad de reacción en todo el intervalo de composi-

ción  $\text{Na}_x\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ . Tomando esto en cuenta se puede afirmar que la inserción de sodio en  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$  procede a través de la formación de una solución sólida  $\text{Na}_x\text{W}_{18}\text{O}_{49}$  con un intervalo de composición ( $0 \leq x \leq 1.8$ ). Bajo este orden de ideas, los distintos procesos observados a lo largo de la solución sólida sólo pueden ser atribuidos a transiciones continuas de fase. En concordancia con lo anterior, cuando diferentes muestras con composición perteneciente a la solución sólida fueron preparadas y posteriormente examinadas por difracción de rayos-X, sus patrones de difracción mostraron solamente un ligero desplazamiento de sus reflexiones hacia ángulos más bajos.

La formación de transiciones continuas de fase han sido anteriormente estudiadas con mucha precisión<sup>5,16-18</sup> mediante el análisis de la variación de la capacidad incremental ( $-\partial x/\partial E$ ). En este sentido, varios máximos en los valores de capacidad incremental fueron observados cuando la capacidad incremental fue graficada vs. el potencial de la celda (o la variación en la composición) para el sistema  $\text{Na//W}_{18}\text{O}_{49}$  (ver figura 4).

De hecho, para una composición cercana a  $x=0.5$  se observa un proceso no detectado anteriormente y que corresponde a un ligero cambio de pendiente en el diagrama  $E(x)$ . De igual manera, la resolución del experimento permite determinar que el proceso marcado como II, el cual corresponde a una caída abrupta de potencial, en realidad está formado por dos procesos consecutivos. Siguiendo el modelo del gas reticular propuesto por McKinnon et al.<sup>5,6</sup> para sistemas de intercalación, los diferentes máximos observados en  $-\partial x/\partial E$  corresponden a transiciones de fase entre estados ordenados-des-

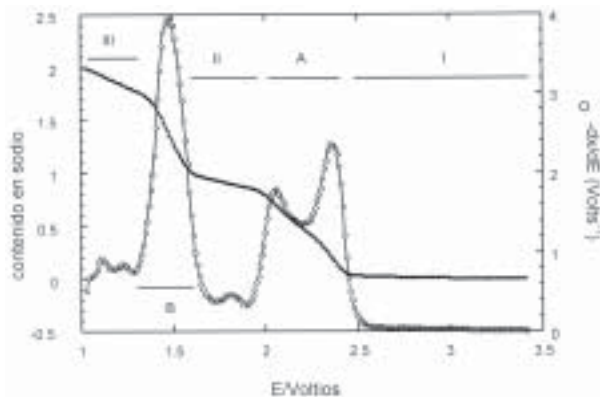


Fig. 4. Variación de la capacidad incremental ( $-\text{dx}/\text{dE}$ ) durante la descarga de la celda  $\text{Na//W}_{18}\text{O}_{49}$ .

ordenados los cuales tienen lugar a medida que varía la composición. Por otro lado, de acuerdo con esta teoría, los mínimos deben corresponder a composiciones particulares del sistema donde existe una fase ordenada.

Para confirmar la efectividad del modelo en nuestro sistema, se han sintetizado muestras  $\text{Na}_x\text{W}_{18}\text{O}_{49}$  ( $x=0.25, 0.45, 0.82, 0.9, 1.5$  y  $1.8$ ) a través de la descarga de diversas celdas electroquímicas. En la figura 5 se muestran dos diagramas típicos de difracción de electrones de dos muestras con composición perteneciente a los mínimos de la capacidad incremental, esto es,  $\text{Na}_{0.45}\text{W}_{18}\text{O}_{49}$  y  $\text{Na}_{0.82}\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ , los cuales no pueden ser indexados sobre la base de la celda de partida de  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$  debido a la presencia extra de máximos de difracción.

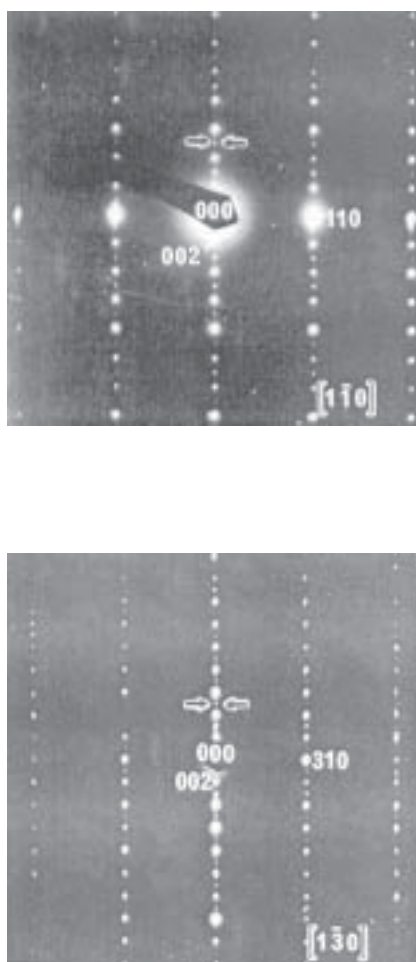


Fig. 5. Diagramas de difracción de electrones que muestran la presencia de una superestructura en  $\text{Na}_{0.45}\text{W}_{18}\text{O}_{49}$  y  $\text{Na}_{0.82}\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ .

No obstante, ambos diagramas, junto con otros no mostrados aquí, pudieron ser indexados utilizando una celda  $a \times b \times 2c$  con respecto a la original de  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ . Así, la formación de una superestructura a lo largo del eje  $c$  puede ser el indicio de un ordenamiento del sodio, lo cual está en concordancia con nuestras interpretaciones iniciales a partir de las características observadas en los diagramas de  $-\partial x/\partial E$  y I-t. Numerosos cristales fueron examinados y en ningún caso se observó un doblamiento en los ejes  $a$ - y  $b$ -. Cuando fueron examinadas composiciones cercanas a los restantes mínimos, esto es,  $\text{Na}_{0.9}\text{W}_{18}\text{O}_{49}$  y  $\text{Na}_{1.8}\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ , fue detectado algo de *streaking*, lo que sugiere un incipiente orden también para estas composiciones.

La difracción de electrones para las muestras con composición próxima a los mínimos de la curva  $-\partial x/\partial E$  mostró efectos relacionados con transiciones orden-desorden. Y cuando fueron examinadas muestras con composiciones cercanas a los máximos de la capacidad incremental, ninguna mostró la presencia de reflexiones extras que sugiriera la presencia de un nuevo orden en la estructura. Todas éstas, por el contrario, mantuvieron la misma estructura del compuesto de partida. Lo anterior muestra, de esta manera, una clara concordancia de las teorías de transiciones orden-desorden con los resultados experimentales.

Aunque hasta el momento los detalles del ordenamiento de sodio en  $\text{Na}_x\text{W}_{18}\text{O}_{49}$  no han sido determinados, se pueden formular algunas conjeturas. Tomando en cuenta el radio iónico del sodio (por ejemplo,  $r^{\text{VI}} = 1.02 \text{ \AA}$  y  $r^{\text{VII}} = 1.39 \text{ \AA}^{19}$ ) y la máxima cantidad de sodio insertado, la inserción de este ión podría proceder por el llenado del único túnel hexagonal presente en  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ . Aunque los túneles triangulares son demasiado pequeños para albergar al sodio, la inserción de éste puede ocurrir también en los túneles cuadrangulares. Sin embargo, si esto fuera correcto, el llenado de los túneles cuadrangulares conduciría a una composición próxima a  $\text{Na}_7\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ . Por otro lado, se conoce claramente la preferencia del ión sodio por ocupar túneles más grandes que los cuadrangulares en estructuras similares como lo pueden ser los pentagonales e incluso los hexagonales.<sup>20</sup>

El coeficiente de difusión del sodio fue determinado en todo el intervalo de composición de la solución sólida. Para composiciones  $\text{Na}_x\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ , en el intervalo  $0 < x < 0.7$ , el valor del coeficiente de

difusión del sodio,  $D_{\text{Na}^+}$ , tomó un valor del orden de  $10^{-9} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  y mostró esencialmente ser independiente de la composición ( $x$ ). Sin embargo, una situación diferente fue observada para el intervalo  $\text{Na}_{0.9}\text{W}_{18}\text{O}_{49}$  y  $\text{Na}_{1.6}\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ , donde fue observada una caída abrupta en el valor de  $D_{\text{Na}^+}$  hasta valores del orden de  $10^{-10}$ - $10^{-11} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  conforme varía la composición. Esto parece indicar que la inserción del segundo sodio dentro del túnel hexagonal, de acuerdo con nuestro modelo, es la causa de este decrecimiento.

La multiocupancia de sodio en un túnel grande como el hexagonal no es extraña, ya anteriormente se ha utilizado este modelo para explicar la máxima cantidad de sodio insertado en el óxido  $\text{h-WO}_3$ , donde cerca de 0.67 sodios por fórmula pueden ser acomodados en la estructura.<sup>21</sup> Asimismo, Whittingham y Huggins han reportado valores del orden de  $10^{-15} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  para coeficientes de difusión del sodio en  $\text{m-WO}_3$ , donde sólo existen túneles cuadrangulares. Estos valores difieren enormemente de los nuestros e indican la dificultad del sodio para difundirse a través de túneles cuadrangulares

## Conclusiones

La inserción de sodio en  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$  procede a través de la formación de una solución sólida en todo el intervalo de composición ( $0 \leq x \leq 1.8$ ). Mediante técnicas electroquímicas hemos detectado y asociado algunas características de la curva de  $-\partial x/\partial E$  con transiciones de fase continuas. Muestras de composición  $\text{Na}_x\text{W}_{18}\text{O}_{49}$  fueron sintetizadas y caracterizadas por difracción de electrones; este análisis muestra que para composiciones cercanas a los mínimos en la capacidad incremental existe un ordenamiento del ión sodio a lo largo del eje c. Sobre la base de estos resultados, hemos propuesto un modelo de inserción en el cual aparece una serie de estados ordenados para ciertos valores de composición. Hemos asociado estos fenómenos con el llenado del único túnel hexagonal presente en  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ . Actualmente se realizan experimentos de difracción de neutrones para establecer claramente el origen del orden en las composiciones  $\text{Na}_{0.45}\text{W}_{18}\text{O}_{49}$  y  $\text{Na}_{0.82}\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ .

## Resumen

La inserción de sodio en  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$  procede a través

de la formación de una solución sólida en todo el intervalo de composición  $\text{Na}_x\text{W}_{18}\text{O}_{49}$  con  $0 < x < 1.8$ . Los diferentes procesos observados en la curva  $-\partial x/\partial E$  vs. E han sido asociados con transiciones de fase continuas. Con el fin de conocer más acerca de la naturaleza de estas transiciones, varias muestras de composición  $\text{Na}_x\text{W}_{18}\text{O}_{49}$  con composiciones cercanas alrededor de los mínimos de la curva  $-\partial x/\partial E$  fueron sintetizadas y caracterizadas por difracción de rayos-X y de electrones. A partir de estos datos se ha establecido una interesante correlación con los datos obtenidos electroquímicamente.

*Palabras clave:* Inserción de sodio, Transiciones orden-desorden, Óxidos de tungsteno, Soluciones sólidas.

## Abstract

Sodium insertion in  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$  proceeds through the formation of a solid solution for the whole range of intercalant  $\text{Na}_x\text{W}_{18}\text{O}_{49}$  with  $0 < x < 1.8$ . The different features detected in  $-\partial x/\partial E$  vs E plots have been associated with continuous phase transitions. In order to know more about these transitions, several samples  $\text{Na}_x\text{W}_{18}\text{O}_{49}$  with compositions around the minimum in the  $-\partial x/\partial E$  curve have been synthesized and then characterized by both X-ray and electron diffraction techniques. An interesting correlation with the electrochemical results has been established.

*Keywords:* Sodium insertion, Order-disorder transitions, Tungsten oxides, Solid solutions.

## Agradecimientos

Los autores desean expresar su agradecimiento al CONACYT, por el apoyo recibido para la realización de esta investigación a través del proyecto J28162-E. Asimismo, agradecen el apoyo recibido por la UANL a través de los proyectos CA212-99 y CA368-00 (PAICYT).

## Referencias

1. C. Julien and G.A. Nazri in *Solid State Batteries: Materials Design and Optimization* (Kluwer, Boston, 1994).
2. W. Weppner and R.A. Huggins, *J. Electrochem.*

- Soc. 124 (1977) 1569.
3. C.J. Wen, B.A. Boukamp, R.A. Huggins and W. Weppner, *J. Electrochem. Soc.* 126 (1979) 2258.
  4. A.H. Thompson, *J. Electrochem. Soc.* 126 (1979) 608.
  5. W.R. McKinnon and J.R. Dahn, *Solid State Commun.* 48 (1983) 43.
  6. W.R. McKinnon, J.R. Dahn, J.J. Murray, R.R. Haering, R.S. Mcmillan and A.H. Rivers-Bowerman, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 19 (1986) 5135.
  7. Y. Chabre, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 329.
  8. Y. Chabre, *NATO ASI Ser.* 305 (1993) 181.
  9. Y. Chabre, *Prog. Solid State Chem.* 23 (1995) 1.
  10. A. Magnéli, *Ark. Kemi* 1 (1949) 223.
  11. K. Viswanathan, K. Brandt and E. Salje, *J. Solid State Chem.* 36 (1981) 45.
  12. A. Martínez de la Cruz, Leticia M. Torres-Martínez, F. García-Alvarado, E. Morán and M.A. Alario-Franco. *Journal of Materials Chemistry* 5(3) (1995) 513.
  13. A. Martínez de la Cruz, Leticia M. Torres-Martínez, F. García-Alvarado, E. Morán and M.A. Alario-Franco. *Solid State Ionics* 84 (1996) 181.
  14. J.M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985) 2089.
  15. A. Martínez de la Cruz, Tesis Doctoral, Universidad Complutense (1997).
  16. J.R. Dahn and W.R. McKinnon, *Phys. Rev. B* 32 (1985) 3003.
  17. J.R. Dahn and W.R. McKinnon, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 17 (1984) 4231.
  18. J.R. Dahn, W.R. McKinnon and R.R. Haering, *Can. J. Phys.* 58 (1980) 207.
  19. R. D. Shannon and C. Prewitt, *Acta Crystallogr.* B 25 925 (1969); 26 (1970) 1046.
  20. F. Takusagawa and R.A. Jacobson, *J. Solid State Chem.* 18 (1976) 163.
  21. B. Schlasche and R. Schollhorn, *Rev. Chim. Mineral.* 19 (1982) 534.
  22. M.S. Whittingham and R.A. Huggins, in *Fast Ion Transport in Solids* (W. VanGool, Ed.), North-Holland, Amsterdam (1973).