



Inserción de litio en la serie homóloga de los bronce de monofosfato de tungsteno

Empleo de técnicas electroquímicas para la caracterización de electrodos de inserción

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

Los últimos dos siglos han sido testigos de un desarrollo industrial sin precedentes en la historia de la humanidad, acompañado por invenciones científicas y desarrollos tecnológicos que han cambiado nuestra percepción de la economía, política y sociedad, en general. En este nuevo orden mundial, el parámetro director de la estructuración de una sociedad, basada en la producción en masa ha sido la energía. No obstante, en los albores del siglo XXI nos encontramos ante la posibilidad de una nueva crisis energética, debido a una inminente escasez real del petróleo, la cual se prevé que tenga un carácter permanente. Ante este panorama, la comunidad científica se ha dado a la tarea de buscar formas distintas de obtener energía, que a mediano plazo puedan sustituir a las convencionales representadas por el petróleo y sus derivados. Así, se han propuesto como alternativas: el uso de la energía solar, la energía eólica, la energía nuclear y la energía química contenida en los compuestos químicos. El presente trabajo de investigación busca explorar precisamente las posibilidades de esta última fuente de energía, a través del diseño y estudio de nuevos sistemas electroquímicos de inserción ca-

paces de convertir eficientemente la energía química de sus constituyentes en energía aprovechable para el hombre.^{1,2}

Los bronce de fosfatos de tungsteno forman una gran familia de compuestos cuyos miembros muestran la habilidad de los grupos monofosfatos y difosfatos para acomodarse entre el enrejado de octaedros tipo ReO_3 (figura 1). Estos óxidos resultan al remplazar un octaedro WO_6 por tetraedros de los grupos PO_4 o P_2O_7 , en la estructura unidad.^{3,8}

La presente investigación busca, principalmente, realizar un estudio sistemático sobre las posibilidades que ofrecen los bronce de monofosfato de tungsteno, con túneles pentagonales, MPTBp, como electrodos en baterías de litio recargables. La elección de esta familia en particular se basa en el hecho de que los túneles presentes en la estructura se encuentran 100% libres de cualquier catión, y permiten la posible incorporación de litio vía un proceso de inserción.

Los estudios realizados previamente sobre la inserción de litio en WO_3 muestran una gran ca-

* Posgrado de Materiales, FIME-UANL.
Pedro de Alba s/n, San Nicolás de los Garza, N.L., México.

pacidad de este óxido ante la inserción de litio, la cual varía, dependiendo del polimorfo, desde 0.67 hasta 2 Li por átomo metálico. No obstante, la baja conductividad electrónica que presenta el WO_3 ha limitado su aplicación como material activo en un dispositivo electroquímico comercial.

Partiendo de esta base, los monofosfatos de tungsteno con estructura cristalina, íntimamente relacionada con la del WO_3 , podrían permitir la inserción de una gran cantidad de litio (ya que preservan esencialmente la estructura de WO_3), con la ventaja de que dichos compuestos son mejores conductores electrónicos que WO_3 . Tal situación tendría implicaciones relevantes desde el punto de vista de aplicación, porque se eliminarían los importantes efectos de polarización que hasta ahora han limitado el diseño y prueba de dispositivos comerciales (baterías y ventanas inteligentes) a partir de un óxido de tungsteno.

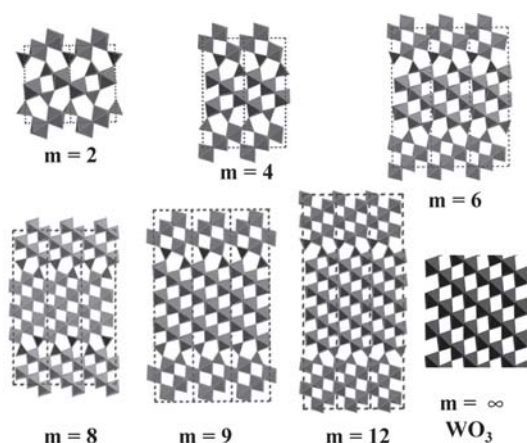


Fig. 1. Evolución estructural de las fases de monofosfatos de tungsteno en función del parámetro m .

Experimental

Las condiciones típicas de síntesis reportadas por Raveau *et al.*,^{9,12} para los MPTBp, no resultaron aptas para todos los miembros de esta familia, únicamente los monofosfatos en los que $m = 4$ y 6 pudieron sintetizarse en estado puro bajo las condiciones antes reportadas. Debido a lo ante-

rior, fue necesario tratar de encontrar las condiciones de reacción que permitieran sintetizar los monofosfatos en forma pura. Para esto, se varió el tipo de enfriamiento, la temperatura de reacción, el tiempo y el método de síntesis.¹³

La caracterización estructural de los óxido de partida, así como de las fases insertadas, se realizó en un difractor de rayos-X SIEMENS D-5000, el cual opera con la radiación de $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$). Para el primer caso, los datos fueron tomados entre los ángulos 2θ de 5 a 90° , con una velocidad de barrido de $0.05^\circ/2s$.

La inserción electroquímica de litio se realizó en una celda tipo Swagelok, en la que una pastilla de litio actuó como electrodo negativo.¹³ La toma de rayos-X, de manera simultánea a la inserción de litio, se llevó a cabo en una celda electroquímica, especialmente diseñada para este propósito. Los experimentos se llevaron a cabo al aplicar una densidad de corriente de $390 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ por $1.5\text{-}2$ h, y emplear el mismo periodo de tiempo para la relajación del sistema. Las mediciones de impedancia compleja se realizaron en un analizador modelo HP4284, el rango de frecuencias utilizado fue de 10Hz a 1000KHz , y en el intervalo de temperaturas de -100°C a 25°C .

Resultados y discusiones

La cantidad de litio insertado en cada fase fue directamente proporcional al valor de m . Dado que el único elemento en la estructura de los bronces susceptible de ser fácilmente reducido es el W , se espera que un incremento de éste en la fórmula de $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ conlleve una mayor cantidad de litio insertado. En este sentido, el alto peso, fórmula de los bronces $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ se compensa con las grandes cantidades de litio, insertado, lo cual les lleva a presentar capacidades específicas de celda superiores a muchos de los dispositivos electroquímicos comerciales. No obstante, dicha capacidad cae abruptamente en su valor inicial, luego del primer ciclo de carga-descarga (figura 2).

La imposibilidad del sistema para mantener una alta capacidad ante subsiguientes ciclos de carga-descarga tiene su origen en los distintos procesos electroquímicos observados durante la descarga de la celda, mismos que se evidencian como regiones de potencial constante o variable. 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 primer orden de una fase a otra.

En todas las gráficas, observamos que durante la descarga de las celdas existen procesos comunes en la mayoría de los MPTB, marcados con letras en cada caso. Una primer región de caída de potencial abarca una composición aproximada de cuatro litios, y marcada con la letra A en todos los monofosfatos estudiados. Asimismo, existe una región de potencial semiconstante que abarca una gran cantidad de iones litio, y está marcada con la letra α . Este último proceso aparece a un potencial aproximado de 1.5V, para las fases $m=2$ y 4, y en todas las demás aparece a 1V.

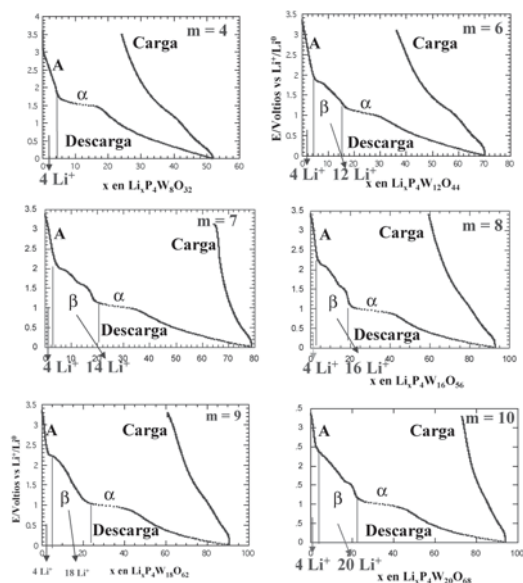


Fig. 2. Curvas de carga-descarga para el sistema de $\text{Li}-(\text{PO}_3)_2/4(\text{WO}_3)_{2m}$.

A partir de la fase $m=6$ aparece una región marcada con la letra β , dicha región es intermedia entre la zona A y la región de potencial semiconstante α , y la composición aproximada de esta región coincide en todos los casos con el número de átomos de tungsteno presente en la unidad fórmula. La presencia de la región β puede nuevamente asociarse con los elementos estructurales observados en la familia de bronce de monofosfato de tungsteno. Es precisamente a partir de $m = 6$, cuando la estructura de los bronce adquiere un enrejado tipo ReO_3 , lo cual, como es bien sabido, permite la inserción reversible de litio. El modelo de inserción propuesto se basa en un análisis de los datos electroquímicos y en la estructura cristalina de cada óxido, por lo que nos encontramos en proceso de validarlo mediante las técnicas analíticas apropiadas.

Por último, aunque durante el proceso de descarga se evidenciaron varios procesos electroquímicos en el electrodo de inserción, las correspondientes curvas de carga en cada caso mostraron un comportamiento monótono de la variación del potencial en función de la composición. Lo anterior trae como consecuencia que, al menos, debe darse un proceso de naturaleza irreversible durante la descarga de la celda.

El comportamiento electroquímico de los MPTBp 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 3. De los experimentos electroquímicos se establece que existe una primera región de caída de potencial que abarca una composición aproximada de cuatro iones litios; teniendo en cuenta que el único factor común en las estructuras de los monofosfatos es la presencia de cuatro túneles pentagonales por celda unidad, se ha sugerido que estos primeros cuatro iones litios 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 litios no generan grandes cambios en la estructura original de los bronce, al transcurrir la inserción de litio mediante la formación de una solución sólida.

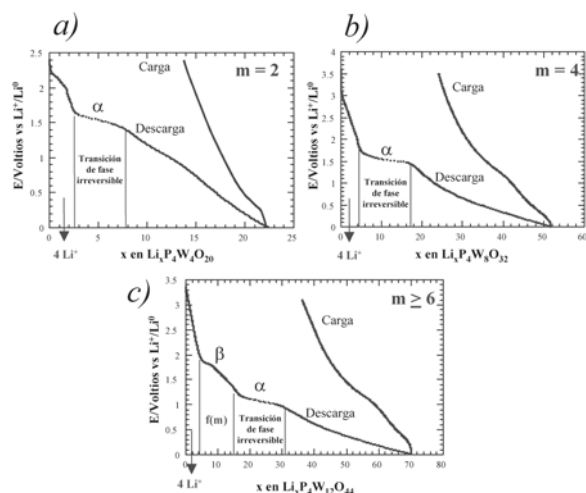


Fig. 3. Esquema del mecanismo de reacción global propuesto para la inserción de litio en los miembros de la familia MPTBp, representado con los diagramas de $E(x)$ donde a) $m = 2$, b) $m = 4$ y c) $m \geq 6$.

Una vez insertados los primeros cuatro iones litios, el mecanismo de inserción de litio en $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ mostró que éste discurrió en función del valor de m , así, para valores de $m < 6$, después de la inserción de los primeros cuatro iones litios/fórmula, el sistema alcanzó la región de potencial semiconstante "α", responsable de la irreversibilidad del sistema.

Para valores de $m > 6$, luego de los primeros cuatro iones litios 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 ión litio insertado en esta región (marcada como β en la figura 3c), coincidió con la cantidad de átomos/fórmula de W presentes en $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$, y se obtuvo así una inserción de 1 Li/W. La presencia de la región β puede asociarse con los elementos estructurales observados en la familia de bronce de monofosfato de tungsteno. Es precisamente a partir de $m = 6$, cuando la estructura de esta familia de compuestos adquieren un en-

rejado tipo WO_3 (sólo túneles cuadrangulares) lo cual, como es bien sabido, permite la inserción reversible de litio. Es importante recalcar que este tipo de enrejado está ausente en los miembros donde $m < 6$.

Para los bronce con $m > 6$, transcurrida la región β, el sistema atraviesa la región en la que el litio se inserta irreversiblemente, etiquetada como la región α. Por último, se observa que una mayor cantidad de litio se inserta a medida que el parámetro m es mayor, esto es, conforme la estructura se asemeja más a la del WO_3 ($m = \infty$), y mantiene las capas aislantes de los grupos PO_4 lo más alejadas entre sí. La presencia de los grupos fosfatos en el enrejado cristalino de los MPTBp es necesaria para la modificación del estado de oxidación del tungsteno, de VI en WO_3 a $< \text{VI}$ para $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$. Sin embargo, este incremento gradual en las cantidades de ión litio insertado no se refleja en los valores de la capacidad específica de las celdas, ya que éstas son compensadas con los altos pesos fórmula que presentan los monofosfatos, a medida que aumenta el valor de "m".

El estudio de la evolución estructural de los monofosfatos 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 manera simultánea a la inserción de litio. Adicionalmente, se llevó a cabo el análisis de rayos-X en fases litiadas.

El análisis por difracción de rayos-X confirmó la existencia de regiones de solución sólida, separadas por regiones bifásicas. Lo anterior concuerda con lo obtenido del estudio electroquímico. En la tabla I se muestra una selección de fases litiadas $\text{Li}_x(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$, en la que se observa la evolución que presenta el enrejado cristalino de cada miembro de la serie homóloga, a medida que se incrementa el contenido en litio.

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 pre-

sentan una dependencia en función del litio insertado y, por lo tanto, en función de los cambios estructurales del enrejado cristalino de la familia MPTBp (figura 4). La conductividad disminuye a medida que aumenta la concentración de litio insertado en estos bronce, y sigue un patrón estrechamente relacionado con sus cambios estructurales, el cual se esquematiza con la ayuda de los diagramas E(x) para a) $m = 4$ y b) $m > 6$ en la figura 3, y también a la modificación en los estados electrónicos de los átomos de tungsteno en el enrejado cristalino.

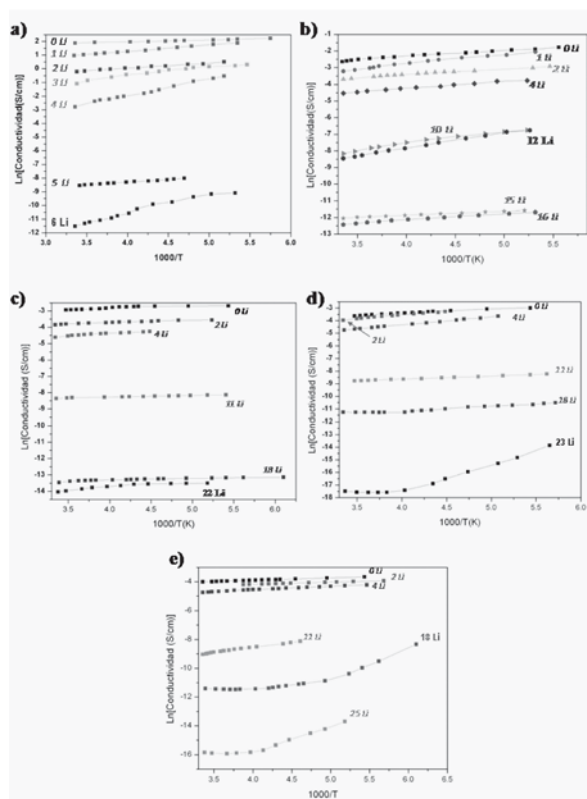


Fig. 4. Variación de $\ln(\text{conductividad})$ en función de $(1/T)$ para bronce $\text{Li}_x(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ con distintas composiciones de litio insertado.

Para el caso donde $m = 4$, para los primeros cuatro iones litios 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 sistema se muestra como conductores metálicos. Para composi-

ciones mayores, la inserción de más de 4 Li provoca la amorfización del enrejado cristalino, y los valores de la conductividad sufren un decrecimiento significativo, pasan a ser aislantes (figura 5).

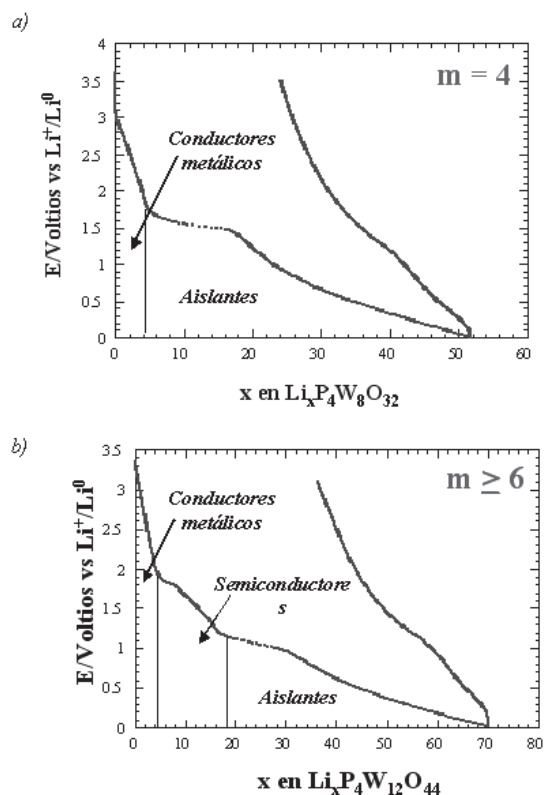


Fig. 5. Evolución de las propiedades eléctricas de los sistemas $\text{Li}_x(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_m$ esquematizadas en los diagramas E(x) para a) $m = 4$ y b) $m \geq 6$.

Por otra parte, para el caso de los monofosfatos 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 monofosfatos, éstos muestran un carácter aislante en sus propiedades eléctricas (figura 5b).

Tabla I. Evolución de los parámetros de celda de $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ con el aumento del contenido de litio insertado.

x en $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_8\text{O}_{32}$	Tipo de celda	a/Å	b/Å	c/Å	$\beta/^\circ$	R-Factor
0	O	5.283(6)	6.569(0)	17.355(3)	90	3.09
2	O	5.283(1)	6.568(7)	17.400(3)	90	3.65
4	O	5.283(6)	6.568(7)	17.453(8)	90	3.99
x en $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_{12}\text{O}_4$						
0	O	5.292(9)	6.559(0)	23.545(7)	90	3.02
2	O	5.288(7)	6.558(5)	23.564(1)	90	3.75
4	O	5.288(9)	6.560(0)	23.584(2)	90	2.99
8	M(a)	17.514(0)	9.677(2)	18.702(9)	92.78	5.04
12	M(b)	17.308(0)	4.813(6)	18.079(6)	98.26	6.42
14	M(c)	21.251(8)	3.789(4)	23.311(5)	104.1	5.73
x en $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_{12}\text{O}_4$						
0	M	5.281(3)	6.564(1)	26.596(5)	90.14	1.02
2	M	5.284(6)	6.567(3)	26.636(7)	90.19	2.75
4	M	5.283(4)	6.569(4)	26.683(1)	90.32	1.99
9	O	30.070(1)	13.821(3)	8.563(4)	90	3.04
17	M(a)	23.267(4)	3.125(2)	20.559(1)	98.94	2.42
x en $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_{16}\text{O}_5$						
0	O	5.283(5)	6.546(0)	29.653(7)	90	3.00
4	O	5.281(1)	6.543(0)	29.717(0)	90	4.80
10	M(a)	29.659(8)	4.439(7)	10.748(8)	91.34	3.14
18	M(b)	21.251(8)	8.228(1)	10.229(4)	100.3	6-13
x en $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_{18}\text{O}_6$						
0	M(a)	5.295(0)	6.544(6)	32.765(0)	90.25	3.00
4	M(a)	5.293(6)	6.542(4)	32.983(5)	90.41	3.26
12	M(b)	31.251(8)	10.228(1)	16.229(4)	98.32	6.13
x en $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_{20}\text{O}_6$						
0	M(a)	5.289(5)	6.545(3)	35.775(9)	90.62	2.64
2	M(a)	5.287(5)	6.548(5)	35.841(7)	90.56	4.21
3	M(a)	5.290(1)	6.542(9)	35.900(7)	90.57	4.98
10	M(b)	30.654(1)	7.241(6)	11.296(4)	93.52	2.95
21	M(c)	16.852(4)	10.146(2)	36.382(4)	100.7	6.13

O= ortorrómbico, M= monoclinico; las letras (a, b, c) indican variantes de las formas cristalinas en su grupo espacial.

Conclusión

El desarrollo de dispositivos para almacenar y suministrar energía constituye el último eslabón de una larga cadena de pasos, que tiene como soporte un exhaustivo estudio de las propiedades de los materiales que lo componen, así como de los aspectos termodinámicos y cinéticos del proceso. En este sentido, las técnicas electroquímicas constituyen una herramienta valiosa para estudiar y caracterizar los distintos procesos que ocurren en una reacción redox de inserción, mediante el control de las magnitudes que gobiernan la reacción (potencial o corriente).

De los resultados obtenidos en el presente trabajo, podemos concluir lo siguiente:

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 cuatro iones litios, una zona intermedia que procede a través de varias transiciones de fase, en que 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 MPTBp, fue posible proponer la forma de llenado de los túneles presentes en las estructuras de estos bronce por parte del ion litio.

3. 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 $m > 6$, dicha zona está ausente en los monofosfatos $m < 4$, en que el tipo de enrejado ReO_3 no existe.

4. La transformación causante de la irreversibilidad fue atribuida al llenado múltiple de los túneles por parte del ion litio.

5. El estudio por difracción de rayos-X *in situ* mostró una total correlación con los datos obtenidos del estudio electroquímico, en todos los bronce estudiados $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$.

6. 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 ión litio en los monofosfatos, 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).

7. 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 MPTBp, 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, éstos exhiben un carácter metálico en la conductividad, mientras que en aquellas zonas en la que existe un deterioro en el enrejado de las capas conductoras de octaedros de WO_6 , los sistemas Li_xMPTBp se vuelven semiconductores y, por último, se convierten en aislantes en las regiones donde ocurre la amorfización del enrejado cristalino de estos sistemas.

Resumen

En el presente trabajo se presenta un estudio de los cambios estructurales provocados por la inserción electroquímica de litio en los miembros de la familia de bronce de monofosfato de tungsteno $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$. El estudio electroquímico reveló que la inserción de litio en los monofosfatos procede a través de distintos procesos de reducción. La naturaleza de cada uno de los procesos fue elucidada a través de las curvas de relajación de I-t, posteriormente, se asociaron con cambios

estructurales mediante la técnica de difracción de rayos-X *in-situ* al ciclado de la celda electroquímica. Adicionalmente, se evaluaron las propiedades eléctricas de los nuevos bronce sintetizados.

Palabras clave: Inserción de litio, Bronce de fosfato de tungsteno, Baterías de litio.

Abstract

The electrochemical lithium insertion process has been studied in the family of monophosphate tungsten bronzes $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$. Structural changes in the pristine oxides were followed as lithium insertion proceeded. Through potentiostatic intermittent technique, the different processes which take place in the cathode during the discharge of the cell were analyzed. By means of *in situ* X-ray diffraction experiments we have detected the nature of different phases $\text{Li}_x(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ formed and we have established a correlation with the reversible/irreversible processes detected during the electrochemical insertion. Measurements of electrical conductivity of the synthesized bronzes were also carried out.

Keywords: Lithium insertion, Phosphates tungsten bronzes, Lithium batteries.

Agradecimientos

Agradecemos al Conacyt, por su apoyo a este trabajo de investigación, a través del proyecto 43800, y a la Universidad Autónoma de Nuevo León, por su apoyo invaluable, a través del proyecto Paicyt 2006.

Referencias

1. M.S. Whittingham, Chem. Rev.104, 4271 (2004).
2. A. Manuel Stephan, European Polymer Journal 42, 21-42 (2006).
3. U. Beierlein *et al.* Eur. Phys. J. B 17, 215-226 (2000).

4. E. Sandre *et al.* Phys. Rev. Lett. 86, 5100 (2001).
5. A. Mascaraque *et al.* Physical Review B 66, 115104-1 (2002).
6. Z.T. Zhu *et al.* Chem. Mater. 14, 2607-2615 (2002).
7. V. Bondarenko, Solid State Communications 129, 211-215 (2004).
8. H. Guyot *et al.* Surface Science 600, 3860-3864 (2005).
9. B. Domenges *et al.* Acta Cryst. B. 38, 1724-1728 (1982).
10. J. Giroult *et al.* Journal of Solid State Chem. 44, 407-411 (1982).
11. J. Giroult *et al.* Acta Cryst. B37, 2139-2142 (1981).
12. B. Domenges *et al.* Material Research Bulletin 18, 669-672 (1983).
13. F. E. Longoria Rodríguez. Tesis de doctorado, Universidad Autónoma de Nuevo León (2006).

Recibido: 15 de enero de 2010
Aceptado: 24 de marzo de 2010