

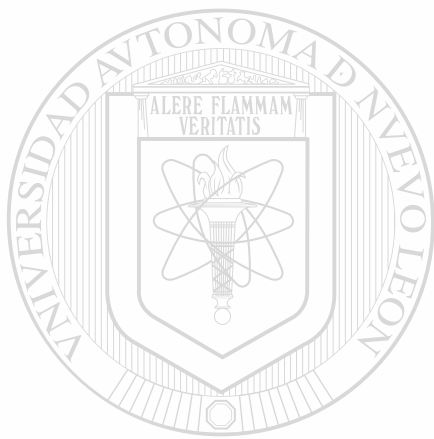
"ESTUDIO ELECTROQUIMICO DE LA INSERCIÓN DE
LITIO EN LOS VANADATOS $M_xV_2O_{5+x}$ (M = Cd; X = 1, 2) "

MC. JOSE LEOPOLDO TREVIÑO MARTINEZ

AREA: INGENIERIA Y TECNOLOGIA

TM
QD551
.T7
1998
c.1

TM
QD551
.T7
1998
c.1

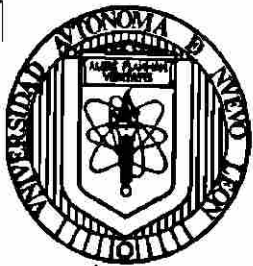


UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



SUBDIRECCION
DE INVESTIGACION

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
Centro de Investigación y Desarrollo de Materiales Cerámicos

Dr. Antonio Fernández Fuentes
COORDINADOR DEL CIDEMAC

DR. UBALDO ORTIZ MENDEZ
DIRECTOR DE ESTUDIOS DE POSGRADO
U.A.N.L.
PRESENTE.-

Por medio de la presente me permito solicitarle la inscripción del trabajo titulado "Estudio Electroquímico de la inserción de Litio en los vanadatos MxV_2O_5+x ($M = Cd$; $x = 1, 2$)" al concurso para premiar a la mejor tesis de Maestría de la U.A.N.L. en el área de Ingeniería y Tecnología.

Adjunto remito copia de Acta de Examen así como de una Publicación Internacional derivada del mismo. Sinceramente suyo.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

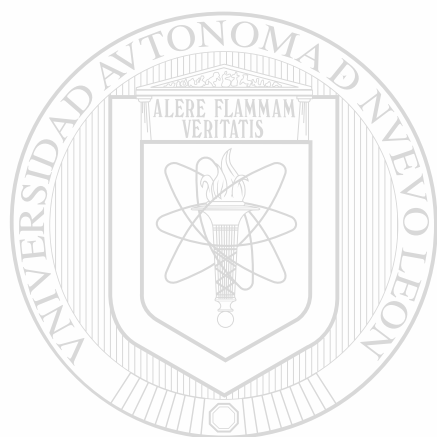
ATENTAMENTE
"ALERE FLAMMAM VERITATIS"

Monterrey, N.L. a 17 de Mayo de 1999

DR. ANTONIO FERNANDEZ FUENTES
COORDINADOR DE CIDEMAC



TM
QD551
.77
1998



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



Elsevier Science S.A. Editorial Department, P.O. Box 564, 1001 Lausanne

SPI: PWS03242

Number of typeset pages:

IN ALL CORRESPONDENCE
CONCERNING THIS PAPER
REFER TO:

POWER 03242

AUTOPAGE PROOF

Message to the author:

This article is being produced via complete electronic text/image integration, to enable full database storage. It has therefore to meet specific standards regarding structure and presentation.

This proof is an automatically produced, low-resolution laser-printer output. The final product will naturally meet our high-quality standards regarding resolution and page lay-out. Please use this proof solely for checking of typesetting/editing and completeness of text and figures. Changes to the article as accepted for publication will not be considered at this stage.

If your proof contains an "Unlinked References" section, then the references listed in it are not cited in your article. Please cite them where appropriate or delete them from the "References" list.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS **Elsevier Science**



Electrochemical lithium insertion in some nickel, zinc and cadmium vanadates

Antonio F. Fuentes*, Leopoldo Treviño, A. Martínez-de la Cruz, Leticia M. Torres-Martínez

Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Nuevo León, Apartado Postal 1625, Monterrey, Nuevo León, Mexico

Abstract

In this work we present a study of the electrochemical characteristics of lithium insertion in eight crystalline Ni, Zn and Cd vanadates. During the electrochemical study carried out down to 0.5 V vs. Li^+/Li , CdV_2O_6 and $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$ were found to be the compounds tested accepting the highest number of lithium atoms per metal atom ($\text{Li}/\Sigma\text{M} = 1.75$ and 1.63, respectively). The zinc and nickel vanadates tested accepted a smaller number of lithium atoms per formula unit. In situ X-ray diffraction experiments showed an almost complete amorphization of the cadmium vanadates at the end of the first discharge while nickel and zinc vanadates were not amorphous. Therefore, these results are in agreement with previous reports of larger lithium atom intake in amorphous than in crystalline materials. In any case, on cycling none of these vanadates perform as well as previously described vanadium compounds. © 1998 Elsevier Science S.A. All rights reserved.

Keywords: Lithium insertion; Vanadates

1. Introduction

Different crystalline and amorphous transition metal vanadates have been proposed recently as possible anodes for 'rocking-chair' or 'lithium-ion' batteries showing maximum specific capacities even higher than that of the graphite anodes normally used [1–3]. Sigala et al. reported [2] that when some crystalline lithium-transition metal vanadates are discharged to very low voltages, they become amorphous leading to new materials with very good cycling behaviour. For example, they reported capacities of about 600 Ah/kg for Li_8NiVO_4 after 100 cycles. Denis et al. [3] synthesised amorphous RVO_4 ($\text{R} = \text{In, Cr, Al, Y}$ and Fe) and studied their electrochemical behaviour vs. lithium insertion finding out that InVO_4 and FeVO_4 showed reversible capacities as high as 900 A h/kg. It is within this context that we decided to carry out a study of the electrochemical characteristics of lithium insertion in seven crystalline vanadates of general formula $\text{M}_x\text{V}_2\text{O}_{5+x}$ ($\text{M} = \text{Ni}$ and Zn , $x = 1, 2, 3$) and $\text{Cd}_y\text{V}_2\text{O}_{5+y}$ ($y = 1, 2$). As in situ X-ray diffraction cells are extremely effective when studying the correlation between electrochemical proper-

ties and structural changes as the insertion reaction proceeds, we built an electrochemical cell which could be fitted in our diffractometer Siemens D5000 based on similar designs reported in literature [4]. The performance of such a cell was tested studying structural changes taking place in the previously mentioned vanadates.

2. Experimental

2.1. Synthesis and characterisation

Starting materials were synthesised by a solid state reaction from stoichiometric mixtures of NH_4VO_3 (Alfa Aesar) and MO (where $\text{M} = \text{Ni, Cd}$ and Zn , Aldrich Chem. and Baker Anal.). Reaction mixtures were taken to an electrical furnace and initially heated 2 h at 470°C to drive off NH_3 and then subjected to further grinding and annealing treatments at temperatures ranging from 650 to 1100°C depending on each compound. Phase identification and in situ X-ray diffraction experiments were carried out on a Siemens D5000 diffractometer using $\text{CuK}\alpha$ (1.5418 Å) radiation. Detailed structural information about these vanadates can be found in literature (see for example, Refs. [5–11]). Electrochemical experiments were carried

* Corresponding author. Tel.: +52-837-41188; Fax: +52-837-449-37; E-mail: afemand@ccr.dsi.uanl.mx

out in a potentiostatic–galvanostatic multichannel system MacPile II (Biologic, Claix, France) using Swagelok™ type test cells [12]. Cell cathodes were prepared by mixing and pressing, a mixture of the transition metal vanadates being tested, carbon black and a binder (0.5% ethylene-propylene–diene terpolymer, EPDT, in cyclohexane) in a 88:10:2 molar ratio. An 1 M solution of LiClO_4 in a 50:50 mixture of ethylene carbonate (EC) and dimethylcarbonate (DMC) or of EC and diethoxy ethane (DEE) were used as electrolytes. Cells were assembled in a MBraun glove box under an argon atmosphere with continuous purge of water vapour and oxygen ensuring an inside concentration for both compounds below 1.5 ppm. Two different electrochemical experiments were carried out during this study, either in a current-controlled or in a potential-controlled mode. Intentional experiments were carried out by applying continuously, a given current density to the cells and recording the evolution of cell voltage with composition (number of lithium atoms inserted). Potentiodynamic titrations were carried out by a stepwise technique also known as ‘Step Potential Electrochemical Spectroscopy’ (SPECS) [13]. In this technique, the potential is stepwise increased or decreased while recording charge increments vs. time at each potential level allowing, therefore, the study of insertion reaction kinetics and from there, the sequence of single phase and two phase domains which might be present on (de)insertion. Typical experimental conditions were set at ± 20 mV/2 h potential steps with a charge recording resolution of 8 $\mu\text{A h}$ under a strict temperature control.

2.2. Electrochemical cell for in situ X-ray diffraction experiments

In order to carry out in situ X-ray diffraction studies, an electrochemical cell was built to fit in our diffractometer Siemens D5000. Such a cell consists of two metal parts built with stainless steel ASTM 1025: (i) a cell top which holds a beryllium window where cathode materials, prepared as described above, were deposited by spreading them as a slurry mixed with acetone and, (ii) a cell base. Metal lithium (negative and reference electrode) was placed on the cell base pasted on a nickel disk acting as a current collector. Two layers of S and S no. 25 glass fiber separator soaked on the electrolyte were placed between the electrodes. The cell also features a spring which ensures physical contact between the different parts and allows a tight seal.

3. Results and discussion

For reason of clarity, the electrochemical behaviour on lithium insertion of each one of the three family of vanadates (Ni, Zn and Cd), is described separately.

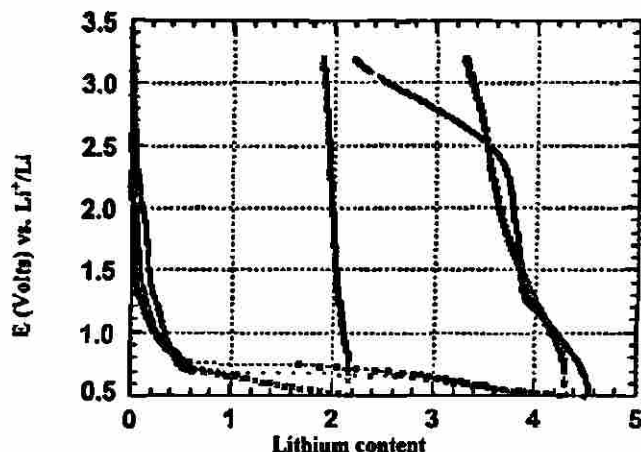


Fig. 1. Evolution of cell voltage vs. composition obtained when cycling (1 Li/50 h) three cells with the following configuration: $\text{Li}||\text{NiV}_2\text{O}_6$ (open squares), $\text{Li}||\text{Ni}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (crosses) and $\text{Li}||\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ (solid circles).

3.1. $\text{Li}||\text{Ni}_x\text{V}_2\text{O}_{5+x}$ ($x = 1, 2$ and 3)

Fig. 1 shows the evolution of cell voltage vs. composition between 3 and 0.5 V of a complete charge–discharge cycle for the three nickel vanadates tested in this work. As can be seen, the compound accepting the largest intake of lithium atoms per metal atom is that with the molecular formula NiV_2O_6 (JCPDS 45-1053) where $\text{Li}/\Sigma\text{M} = 1.6$ vs. 0.6 and 0.9 for the other two compounds, $\text{Ni}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (JCPDS 38-285) and $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ (JCPDS 37-353), respectively. A general description of the three graphs would include the presence of slight slope changes down to approximately 0.75 V corresponding to the insertion of around 0.5 lithium atoms, and a large plateau below that potential level. It was noticed on charging that lithium insertion in these nickel vanadates is not a reversible process since a large proportion of those atoms incorporated when discharging the cell remains in the structures after completing a charge–discharge cycle suggesting the existence of irreversible transformations. In fact, the large plateaux observed at 0.75 V according to SPECS data, might correspond not to a ‘true’ insertion reaction but to a transition metal reduction process. This observation is also in agreement with a gradual loss of crystallinity noticed in in situ X-ray diffraction experiments (not shown). Additionally, during further cycling the number of lithium atoms which can be extracted decreases rapidly.

3.2. $\text{Li}||\text{Zn}_x\text{V}_2\text{O}_{5+x}$ ($x = 1, 2$ and 3)

Fig. 2 shows a complete charge–discharge cycle for each one of the three zinc vanadates tested. In this case, the compound incorporating the largest number of lithium atoms per metal atom, is that with the molecular formula $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (JCPDS 38-251), $\text{Li}/\Sigma\text{M} = 1.1$. The main features of the curve obtained for this compound are two plateaux of approximately constant E values which are observed around 1.9 and another one starting at 0.8 V. The

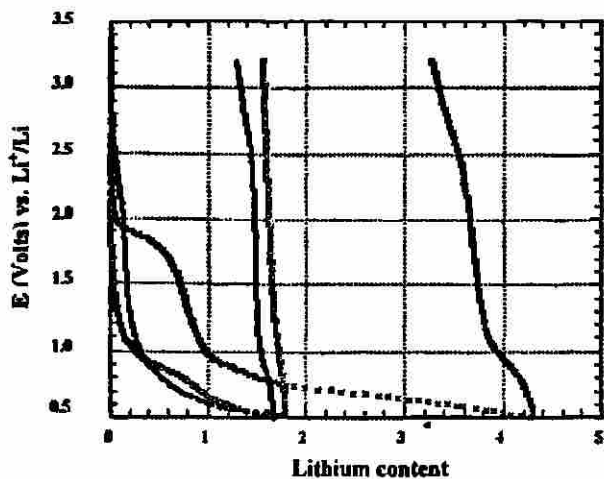


Fig. 2. Evolution of cell voltage vs. composition obtained when cycling three cells with the following configuration: Li||ZnV₂O₆ (solid circles) (1 Li/40 h), Li||Zn₂V₂O₇ (crosses) (1 Li/40 h) and Li||Zn₃V₂O₈ (open squares) (1 Li/16 h).

plateaux at higher potential separate two solid solution regions with important changes in E values for small variations in composition. In situ X-ray diffraction experiments (not shown) showed that although this compound lost some crystallinity on discharge down to 0.5 V, it is not completely amorphous at this potential level and some peaks are still observed in its diffraction pattern. The other two zinc compounds tested present different electrochemical characteristics to the previous one on lithium insertion with a dramatic voltage drop down to 1 V and the beginning of what looks like a large plateau at 0.6 V. Despite Zn₃V₂O₈ (JCPDS 34-378) being isostructural with its nickel homologous [5], a smaller number of lithium atoms is incorporated on discharge in the zinc vanadate, $\text{Li}/\Sigma\text{M} = 0.36$ for zinc vs. 0.9 for nickel. Since Zn²⁺ and Ni²⁺ have similar ionic radii (0.74 Å for Zn²⁺ vs. 0.69 Å for Ni²⁺ for coordination VI) [14], this result is probably related with the different reduction potential of each redox couple, Ni²⁺/Ni vs. Zn²⁺/Zn (−0.25 and −0.76 V, respectively), and suggests an active role in the insertion reaction for the transition metal present in these type of

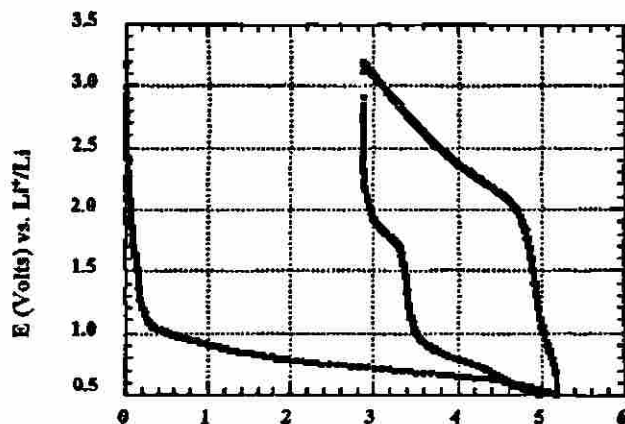


Fig. 3. Evolution of cell voltage vs. composition obtained when cycling (1 Li/40 h) a cell with the following configuration: Li||CdV₂O₆.

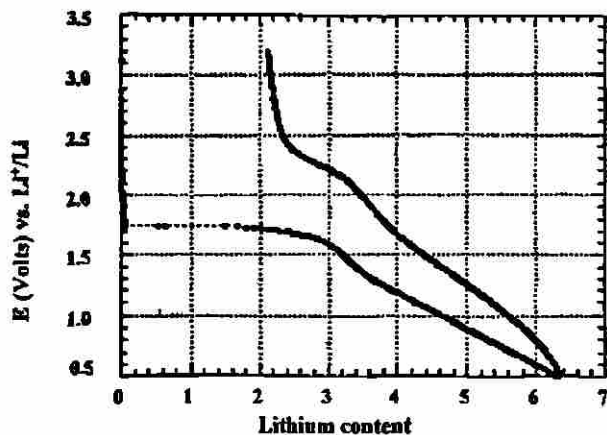


Fig. 4. Evolution of cell voltage vs. composition obtained when cycling (1 Li/40 h) a cell with the following configuration: Li||Cd₂V₂O₇.

vanadates. The third zinc vanadate tested, ZnV₂O₆ (JCPDS 23-757), does not show any interesting electrochemical characteristic on lithium insertion. The three compounds tested showed poor cyclability on charging suggesting that, again, major structural changes are taking place during their insertion induced reduction reaction.

3.3. Li||Cd_yV₂O_{5+y} (y = 1, 2)

Figs. 3 and 4 show the evolution of cell voltage vs. composition between 3 and 0.5 V, for the two cadmium vanadates tested in this work. These compounds are by far the ones from those tested, accepting the largest intake of lithium atoms on discharge. Thus, $\text{Li}/\Sigma\text{M} = 1.75$ for CdV₂O₆ (JCPDS 22-133) and 1.63 for Cd₂V₂O₇ (JCPDS 38-250). The compound CdV₂O₆ which presents a Brannerite type structure with three and four-sided tunnels along the Y axis [7], incorporates 5.2 lithium atoms per formula unit but only around two can be extracted at the end of a complete charge–discharge cycle. The main features of the discharge curve are: (i) an important voltage drop down to 1 V and (ii) a large plateau below this potential level. As

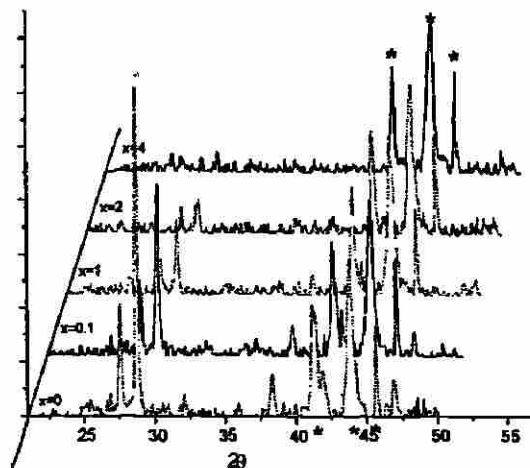


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of Li_xCdV₂O₆ obtained when discharging a cell with the following configuration Li||CdV₂O₆.

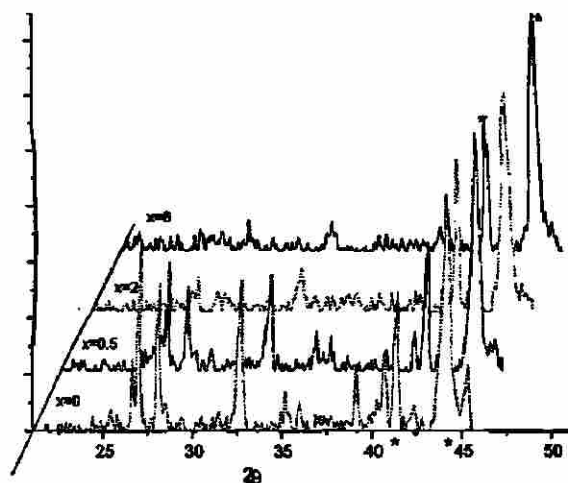


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of $\text{Li}_x\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$, obtained when discharging a cell with the following configuration $\text{Li}|\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$.

further cycling suggests, the original material transforms itself during the first discharge so that successive charge–discharge cycles have different characteristics with a new plateau showing up at around 1.7 V. This new material can reversibly incorporate two lithium atoms. As can be seen in Fig. 5, a gradual loss of crystallinity is observed as the insertion reaction proceeds so that the diffraction pattern of the material obtained at 0.5 V is almost featureless.

The electrochemical behaviour of $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$, a thortveitite type structure [11], is completely different from that shown by CdV_2O_6 .

A large plateau at approximately 1.75 V and a succession of slight slope changes below that potential level are the main characteristics of this discharge curve. On charging, 2.5 lithium atoms remain in the structure and are not removed at the end of a complete cycle. A gradual fade on capacity is observed when an electrochemical cell containing this phase as active material of the positive electrode, is cycled. However, a certain reversibility is observed when cycling the cell between 2 and 0.5 V suggesting that the transformation which gives origin to the plateaux seen at 1.75 V, is an irreversible process. The new material formed at that voltage can reversibly incorporate 2.5 lithium atoms between 1.75 and 0.5 V. In situ X-ray diffraction experiments, Fig. 6, show that as observed with the previous cadmium vanadate, the amorphization of the fully lithiated material is almost complete and no peaks but those corresponding to the Be window, are evident.

4. Conclusions

A study of lithium insertion in 8 nickel, zinc and cadmium vanadates have been presented in this work. Cadmium vanadates were the compounds which incorporated the largest number of lithium atoms per metal atom and showed some cyclability on lithium insertion. In situ X-ray diffraction experiments showed that these materials were the only ones reaching a high degree of amorphization at the lowest voltage limit used in this work. Therefore, these results are in agreement with previous reports of better cyclability on lithium insertion in amorphous than in crystalline materials. On cycling, the compounds tested do not perform as well as other previously described vanadates. Further studies are underway at this moment for some of the vanadates mentioned in this work, to determine the nature of the processes observed during the electrochemical experiments.

Acknowledgements

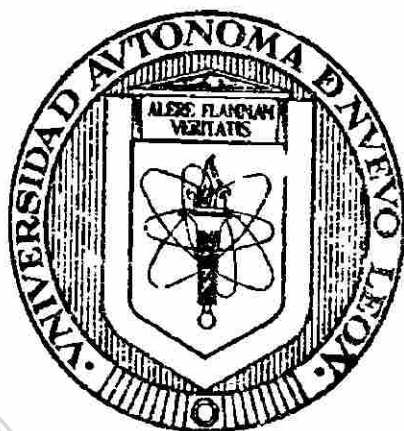
Financial support from CONACYT (Project 3862P-A9607) is gratefully acknowledged.

References

- [1] Y. Idota, Eur. Pat. 0 567 149 A1, 1993.
- [2] C. Sigala, D. Guyomard, Y. Piffard, M. Tournoux, C.R. Acad. Sci. Paris 320 (1995) 523, Serie II b.
- [3] S. Denis, E. Baudrin, M. Touboul, J.-M. Tarascon, J. Electrochem. Soc. 144 (1997) 4099.
- [4] Y. Chabre, NATO ASI Series 305 (1993) 181.
- [5] R. Gopal, C. Calvo, Can. J. Chem. 49 (1971) 3056.
- [6] R. Gopal, C. Calvo, Can. J. Chem. 51 (1973) 1004.
- [7] J.C. Bouloux, J. Galy, Bull. Soc. Chim. Fr. 3 (1969) 736.
- [8] Hk. Müller-Burschbaum, M. Kobel, Z. Anorg. Allg. Chem. 596 (1991) 23.
- [9] E.E. Sauerbrey, R. Faggiani, C. Calvo, Acta Cryst. B 29 (1973) 2304.
- [10] J. Angenault, A. Rinsky, C.R. Acad. Sci. Paris C 267 (1968) 227.
- [11] P.K.L. Au, C. Calvo, Can. J. Chem. 45 (1967) 2297.
- [12] J.-M. Tarascon, J. Electrochem. Soc. 132 (1985) 2089.
- [13] Y. Chabre, J. Electrochem. Soc. 138 (1991) 329.
- [14] R.D. Shannon, Acta Cryst. A 32 (1976) 751.

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



**“ESTUDIO ELECTROQUIMICO DE LA
INSERCIÓN DE LITIO EN LOS VANADATOS
M V O (M=Ni, Zn ; x=1,2,3 ; M=Cd ; x=1,2)
x 2 5+x**

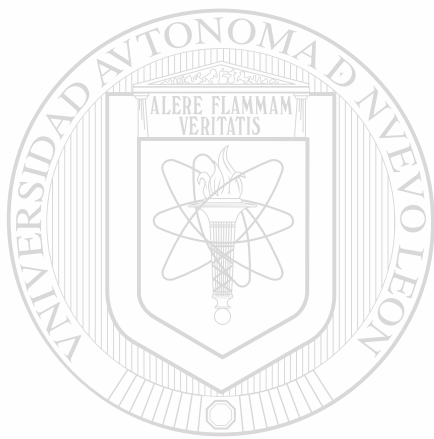
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

POR

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS
I.Q. JOSÉ LEOPOLDO TREVIÑO MARTÍNEZ

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

FEBRERO DE 1998



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

Febrero de 1998.

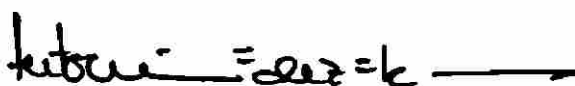

M.C. MARTHA SUÁREZ HERRERA
Coordinadora de la Escuela de graduados en Ciencias

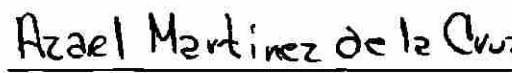
La tesis elaborada por el Ing. José Leopoldo Treviño Martínez, titulada:


**“ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE LA
INSERCIÓN DE LITIO EN LOS VANADATOS
 $M_xV_2O_{5+x}$ (M=Ni, Zn; x=1,2,3; M=Cd; x=1,2)”**

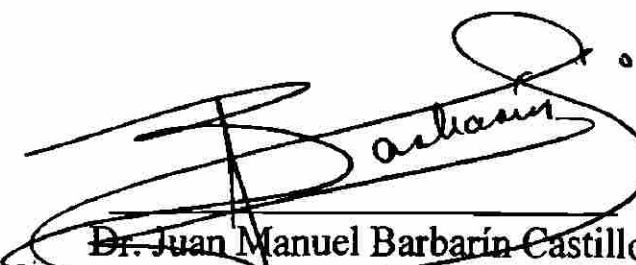
Ha sido aceptada como requisito parcial para optar al grado de
Maestría en Ciencias con Especialidad en Ingeniería Cerámica.

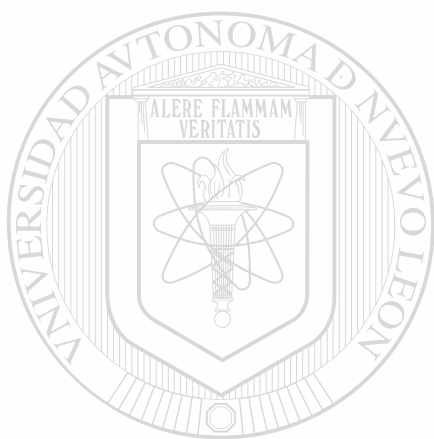
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS


Dr. Antonio Fernández Fuentes
Asesor y Presidente


Dr. Azael Martínez de la Cruz
Asesor y Secretario


M.C. Jorge Ibarra Rodríguez
Vocal


Dr. Juan Manuel Barbarín Castillo
Suplente



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

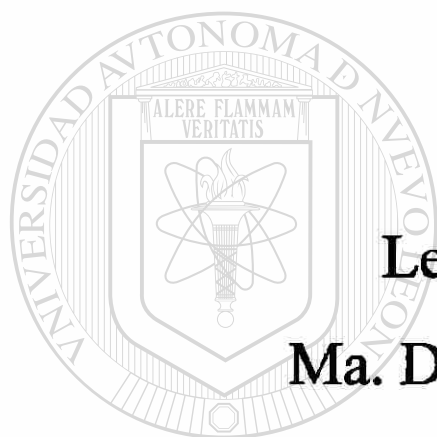
Si por fortuna hubiera sido de mayor estatura que mis maestros y me pusiera en el mismo suelo que ellos, solo vería un poco más del horizonte; si por destino hubiera sido de menor estatura que mis maestros y me postrara en el mismo suelo habría visto un poco menos del horizonte que ellos, sin embargo, si importar su altura, siempre han tratado de mostrarme un poco más cargándome en sus hombros...

Isaac Newton
(Adaptado)

Dedico este trabajo a...

mis amores:

Lucita y Dianis



mis padres:

Leopoldo Treviño Ruíz

Ma. De La Luz Martínez Vidal

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

y

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

®

mis hermanos:

Cindy, Lilia, Ruth, Israel, Isaac, y Guillermo

Agradecimientos:

Agradezco a mi persona por haberme permitido convivir con todos ustedes y el haberles brindado la dicha de mi presencia así como hor... que? Ah si.. digo; como todos sabemos no es posible llevar a buen termino ningún trabajo si tener que necesitar de alguna u otra forma un poco de todos ustedes (hasta Paty) es por esto que agradezco toda ayuda, amistad y/o compañía brindada durante la realización de este proyecto:

Guía espiritual:

Dra. Leticia M. Torres Martínez

Directores técnicos:

Dr. Antonio Fernández Fuentes y el Dr. Azael Martínez de la Cruz

Revisores: (Además de los dos que ya sabemos quienes son)

M.C.-CDr Jorge Ibarra Rodríguez y Dr. Juan Manuel Barbarín Castillo

Asesor técnico, Ayudante general, compañera de desveladas y mi mejor amiga:

M.C. Norma López Alcaraz

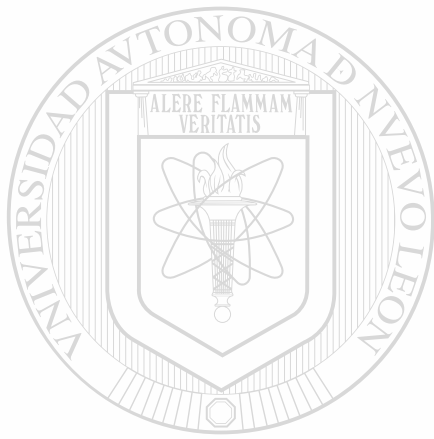
Financiamiento de titulación y digestivo:

M.C. Daniel Héctor Aguilar Treviño, M.C.-CDr. Lorena Leticia Garza Tovar
Ing. Leopoldo Treviño Ruíz

Staff, suministro de carrilla, amigos, etc...(En orden aleatorio)

Geremias/Elias (Alias Isaias), Edgar (Alias El Chavo), Cesar, Fer, Vero (Z), Claudia (La doña), Carlos O-rocco, Raquel, Ale (G), Claudia (la chica cemex), La Maestra Bertha, Juan de Dios y Silvia, Carlos y Ana, Victor y Elvira, Sergio y Juany, Nabel, Cristy, Mariela, Mi tía Elena (exportadora oficial de actas), Cinthya, Marlene, Sagrario, Cecy, Edith, Grace (Shelly), Roberto (ynf), familia Tijerina (mención especial), maestra Aracely, Maestra Esthela, Yadira, Dr. John Irvine, Richard, Alastair "and" Jools (El clan de Escocia), Dr. Walter, Dr. Nelson, Dra. Paty, Dr. Luis Carlos.....y Paty

Este trabajo fue realizado con apoyo del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) a través del Programa Nacional de Becas así como a través del proyecto No. 3862P-A9607



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

ÍNDICE

	Pág.
Indice de tablas.....	III
Indice de figuras.....	IV
Resumen.....	VII
Capítulo I: Introducción	
1.1 Introducción.....	1
1.2 Antecedentes	2
1.3 Objetivos	5
Capítulo II: Métodos Experimentales	
2.1 Síntesis de los materiales de partida.....	6
2.2 Caracterización.....	7
2.2.1 Método de Rietveld	8
2.3 Técnicas de inserción electroquímica.....	9
2.3.1 Método Galvanostático Intermitente (GITT).....	10
2.3.2 Método Galvanostático Continuo.....	11
2.3.3 Método Potenciostático Intermitente	11
2.3.4 Condiciones Experimentales	13
2.4 Rayos-x <i>in situ</i>	15
2.4.1 Diseño de la celda	16
2.4.2 Montaje de la celda	19
2.4.3 Toma de rayos-x <i>in situ</i>	20

Capítulo III: Resultados

3.1 Caracterización estructural	22
3.2 Vanadatos de níquel	23
3.2.1 Estructura del vanadato de níquel 1:1 (NiO:V ₂ O ₅) [NiV ₂ O ₆ celda monoclinica, grupo espacial P21/c].....	23
3.2.2 Estructura del vanadato de níquel 2:1 (NiO:V ₂ O ₅) [Ni ₂ V ₂ O ₇ celda monoclinica grupo espacial P21/c]	24
3.2.3 Estructura del vanadato de níquel y vanadato de zinc 3:1 (MO:V ₂ O ₅) [M ₃ V ₂ O ₈ celda ortorrómbica, grupo espacial Cmca	24
3.2.4 Electroquímica del sistema Li//Ni _x V ₂ O _{5+x} (x= 1,2 y 3)	25
3.3 Vanadatos de zinc.....	28
3.3.1 Estructura del vanadato de zinc 1:1 (ZnO:V ₂ O ₅) [ZnV ₂ O ₆ celda monoclinica grupo espacial C2, estructura tipo : Branerita]	28
3.3.2 Estructura del vanadato de zinc 2:1 (ZnO:V ₂ O ₅) [Zn ₂ V ₂ O ₇ celda monoclinica grupo espacial C2/c].....	28
3.3.3 Electroquímica del sistema Li//Zn _x V ₂ O _{5+x} (x= 1,2 y 3)	29
3.3.4 Rayos-x <i>in situ</i>	38
3.4 Vanadatos de cadmio.....	41
3.4.1 Estructura del vanadato de cadmio 1:1 (CdO:V ₂ O ₅) [CdV ₂ O ₆ celda monoclinica, grupo espacial C2/m, estructura tipo : Branerita].....	41
3.4.2 Vanadato de cadmio [Cd ₂ V ₂ O ₇ 2:1 celda monoclinica, grupo espacial C2/m, estructura tipo: Tortveitita]	41
3.4.3 Electroquímica del sistema Li//CdV ₂ O ₆	42
3.4.4 Rayos-x <i>in situ</i> de la inserción de litio en la fase CdV ₂ O ₆	50
3.4.5 Electroquímica del sistema Li//Cd ₂ V ₂ O ₇	52
3.4.6 Rayos-x <i>in situ</i> de la inserción de litio en la fase Cd ₂ V ₂ O ₇	61

3.5 Relación del comportamiento electroquímico de la inserción de litio con la estructura de las fases estudiadas	62
Capítulo IV: Conclusiones.....	63
Apéndice I	
Pruebas electroquímicas de la celda de rayos-x in situ	64
Apéndice II	
Resultados gráficos del refinamiento de los materiales de estudio	66
Literatura consultada	71

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla	Pág.
1. Reactivos utilizados en la síntesis de los materiales de estudio	6
2. Condiciones de reacción para la síntesis de los materiales de partida	7
3. Parámetros de celda y resultados de ajuste para los materiales de partida.....	22

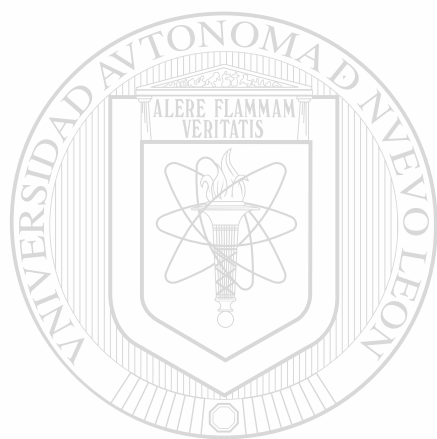
ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Pág.
1. Relación entre la variable controlada (a) y la respuesta del sistema (b)	10
2. Esquema de una celda Swagelok utilizada para la inserción electroquímica.....	13
3. Celda para rayos-x <i>in situ</i> :.....	17
4. Dimensiones de la celda para rayos-x <i>in situ</i>	18
5. Aspecto final de la celda electroquímica para toma de rayos-x <i>in situ</i>	19
6. Representación poliédrica para el vanadato de níquel 1:1 a) a lo largo del eje y b) a lo largo del eje z	23
7. Representación poliédrica para el vanadato de níquel 2:1 a) a lo largo del eje z b) a través del eje y.....	24
8. Representación poliédrica para el vanadato de níquel o zinc 3:1 a lo largo del eje y	25
9. (a) Diagrama E vs. x obtenido para la primera descarga para celdas de configuración Li//Ni _x V ₂ O _{5+x} para valores de x= 1, 2 y 3, (b) comportamiento de los materiales en un intervalo de x=0.0-0.5.....	25
10. Diagrama E vs. x para la celda Li//Ni _x V ₂ O _{5+x} (a) primera carga y segunda descarga (b) ciclo 2 y ciclo 19 para el compuesto NiV ₂ O ₆	27
11. Representación poliédrica para el vanadato de zinc 1:1 vista a lo largo del eje y.....	28
12. Representación poliédrica para el vanadato de zinc 2:1 (a) Cadena de bipirámides triangulares vista desde el eje y (b) Vista a lo largo del eje z	29
13. Diagrama E vs. x obtenido para la primera descarga (a). La primera y segunda descarga para las celdas de configuración Li//Zn _x V ₂ O _{5+x} (x= 1,2 y 3) (b).....	29
14. Voltamograma para el primer ciclo de carga/descarga de una celda de configuración Li//Zn ₂ V ₂ O ₇	31

15. Voltamograma para el segundo ciclo de carga/descarga de una celda de configuración $\text{Li//Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$	32
16. Curvas de descarga (a) y carga (b) de una celda de configuración $\text{Li//Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ en un intervalo de potencial de 3.2-0.5V vs. $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$	34
17. Curvas de descarga (a) y carga (b) de una celda de configuración $\text{Li//Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ en un intervalo de potencial de 3.2-0.5V vs. $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$, segundo ciclo.....	37
18. Difractogramas realizados <i>in situ</i> para la descarga de una celda de configuración $\text{Li//Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$	39
19. Representación poliédrica para el vanadato de cadmio 1:1 a lo largo del eje y	41
20. Representación poliédrica para el vanadato de cadmio 2:1 vista a lo largo del eje x (a) y a lo largo del eje z (b).....	42
21. Diagrama E vs. x obtenido del ciclado de la celda $\text{Li//CdV}_2\text{O}_6$ para un intervalo de potencial de 3.2-0.5V vs. $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$	43
22. Voltamograma resultante del primer ciclo de carga/descarga (a) y segunda carga/tercera descarga (b) de una celda de configuración $\text{Li//CdV}_2\text{O}_6$ en un intervalo de potencial de 3.2-0.5V vs. $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$	45
23. Curvas de 1ª descarga (a) y 1ª carga (b) de una celda de configuración $\text{Li//CdV}_2\text{O}_6$ en un intervalo de potencial de 3.2-0.5V vs. $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$	47
24. Curvas de 2ª descarga (a) y 2ª carga (b) de una celda de configuración $\text{Li//CdV}_2\text{O}_6$ en un intervalo de potencial de 3.2-0.5V vs. $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$	49
25. Difractogramas obtenidos para distintas composiciones de $\text{Li}_x\text{CdV}_2\text{O}_6$ durante la descarga de una celda de configuración $\text{Li//CdV}_2\text{O}_6$ seguida a través de la técnica de difracción de rayos-x <i>in situ</i> (*=Be).....	51
26. Evolución de potencial (E) frente a la cantidad de litio insertado (x) después de un ciclo completo de carga/descarga de una celda de configuración $\text{Li//Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$ en un intervalo de potencial de 3.2-0.5V vs. $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$	52

27. Gráfico de potencial vs composición para una celda de configuración $\text{Li//Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$, para los ciclos 1, 5 y 10	53
28. Diagrama de potencial vs. composición obtenido durante el ciclado de una celda de configuración $\text{Li//Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$ en un intervalo de potencial de 2.0-0.5V vs. $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$	54
29. Voltamograma obtenido para una celda de configuración $\text{Li//Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$ para un intervalo de potencial de 3.2-0.5V vs. $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$	55
30. Curvas de descarga (a) y carga (b) de una celda de configuración $\text{Li//Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$ en un intervalo de potencial de 3.2-0.5V vs. $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$	57
31. Tercer descarga (a) y segunda carga (b) de una celda de configuración $\text{Li//Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$ en un intervalo de potencial de 3.2-0.5V vs. $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$	59
32. Difractogramas obtenidos para distintos valores de x en $\text{Li}_x\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$ durante la descarga de una celda de configuración $\text{Li//Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$ seguido a través de la técnica de difracción de rayos-x <i>in situ</i> (*=Be)	61
33. Gráfico de E vs. x para el sistema $\text{Li//Ni}_2\text{V}_2\text{O}_7$ obtenido a partir de una celda Swagelok (A) y de la celda de rayos-x <i>in situ</i> (B).....	64
34. Gráfico de E vs. x para el sistema $\text{Li//Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$ obtenido a partir de una celda Swagelok (A) y de la celda de rayos-x <i>in situ</i> (B).....	65
35. Gráfico de E vs. x para el sistema $\text{Li//CdNb}_2\text{O}_6$ obtenido a partir de una celda Swagelok (A) y de la celda de rayos-x <i>in situ</i> (B).....	65
36. Difractograma experimental, calculado y diferencia para el compuesto NiV_2O_6 obtenido por el método de Rietveld.....	66
37. Difractograma experimental, calculado y diferencia para el compuesto $\text{Ni}_2\text{V}_2\text{O}_7$ obtenido por el método de Rietveld	67
38. Difractograma experimental, calculado y diferencia para el compuesto $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ obtenido por el método de Rietveld	67
39. Difractograma experimental, calculado y diferencia para el compuesto ZnV_2O_6 obtenido por el método de Rietveld	68

40. Difractograma experimental, calculado y diferencia para el compuesto $Zn_2V_2O_7$ obtenido por el método de Rietveld.....	68
41. Difractograma experimental, calculado y diferencia para el compuesto $Zn_3V_2O_8$ obtenido por el método de Rietveld.....	69
42. Difractograma experimental, calculado y diferencia para el compuesto CdV_2O_6 obtenido por el método de Rietveld.....	69
43. Difractograma experimental, calculado y diferencia para el compuesto $Cd_2V_2O_7$ obtenido por el método de Rietveld.....	70



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

RESUMEN

En el presente trabajo se muestra un estudio sobre la inserción electroquímica de litio en una serie de vanadatos de fórmula general $M_xV_2O_{5+x}$ [$x=1,2,3$; $M=Ni, Cd, Zn$], con objeto de determinar su posible utilización como electrodos en baterías recargables de ion-Litio.

Los materiales de partida para la inserción electroquímica de litio fueron sintetizados por el método tradicional cerámico y caracterizados en base a la celda correspondiente para el compuesto reportado en bibliografía, haciendo un refinamiento por medio del método de Rietveld.

Asimismo, se presenta el diseño y fabricación de una celda electroquímica que permite realizar la toma de difracción de rayos-x *in situ*; los resultados de los experimentos realizados empleando esta celda muestran un desempeño excelente tanto en la toma de rayos-x como en su operación como celda electroquímica.

Se realizaron estudios electroquímicos en condiciones galvanostáticas así como potenciostáticas, encontrando una tendencia general de esta familia de vanadatos a presentar transformaciones irreversibles durante la primera descarga. Los resultados de rayos-x *in situ* muestran que durante la primera descarga se presenta una clara tendencia hacia la pérdida de cristalinidad.

El análisis de los resultados obtenidos de este trabajo presenta a los vanadatos de cadmio $CdVO_6$ y $Cd_2V_2O_7$ como posibles candidatos a ser utilizados como ánodos en celdas recargables de ion-litio. Por otro lado, se muestra la necesidad de realizar estudios posteriores a límites de potencial inferiores a 0.5V vs. Li^+/Li° .



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

1.1 INTRODUCCIÓN

Desde el inicio de su historia, el hombre ha buscado maneras de almacenar y producir energía siendo la primera el fuego para proveerse de calor y protegerse durante la noche. Posteriormente, las necesidades tecnológicas impulsaron la búsqueda de nuevas fuentes de energía, hasta llegar al siglo XX con una amplia gama de materiales y procesos diseñados o descubiertos con este fin. Sin embargo, es hasta las últimas décadas cuando se tomó conciencia de que la disponibilidad de recursos del planeta es finita y por tanto surgió la necesidad de restringir la búsqueda de fuentes de energía hacia procesos y materiales susceptibles de renovarse.

Los materiales para la producción y almacenamiento de energía eléctrica no fueron la excepción llegando a desarrollarse sistemas tales como las baterías de plomo, que se utilizan actualmente para dar la corriente inicial en vehículos de combustión interna. Este tipo de baterías presenta el inconveniente de la baja densidad de corriente generada, así como la peligrosidad intrínseca de su electrolito (H_2SO_4). El nacimiento de celdas capaces de ser recargadas dio origen al término de baterías secundarias con el fin de distinguirlas de las baterías no reversibles o primarias. La búsqueda de sistemas de interés comercial dio como resultado la aparición en el mercado de la primera batería recargable de níquel-cadmio a finales de los 70's.

Una ruta de investigación dentro de la ciencia de los materiales cerámicos avanzados se enfocó a la aplicación de determinados materiales sólidos, cuya estructura y componentes eran conocidos, a la producción de energía eléctrica mediante reacciones *reversibles* de inserción por procesos de óxido-reducción.

Dado que los mejores materiales para ser utilizados como especie móvil en procesos de inserción son aquellos de radio atómico pequeño y altamente electropositivos, se seleccionó al litio metálico como el huésped ideal. El uso de litio metálico como tal, fue útil para la fabricación de las primeras baterías recargables de litio. Su elevada reactividad frente a varios componentes de la atmósfera representó un problema significativo, y de ahí la necesidad de fabricar las celdas en lugares especiales.

Es por lo anterior que se buscó un material que sustituyera al litio metálico y a la vez sirviera como fuente de ión litio en la fabricación de celdas secundarias. El primer material a ser evaluado fue el carbón y su uso impulsó un gran número de estudios e inclusive, la aparición de una batería comercial que utilizaba carbón *litiado* a principios de los 90's.^[1,2]

El uso de óxidos de metales de transición como electrodos positivos alcanzó gran desarrollo, dando como resultado las baterías de uso especializado existentes en la actualidad que utilizan carbón litiado, y óxidos de metales de transición como electrodos.

De acuerdo a lo anterior, el desarrollo de nuevas investigaciones encaminadas a superar la eficiencia de las baterías de ion litio existentes tiene dos enfoques primordiales, siendo el primero de ellos el mejoramiento de las características de los óxidos ya probados o la búsqueda de nuevos materiales susceptibles de funcionar como cátodos.

Un segundo camino en la búsqueda de celdas de mayor eficiencia se basa en la búsqueda de compuestos alternos susceptibles de suplir las funciones de los materiales basados en carbón como fuente de ion litio.

1.2 ANTECEDENTES

En la búsqueda de materiales susceptibles de ser usados como electrodos negativos, han sido propuestos diversos óxidos de vanadio y vanadatos de composición cristalina definida. Sin embargo, estos últimos presentaron un potencial de reacción con litio significativamente alto (1.4V),^[3] no superando la calidad de los ánodos basados en carbón.

En 1995 Andrukaitis realizó estudios en compuestos de la familia de los vanadatos de metales de transición, de fórmula general MV_2O_6 , tomando como fundamento su similitud estructural con el γ - MnO_2 y buscando como objetivo fundamental su aplicación como cátodos en baterías de ion litio, observando reversibilidad frente a la reacción de inserción de litio en la mayoría de los compuestos estudiados.^[3]

Por otra parte, los primeros estudios sobre los vanadatos de metales de transición con miras a su aplicación como ánodos surgieron en Francia, particularmente en el grupo de Guyomard et al.^[4]

Este grupo de investigación desarrolló estudios sobre espinelas inversas de fórmula general LiMVO_4 , encontrando que presentaban excelentes propiedades como ánodos cuando eran trabajados hasta potenciales que implicaban el deterioro del enrejado cristalino y su transformación en fases amorfas de fórmula general Li_2MVO_4 .

Las capacidades de éstos compuestos al ser utilizados como ánodo después de 100 ciclos superan en un 50% los materiales existentes basados en carbón, de tal forma que se llegó incluso a patentar los materiales encontrados.

Posteriormente Tarascon hizo estudios para compuestos sin litio, de fórmula RVO_4 ($\text{R}=\text{In, Cr, Fe, Al, Y}$) sintetizados por métodos de química suave^[5], encontrando relaciones interesantes sobre el grado de cristalinidad alcanzado por los compuestos durante su síntesis con respecto a la capacidad de los materiales hacia la inserción de litio.

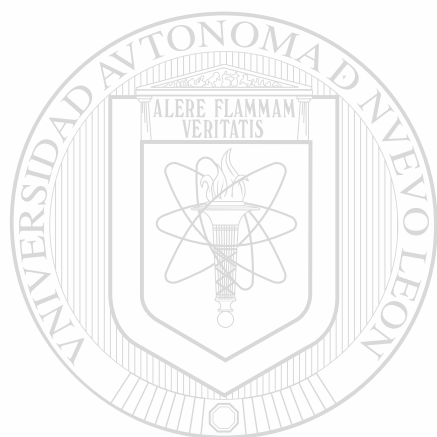
Los bajos potenciales a los cuales se da la inserción de litio en estos materiales, los presenta como posibles ánodos en baterías de ion litio, aunque se reportan algunos problemas de pasivación de los materiales durante los procesos de carga-descarga de la celda.

Un hecho que salta a la vista cuando se habla de transformaciones estructurales durante un proceso de inserción electroquímica, es la necesidad de poder realizar estudios combinados de electroquímica y técnicas de caracterización para dar seguimiento mientras ésta se lleva a cabo (*in-situ*). De esta manera, se puede obtener información suficiente para poder estudiar los cambios estructurales producidos durante la inserción.

Es en base a lo anterior, que surgió la inquietud que dio pauta al desarrollo del presente trabajo, de tal forma que fueron seleccionados algunos vanadatos de metales de transición de fórmula general $\text{M}_x\text{V}_2\text{O}_{5+x}$ [$x=1,2,3$ y $\text{M}=\text{Zn, Ni, Cd}$] sintetizados por el método cerámico tradicional, con el fin de realizar una caracterización electroquímica y estructural.

Buscamos identificar comportamientos análogos a los reportados previamente, teniendo como objetivo final la búsqueda de nuevos materiales con características adecuadas para ser empleados como ánodos en baterías de ion litio.

Con el fin de complementar el estudio electroquímico de los procesos relacionados con la reducción del material durante la primera descarga de la celda, se presenta además el diseño, construcción y prueba de una celda de rayos-X *in situ*, utilizando los materiales caracterizados en el presente trabajo.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

1.3 OBJETIVOS

- Realizar una caracterización electroquímica del proceso de descarga de una celda de configuración general: $[Li// M_xV_2O_{5+x}]$, donde $X=1,2,3$; $M=Zn, Ni, Cd$.
- Diseñar, construir y poner en funcionamiento una celda electroquímica para estudios de difracción de rayos-X *in situ* para procesos de inserción de litio.
- Realizar un seguimiento a las transformaciones estructurales ocurridas a los materiales activos a través de la técnica de rayos-X *in situ*.
- Con los datos obtenidos de la caracterización electroquímica y estructural del proceso de inserción de litio, realizar una evaluación para determinar cuales de los materiales estudiados son candidatos viables a ser utilizados como anodos en baterías secundarias de ion litio.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN[®]
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



MÉTODOS EXPERIMENTALES

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

2. MÉTODOS EXPERIMENTALES

2.1 SÍNTESIS DE LOS MATERIALES DE PARTIDA

Los vanadatos de metales de transición [$M_xV_2O_{5+x}$, $x=1,2,3$; $M=Cd, Zn, Ni$] fueron sintetizados utilizando el método cerámico tradicional. Para esto se realizaron mezclas del óxido de metal de transición y vanadato de amonio en relaciones molares 1:2, 2:2 y 3:2 respectivamente, homogeneizando en mortero de ágata y utilizando acetona como medio dispersante. Los reactivos de partida utilizados para la síntesis, así como sus respectivas purezas, se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Reactivos utilizados en la síntesis de los materiales de estudio

Compuesto	Referencia	Pureza	Lote
NiO	Baker Analysed	99.707%	22360
ZnO	Baker Analysed	99.999%	40132
CdO	Aldrich	99.5%	020992
NH_3VO_4	Alfa	99.0%	070985

El tratamiento térmico durante la síntesis consistió en dos etapas. En la primera de ellas, se sometió la mezcla a 470°C por un período de dos horas, teniendo como objetivo obtener el pentóxido de vanadio por la liberación de NH_3 y H_2O . En la segunda etapa, se llevó la mezcla de óxidos a la temperatura de reacción, siendo ésta definida en base a la bibliografía.^[6-13] Las condiciones de síntesis empleadas se muestran en la Tabla 2. En ambas etapas se trabajó la mezcla sin compactar, y realizando moliendas cada 12 horas durante la síntesis.

Tabla 2. Condiciones de reacción para la síntesis de los materiales de partida.

<i>Compuesto</i>	<i>Condiciones de Reacción</i>	<i>Compuesto</i>	<i>Condiciones de Reacción</i>	<i>Compuesto</i>	<i>Condiciones de Reacción</i>
NiV₂O₆ PDF 45-1053	700°C, 3 Días	ZnV₂O₆ PDF 23-757	650°C, 4 Días	CdV₂O₆ PDF 22-133	800°C, 12h 750°C°, 30h
Ni₂V₂O₇ PDF 38-285	850°C, 4 Días	Zn₂V₂O₇ PDF 38-251	Fusión a 750°C Enf. 2°C/min, cristalización a 720°C	Cd₂V₂O₇ PDF 38-250	680°C°, 16 h 800°C°, 12 h
Ni₃V₂O₈ PDF 37-353	900°C, 1 día 1100°C, 3h	Zn₃V₂O₈ PDF 34-378	650°C, 2 Días 750°C, 13 h		

2.2 CARACTERIZACIÓN.

El seguimiento de la reacción para cada uno de los materiales sintetizados se realizó mediante la técnica de difracción de rayos-X en polvo usando un difractómetro Siemens D5000 con radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5418\text{\AA}$).

Para el refinamiento de los parámetros de celda de las muestras de Níquel y Zinc se utilizó un equipo de transmisión de rayos-X (STOE Stadi P) de la Universidad de St Andrews en Escocia. Los programas para refinamiento fueron hechos con un tamaño de paso de $0.1^\circ/\text{min}$ con barridos de 15 a 110° , esto con objeto de limitar el número de puntos experimentales a menos de 4000 y facilitar el manejo de datos durante la aplicación del método Rietveld con el programa GSAS.⁽¹⁴⁾

2.2.1 Método Rietveld

Este método, bautizado así en honor de su creador, fue propuesto en 1969 como una forma alterna para resolver estructuras cristalinas a partir de difractogramas de rayos-X en polvo. Se basa en realizar un ajuste a un difractograma *completo* calculado con ayuda del método de mínimos cuadrados, y no tomando sólo en cuenta las posiciones o áreas integradas de reflexiones individuales.^[15]

Los parámetros de mínimos cuadrados usados en un refinamiento pueden ser divididos en dos grupos. El primero de ellos se conoce como parámetros de forma y ellos definen las posiciones, anchos medios y la posible asimetría de los picos, además de factores tales como la orientación preferencial. El segundo grupo, los parámetros de estructura, definen el contenido de la celda unitaria.

La calidad del refinamiento usualmente se expresa en factores residuales R, los cuales expresan la similitud de los patrones, resultando de una evaluación de la proximidad entre valores de intensidades calculadas y experimentales. Otro parámetro de calidad es el factor χ^2 que habla de la calidad del ajuste, de acuerdo a la relación de los residuales del ajuste matemático del perfil de la curva con el esperado teóricamente (R_p/R_e).

Se consideró un refinado satisfactorio aquel cuyos factores R_p (Residual de forma) y χ^2 fueran inferior o igual a 10.

2.3 TÉCNICAS DE INSERCIÓN ELECTROQUÍMICA

Los compuestos de inserción comprenden a una amplia familia de sólidos formados esencialmente por dos partes componentes: (i) un enrejado cristalino que puede tener láminas o túneles en una, dos o tres dimensiones, llamado “anfitrión” y (ii) un átomo o molécula de alta movilidad, “huésped”, que puede ser introducido o removido en los huecos del material anfitrión (*insertado o extraído*)

La inserción es en sí misma un fenómeno que, a partir de fuerzas impulsoras químicas físicas o fisicoquímicas, deriva en la introducción de la especie huésped en el enrejado cristalino. El presente trabajo está enfocado hacia un tipo concreto de estudio, la inserción electroquímica, cuya fuerza directriz es el cambio de estados de oxidación y el consecuente flujo de electrones entre el cátodo y el ánodo.

El aspecto más interesante de las técnicas de caracterización electroquímica, es la factibilidad de realizar estudios termodinámicos dada la relación directa entre voltaje y la energía libre de Gibbs.^[16]

Las técnicas de caracterización electroquímica para compuestos de inserción pueden ser divididas en dos grupos tomando como base el parámetro a controlar. Pueden ser llevados a potencial o corriente controlados, tomando los nombres de experimentos Potenciostáticos y Galvanostáticos respectivamente.

La forma de variar el potencial o la corriente en un experimento dado puede ser de manera continua o por pasos, presentando comportamientos característicos que pueden ser resumidos de manera gráfica en la Figura 1.

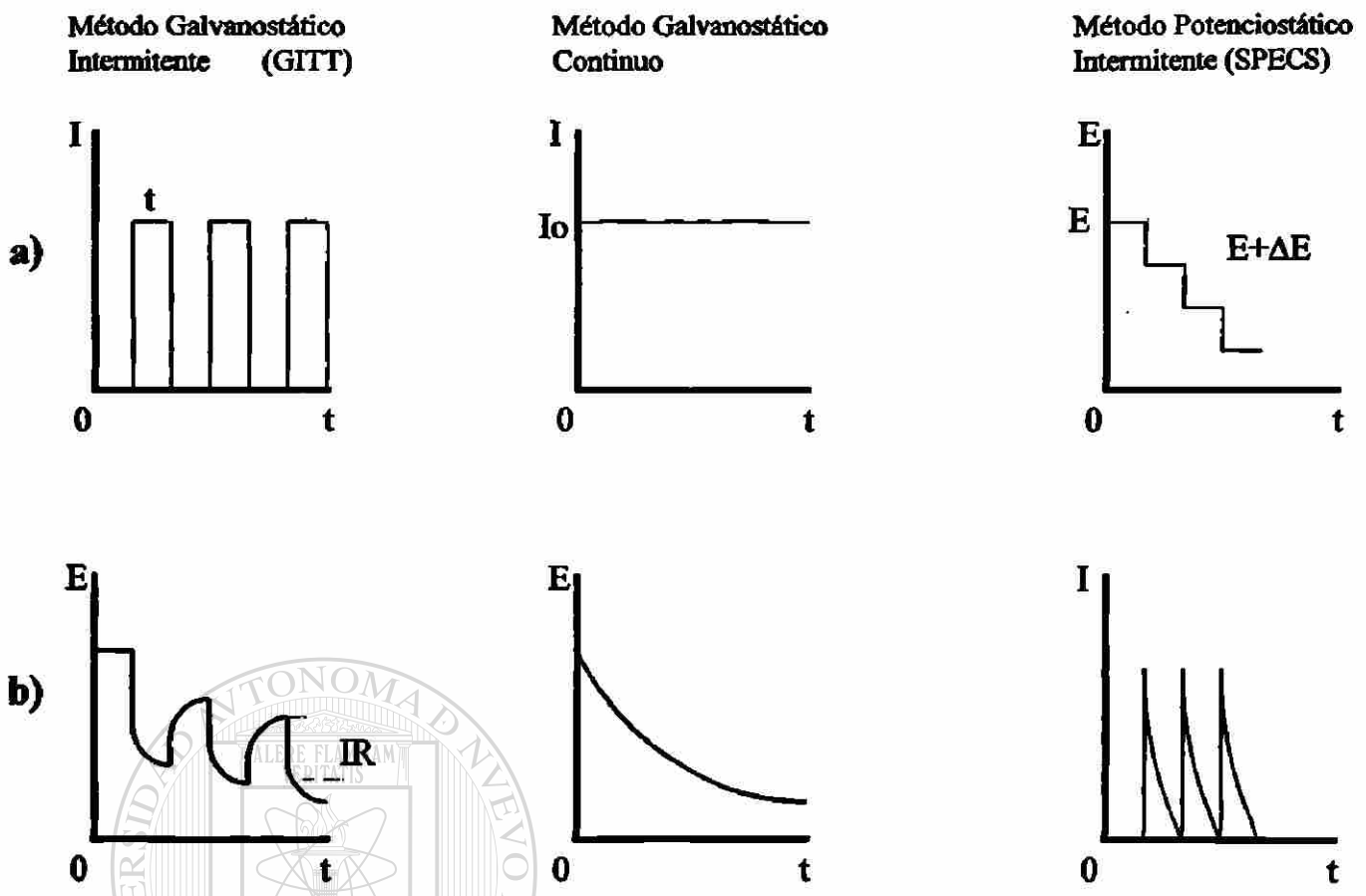


Figura 1 Relación entre la variable controlada (a) y la respuesta del sistema (b), tomado de referencia 16

2.3.1 Método Galvanostático Intermitente (GITT)

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
 DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Este método es muy útil en la construcción de diagramas voltaje-composición y consiste en la aplicación de pulsos de corriente durante un tiempo t . Este flujo de electrones genera la reducción/oxidación de los electrodos, así como el flujo de especies móviles del ánodo al cátodo. Como el fenómeno de transporte de la especie móvil en el seno del electrolito presenta una cinética rápida con respecto a la del flujo de la especie móvil dentro de la especie a insertar, se produce una acumulación de especies activas en la interfase electrodo/electrolito, generando una concentración en la superficie del electrodo varios grados de magnitud superior a la existente en el interior del mismo. Este gradiente de concentración genera una caída del potencial de la celda hasta un potencial de trabajo E_w .

Cuando el sistema entra en un intervalo de relajación y cesa la acumulación de iones en la superficie, continúa el flujo de iones acumulados en la superficie del electrodo (interfase electrodo/electrolito) al interior del enrejado cristalino con la consecuente disminución de concentración en la interfase, lo que redonda en un aumento del potencial. Si el tiempo de relajación es lo suficientemente amplio, la celda alcanzará un potencial de equilibrio E_{eq} .

2.3.2 Método Galvanostático Continuo

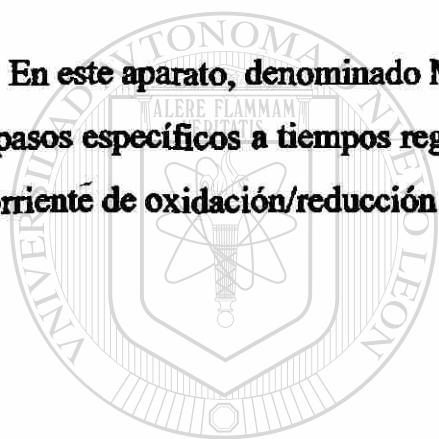
Cuando el sistema a estudiar presenta una baja polarización, es factible aplicar la corriente de manera continua para producir *barridos* entre valores de potencial predeterminados.^[17] Si el sistema es cinéticamente rápido, podremos obtener una buena aproximación de su comportamiento frente a la inserción en poco tiempo, y de esta manera definir una estrategia de trabajo específica.

2.3.3 Método Potenciostático Intermitente

En el año de 1979 Thompson, introdujo el término EPS o "Electrochemical Potential Spectroscopy" para definir una técnica que consiste en aplicar después de un OCV inicial (Open Circuit Voltage), una serie de pequeños pasos de voltaje negativo a una celda electroquímica. Si el tamaño de paso es lo suficientemente largo para permitir que la corriente generada decaiga a valores mínimos, se llega a potenciales de cuasi equilibrio termodinámico en cada paso de potencial.^[18] Esta técnica, con algunas modificaciones, fue conocida posteriormente como PITT (Potentiostatic Intermittent Titration Technique).^[19]

En el año de 1991, Chabre y Mouget^[20] diseñaron y construyeron un aparato capaz de realizar a través de un microprocesador, experimentos potencioestáticos y galvanostáticos de manera simultánea. Este sistema actúa como un coulombímetro independiente en cada uno de los canales que posee, registrando los cambios de carga con respecto al tiempo. Con el diseño de este aparato se sistematizó y generalizó el uso de la técnica EPS, denominada a partir de entonces SPECS (Step Potential Electrochemical Spectroscopy).^[21] Es la capacidad de registrar la cinética completa para cada nivel redox la razón por la cual cobra gran importancia en los estudios electroquímicos el SPECS, comparada con las voltametrías de barrido continuo.

En este aparato, denominado MacPile, el potencial puede ser incrementado o reducido a pasos específicos a tiempos regulares, o manteniéndolos a nivel constante hasta que la corriente de oxidación/reducción no decaiga de un valor predeterminado.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

2.3.4 Condiciones experimentales

El estudio electroquímico de cada una de las fases sintetizadas se realizó en celdas tipo Swagelok^[22], como la descrita en la Figura 2. Como electrodo positivo se utilizaron pastillas de 7mm de diámetro formadas por material activo, carbón y aglutinante a razón porcentual en peso de 88, 10 y 2 respectivamente.

En este caso se utilizó como electrodo negativo litio metálico y como electrolito se empleó una solución 1 molar de LiClO_4 en una mezcla 50/50 en volumen de Carbonato de Etileno y Dietoxietano.

Debido al uso de materiales reactivos a los componentes de la atmósfera, el ensamblado de la celda se llevó a cabo en una caja seca de atmósfera inerte. La metodología de ensamble se describe a continuación.

En primer lugar, se procedió a aislar la parte interna de las celdas con ayuda del papel mailar (Ver Figura 2), colocándose uno de los pistones con sus respectivos biconos en un extremo y apretando firmemente con la rosca de acero. Esta pieza junto con el resto de las partes y el material activo fue introducida a la caja de atmósfera inerte.

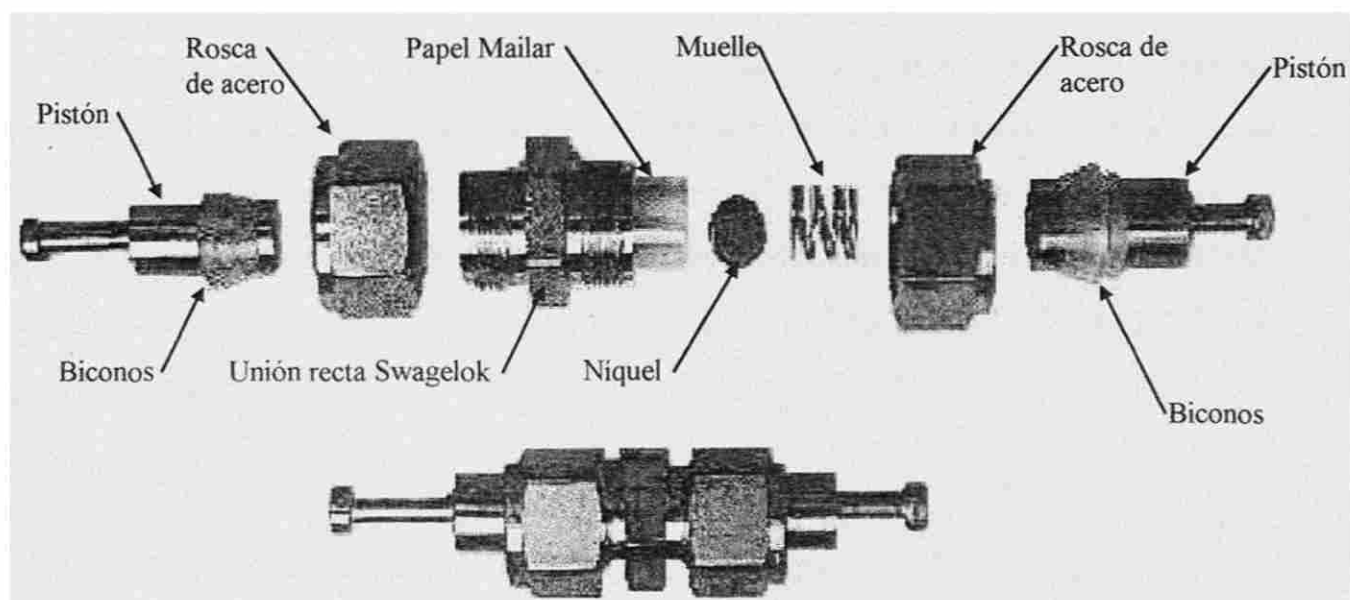


Fig. 2 Esquema de una celda Swagelok utilizada para la intercalación electroquímica

Dentro de la caja se pesó una pastilla del material activo y posteriormente se colocó en la celda. Acto seguido se colocaron dos capas de fibra de vidrio como material separador (Schleicher & Schuel, Glass filter # 25), un trozo de litio, la lámina de níquel y un muelle para asegurar un buen contacto de los electrodos con los pistones. Antes de cerrar la celda se depositó en ella un mililitro de electrolito.

El seguimiento de los experimentos fue realizado a través de un potenciostato-galvanostato tipo MacPile.

Para las experiencias galvanostáticas el equipo se configuró para suministrar una densidad de corriente de $130 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ de manera continua, con un registro de variación de 0.05 voltios, realizando barridos entre potenciales de 3.2 a 0.5 voltios vs Li^+/Li^0 .

En los canales potenciostáticos se trabajó en SPECS, con pasos de potencial de $\pm 20 \text{ mV}/2\text{h}$. El registro de datos se operó a resoluciones de $8 \mu\text{Ah}$.

2.4 RAYOS-X *IN SITU*

Dentro del estudio de los materiales susceptibles a ser utilizados para la producción de baterías recargables de litio, es de vital importancia el conocimiento de la estructura y de los cambios estructurales producidos durante las etapas de carga/descarga de la celda. Esto puede ser de gran utilidad en la interpretación de los fenómenos que ocurren durante la inserción del material huésped en el anfitrión, particularmente en la determinación de la vida útil de la batería.

El método más comúnmente utilizado para el estudio de estructuras cristalinas es la difracción de rayos-x en polvos. Debido a esto, se buscó aplicar este método en la caracterización de productos de inserción.

Uno de los principales problemas relacionados con la mayoría de los materiales intercalados es la sensibilidad a la atmósfera, derivada principalmente de la presencia de litio en la muestra. Los primeros intentos para caracterizar materiales intercalados partieron de muestras obtenidas por vía química, realizando lotes de composiciones *específicas* para cada punto a analizar para, posteriormente, montar las muestras en contenedores especiales con ventanas transparentes a los rayos-x.^[23,24]

El sintetizar lotes de composición *específica* presenta un gran inconveniente. Durante la síntesis por vía química no se puede controlar la cinética de la reacción, por lo que se requiere verificar la estequiometría final de los productos. Aunado a esto, la dificultad para controlar la reacción puede llevar al sistema a una sobrerreducción e incluso conducir a interpretaciones erróneas en estudios en materiales, como lo señala Sleight para la fase WO_2 .^[25]

Adicionalmente existen una serie de variantes que disminuyen la confiabilidad en los estudios de cambios estructurales cuando son realizados a partir de muestras llevadas por vía química a distintos grados específicos de inserción; estos factores están relacionados con los métodos de difracción de rayos-x en polvos, tales como la orientación preferencial y el movimiento del punto cero entre un diagrama y otro, lo que impide la correcta interpretación y/o comparación de los diagramas obtenidos para cada muestra.

Los problemas antes mencionados pueden ser evitados o minimizados mediante la construcción de una celda de rayos-x *in situ*, la cual puede definirse como un dispositivo capaz de operar como una celda electroquímica, con modificaciones que hagan posible la operación y monitoreo estructural de la reacción, tales como ventanas transparentes a los rayos-x (Berilio o película de polipropileno) así como un medio aislado que impida posibles cortocircuitos en la celda durante su uso.^[24]

Aunque con el uso de este método se eliminan problemas importantes en la caracterización de materiales, en el diseño de la celda deben de ser consideradas nuevas fuentes de error. Una celda electroquímica bien diseñada deberá registrar un rápido equilibrio en el electrodo de inserción, así como baja interferencia de picos no deseados (Be, Li).^[25]

2.4.1 DISEÑO DE LA CELDA

Con la finalidad de poder caracterizar los materiales de estudio, se realizó el diseño y construcción de una celda apta para trabajar de manera simultánea con un equipo de difracción de rayos-x SIEMENS D5000, tomando como base los diseños propuestos por Le Cras y Jouncoort,^[26,27] así como experiencias previas con celdas tipo Swagelok.

Los materiales se seleccionaron buscando ante todo una excelente resistencia al ataque químico, excelente o nula conductividad (según el uso del componente), además de una resistencia mecánica satisfactoria.

La celda diseñada consta de dos partes conductoras construidas en acero ASTM 1025. La sección destinada a contener el cátodo presenta un orificio, el cual es ocupado por una ventana de berilio y una cámara de teflón que separa a ambos electrodos; en el interior de ésta se colocan un muelle y una placa de níquel destinados a proporcionar un buen contacto entre los componentes. Para mantener una unión firme se utilizan tornillos de acero de 5/16"Ø aislados con arandelas de polipropileno como se ilustra en las Figuras 3,4 y 5.

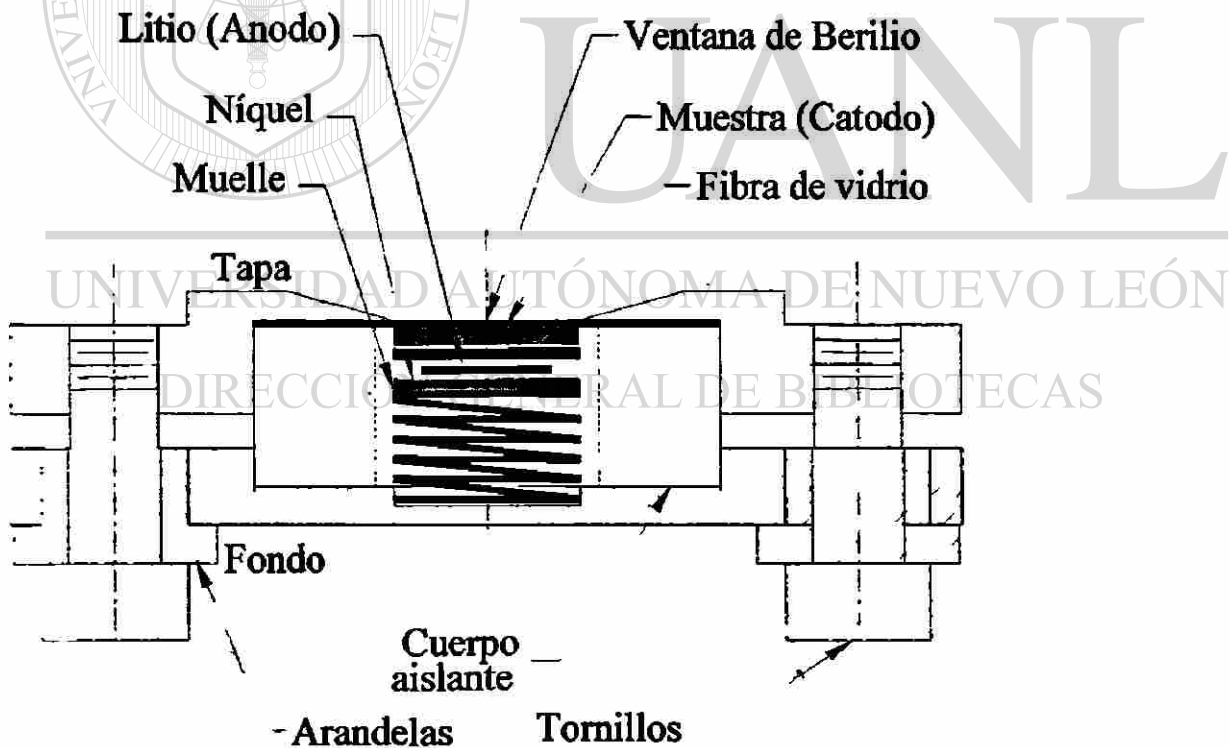


Figura 3 Celda para rayos-x *in situ*

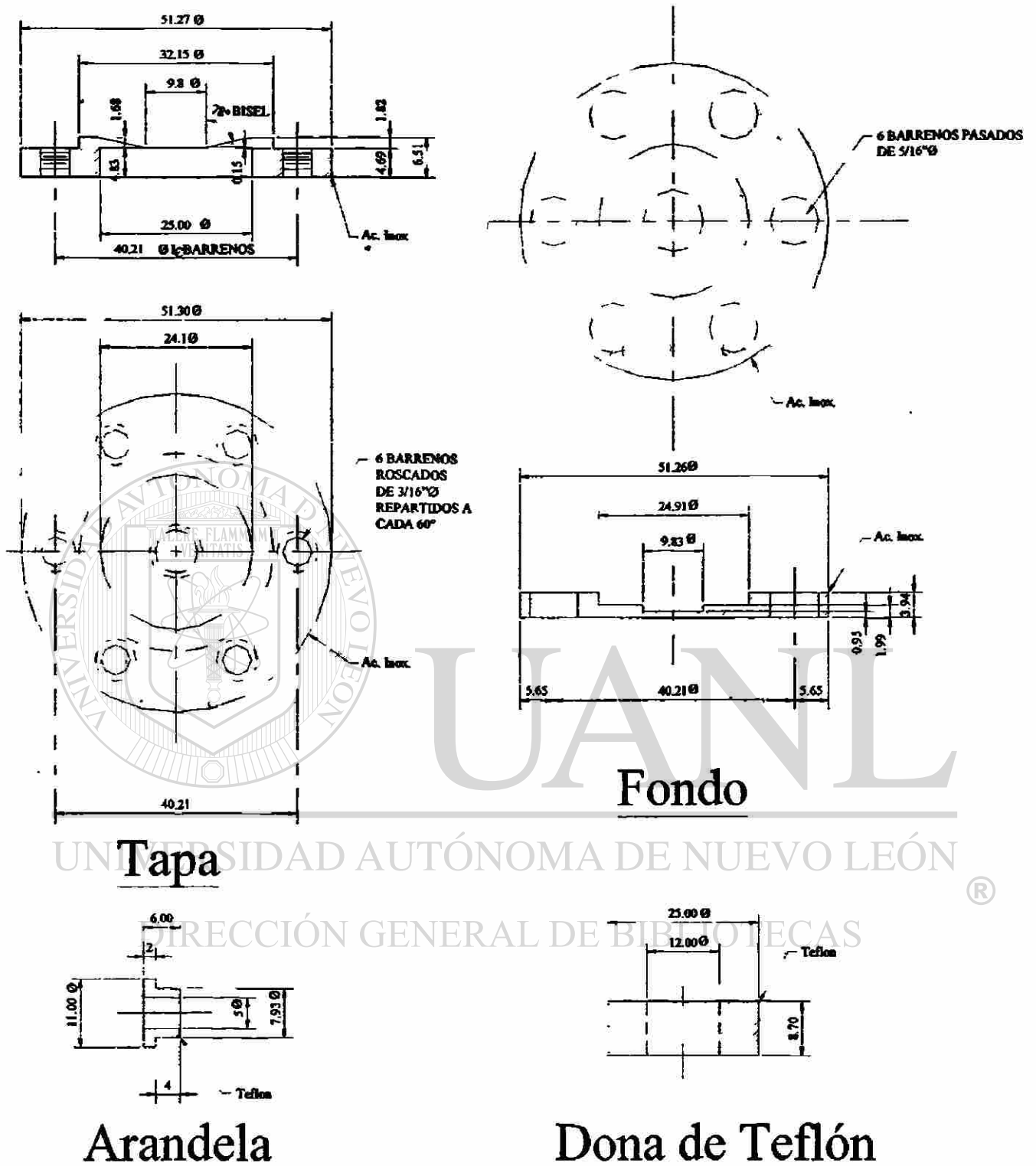


Fig. 4 Dimensiones de la celda para rayos-x *in situ*.



Figura 5 Aspecto final de la celda electroquímica para toma de rayos-x *in situ*.

2.4.2 MONTAJE DE LA CELDA

1. Se realizó el sello hermético entre la placa de berilio y la tapa de la celda colocando un poco de grasa de para alto vacío alrededor del orificio, asegurándose de usar sólo la cantidad necesaria, ya que ésta no debe entrar al interior de la celda al presionar la placa.
2. La arandela de teflón fue puesta en el orificio del electrodo presionando firmemente[®] y finalmente se colocó grasa para vacío suficiente para que al armar la celda, ésta pudiera formar un cinturón aislante sin necesidad de agregados adicionales
3. Se colocaron en posición las arandelas y los tornillos en el electrodo negativo
4. Finalmente ambos componentes, así como el muelle y la placa de níquel, fueron puestos en un vaso de precipitados de tal manera que la grasa no fuera removida, introduciendo todo el arreglo a la caja seca.

5. Una vez dentro de la caja seca se colocó una pastilla de 7mmØ del material a caracterizar; como separadores se emplearon dos capas de fibra de vidrio (Schleicher & Schuel, Glass filter # 25) colocándose posteriormente un trozo de litio metálico, la placa de níquel y el muelle; para finalizar esta parte del montaje se añadió electrolito suficiente para empapar las fibras.
6. Se colocó la base de la celda utilizando como guía la dona de teflón, presionando firmemente y apretando los tornillos en forma alternada.
7. Las terminales tipo “ojo” se colocaron al sacar la celda de la caja seca, empleando para ello un tornillo/arandela adicional.
8. El montaje en el difractómetro fue análogo al de un portamuestras normal, con la diferencia de que se procedió a aislar las partes metálicas con ayuda de cinta con la finalidad de evitar el cortocircuito de la celda.

2.4.3 TOMA DE RAYOS-X *IN SITU*

En cada una de las pruebas se tomó una cantidad de muestra que permitiera trabajar a intervalos cortos en condiciones de operación similares a las utilizadas en una celda tipo Swagelok. Para cada muestra se seleccionaron los puntos más representativos del diagrama E-x anteriormente identificados por los métodos electroquímicos. Se calcularon los tiempos teóricos de reducción/oxidación necesarios en base a la ley de Faraday:

$$\frac{t}{Li} = \frac{Meq * 26806}{I}$$

donde :

- Meq = Número de miliequivalentes de material activo
- 26806 = Constante de Faraday modificada a las unidades de trabajo (t-I/Li-Meq)
- I = Corriente en microamperios
- t = tiempo en horas
- Li = No. de átomos de litio intercambiados

Como se puede observar, existen dos formas posibles de controlar la duración del experimento siendo la primera de ellas mediante un incremento en la corriente del sistema; esta opción está limitada a las propiedades del material ya que si éste presenta baja conductividad iónica y/o electrónica, existirá una limitante en cuanto a densidad máxima de corriente que se puede aplicar. Para los compuestos caracterizados en este trabajo no es posible trabajar a una corriente superior a $100 \mu\text{A}$ sin tener problemas de polarización, por este motivo se procuró emplear sistemas con una cantidad limitada de materia (miliequivalentes).

Una vez tomado en cuenta el tiempo necesario para la toma del datos, se procedió al montaje de la celda en el Difractómetro Siemens D5000. La operación del equipo se fijó en tamaños de paso de $2\theta=0.05^\circ$, tiempo de lectura de 20 segundos y un intervalo de 2θ de 20° a 50° , con lo cual la toma de cada diagrama de difracción tomó un total de 2 horas. Se procedió a tomar un difractograma inicial a $x=0$ átomos de Li y cuando fue necesario tomar difractogramas por la noche se programó el sistema en función a la ecuación antes mencionada, mientras que durante el día se procedió de manera manual.

Para la toma de datos se operó el sistema electroquímico en cronopotenciometría continua trabajando a intensidades de corriente de 50 microamperios, realizando un barrido de 3.2 a 0.5 voltios vs $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$. La toma de datos se operó en resolución de 0.05 mV. El inicio del experimento siempre se realizó después de la toma del primer difractograma, esto con la finalidad de utilizarlo como patrón de referencia.

La eficiencia de la celda de rayos-x *in situ* puede ser observada en el anexo I, en el cual se muestran algunas gráficas de E vs. x, pudiendo observar la elevada similitud en los resultados obtenidos con ésta con respecto a la celda tipo Swagelok.



RESULTADOS

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN[®]
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

3.1 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

Se lograron sintetizar en nuestro laboratorio todos los compuestos de las series elegidas para este estudio. En la Tabla 3 podemos ver los parámetros de celda para cada uno de los materiales sintetizados, así como los valores del residual de ajuste de curva y residual *ponderado* al final del último ciclo de refinado. Cabe aclarar que estos residuales pueden o no ser representativos de la calidad del resultado, dado que aun no se cuenta con modelos adecuados para describir la forma de un pico obtenido por difracción de rayos-x en polvos. Es por esto que además se presentan en el apéndice II los resultados gráficos de cada uno de los refinamientos realizados.

Tabla 3. Parámetros de celda y resultados de ajuste para los materiales de partida

	NiV_2O_6	CdV_2O_6	ZnV_2O_6	$\text{Ni}_2\text{V}_2\text{O}_7$	$\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$	$\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$	$\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$	$\text{Zn}_3\text{V}_2\text{O}_8$
	Tri clínico	Mono clínico	Mono clínico	Mono clínico	Mono clínico	Mono clínico	Orto rrómbico	Orto rrómbico
Grupo espacial	P-1	C 2/m	C 2	P 2 ₁ /C	C 2/C	C 2/C	C mca	C mca
a (Å)	7.1317 (6)	9.3(15) 659	9.25121 (23)	6.5241 (8)	7.4316 (4)	6.1253 (6)	6.11840 (19)	6.1195 (4)
b (Å)	8.8263 (6)	3.5678 (4)	3.53064 (8)	8.3037 (10)	8.32416 (28)	11.5534 (11)	11.5407 (4)	11.5424 (7)
c (Å)	4.7917 (4)	6.9528 (9)	6.57793 (16)	9.3685 (11)	10.0965 (5)	8.3177 (8)	8.30845 (25)	8.3104 (6)
α	90.184	90	90	90	90	90	90	90
β	94.1782 (30)	112.125 (4)	111.3454	99.8953	111.3673	111.37	90	90
γ	102.145 (4)	90	90	90	90	90	90	90
Vol. Å ³	294.03	215.22 (5)	200.115	499.98	581.66 (5)	588.62 (10)	586.666 (32)	586.99 (7)
R _p	0.0444	1.5	0.0297	0.0335	0.6	0.0904	0.1352	0.0890
wR _p	0.0561	2.5	0.0428	0.0517	9.22	0.1157	0.965	0.1144
χ^2	0.4065	7.337	0.8257	1.060	9.37	0.3828	.8481	0.3750
Variables	17	22	15	59	17	24	23	30

3.2 VANADATOS DE NIQUEL

3.2.1 Estructura del Vanadato de Níquel 1:1(NiO:V₂O₅)

[NiV₂O₆ celda Monoclínica, grupo espacial P21/c]

En estas estructuras se presentan cadenas “helicoidales” de octaedros MO₆ unidos por las aristas y cuyo átomo central es el vanadio. Dichas cadenas se encuentran unidas entre sí por octaedros (cuyo átomo central es níquel) formando cadenas sencillas por compartición de aristas,^[6] de tal manera que el arreglo final es una estructura que presenta túneles bidimensionales de dos tipos: cuadrangulares y triangulares. A lo largo de la dirección representada por el eje y se presentan la mayor proporción de túneles (Fig. 6a) mientras que a lo largo del eje z sólo se presentan túneles triangulares de menor dimensión y en menor número que los mostrados en la dirección del eje y. (Fig. 6b)

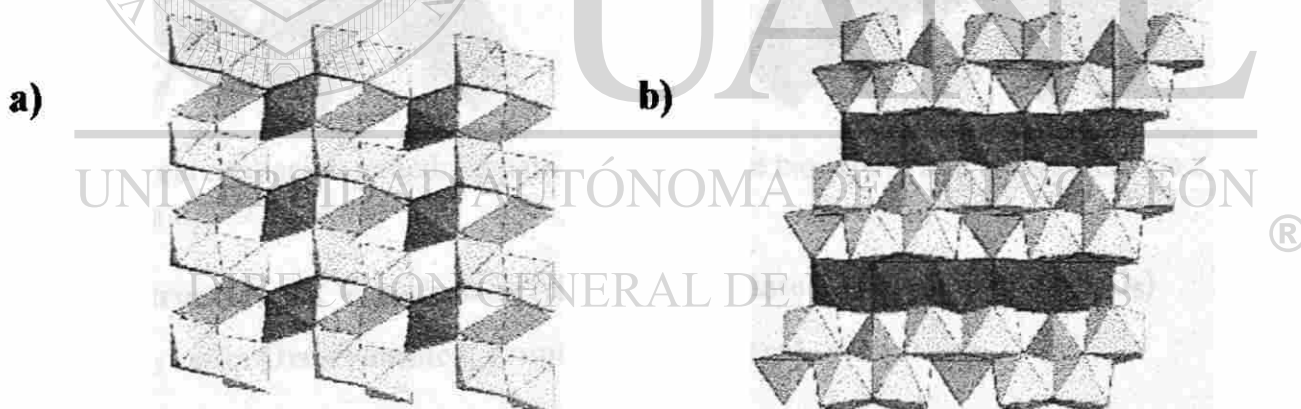


Figura 6 Representación poliédrica para el vanadato de níquel 1:1 a) a lo largo del eje y
b) a lo largo del eje z

3.2.2 Estructura del Vanadato de Níquel 2:1 (NiO:V₂O₅)

[Ni₂V₂O₇ celda Monoclínica, grupo espacial P21/c]

Esta estructura contiene dos tipos de cationes de níquel de coordinación octaédrica, mientras que los átomos de vanadio se encuentran coordinados tetraédricamente.^[7] Los octaedros MO₆ comparten aristas formando cadenas paralelas al eje z. La Figura 7 muestra una representación poliédrica para este compuesto, pudiéndose ver la presencia de huecos triangulares y cuadrangulares formando una serie de complejos túneles tridimensionales.

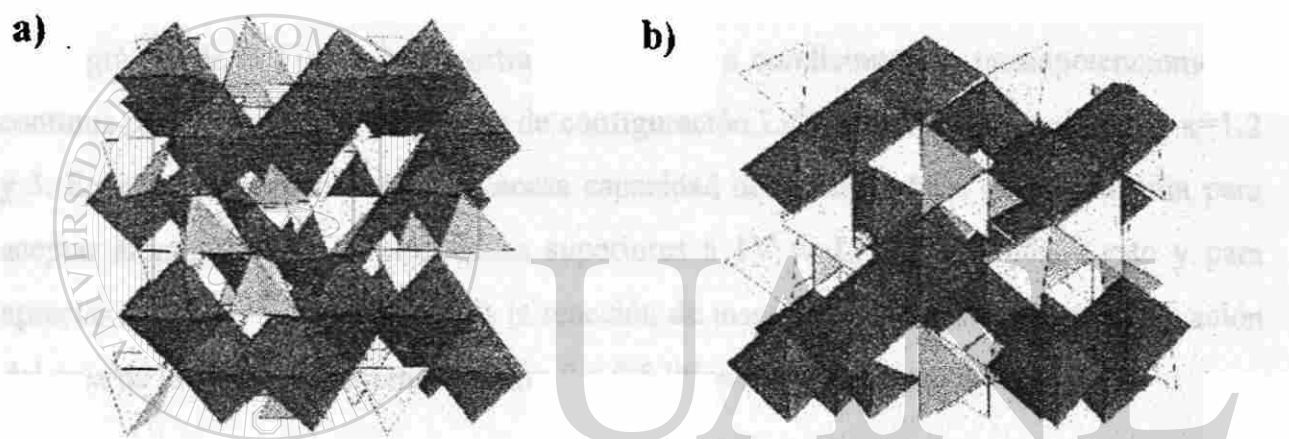


Figura 7 Representación poliédrica para el vanadato de níquel 2:1 a) a lo largo del eje z
b) a través del eje y

3.2.3 Estructura del Vanadato de Níquel y Vanadato de Zinc 3:1 (MO:V₂O₅)

[M₃V₂O₈ celda Ortorrómbica, grupo espacial Cmca]

La estructura de estos compuestos presenta dos posiciones octaédricas para el metal, mientras que el vanadio forma enlaces con cuatro oxígenos. Una característica interesante de este tipo de compuestos es el arreglo de empaquetamiento compacto de los átomos de oxígeno, similar a las espinelas.^[8,9]

Este compuesto presenta principalmente túneles cuadrangulares, los cuales corren a lo largo del eje x, como se muestra en la Figura 8. Estos túneles presentan uniones entre uno y otro por medio de huecos de geometría triangular, dando origen a un arreglo bidimensional

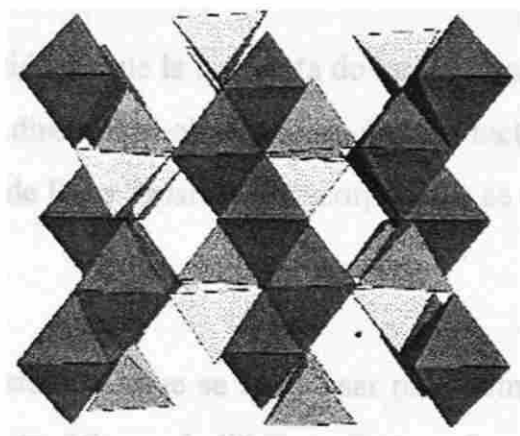


Figura 8 Representación poliédrica para el vanadato de níquel o zinc 3:1 a lo largo del eje y

3.2.4 ELECTROQUÍMICA DEL SISTEMA $\text{Li}/\text{Ni}_x\text{V}_2\text{O}_{5+x}$ [$x=1,2$ y 3]

La gráfica de la Figura 9a muestra la respuesta a condiciones de cronopotenciometría continua para cada una de las celdas de configuración $\text{Li}/\text{Ni}_x\text{V}_2\text{O}_{5+x}$ para valores de $x=1,2$ y 3 . En ella podemos observar la escasa capacidad de los miembros de esta familia para aceptar átomos de litio a potenciales superiores a 1V vs $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$. Debido a esto y para apreciar mejor las características de la reacción de inserción se muestra una magnificación del área de la gráfica comprendida entre 0 y 0.5 litios incorporados por fórmula.

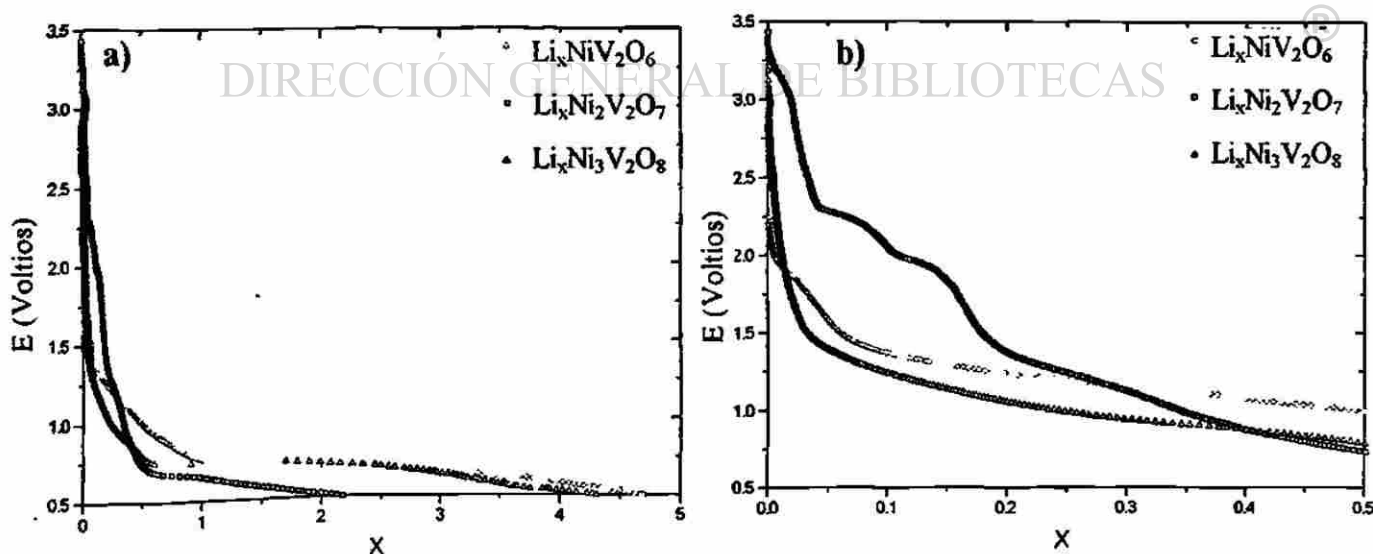


Figura 9 (a) Diagrama E vs x obtenido para la primera descarga para celdas de configuración $\text{Li}/\text{Ni}_x\text{V}_2\text{O}_{5-x}$ para valores de $x=1,2$ y 3 , (b)Comportamiento de los materiales en un intervalo de $x=0.0$ a 0.5

Es evidente que la respuesta de estos materiales frente a la inserción de litio no se da en relación directa con el número de átomos metálicos por fórmula, de tal forma que el mayor número de litios “aparentes” incorporados se dan para los compuestos con 1 y 3 átomos de níquel.

Un parámetro que se suele usar para comparar la capacidad de diferentes compuestos para aceptar átomos de litio, es presentar los resultados como átomos de litio incorporados por átomo metálico en la fórmula ($x\text{Li}/\Sigma\text{M}$). En este caso el valor encontrado a potenciales de 0.5V vs $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$ es de 1.6, 0.9 y 0.6 para los componentes con 1, 3 y 2 átomos de níquel respectivamente.

Las curvas de descarga del sistema denotan que cada material presenta etapas de reducción características, aunque en los tres casos se observa la presencia de una prolongada meseta a un potencial aproximado de 0.75V vs. $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$. Esta meseta podría estar relacionada con una reducción de alguno de los metales en la estructura.

La magnificación presentada en el gráfico 9b pone en evidencia la presencia hasta 1V de varios cambios de pendiente durante los procesos de descarga para los materiales de proporción molar 1:1 y 2:1. Estos cambios de pendiente indican que la reducción debida a la inserción de litio en estos sistemas transcurre a través de posiblemente varias transformaciones de fase. La gráfica E vs. x obtenida para la inserción de litio en la fase $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ presenta una pronunciada caída de potencial inicial hasta 1.5V, seguida de una zona de pendiente mucho más suave.

La Figura 10a muestra la primera carga y segunda descarga para las celdas descritas anteriormente. De manera global podemos ver que existe una transformación irreversible de la fase de partida durante la reducción inicial, dando como resultado un material con una respuesta propia a los siguientes ciclos de reducción/oxidación. De la misma manera que se mencionó para la cantidad aparente de litio insertado durante la primera reducción, el comportamiento durante el primer ciclo de cada uno de los compuestos *transformados* no

muestra relación alguna con la proporción de metal de transición en el material. Por otro lado es notable la pérdida de capacidad en el tercer ciclo para el compuesto 3:1, dando como resultado final un compuesto de capacidad similar a la del compuesto 2:1.

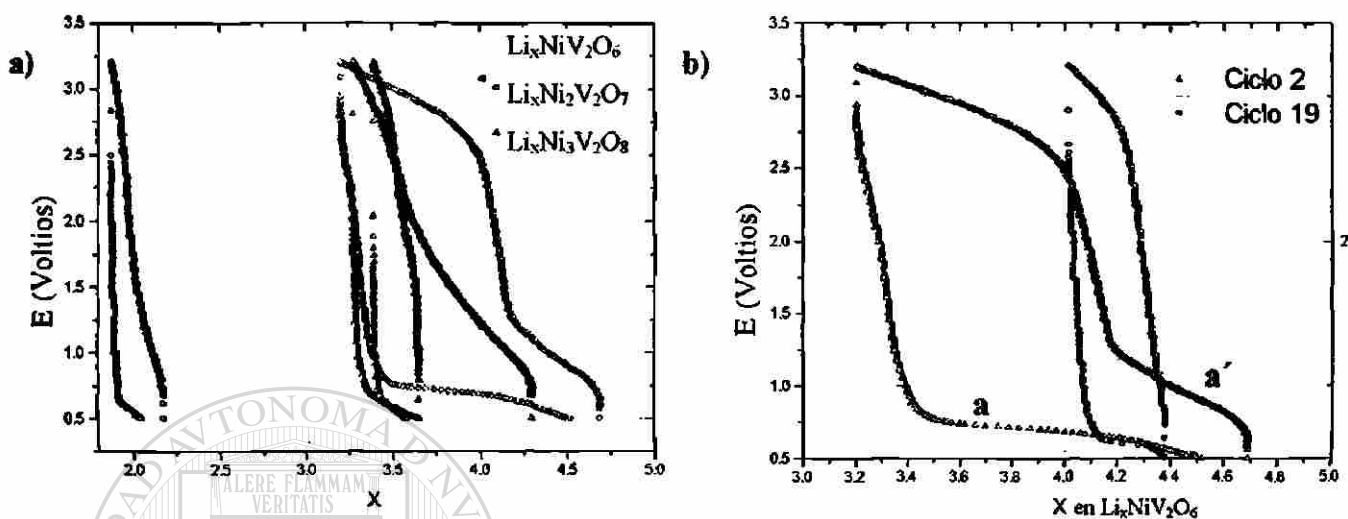


Figura 10 Diagrama E vs. x para la celda $\text{Li}/\text{Ni}_x\text{V}_2\text{O}_{5+x}$ (a) Primera carga y segunda descarga (b) Ciclo 2 y ciclo 19 para el compuesto NiV_2O_6

Al incrementar el número de ciclos de reducción/oxidación en la fase 1:1, se observó una gradual disminución de las mesetas a y a', de tal manera que al llegar a 19 ciclos se obtuvo un comportamiento similar a las fases 2:1 y 3:1 como se muestra en la Figura 10b. Es factible que las etapas observadas estén regidas por procesos irreversibles, de forma que cuando la transformación haya sido completa la capacidad de la celda disminuye significativamente.

La baja cristalinidad de los compuestos de esta familia, así como la pobre respuesta a la inserción de litio, fueron la principal circunstancia para no profundizar en el estudio del sistema. Cabe señalar que las temperaturas de síntesis de los materiales en cuestión fueron en general "altas". Existen antecedentes para la fase 1:1 de la existencia de una relación de la temperatura de síntesis con la capacidad de la celda hacia la inserción de litio,^[4] por lo que no debe descartarse un estudio posterior para evaluar el cambio de capacidad y reversibilidad para los compuestos 2:1 y 3:1 con respecto a la temperatura.

3.3 VANADATOS DE ZINC

3.3.1 Estructura del Vanadato de Zinc 1:1 ($ZnO:V_2O_5$)

[ZnV_2O_6 celda Monoclínica, grupo espacial C2 estructura tipo: Branerita]

Esta fase, cuya estructura es mostrada en la Figura 11, está formada por cadenas de bipirámides triangulares de VO_5 las cuales están orientadas a lo largo del eje y ; estas cadenas están enlazadas entre sí por átomos de zinc en posiciones tetraédricas.^[10] Este arreglo poliédrico da como resultado la presencia de túneles cuadrangulares a lo largo del eje y , mientras que por otro lado, el eje x muestra que estos túneles están unidos por huecos triangulares dando un enrejado tridimensional a este compuesto.



Figura 11 Representación poliédrica para el vanadato de zinc 1:1 vista a lo largo del eje y .

3.3.2 Estructura del Vanadato de Zinc 2:1 ($ZnO:V_2O_5$)

[$Zn_2V_2O_7$ celda Monoclínica, grupo espacial C2/c]

Esta fase, cuya estructura es mostrada en la Figura 12, presenta bipirámides triangulares distorsionadas con enlaces largos hacia el zinc en dirección axial.^[11] Esta estructura presenta huecos cuadrangulares y triangulares principalmente, aunque los túneles formados presentan apariencia distorsionada cuando son vistos a lo largo del eje z (Fig. 12b).

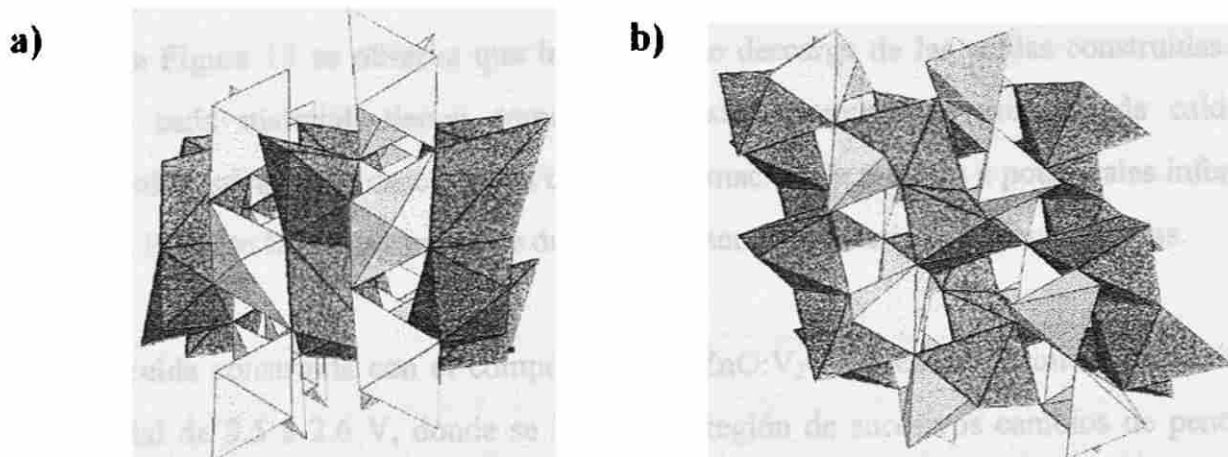


Figura 12 Representación poliédrica para el vanadato de zinc 2:1 a) Cadena de bipirámides triangulares vista desde el eje y b) Vista a lo largo del eje z.

3.3.3 Electroquímica del Sistema $\text{Li//Zn}_x\text{V}_2\text{O}_{5+x}$ [$x=1,2$ y 3]

En la Figura 13 se muestra el comportamiento presentado en la primera descarga de una celda ($\text{Li//Zn}_x\text{V}_2\text{O}_{5+x}$, $x=1,2,3$). En este caso los potenciales iniciales de circuito abierto de la celda presentaron valores promedio de 3.2V contra $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$.

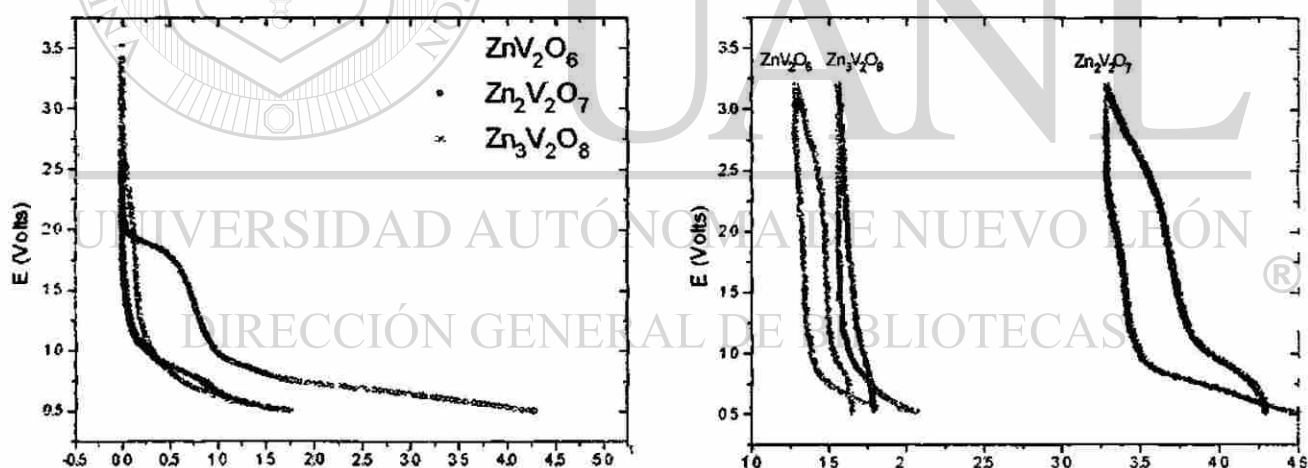


Figura 13 Diagrama E vs. x obtenido para la primera descarga (a). La primera carga y segunda descarga para celdas de configuración $\text{Li//Zn}_x\text{V}_2\text{O}_{5+x}$ ($x=1,2,3$) (b)

Al igual que lo mostrado en la familia de vanadatos de níquel, en este caso tampoco se encontró una relación directa entre el número de átomos metálicos por fórmula y la capacidad de los sistema a la inserción de átomos de litio. Los valores máximos de átomos de litio insertados por átomo metálico encontrados para estos compuestos fueron 0.56, 1.07 y 0.36 para las fase 1:1 2:1 y 3:1 respectivamente.

En la Figura 13 se observa que las curvas de descarga de las celdas construidas para evaluar cada material, tienen como característica común una pronunciada caída de potencial al inicio de la descarga así como la formación de mesetas a potenciales inferiores a 0.8V. Por otro lado cada curva de descarga presenta características bien definidas.

La celda construida con el compuesto 1:1 ($\text{ZnO}:\text{V}_2\text{O}_5$) presenta al inicio una caída de potencial de 3.5 a 2.6 V, donde se inicia una región de sucesivos cambios de pendiente hasta llegar a un potencial de 0.7 V vs. $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$, en lo que aparenta ser el comienzo de una meseta. La curva parece sugerir que el potencial promedio de esta meseta está por debajo del límite inferior del intervalo de trabajo.

El comportamiento de descarga de la celda de configuración $\text{Li}//\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ muestra dos mesetas de potencial aproximadamente constante a 1.8 y 0.75 V vs. $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$. En la primera se alcanza una composición aparente de fórmula $\text{LiZn}_2\text{V}_2\text{O}_7$. Al final de esta meseta se presenta una zona en donde el potencial varía de manera importante con la composición, la cual pudiera estar relacionada con una solución sólida. Por debajo de un potencial de 1V se inicia la segunda de las mesetas observadas, siendo ésta donde se da la mayor cantidad aparente de litio insertado.

La curva de descarga presentada por el sistema 3:1 presenta ciertas similitudes con la fase equivalente de níquel (isoestructural), es decir una pronunciada caída de potencial hasta valores por debajo de 1.3 voltios. A partir de este se dan cambios de pendiente suaves que dan origen a una zona de potencial aproximadamente constante ligeramente menor a 0.5V.

Podemos ver que para estos compuestos, al igual que los de níquel se presenta una tendencia a la inserción de litio a potenciales bajos aunque, como se muestra en la Figura 13b existe un cambio significativo en la forma de las curvas de descarga a partir del segundo ciclo, lo que sugiere que las mesetas mostradas a potenciales bajos pudieran estar asociadas a procesos de reducción y deterioro irreversible del enrejado cristalino.

Una característica común en estos compuestos es la alta resistencia a la extracción de litio durante la carga de la celda como lo muestra la Figura 13b, donde la mayor extracción observada de los átomos inicialmente incorporados presenta un valor del 25% después de un ciclo completo de carga-descarga

Con el fin de determinar la naturaleza de los procesos observados en la curva E vs. x de la fase 2:1, se procedió a realizar un estudio potencioestático; las condiciones a que se sometió la celda $\text{Li//Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ han sido señaladas en el capítulo anterior. Debido a la evidente transformación del material, se realizaron dos ciclos completos de carga-descarga.

La Figura 14 muestra un voltamograma del primer ciclo de carga/descarga para una celda de configuración $\text{Li//Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$, en el cual podemos identificar 4 máximos marcados con números romanos en el proceso de reducción. De los máximos identificados, IV y II corresponden a las mesetas observadas previamente en la representación galvanostática del experimento.

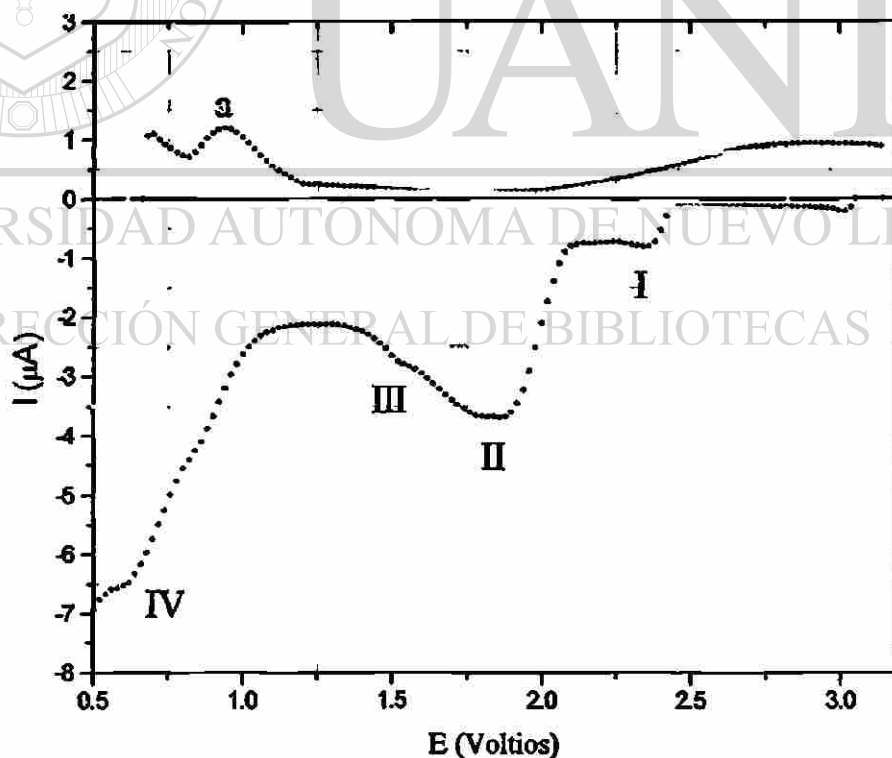


Figura 14 Voltamograma para el primer ciclo de carga/descarga de una celda de configuración $\text{Li//Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$

Los máximos señalados como I y III no se observan de manera evidente en el experimento galvanostático. El primer proceso sólo se observa como un ligero cambio de pendiente antes de llegar al potencial donde aparece la primera meseta, mientras que el proceso identificado como III, sólo se presenta como un pequeño hombro inmerso en el máximo II. Este máximo podría estar relacionado con un cambio de pendiente muy ligero al terminar la segunda meseta en la Figura 13.

Durante la carga del sistema, mostrada en el gráfico 14, se observa la naturaleza irreversible vista previamente en el gráfico E vs. x, ya que las etapas observadas durante la descarga, no presentan máximos equivalentes durante la carga. Sólo se identifica un máximo a 0.9 V vs $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$ identificado como a.

La figura 15 muestra un segundo ciclo de carga/descarga en el cual es evidente el cambio que ha sufrido el material al final del primer ciclo. En ella podemos encontrar tres máximos en la descarga, los cuales considerando la similitud de posición con respecto al primer ciclo, han sido marcados como II^* , III^* y IV^* . En el proceso de carga de la celda solamente encontramos un máximo, el cual ha sido presentado como a^*

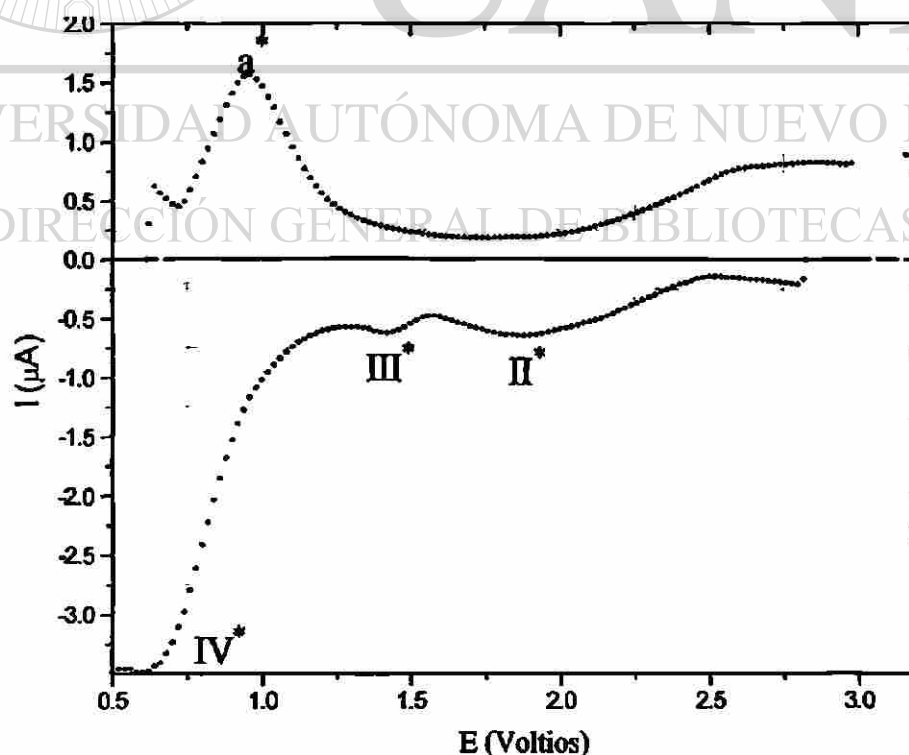


Fig. 15 Voltamograma para el segundo ciclo de carga/descarga de una celda de configuración $\text{Li}/\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$

La curva de la segunda descarga mostrada en la Figura 15, parece confirmar la naturaleza irreversible observada previamente para este material, ya que se observa la desaparición de los máximos II y III observados en el primer ciclo y la aparición en su lugar de dos máximos II' y III' mucho más anchos y a los que corresponde una menor cantidad promedio de corriente para cada paso de potencial.

Considerando que los resultados sugieren una transformación del material durante la primera descarga, los procesos identificados en la descarga para las Figuras 14 y 15 pueden ser de naturaleza diferente.

Comparando la primera y segunda curva de carga en las Figuras 14 y 15, se observa que estas presentan un comportamiento similar, lo que sugiere que el material resultante de la primera descarga, no cambia su naturaleza en ciclos posteriores.

Con el fin de caracterizar los fenómenos involucrados con los cambios observados, se procedió al análisis de las curvas de relajación I-t, así como el análisis en la forma de las curvas de carga/descarga obtenidas a partir de experimentos en condiciones SPECS.

La Figura 16 muestra los resultados para el primer ciclo de un experimento realizado bajo condiciones SPECS. Con el fin de mejorar la resolución del gráfico y considerando que debido al intervalo de trabajo no fue posible caracterizar íntegramente el proceso IV, en la Figura 16a sólo se muestra la descarga de la celda en un intervalo de potencial de 3.2 a 0.8V vs. Li^+/Li^0 .

Este gráfico presenta al inicio del proceso de descarga, una zona de baja capacidad de producción de corriente, la cual correspondería a la caída potencial observada en los gráficos de E vs. x. La presencia de ambos fenómenos sugiere que en esta parte del proceso se presenta una alta movilidad de litio hacia la superficie del material activo sin presentarse inserción de litio en el seno del material activo.

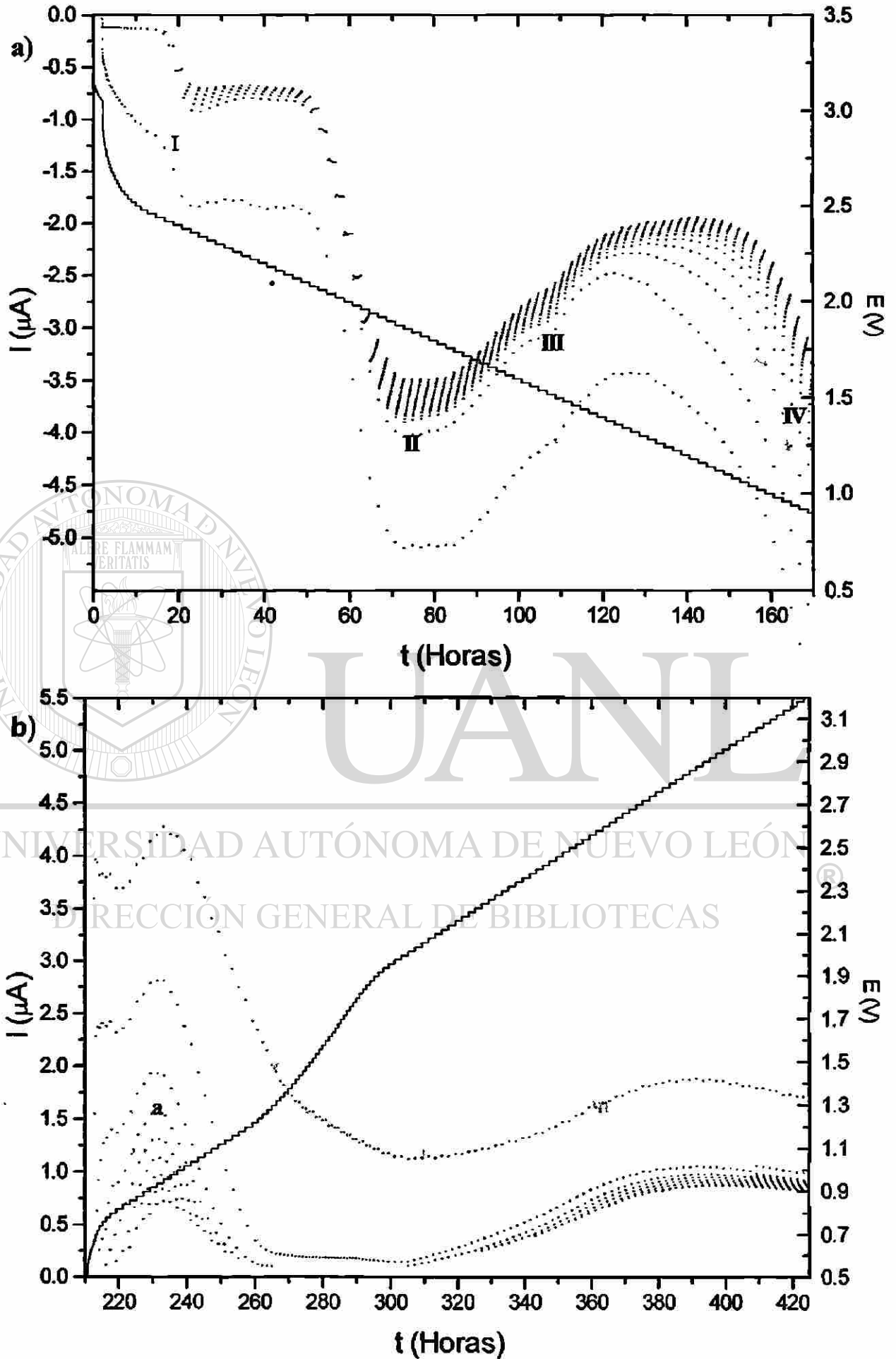


Figura 16 Curvas de descarga (a) y carga (b) de una celda de configuración $\text{Li//Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ en un intervalo de potencial de 3.2 a 0.5V vs. $\text{Li}^+/\text{Li}^\ominus$

Cuando se llega a un potencial aproximado de 2.3V, se presenta el primer máximo del proceso de reducción. Esta etapa de proceso identificada como I presenta un cambio tal en la forma de las curvas de relajación I-t a lo largo del máximo que sugiere que este proceso estaría relacionado a una transformación de primer orden.

En el intervalo de potencial de 2.1 a 1.6V se presenta la etapa principal del proceso de reducción a potenciales superiores a 1V. En éste domina la presencia del máximo identificado como II. El comportamiento que presentan las curvas de relajación I-t a lo largo del máximo, así como la forma asimétrica del mismo parecen indicar que existe un proceso de transformación de fase de primer orden.

En este mismo gráfico (Figura 16a) es posible observar que a un potencial aproximado de 1.5V. existe una pequeña deformación en forma de hombro, la cual corresponde al máximo III detectado anteriormente en el voltamograma para el primer ciclo de carga/descarga (Fig.14). La forma que presentan las curvas de relajación a lo largo de este máximo parecen sugerir que éste se relaciona con un proceso de transformación continua de fase, aunque a las condiciones en que se realizó este experimento no es posible obtener una buena definición de esta etapa, y por lo tanto es difícil determinar con precisión su naturaleza.

De acuerdo a lo mostrado en la Figura 16a, para la parte final de las etapas de reducción del material, señalada como IV, podemos observar la aparición de una gradual homogeneización en las curvas de relajación a formas propias de un proceso de inserción. En la figura 16b podemos ver que para la primera carga se presentó una baja capacidad en la generación de corriente. La escasa cantidad de puntos registrados por el equipo impide caracterizar de manera adecuada esta parte de la curva de oxidación.

Podemos observar en la Figura 17a, la segunda descarga de la celda en un intervalo de potencial equivalente al realizado para la primera descarga. En esta gráfica podemos observar que la zona bifásica marcada como I ha desaparecido, lo que parece indicar que el proceso que originó este máximo en la primera descarga no es característico del nuevo material formado tras reducir de manera irreversible el material de partida.

En este gráfico podemos ver que durante la segunda descarga los máximos identificados como II* y III* presentan forma simétrica así como curvas de relajación típicas de procesos de inserción relacionados con una transformación continua de fases. Lo anterior pone de manifiesto un comportamiento diferente entre la primera y segunda descarga, como ya se había observado en la representación de E vs x (Fig. 13).

Un análisis de las curvas de oxidación mostradas en la Figura 16b y 17b, muestra que al contrario de lo que sucede con las descargas, sucesivas cargas de esta celda parecen transcurrir por mecanismos similares, pudiendo detectar la presencia de un sólo máximo con características similares en ambas cargas.

En la segunda carga, el máximo de oxidación genera una cantidad significativamente mayor de corriente, de tal forma que aumenta la definición del mismo, sin embargo, la forma de la curva de oxidación se mantiene prácticamente constante.

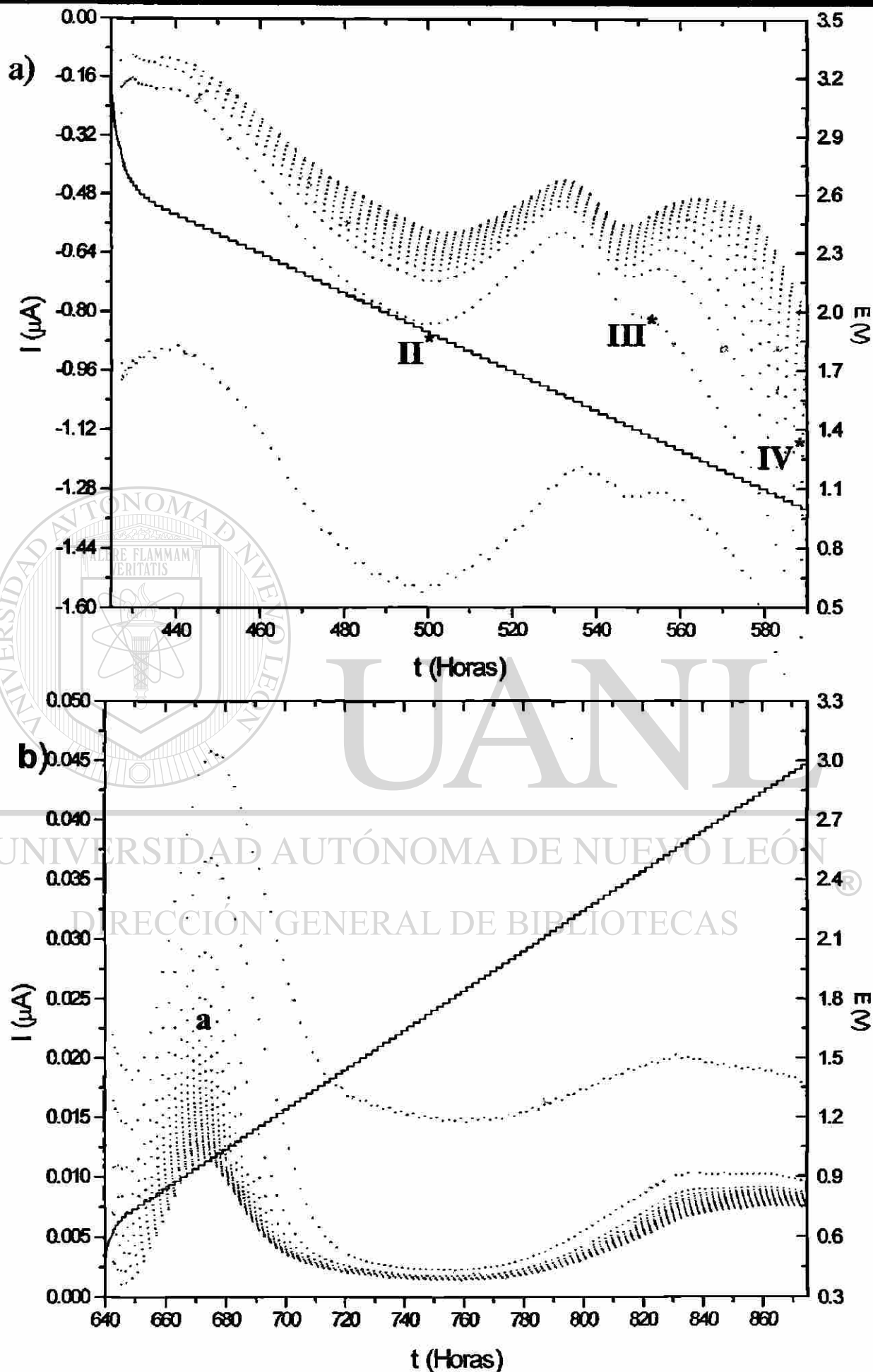


Figura 17 Curvas de descarga (a) y carga (b) de una celda de configuración $\text{Li//Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ en un intervalo de potencial de 3.2 a 0.5V vs. $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$, segundo ciclo

Haciendo un balance de los datos arrojados durante el proceso de reducción para este material y aunado a lo propuesto del análisis de la cronopotenciometría continua, es evidente que se tiene un material que presenta una transformación irreversible durante la primera descarga de la celda, dando como resultado final un nuevo material que presenta una modesta capacidad hacia la inserción de litio.

Con el fin de probar la funcionalidad de la celda para Rayos-x *in-situ*, y caracterizar de manera estructural las transformaciones del material durante el proceso de inserción de litio, se procedió a realizar un experimento galvanostático montando la celda en un difractor Siemens D5000.

3.3.4 Rayos-x *in-situ*

Para la toma de los difractogramas de rayos-x de cada composición a caracterizar se realizó una descarga de la celda de manera controlada, configurando el sistema en modo de cronopotenciometría continua. Los experimentos se llevaron a cabo aplicando una densidad de corriente de $260\mu\text{A}/\text{cm}^2$ en un intervalo de potencial de 3.2 a 0.5 V.

Las composiciones a evaluar en primera instancia fueron las zonas donde la caída de potencial presentada sugería la presencia de regiones de una sola fase, para posteriormente tomar barridos en algunos puntos de las mesetas, con el fin de dar seguimiento al proceso en general.

Considerando que los vanadatos de níquel, así como las composiciones 1:1 y 3:1 de los vanadatos de zinc, presentaban baja cristalinidad y baja capacidad a las condiciones de trabajo, no se realizó un seguimiento por esta técnica para estos materiales.

Se seleccionó la relación molar 2:1 ($\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$) por su alta cristalinidad, así como por la probable presencia de varias transformaciones durante su reducción.

El comportamiento para el compuesto estudiado se muestra en la Figura 18. En ella se señalan con asterisco los picos relacionados al portamuestras. Los ángulos de 2θ para nuevas reflexiones son señalados para el producto de la descarga completa de la celda.

Podemos observar que evidentemente existe un proceso de degradación estructural ya que a que a medida que transcurre la reducción del material se observa una gradual disminución en la intensidad de los picos de difracción, sin presentarse desplazamientos en los mismos entre un difractograma y otro.

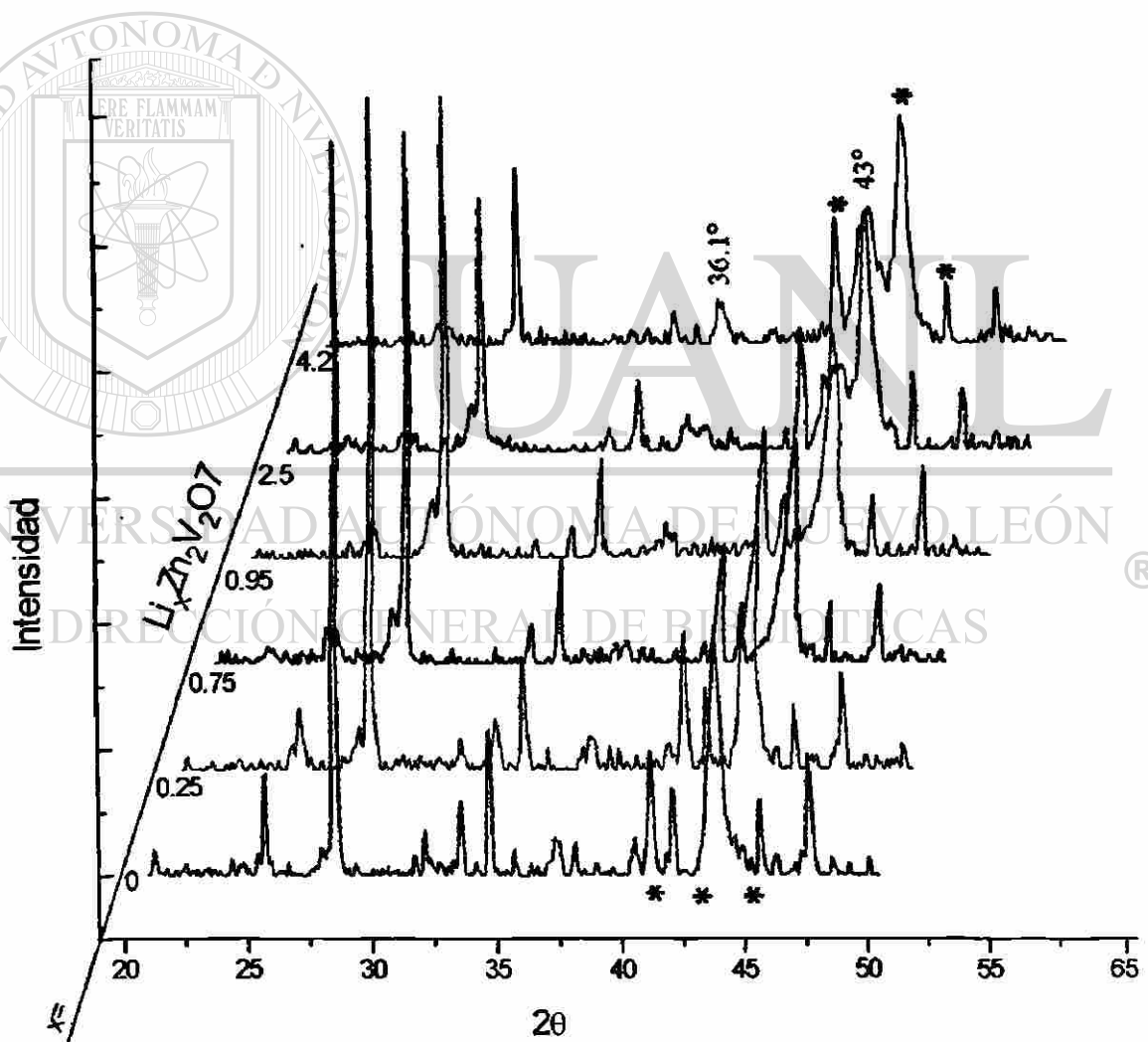


Fig. 18 Difractogramas realizados *in situ* para la descarga de una celda de configuración $\text{Li}/\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$

Cabe señalar que aunque la pérdida de cristalinidad fue el resultado global del análisis de difracción de rayos-x *in situ*, es posible observar que al final de la primera descarga aun se pueden encontrar algunas reflexiones similares a las del compuesto de partida, lo que pone de manifiesto que el deterioro del enrejado cristalino no ha sido completo.

Además, al final de la descarga se presentan nuevos picos de difracción a ángulos de 2θ de 36.1 y 43° . Se realizó una búsqueda de posibles compuestos tomando como base los nuevos picos de difracción, no siendo posible atribuirlos a algún compuesto relacionado con el material de partida, de tal manera que podríamos tener al final de la descarga un nuevo material, cuya estructura podría incluir el total de los máximos de reflexión.

Con base a los datos arrojados de la toma de rayos-x *in situ* para la descarga de la celda se concluye que existen fenómenos de degradación estructural del material de partida; el hecho de que ésta no sea completa durante la primera descarga pudiera ser uno de los factores relacionados con desplazamiento a la derecha de la curva de descarga observado en el gráfico E-x para este material en sucesivos ciclos de carga-descarga.

3.4 Vanadatos de Cadmio

3.4.1 Estructura del Vanadato de cadmio 1:1 ($\text{CdO}:\text{V}_2\text{O}_5$)

[CdV_2O_6 celda Monoclónica, grupo espacial $C2/m$, estructura tipo: Branerita]

En este compuesto se ha postulado la presencia de vanadio ocupando posiciones octaédricas. Los octaedros formados con el oxígeno presentan forma distorsionada compartiendo aristas y formando cadenas, las cuales están intercaladas por átomos de cadmio en coordinación octaédrica; el resultado de este arreglo es un enrejado tridimensional de huecos triangulares y cuadrangulares a lo largo del eje y .^[12]

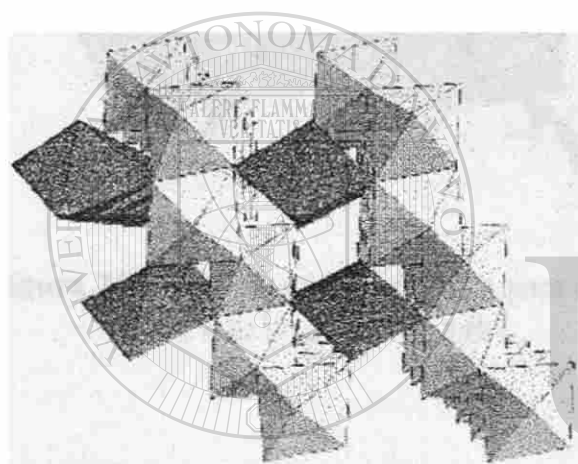


Figura 19 Representación poliédrica para el vanadato de cadmio 1:1 a lo largo del eje y

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

3.4.2 Vanadato de cadmio [$\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 2:1 celda Monoclónica, grupo espacial $C2/m$, estructura tipo: Tortveitita]

La estructura de este compuesto es similar a la encontrada para otros compuesto en estas series. Los átomos de cadmio ocupan posiciones octaédricas, los octaedros presentan forma irregular compartiendo aristas con un arreglo pseudo-hexagonal sobre los sitios vacíos en la estructura. Estas capas están separadas por átomos de vanadio que ocupan parcialmente los sitios vacíos y forman cadenas de tetraedros unidos por los vértices.^[13]

La Figura 20a muestra una estructura vista a lo largo del eje x , en la cual puede verse la existencia de túneles hexagonales entre las cadenas de tetraedros del vanadio, que en apariencia no presentan obstrucción alguna, a diferencia de la Figura 20b, donde se puede ver la presencia de túneles donde pueden encontrarse espacios cuadrangulares mezclados con huecos triangulares.

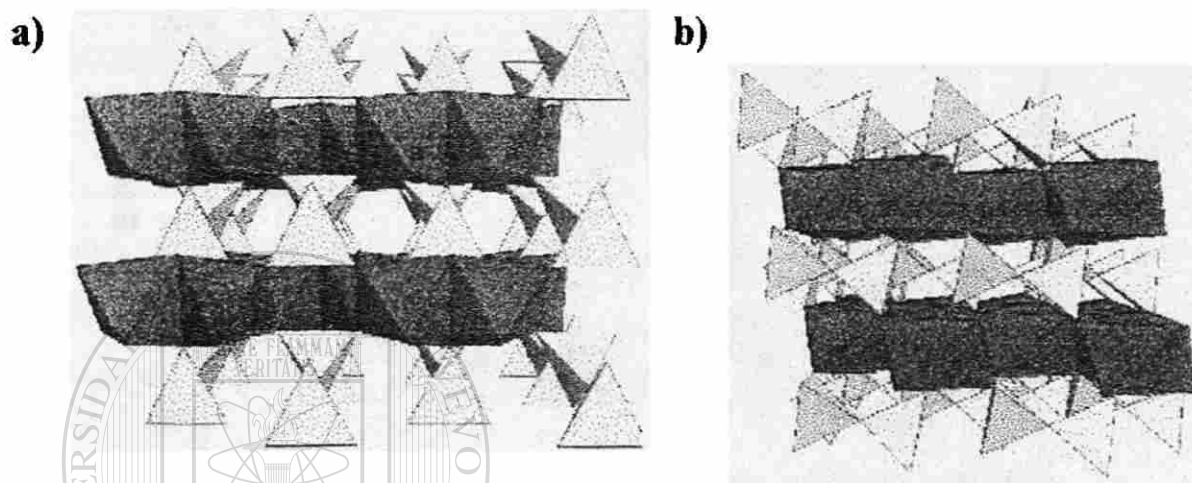


Figura 20 Representación poliédrica para el vanadato de cadmio 2:1 vista a lo largo del eje x (a) y a lo largo del eje z (b).

3.4.3 Electroquímica del Sistema $\text{Li}/\text{CdV}_2\text{O}_6$

Una vez caracterizado el óxido de partida, éste fue utilizado como electrodo positivo en celdas electroquímicas de configuración Li/LiClO_4 1M en EC+DEE (50/50)/ CdV_2O_6 . Las celdas fueron cicladas en condiciones galvanostáticas y potencioestáticas según la metodología descrita en la parte experimental de este trabajo (ver capítulo II). El potencial de circuito abierto (E_{inicial}) de las celdas respecto a Li^+/Li^0 presentó un valor de 3.10 V.

En la Figura 21 se observa que la primera descarga de la celda ocurre mediante un mecanismo que aparenta ser llevado a cabo a través de una serie de pasos o procesos, de los cuales se aprecian claramente dos regiones identificadas como I y II. En la región I se presenta una caída abrupta de potencial hasta un valor de aproximadamente 1V vs Li^+/Li^0 , el cual pudiera estar relacionado con la resistencia inicial del material activo al proceso de

inserción de litio; esta etapa es seguida por una pronunciada meseta a un potencial aproximado de 0.75 V vs $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$, llegando a insertarse una cantidad aparente de cinco átomos de litio por fórmula.

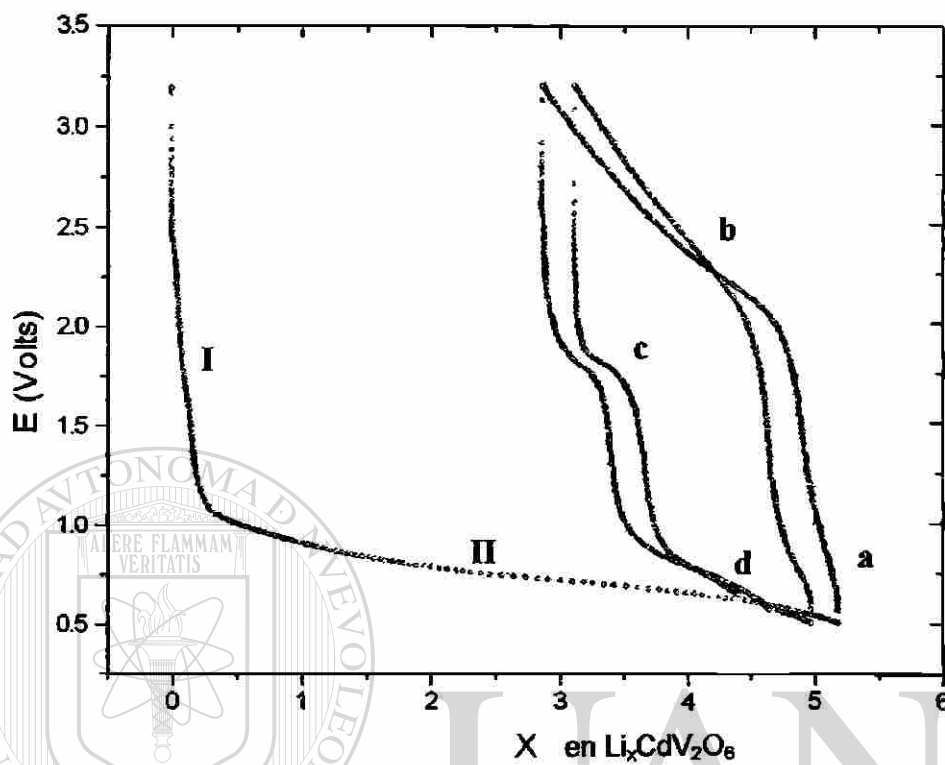


Figura 21 Diagrama E vs x obtenido del ciclado de la celda $\text{Li}//\text{CdV}_2\text{O}_6$ para un intervalo de potencial de 3.2-0.5V vs. $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$.

Durante la primera oxidación el comportamiento presentado es significativamente diferente a la primera descarga de la celda. En la primera carga de la celda se observa la presencia de al menos dos procesos identificados en la Figura 21 como a y b. La segunda descarga del sistema presenta un cambio significativo en la forma de las curvas, las cuales muestran al menos dos etapas donde se presentan cambios de pendiente que dan origen a la formación de mesetas a potenciales de valor aproximado de 1.75 y 0.75; éstas han sido marcadas como c y d respectivamente.

Al realizar el análisis en los sucesivos ciclos de carga-descarga, se detectó que los cambios de pendiente observados durante la segunda descarga se conservan a pesar de la pérdida de capacidad del sistema. De igual manera se detectó que en esta región existe una cierta ciclabilidad del sistema con un Δx aproximado de dos átomos de litio por fórmula.

Dados los resultados obtenidos en el estudio anterior y con la finalidad de conocer la naturaleza de las transformaciones que suceden en la fase CdV_2O_6 durante la inserción electroquímica de litio se procedió a realizar el estudio en modo potenciostático bajo condiciones de SPECS, utilizando pasos de potencial de $\pm 20\text{mV}/2\text{h}$.

En la Figura 22a se muestra el voltamograma obtenido durante el primer ciclo de una celda $\text{Li}/\text{CdV}_2\text{O}_6$ en un intervalo de potencial de 3.2-0.5V vs. $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$. En esta gráfica se identifica la formación de una serie de máximos en el primer proceso de descarga de la celda, los cuales se encuentran identificados como I, II, III y IV; es posible que la intensidad de estos máximos sea el motivo por el cual no sean evidentes en la gráfica de potencial vs. composición. Analizando la primera oxidación de la celda, se encontró la presencia de tres máximos, señalados con las letras a, b y c.

Al igual que para la descarga realizada para el sistema de zinc, en este caso se presenta un proceso identificado como IV, el cual se presenta incompleto debido en gran parte por la limitante relacionada con la capacidad de trabajo del electrolito a potenciales bajos.

La Figura 22b muestra tanto la segunda carga como la tercera descarga para el mismo sistema. En ella se observa que la respuesta a la descarga del sistema ha cambiado de manera significativa con respecto a la reducción inicial; en este caso se tiene la formación de dos máximos a potenciales de 1.8 y 0.7 vs. $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$, identificados en el gráfico como A y B respectivamente. El máximo B se presenta dentro de una zona correspondiente al proceso IV mencionado para la primera descarga.

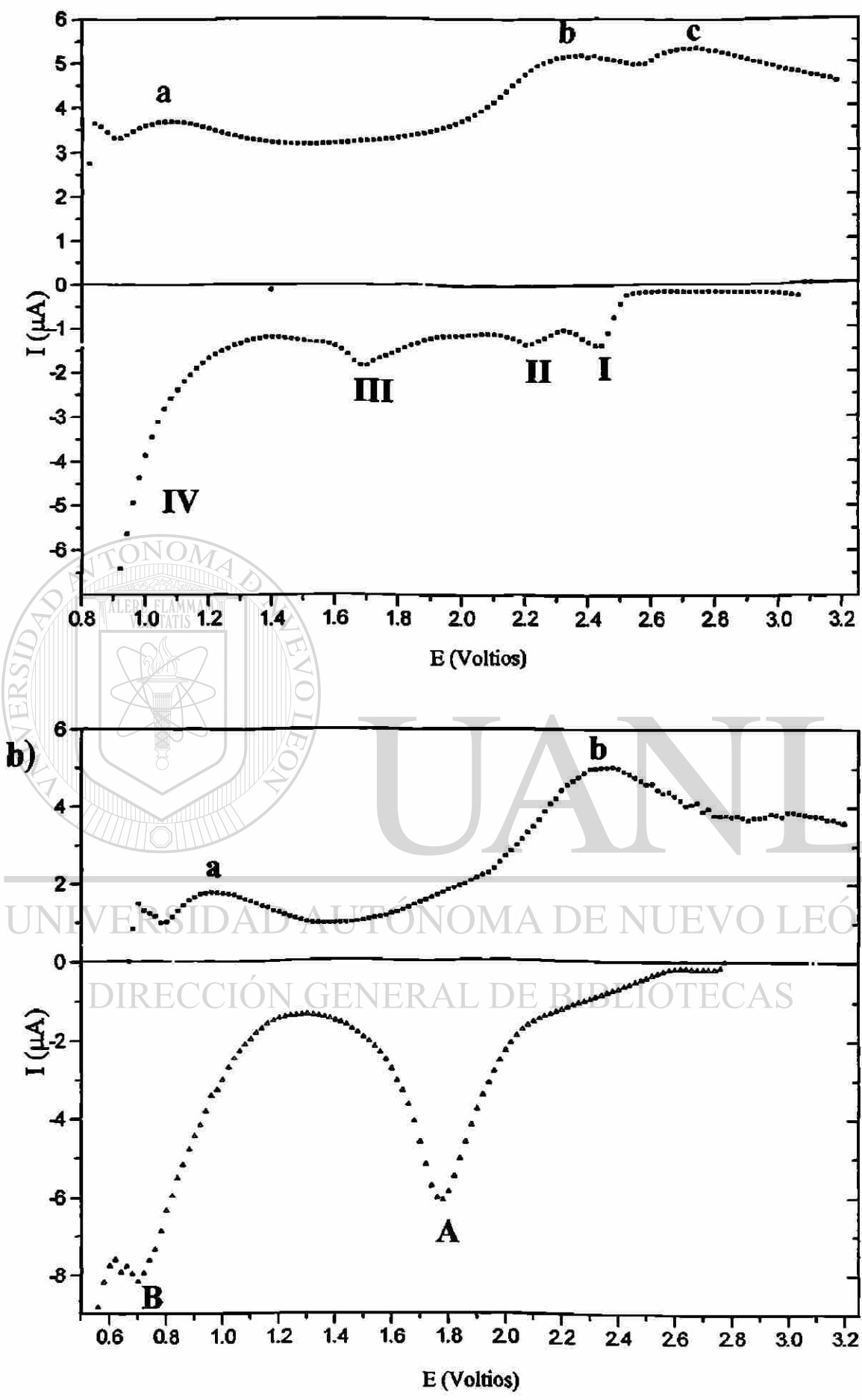


Figura 22 Voltamograma resultante del primer ciclo de carga/descarga (a) y segunda carga/tercera descarga (b) de una celda de configuración $\text{Li}/\text{CdV}_2\text{O}_6$ en un intervalo de potencial de 3.2-0.5V vs. $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$

En la Figura 23 se muestra una representación I-t para los procesos de carga-descarga de una celda realizado bajo condiciones SPECS. Al analizar de manera individual cada una de las zonas identificadas en el cronoamperograma, se observa que en ningún punto la corriente llega a cero, por este motivo podemos asegurar que no se han alcanzado condiciones de equilibrio, sin embargo, y en función de los objetivos del trabajo, los datos obtenidos proporcionan suficiente información sobre el comportamiento electroquímico del sistema.

En la gráfica 23a se observa que hasta valores próximos a 2.6 V solamente se producen pequeñas intensidades de corriente, lo cual pudiera sugerir que esta etapa del proceso se relaciona a la caída inicial de potencial, existiendo poca difusión de litio hacia el interior de la estructura.

Podemos ver que a lo largo de la curva de descarga, existen zonas donde la forma de las curvas de relajación I-t presentan un comportamiento homogéneo.

Por otro lado, aunque las curvas de relajación I-t presentan comportamientos característicos de procesos de inserción, es evidente el cambio que presentan a medida que varían los potenciales de trabajo, esto es particularmente evidente para los procesos I y III, donde el cambio en la forma de dichas curvas, así como la asimetría presentada por éste, da como resultado un comportamiento típico de una transformación de primer orden.

En la Figura 23a podemos además observar que el máximo identificado como II presenta una forma simétrica, esto aunado a la homogeneidad de las curvas de relajación a lo largo del mismo permiten sugerir que esta etapa presenta un comportamiento característico de una transformación continua de fase.

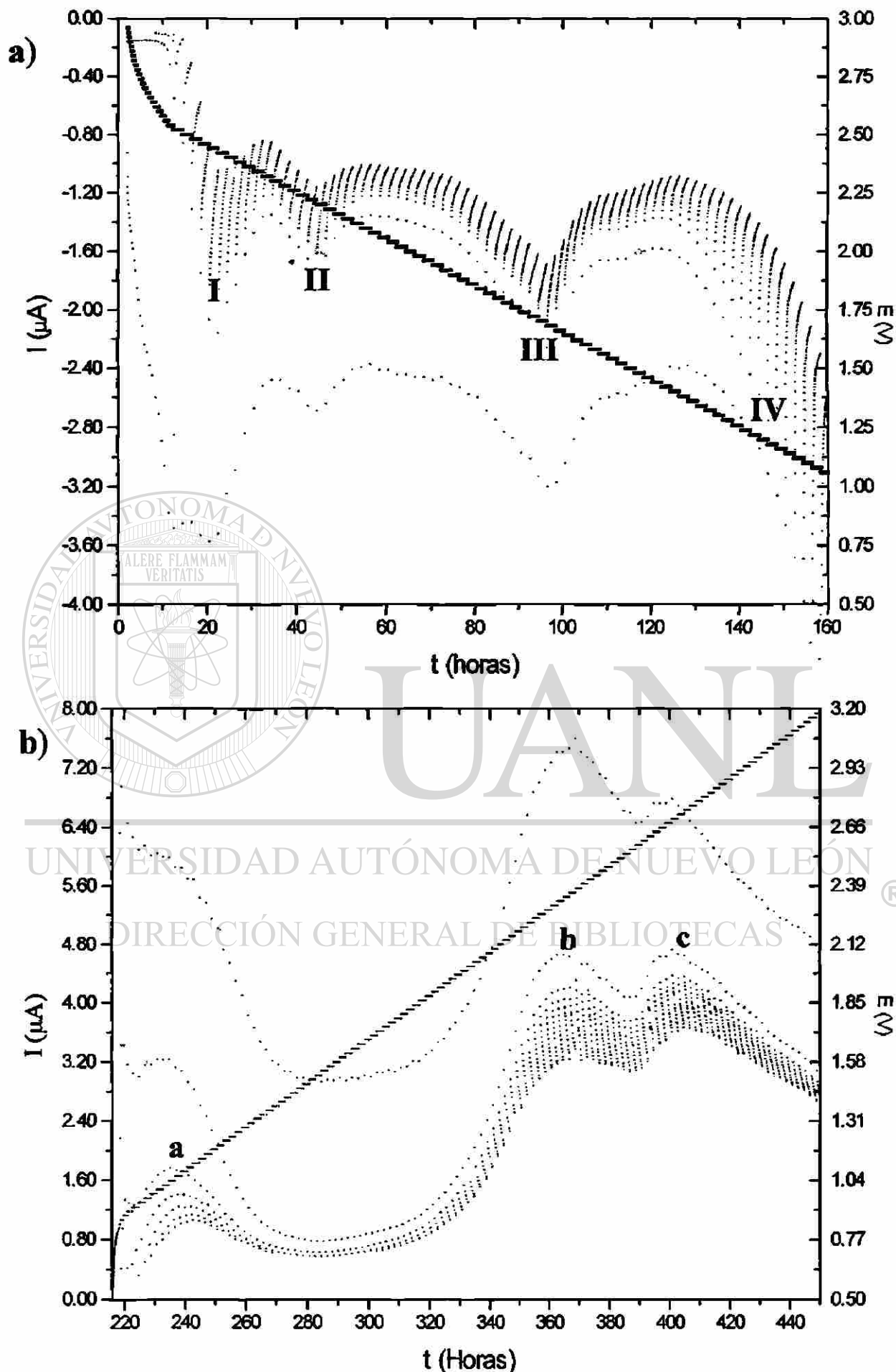


Figura 23 Curvas de 1ª descarga (a) y 1ª carga (b) de una celda de configuración Li//CdV₂O₆ en un intervalo de potencial de 3.2 a 0.5V vs. Li⁺/Li⁰

Como se ha mencionado previamente, los resultados obtenidos para la zona identificada como IV, impiden una caracterización adecuada del mismo, esto debido a las condiciones en que se llevó a cabo el experimento.

El gráfico 23b muestra la primera carga de la celda; en éste se observa que para el primer máximo identificado como a la cantidad de puntos registrados por el equipo impiden una caracterización confiable del proceso.

Después de este máximo existe una zona de baja capacidad a la remoción de litio, la cual es seguida por los máximos b y c cuya simetría, así como la relativa homogeneidad de las curvas de relajación I-t que se presenta en ellos, indican la existencia de una región de solución sólida.

Durante la segunda descarga mostrada en la Figura 24a, se observa que la corriente generada por el sistema es considerablemente inferior, a diferencia de la primera descarga en la cual encontramos que se genera una cantidad de corriente mayor relacionada con la reducción y transformación del material.

Comparando la segunda carga del sistema (Figura 24b) con la primera, se observa que se mantienen los máximos a y b sin presentar cambios significativos, lo que sugiere que las características del material no han cambiado de manera significativa entre uno u otro ciclo; por otro lado, se existe una disminución del máximo c observado durante la primera carga, no obstante la forma de las curvas de relajación I-t conservan homogeneidad entre sí, lo que indica que en ese intervalo de potencial el sistema se comporta de manera homogénea.

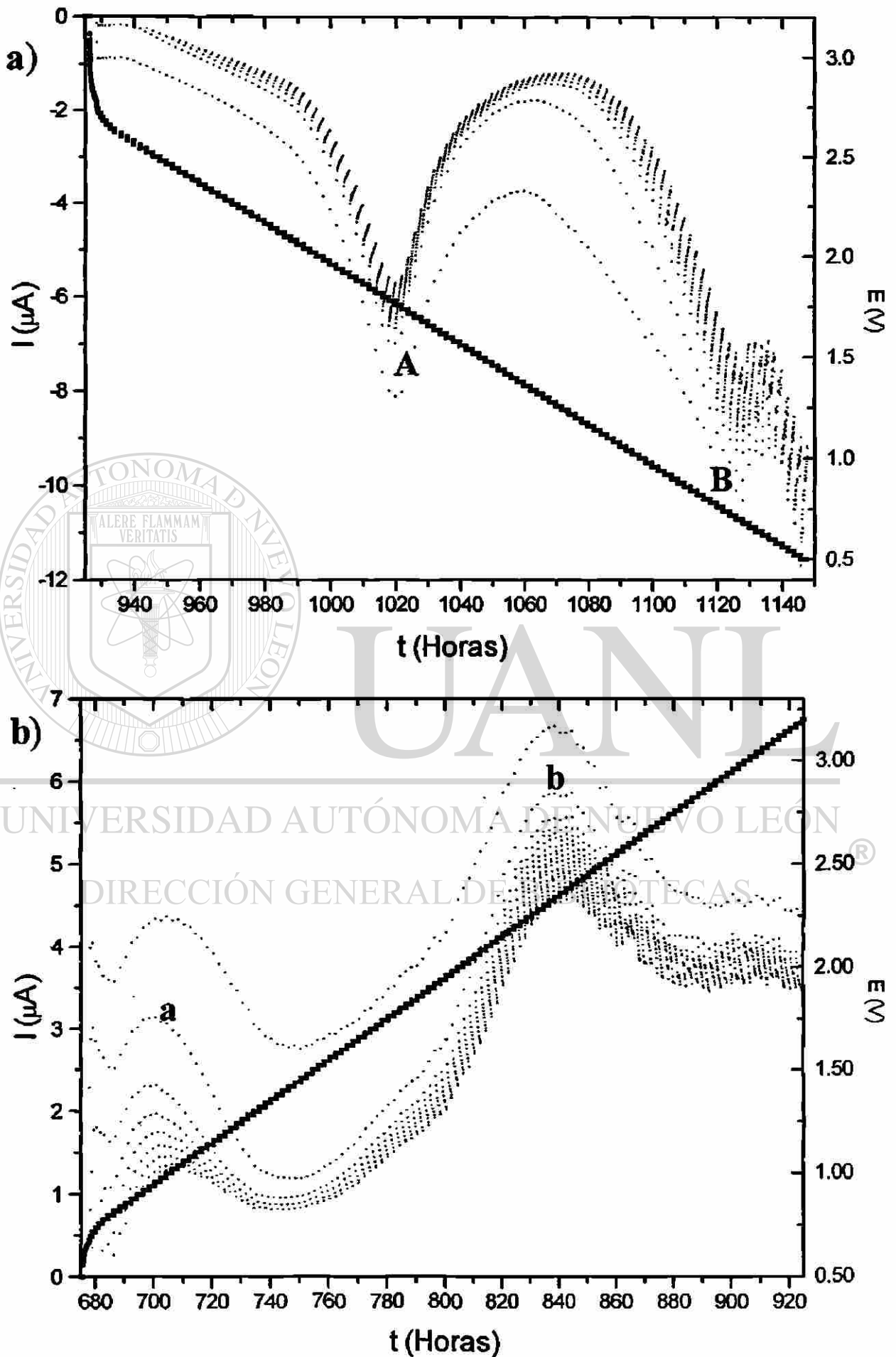


Figura 24 Curvas de 2^a descarga (a) y 2^a carga (b) de una celda de configuración Li//CdV₂O₆ en un intervalo de potencial de 3.2 a 0.5V vs. Li⁺/Li⁰

3.4.4 Rayos-x *in situ* de la inserción de litio en la fase CdV_2O_6

La caracterización por el método de rayos-x *in situ* de las zonas identificadas previamente en el diagrama E-x, fue realizada configurando la celda construida para este fin en modo de cronopotenciometría continua, aplicando para ello una densidad de corriente de $260\mu\text{A}/\text{cm}^2$ en un intervalo de potencial de 3.2 a 0.5 V.

Los intervalos de composición a evaluar en primer término fueron las zonas donde la caída de potencial presentada sugería la presencia de regiones de una sola fase; posteriormente se tomaron difracciones en algunos puntos de las mesetas, esto con el fin de dar seguimiento al proceso en general.

Podemos observar que evidentemente existe un proceso de degradación estructural, ya que a medida que transcurre la reducción del material observamos una gradual disminución de intensidad en los máximos de difracción. La ausencia de un desplazamiento en máximos de difracción durante la descarga, descarta la formación de soluciones sólidas durante la transformación del material.

Los resultados de difracción obtenidos confirman la existencia de una pérdida de cristalinidad del compuesto sin aparición de materiales cristalinos en proporción mayor al 5% (límite de detección de la técnica). Podemos considerar que estos resultados concuerdan con lo observado a partir de los experimentos galvanostáticos, ya que éstos sugerían la reducción del compuesto de partida durante la descarga de la celda.

La Figura 25 muestra el proceso de inserción en la fase 1:1 del vanadato de cadmio monitoreado *in situ* a través de la técnica de difracción de rayos-x. En ella se observa que a medida que transcurre el proceso de descarga de la celda se va perdiendo la cristalinidad del material, incluso después de la caída de potencial inicial se presenta ya cierta degradación.

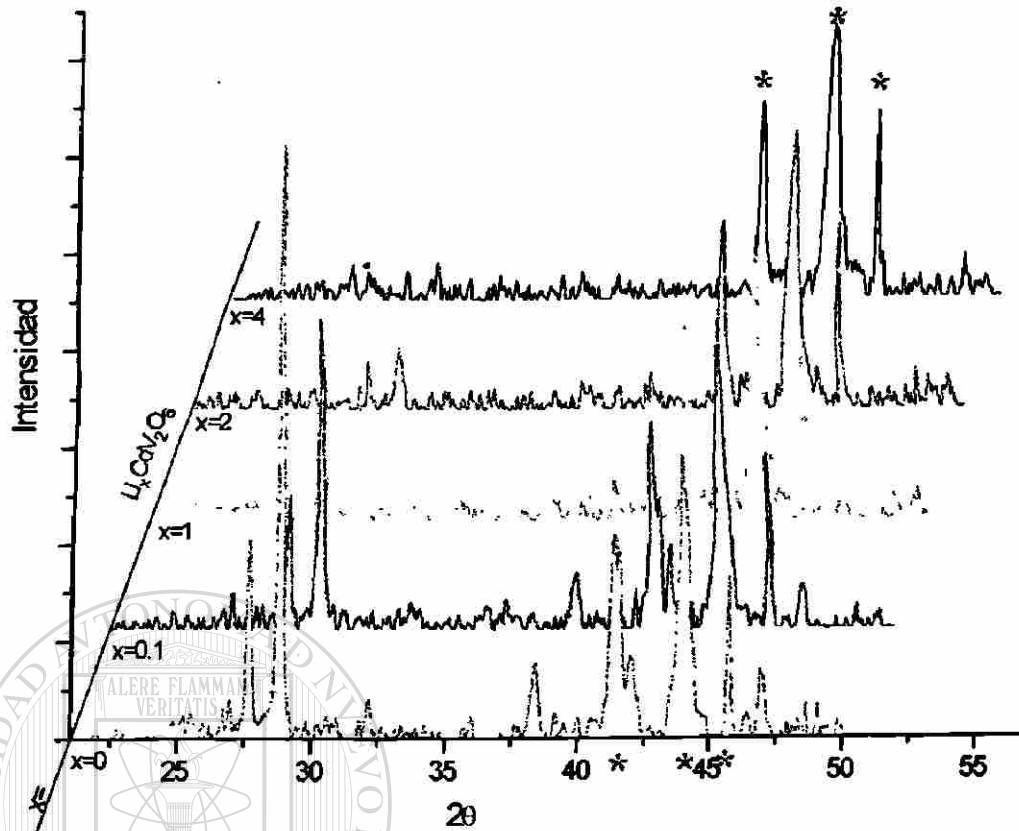


Figura 25 Difractogramas obtenidos para distintas composiciones de Li_xCdVO_6 durante la descarga de una celda de configuración $\text{Li} // \text{CdV}_2\text{O}_6$ seguida a través de la técnica de difracción de rayos-x *in situ* (*=Be)

Los resultados de difracción observados para este material concuerdan con los obtenidos a partir de los estudios electroquímicos, es decir, estos materiales presentan un cambio estructural durante la primera descarga del sistema, siendo éste irreversible y produciendo un material de naturaleza amorfa.

3.4.5 Electroquímica del sistema $\text{Li//Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$

Una vez caracterizado el óxido de partida, éste fue utilizado como electrodo positivo en celdas electroquímicas de configuración $\text{Li//Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$ bajo condiciones similares a las empleadas en la caracterización de la fase anterior. El potencial de circuito abierto (E_{inicial}) de las celdas respecto a $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$ presentó un valor aproximado de 3.1 V.

En la Figura 26 se muestra el gráfico de potencial vs composición obtenido para un intervalo de potencial de 3.2 a 0.5V. La respuesta del material activo fue distinta a la observada para el resto de los vanadatos en cuanto a la cantidad de litio insertado por fórmula, alcanzándose para este caso valores de 1.6 átomos de litio por átomo metálico.

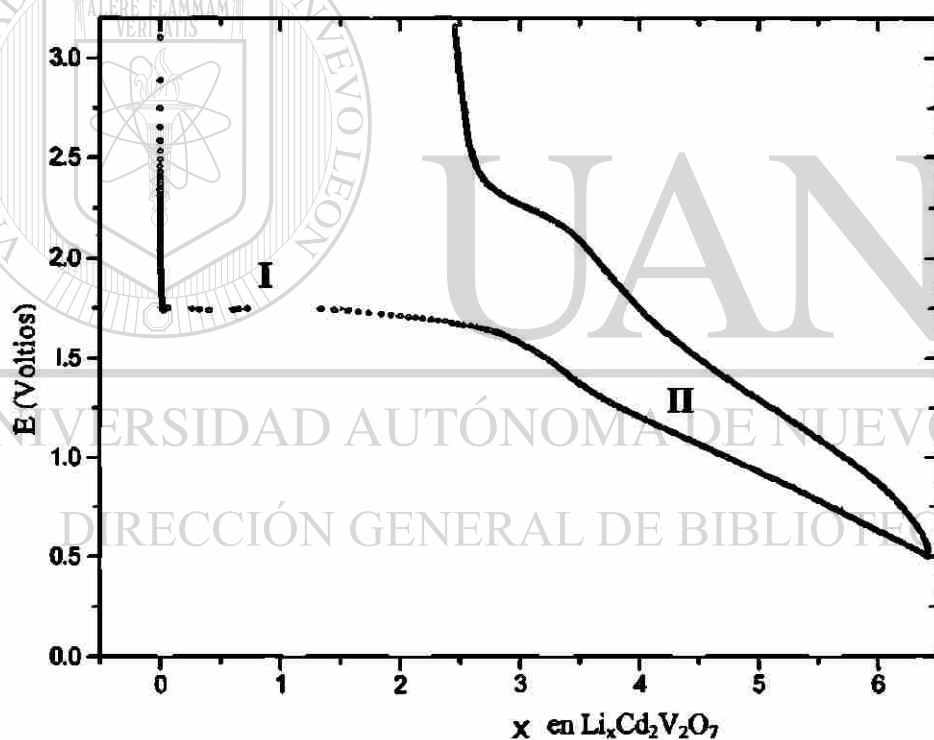


Figura 26 Evolución de potencial (E) frente a la cantidad de litio insertado (x) después de un ciclo completo de carga/descarga de una celda de configuración $\text{Li//Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$ en un intervalo de potencial de 3.2-0.5V vs $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$

En este gráfico se observa que el material presenta una caída abrupta de potencial hasta un valor aproximado de 1.75V. Posterior a esta caída podemos observar que existe la formación de una meseta identificada como I, la cual se extiende por casi tres unidades.

Posterior a esta meseta se observa la formación de una región identificada como II en la cual se presenta una pequeña inflexión a un potencial aproximado de 1.3V, la cual no es posible caracterizar debido a la resolución obtenida a la densidad de corriente manejada.

Durante la descarga de la celda se detecta que existe una cantidad máxima aparente de litio insertado de aproximadamente 6.5 átomos por fórmula. Sin embargo, se observa una marcada irreversibilidad del sistema, la cual se ve reflejada por la imposibilidad de extraer 2.5 átomos de litio remanentes al final de la primera carga de la celda.

Este sistema fue sometido a un número sucesivo de ciclos de carga-descarga con el fin de determinar la ciclabilidad del material. En la Figura 27 se muestran los ciclos 1, 5 y 10 para una celda utilizando como cátodo el material mencionado. En dicho diagrama es evidente la considerable pérdida de capacidad a medida que se incrementa el número de ciclos.

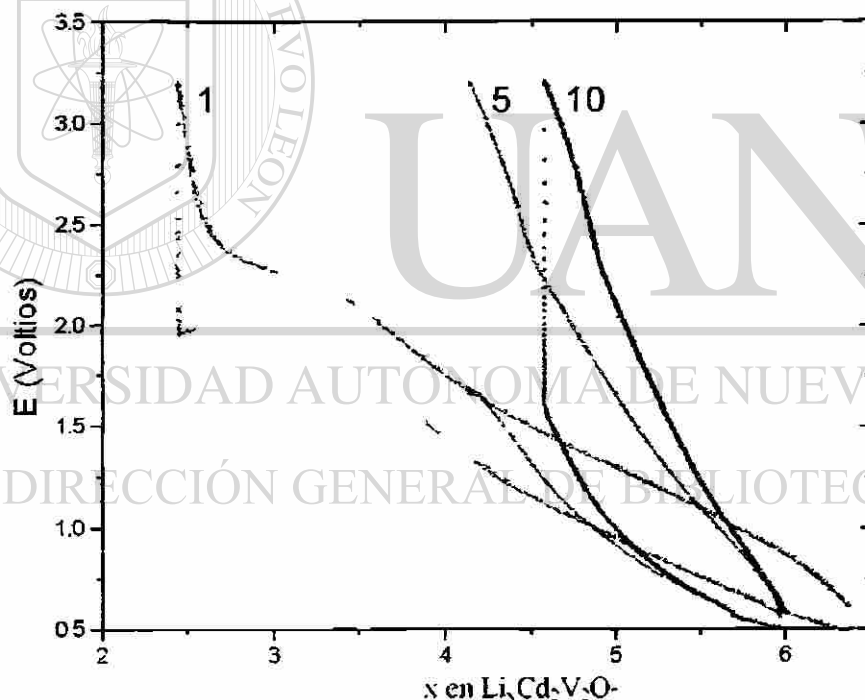


Figura 27 Gráfico de potencial vs composición para una celda de configuración Li//Cd₂V₂O₇, para los ciclos 1, 5 y 10.

Una característica observada para este material es la baja capacidad de insertar o extraer litio a potenciales superiores a 2 V, esto se encuentra representado en las curvas de carga/descarga como caídas o aumentos abruptos de potencial. Además, fue posible detectar

que al final de la segunda descarga pudieron ser extraídos del sistema aproximadamente cuatro átomos de litio por fórmula.

Debido a lo anterior, y con la finalidad de determinar la reversibilidad del sistema, al excluir la región antes mencionada (3.2-2.0V), se procedió a realizar un nuevo experimento en el cual primeramente se realizó la descarga de una celda en un intervalo de potencial de 3.2-0.5V, y posterior a esta descarga, se realizó el ciclado de la misma en un intervalo de potencial de 2.0-0.5V. La representación gráfica de los resultados obtenidos se muestra en la Figura 28.

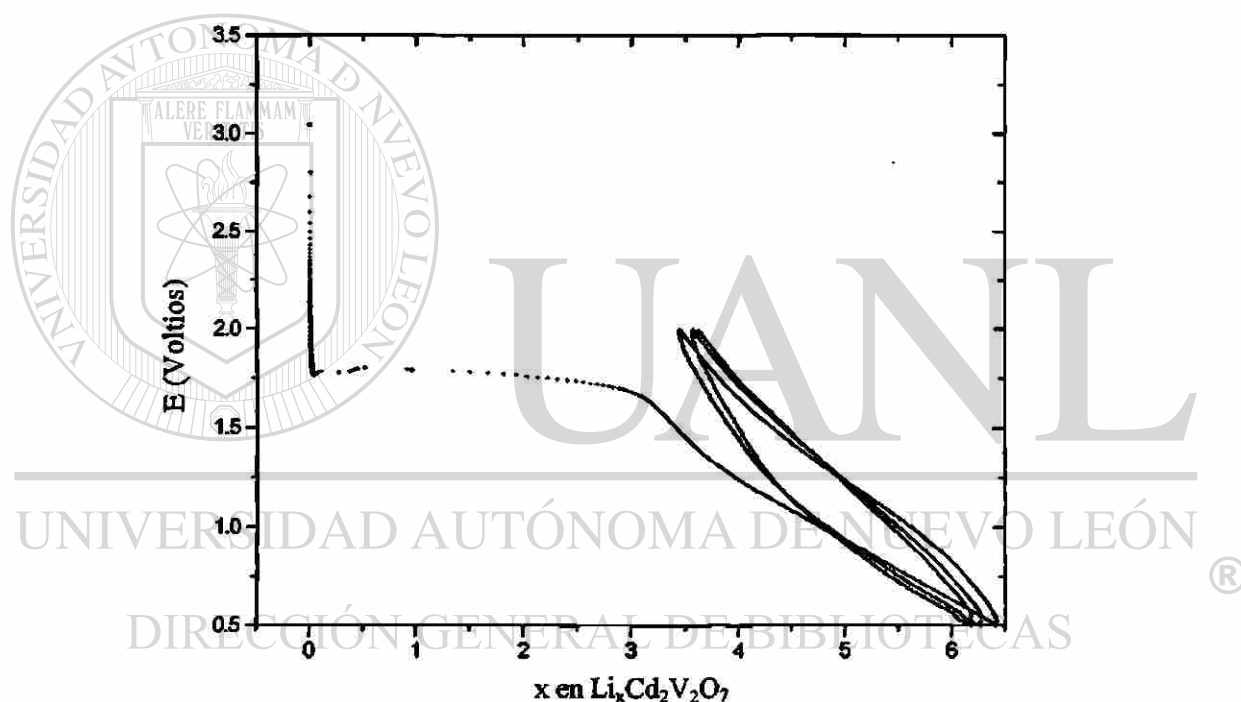


Figura 28 Diagrama de potencial vs composición obtenido durante el ciclado de una celda de configuración $\text{Li}/\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$ en un intervalo de potencial de 2.0-0.5V vs Li^+/Li^0

En esta gráfica podemos observar que existe una ligera pérdida de capacidad en cada ciclo, detectándose desplazamientos en ambos extremos de las curvas de reducción/oxidación. De igual manera, es claramente observado que la zona de ciclabilidad se encuentra comprendida en un Δx de aproximadamente 2.5 átomos de litio por fórmula.

Con la finalidad de conocer los fenómenos y transformaciones que suceden en la fase $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$ durante la inserción electroquímica de litio, se procedió a realizar el estudio en modo potenciostático bajo condiciones SPECS en el intervalo de potencial de 3.2-0.5V.

Las curvas de carga y descarga obtenidas en este experimento se muestran en la Figura 29. En ésta se muestra la corriente promedio generada por el sistema a una velocidad de barrido de $\pm 20\text{mV}/2\text{h}$.

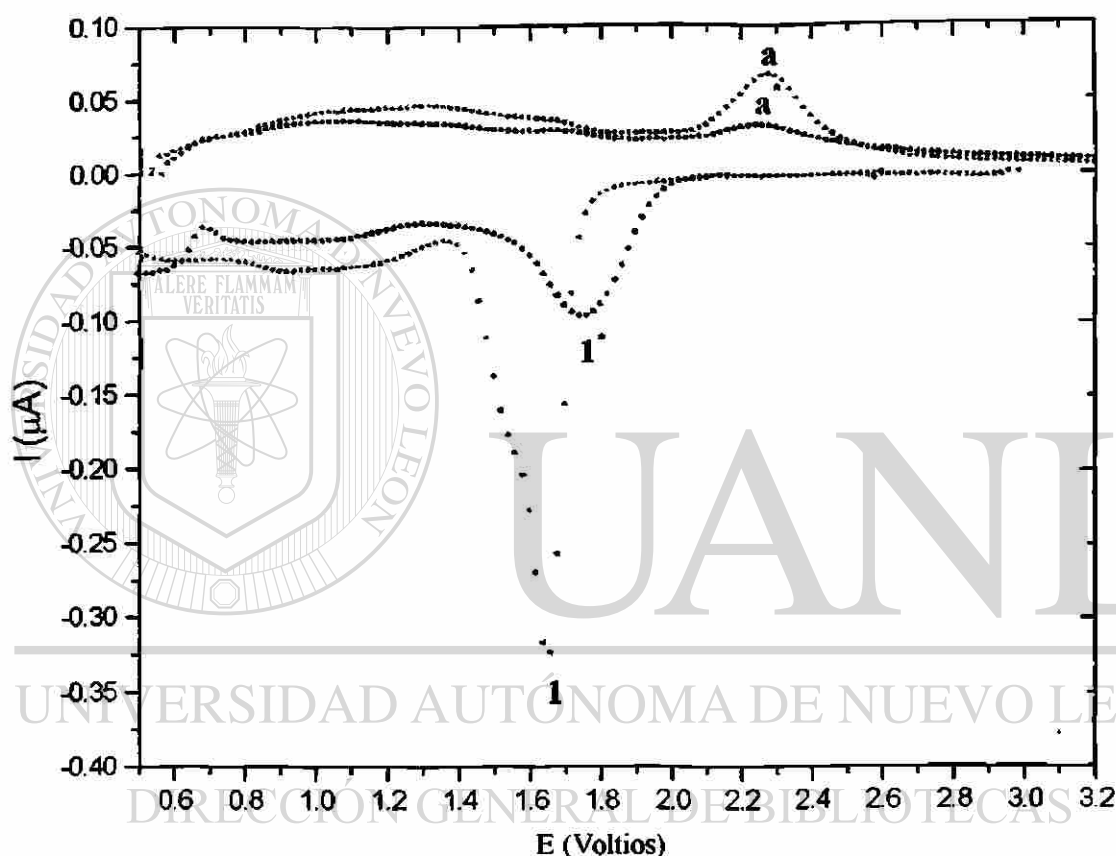


Figura 29 Voltamograma obtenido para una celda de configuración $\text{Li}/\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$ para un intervalo de potencial de 3.2-0.5V vs. Li^+/Li^0 .

En dicha gráfica se observa que para el primer ciclo sólo se presenta un máximo tanto en la descarga como en la carga; el hecho de no presentarse durante la carga del sistema un máximo a un potencial equivalente al observado durante la primera descarga, denota la irreversibilidad del proceso, lo cual se encuentra en concordancia con las características observadas anteriormente en el diagrama de potencial vs. composición (Figura 26) para la zona identificada como I.

La primera y segunda carga del sistema $\text{Li//Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$ muestran un comportamiento similar, aunque en el máximo identificado como "a" se presenta una pérdida de intensidad entre una y otra carga; por otro lado se presenta una curvatura para la primera y segunda carga, la cual sugiere la presencia de un máximo a un potencial aproximado de 0.9V.

En cuanto a la zona relacionada a la posible degradación del material, encontramos que el vanadato de cadmio 2:1 presenta un comportamiento similar al observado previamente en el resto de los vanadatos estudiados, donde una posible reducción o degradación del material da como resultado la formación de un material de naturaleza distinta al de partida, el cual presenta características de buena ciclabilidad en el intervalo de 2.0-0.5V vs. $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$.

Este fenómeno de degradación o reducción del material puede ser confirmado con las curvas mostradas en la Figura 29, ya que durante la segunda descarga el máximo correspondiente a este proceso (identificado en la primera descarga como "1") desaparece por completo, apareciendo a su vez un nuevo máximo a un potencial cercano a éste, el cual se señala como 1*. Un aspecto importante observado fue que este máximo incrementa su intensidad durante la tercera descarga.

Con el objeto de poder dilucidar con una mayor certeza la naturaleza de los procesos que se están llevando a cabo se realizó un estudio a detalle a través de la información que aportan las curvas de relajación I-t, las cuales son mostradas en la Figura 30.

En la Figura 30a se muestra a detalle la primera descarga de la celda, en la cual podemos observar que durante el inicio del proceso, sólo se presentan pequeñas cantidades de corriente relacionada a la baja capacidad del sistema en etapas tempranas de la descarga.

En esta última figura se muestra como etapa principal el máximo identificado previamente como I; a primera instancia la forma asimétrica de éste, así como el comportamiento mostrado por las curvas de relajación I-t a lo largo del mismo permiten suponer que se trata de una transformación de primer orden. Por otro lado, considerando el hecho de que existe una probable transformación del material durante la primera descarga, este máximo puede ser indicativo de la transformación sufrida por el material.

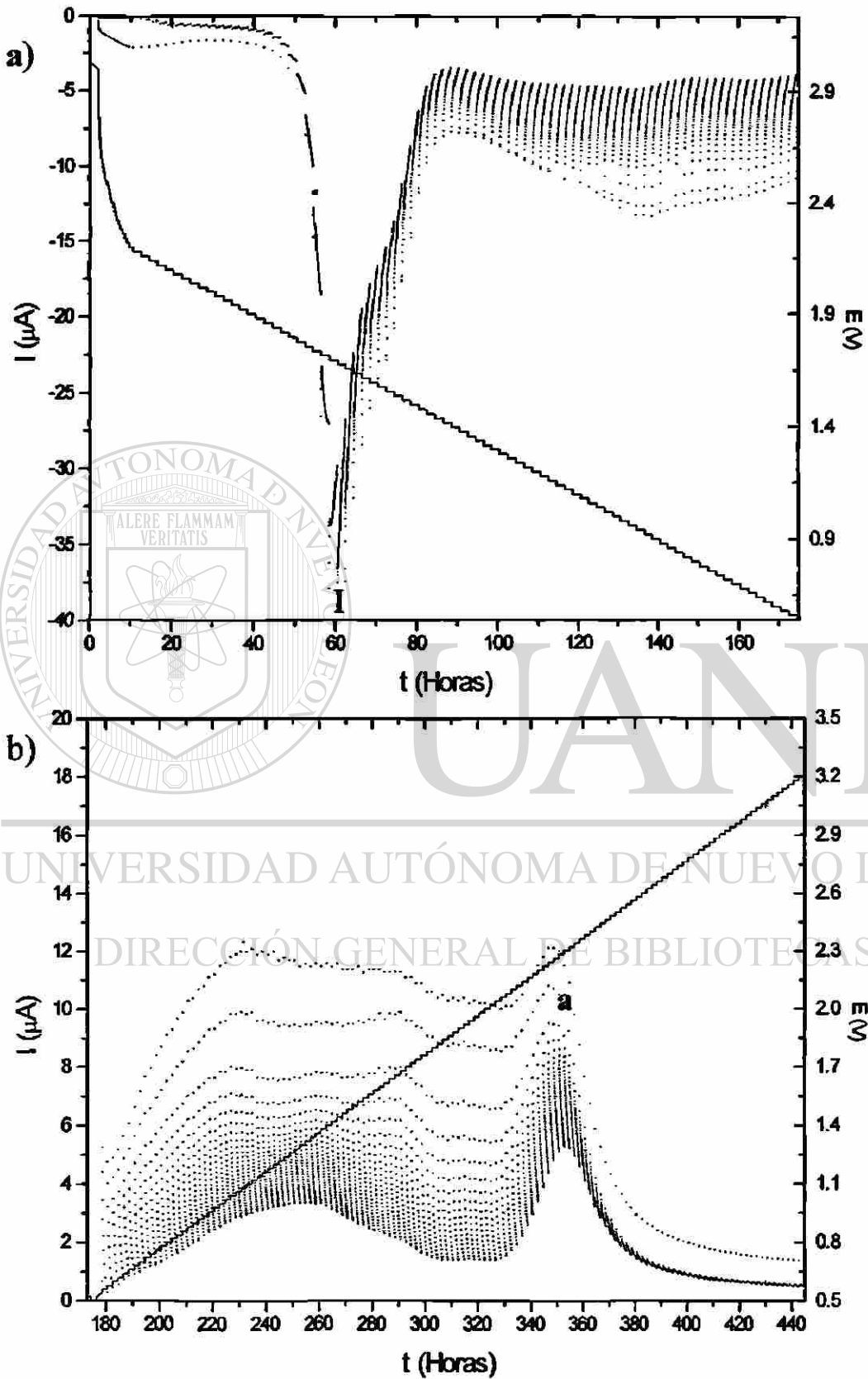


Figura 30 Curvas de descarga (a) y carga (b) de una celda de configuración $\text{Li} // \text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$ en un intervalo de potencial de 3.2 a 0.5V vs. $\text{Li}^+ / \text{Li}^\circ$

Continuando con el análisis, en la Figura 30a podemos observar que para la zona correspondiente al intervalo de 1.5-0.5V se presenta una considerable homogeneidad en la forma de relajación de las curvas. Podemos decir que dada la homogeneidad y forma de las curvas, existe una respuesta típica de procesos relacionados con la inserción electroquímica de litio en sistemas de una sola fase.

En la Figura 30b se muestra la primera carga de la celda en la cual se observa que se presenta un máximo a un valor de potencial cercano a 2.3V identificado en dicho gráfico como a, así como también, una zona que podría corresponder a un segundo máximo de potencial cercano a un valor de 1.3V vs. Li^+/Li^0 ; sin embargo, la amplitud de dicho máximo sugiere la posibilidad de que este último pudiera estar relacionado a más de una etapa.

La Figura 31a muestra la tercera descarga del sistema, en este caso se presenta un máximo marcado como 1*, la intensidad y forma distintas con respecto al máximo 1 de la primera descarga sugieren que estos corresponden a etapas de proceso independientes, por otro lado el comportamiento mostrado por las curvas de relajación I-t a lo largo del mismo es característico de una transformación de primer orden.

En el intervalo de 1.6 a 0.7V vs. Li^+/Li^0 se presenta una alta homogeneidad en las curvas de relajación I-t, considerando que este intervalo corresponde a la pendiente marcada como II es probable que en esta etapa del proceso de descarga se presente una solución sólida.

A un potencial de 0.7V vs. Li^+/Li^0 se presenta un comportamiento no característico de un proceso de inserción de litio, ya que se presenta un cambio drástico en las curvas de relajación en un punto que correspondería a un *mínimo* de reducción, a partir de este punto se presenta el inicio de un máximo que a las condiciones de trabajo no fue posible caracterizar.

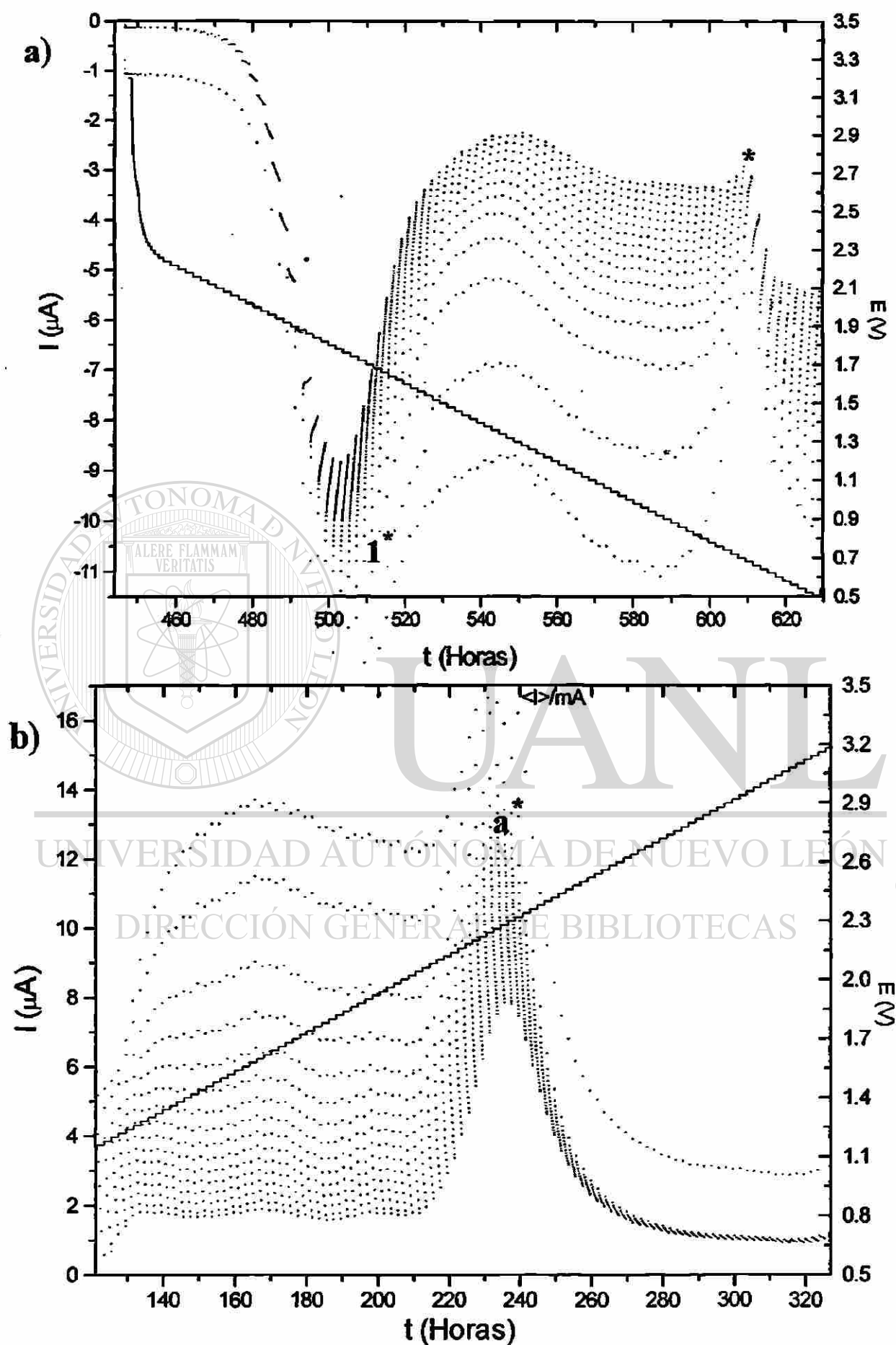


Figura 31 Tercer descarga (a) y segunda carga (b) de una celda de configuración $\text{Li} // \text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$ en un intervalo de potencial de 3.2 a 0.5V vs. $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$

Cabe hacer notar que el cambio en el comportamiento a valores cercanos a 0.9V fue observado en experimentos galvanostáticos cuando el sistema se sometió a un número elevado de ciclos de carga-descarga, por lo cual es posible que este sea un comportamiento característico del sistema.

En base a los resultados observados para el sistema $\text{Li//Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$, se puede concluir que en este caso se presenta, de manera similar a lo observado para los otros compuestos, una transformación irreversible durante la primera descarga del sistema para dar un material de naturaleza distinta al compuesto de partida, en este caso, el material producido muestra mayor capacidad a la inserción de litio que el resto de los materiales estudiados, lo cual es particularmente evidente si se observa la zona correspondiente a potenciales bajos en los cronoamperogramas, donde la forma de las curvas de relajación tiende hacia un comportamiento próximo a $t^{-1/2}$.

La presencia del fenómeno extraño observado a potenciales bajos, así como la transformación observada cuando el sistema se sometió a un número elevado de ciclos de carga-descarga, pone en evidencia la importancia de realizar estudios a potenciales más bajos, de tal forma que puedan ser definidos los procesos de degradación del material.

La segunda carga del sistema mostrada en la Figura 31b, muestra la desaparición del *amplio* máximo mencionado anteriormente, por otro lado existe una considerable similitud en la forma de las curvas de relajación así como en la forma y localización del máximo a^* con respecto al observado durante la primera carga, lo que nuevamente sugiere que el material ha presentado pocos cambios una vez concluida la primera descarga del sistema.

3.4.6 Rayos-x *in-situ* de la inserción de litio en la fase $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$

La Figura 32 muestra los resultados obtenidos durante la caracterización por difracción de rayos-x *in situ* en la descarga de una celda de configuración $\text{Li} // \text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$, realizado con la celda diseñada en el presente trabajo.

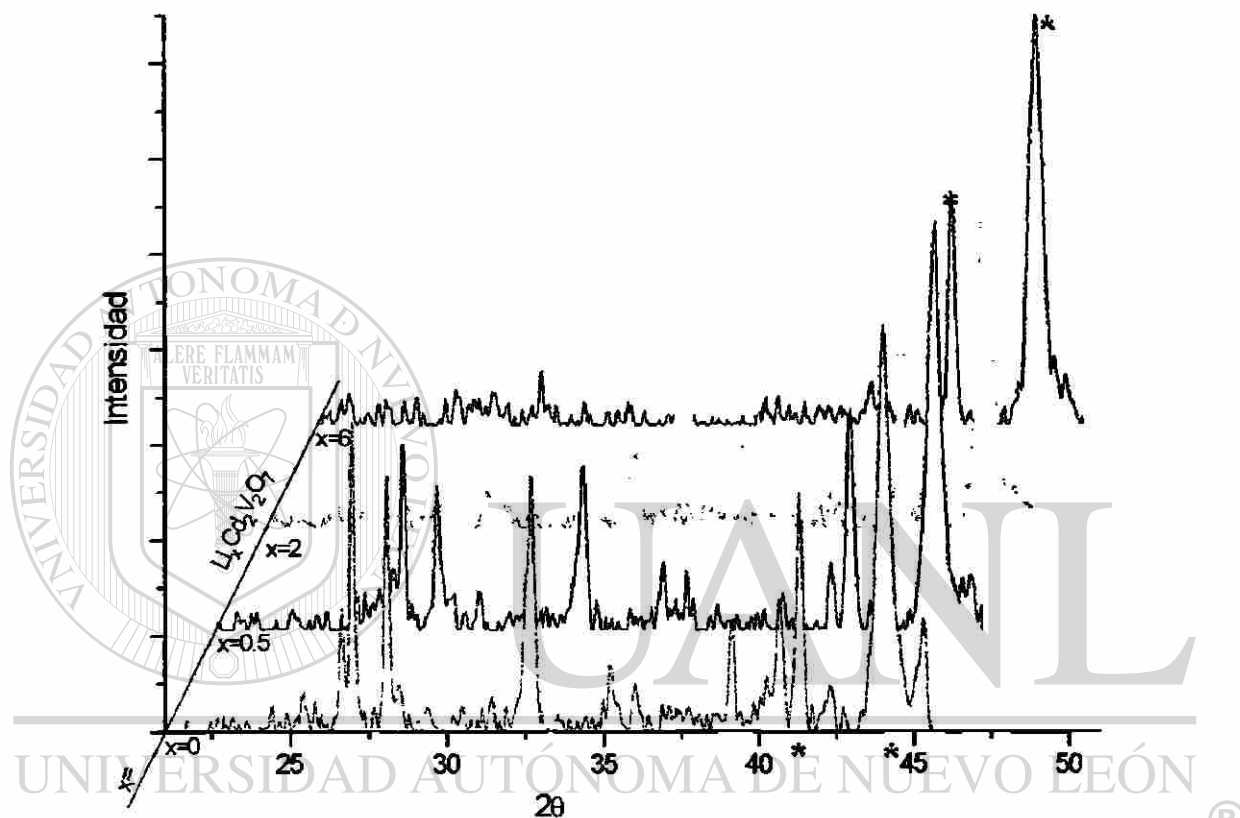


Figura 32 Difractogramas obtenidos para distintos valores de x en $\text{Li}_x\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$ durante la descarga de una celda de configuración $\text{Li} // \text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$ seguido a través de la técnica de difracción de rayos-x *in situ* (*=Be).

En dicha gráfica es evidente la degradación de la estructura cristalina a medida que se inserta litio en el seno del material; en este caso una gran parte del proceso de degradación ocurre en etapas relacionadas con la presencia de la meseta observada previamente en los estudios electroquímicos.

3.5 Relación del comportamiento electroquímico de la inserción de litio con la estructura de las fases estudiadas.

Relacionando los resultados obtenidos por difracción de rayos-x y los obtenidos por métodos electroquímicos, se puede encontrar que la estructura de estos materiales muestra una estrecha relación con la presencia de mesetas amplias atribuibles a proceso de reducción de material observadas en la descarga de las celdas estudiadas.

En la descarga de las celdas donde se probaron las fases 3:1 de níquel y 3:1 de zinc se observa cierta similitud entre sus curvas iniciales de descarga. Por otro lado, los compuestos con túneles “complejos” como los de níquel mostraron una alta resistencia a la remoción de litio, lo que sugeriría que los cambios estructurales derivados de la introducción de litio en estos túneles no permiten su salida durante la carga del sistema.

Los materiales de zinc y cadmio 1:1, de estructura tipo branierita, muestran una curva de descarga de características similares, en este caso la diferencia en ciclabilidad de los compuestos reducidos puede estar relacionado tanto a las características como a la naturaleza de los átomos que forman la red cristalina.

En base a lo anterior, es de esperar que la estructura que presentó una mayor ciclabilidad sea la que presentó túneles más amplios (hexagonales), como lo es la fase 2:1 de vanadatos de cadmio.

Cabe señalar que la disminución de la intensidad de los picos de difracción no necesariamente indica un deterioro de la estructura cristalina, en cuyo caso cabría pensar la posibilidad de trabajar directamente con mezclas de óxidos no cristalinos sin reaccionar. La pérdida de cristalinidad también puede deberse a que los planos de átomos relacionados con la difracción se deforman a tal grado que no es posible detectar cambios mediante el análisis de difracción de rayos-x *in situ*.

En base a lo anterior podemos decir que los materiales de cadmio presentan características interesantes en las curvas de inserción que los hacen buenos candidatos para ser probados como ánodos en baterías de ion litio.



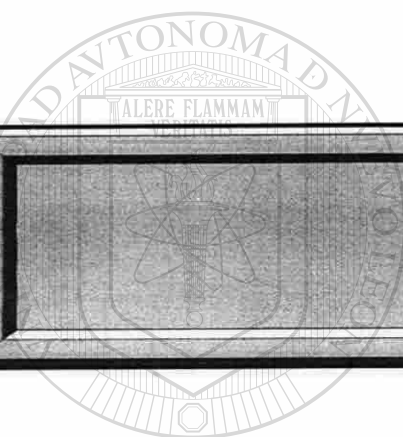
CONCLUSIONES

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Conclusiones:

- Se realizó el estudio de la inserción electroquímica de litio en los compuestos sintetizados, logrando evaluar sus características y comportamiento frente a la reacción de inserción.
- Se construyó, desarrolló y puso en funcionamiento una celda electroquímica para difracción de rayos-x *in-situ*, logrando obtener buenos resultados al ponerse ésta en operación
- Se realizó la caracterización de las transformaciones observadas en los métodos electroquímicos mediante el estudio de difracción de rayos-x *in situ*, encontrando que para la mayoría de los compuestos se produce el deterioro del enrejado cristalino a medida que avanza la reacción de inserción.
- Se ha encontrado que los vanadatos de cadmio presentan una sustancial inserción de litio a potenciales bajos, así como la mayor degradación del enrejado cristalino cuando la reacción de inserción se realiza a potenciales bajos, estas características hacen que estos vanadatos sean buenos candidatos a ser evaluados como ánodos de celdas de ion litio.



APÉNDICE

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



APENDICE I

Pruebas electroquímicas de la celda de rayos-x *in situ*

Antes de realizar el análisis de los cambios estructurales de los compuestos en estudio utilizando la celda de rayos-x *in situ*, se procedió a realizar pruebas preliminares con distintos tipos de material activo, encontrando un tiempo máximo de operación superior a las 72 horas sin que surgieran problemas en su funcionamiento.

A continuación se presentan en las Figuras 33, 34 y 35 los resultados de algunas pruebas, en cada uno de ellos podemos ver que la respuesta dada por las celda operada en condiciones galvanostáticas fue buena, cabe mencionar que el desplazamiento observado en la figura 33 puede deberse a que se trabajó a condiciones distintas a las de la celda Swagelok, las Figuras 34 y 35 muestran poca variación en las curvas obtenidas, en este caso se trabajo a densidades de 300 y 180 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ respectivamente.

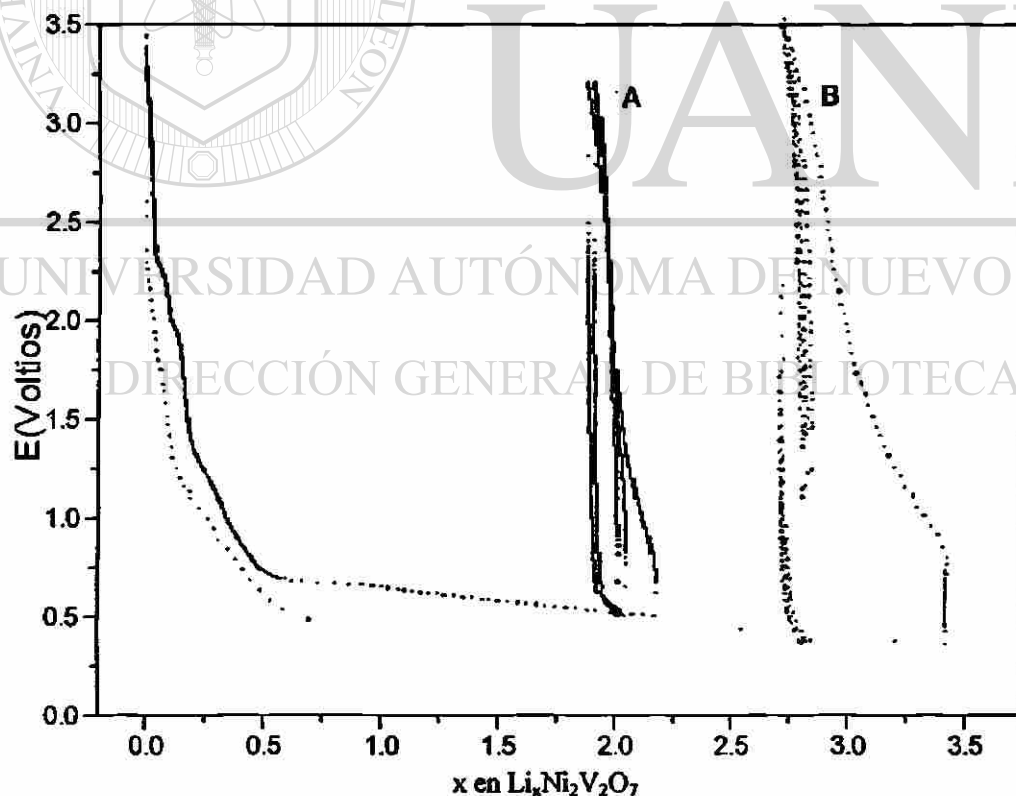


Figura 33 Gráfico de E vs. x para el sistema $\text{Li}/\text{Ni}_2\text{V}_2\text{O}_7$ obtenido a partir de una celda Swagelok (A) y de la celda de rayos-x *in situ* (B)

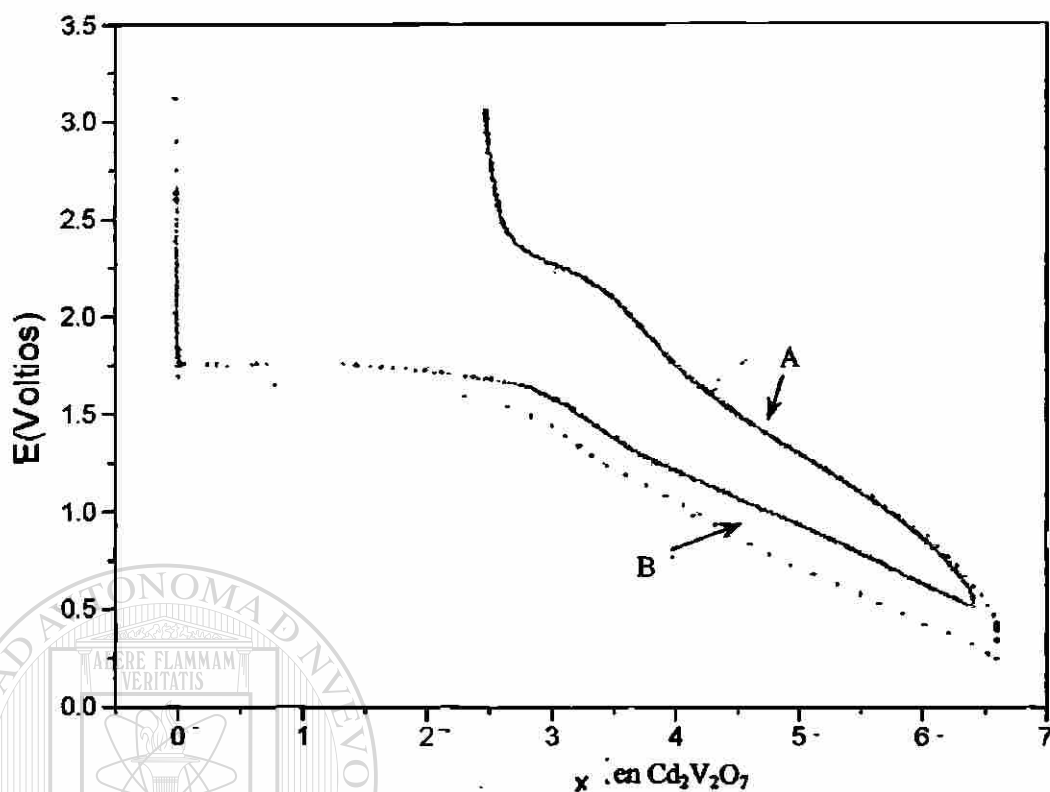


Figura 34 Gráfico de E vs. x para el sistema Li// $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$ obtenido a partir de una celda Swagelok (A) y de la celda de rayos-x *in situ* (B).

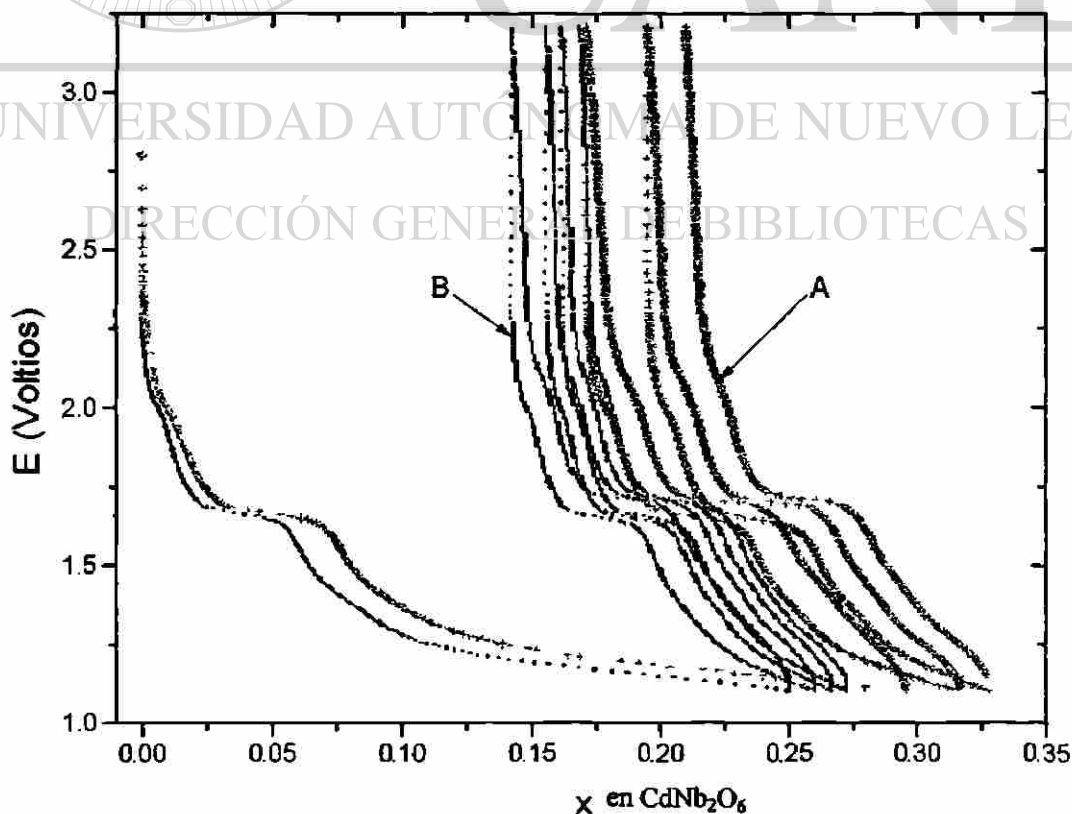


Figura 35 Gráfico E vs. x para el sistema Li// CdNb_2O_6 obtenido utilizando una celda Swagelok (A) y de la celda de rayos-x *in situ* (B).

APENDICE II

Resultados gráficos del refinamiento de los materiales de estudio

Como se menciono previamente en el capítulo II, a la fecha no se cuenta con un modelo que describa de manera adecuada los máximos obtenidos a partir de un experimento de difracción de rayos-x en polvos, de tal forma que el refinado de un difractograma obtenido con esta técnica tiene un limite en cuanto a la calidad del resultado final.

Con el fin de permitir al lector no familiarizado con los factores de ajuste darse una idea del grado de calidad alcanzado en los refinamientos, se presentan a continuación los resultados gráficos de dicha etapa del presente trabajo.

Considerando que el objetivo de esta etapa fue el obtener solamente los parámetros de celda de los materiales en cuestión, y siendo las discordancias observadas atribuibles a fallas en el ajuste de la forma del pico, se consideraron aceptables los resultados obtenidos

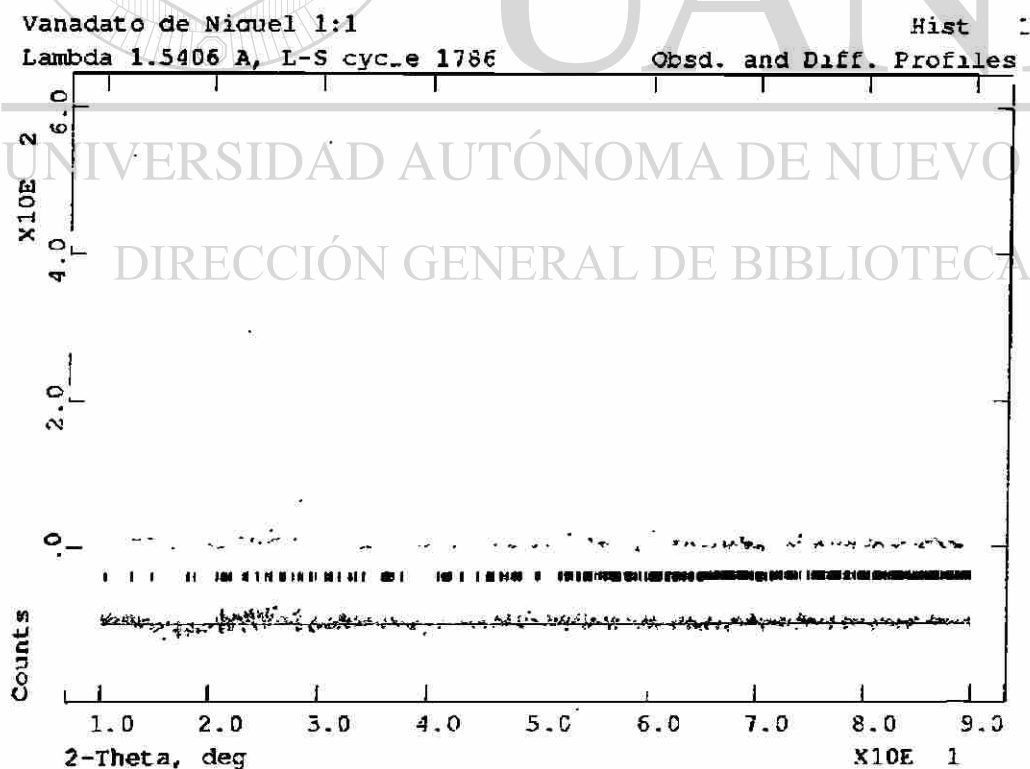


Figura 36 Difractograma experimental, calculado y diferencia para el compuesto NiV_2O_6 obtenido por el método de Rietveld

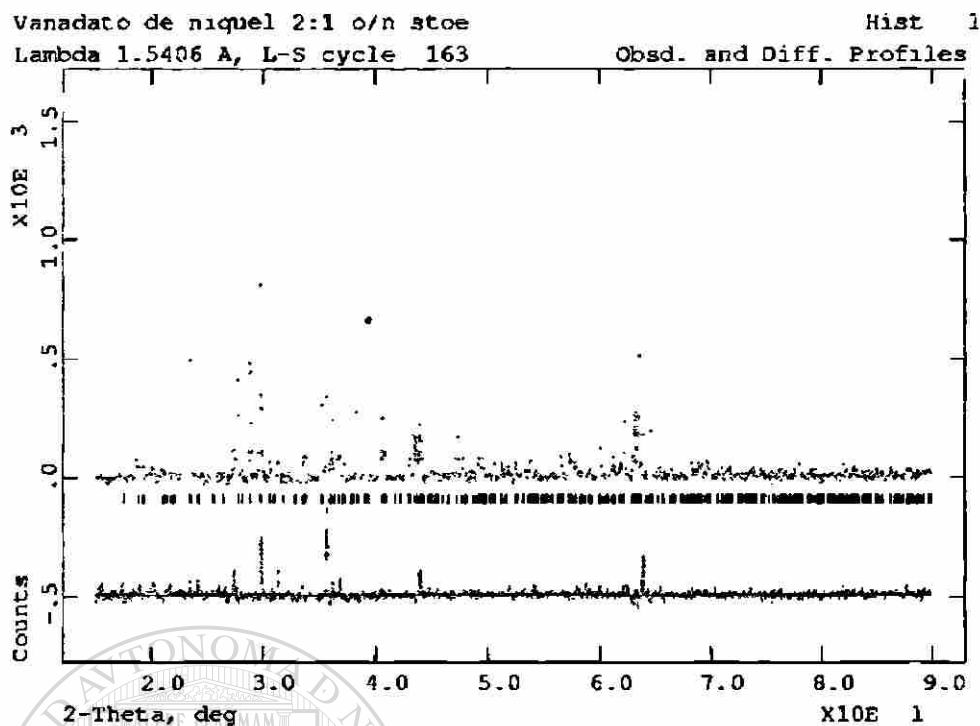


Figura 37 Difractograma experimental, calculado y diferencia para el compuesto $\text{Ni}_2\text{V}_2\text{O}_7$ obtenido por el método de Rietveld.

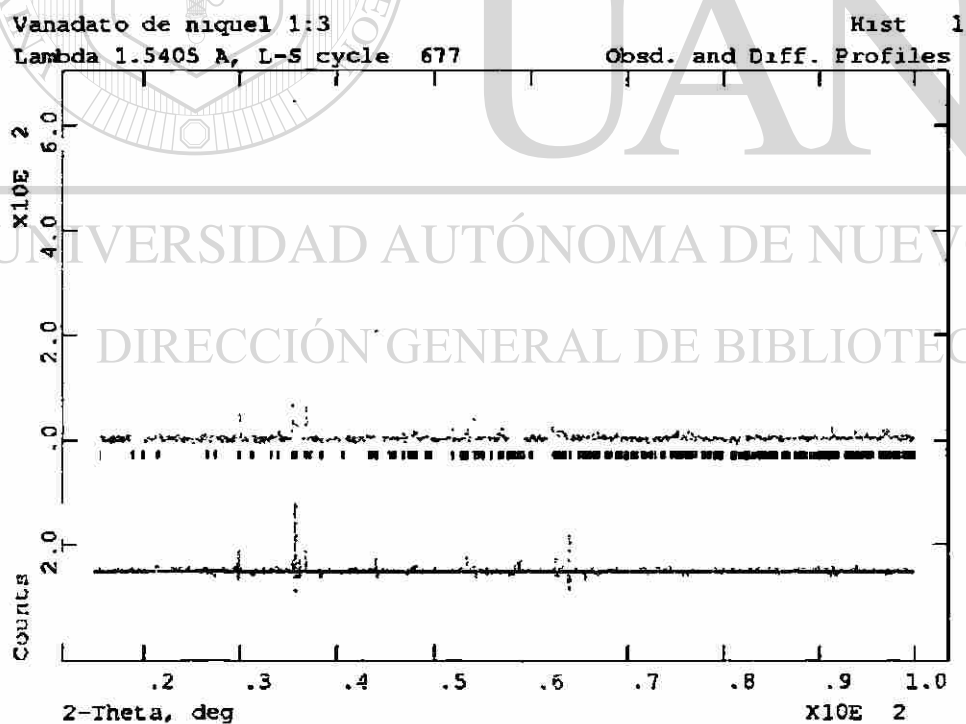


Figura 38 Difractograma experimental, calculado y diferencia para el compuesto $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ obtenido por el método de Rietveld.

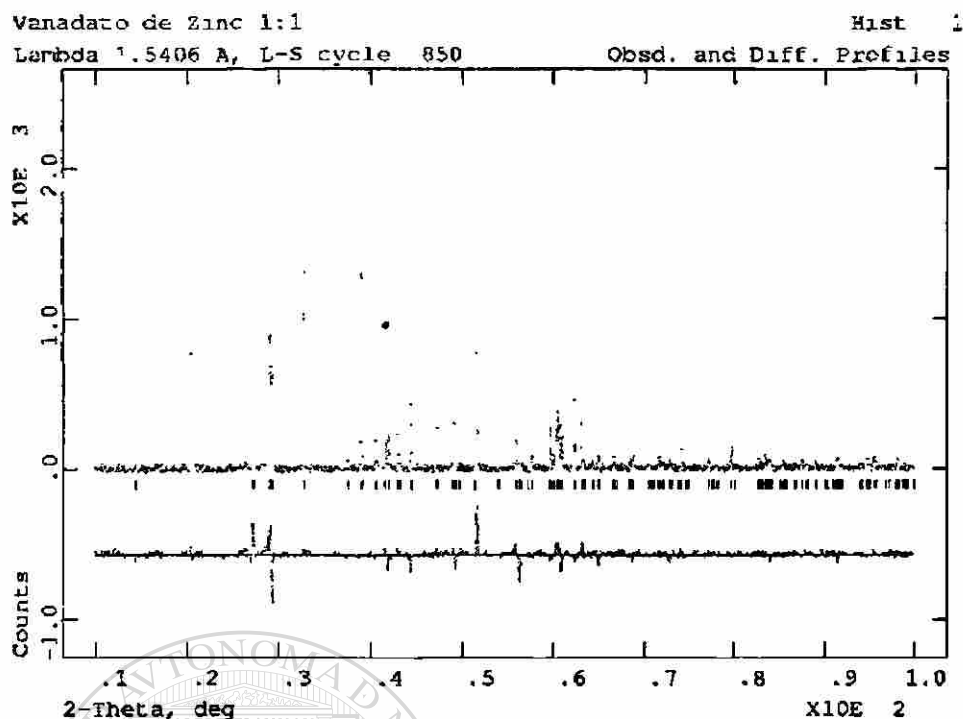


Figura 39 Difractograma experimental, calculado y diferencia para el compuesto ZnV_2O_6 obtenido por el método de Rietveld

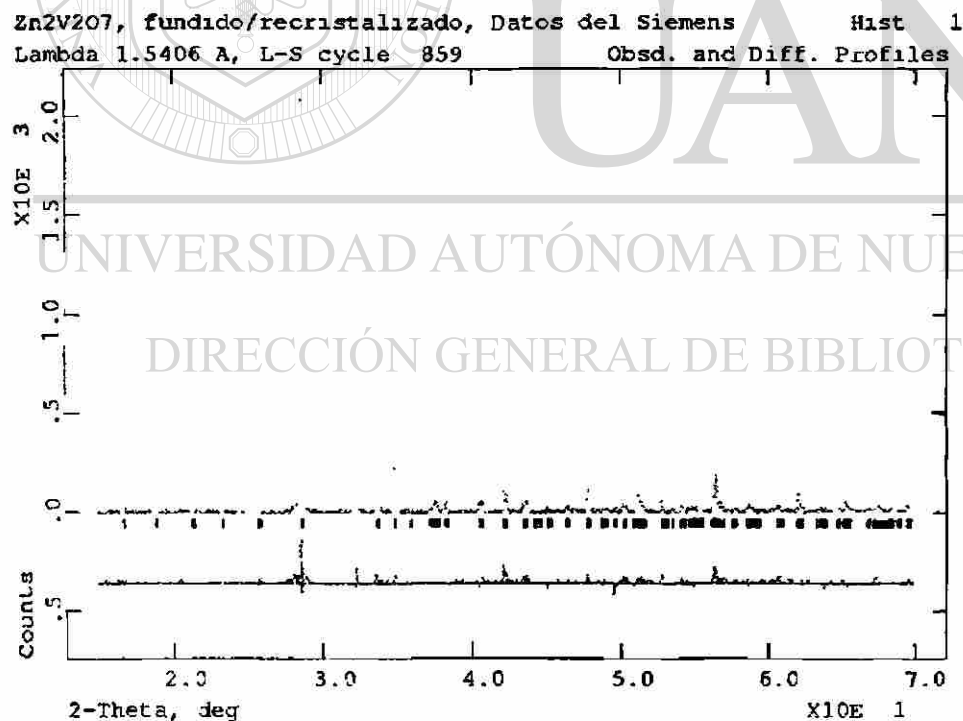


Figura 40 Difractograma experimental, calculado y diferencia para el compuesto $Zn_2V_2O_7$ obtenido por el método de Rietveld

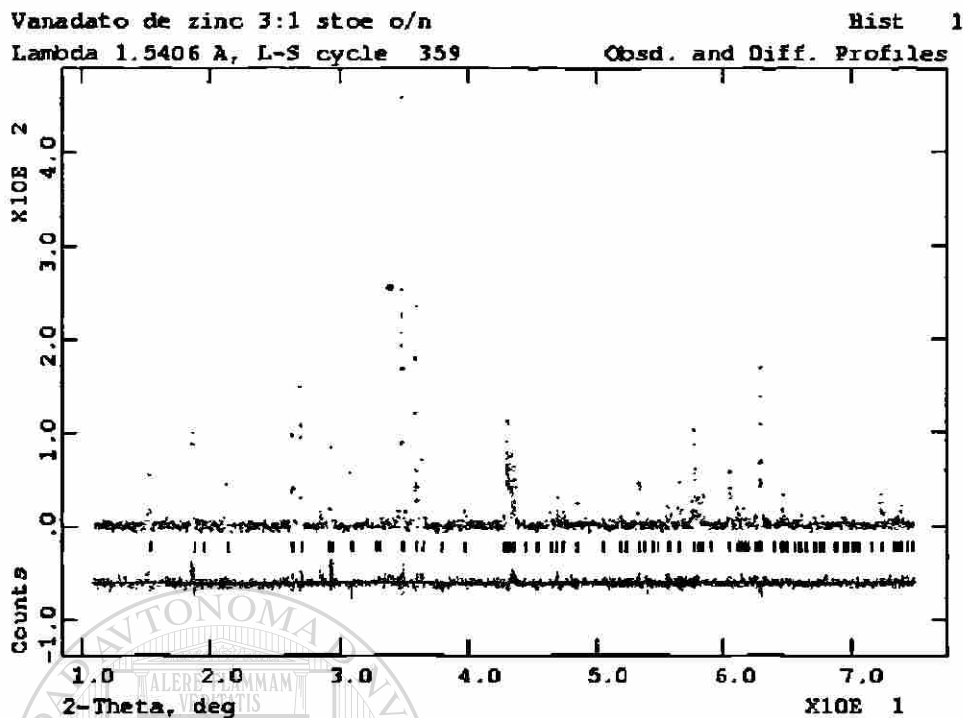


Figura 41 Difractograma experimental, calculado y diferencia para el compuesto $Zn_3V_2O_8$ obtenido por el método de Rietveld

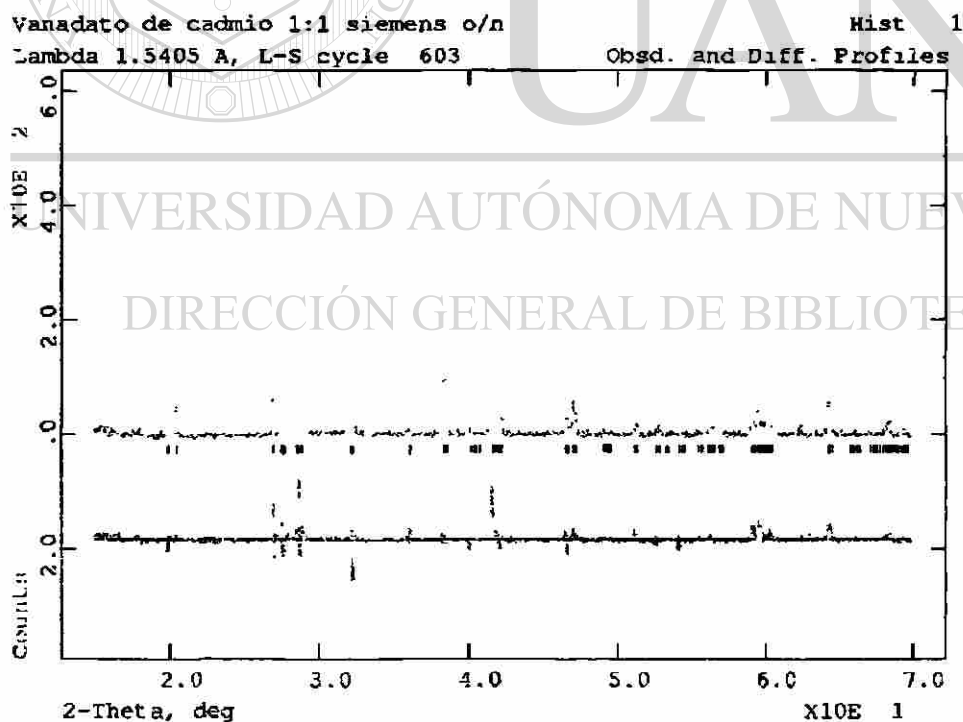


Figura 42 Difractograma experimental, calculado y diferencia para el compuesto CdV_2O_6 obtenido por el método de Rietveld

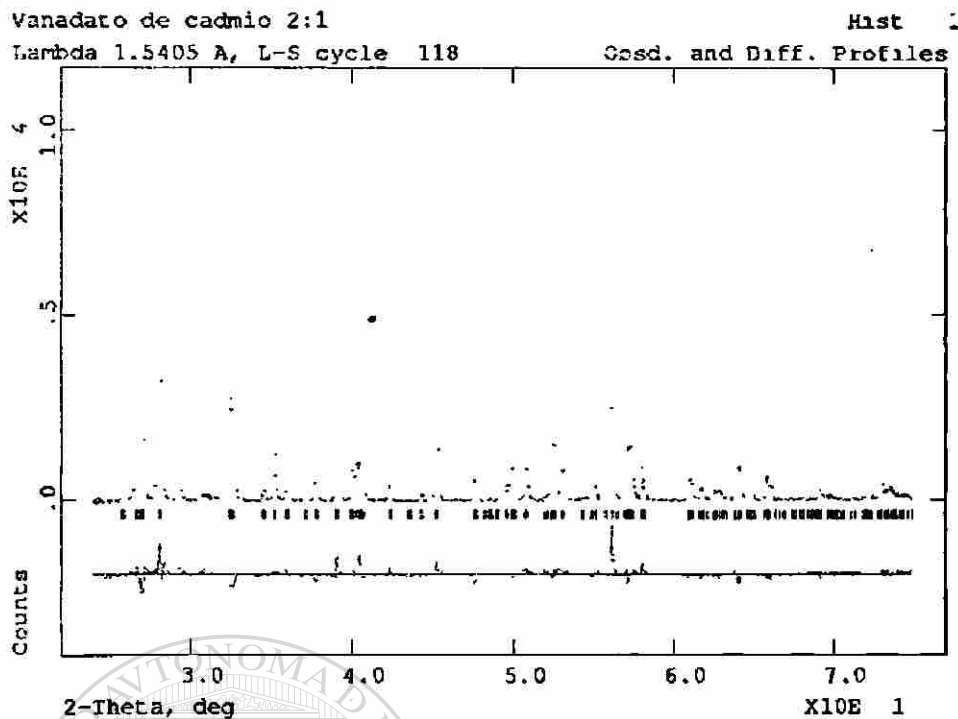
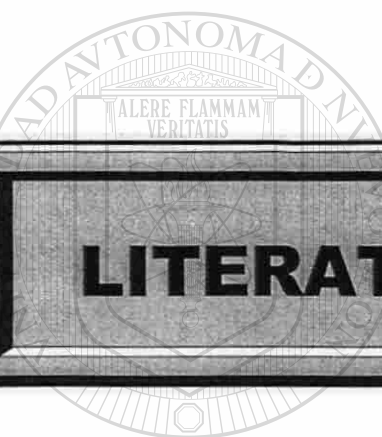


Figura 43 Difractograma experimental, calculado y diferencia para el compuesto Cd₂V₂O₇ obtenido por el método de Rietveld

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
 DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



LITERATURA CONSULTADA

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

LITERATURA CONSULTADA

- [1] R. Koksang, J. Barker, H. Shi, M.Y. Saïdi; *Solid State Ionics* **84** (1996) 1
- [2] Salver-Disma, C. Lenain, B. Beaudoin, L. Aymard, J-M. Tarascon; *Solid State Ionics* **98** (1997) 145
- [3] E. Andrukaitis, J.P.Cooper; J.H. Smith; *Journal of Power Sources* **54**(1995) 465
- [4] C. Sigala, D. Gouyomard, Y. Piffard, M. Tourinox; *C.R. Acad. Sci. Paris*, **320** (1995) 523
- [5] S. Denis; E. Baudrin; M. Touboul; J-M. Tarascon; *J.Electrochem. Soc.*; **144** (1997) 4099
- [6] Hk. Müller-Buschbaum, M. Kobel ; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **596** (1991) 23
- [7] E.E. Sauerbei ; R. Faggiani ; C. Calvo; *Acta Cryst.* **B30** (1974) 2907
- [8] E.E. Sauerbei ; R. Faggiani ; C. Calvo; *Acta Cryst* **B29** (1973) 2304
- [9] *Structure reports*, **33a** (1968) 313
- [10] R. Gopal, C. Calvo; *Canadian Journal of Chemistry*, **51** (1973) 1004
- [11] R. Gopal, C. Calvo; *Canadian Journal of Chemistry*, **49** (1973) 3056
- [12] Jean-Claude Bouloux, Jean Galy; *Bulletin de la Société chimique de France*, **3** (1969) 736
- [13] P.K.L. Au, C. Calvo; *Canadian Journal of Chemistry*, **45** (1967) 2297

- [14] General Structure Analysis System (GSAS), R.B. Von Dreele and A.C. Larson
Copyright, Regents of the University of California, 1996
- [15] Rietveld H.M.; J. Appl. Cryst. 2 (1969) 65
- [16] Martínez-De La Cruz A.; 1997; Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid,
España
- [17] W. Weppner; R.A. Huggins; J. Electrochem Soc.; 125 (1977) 7
- [18] A.H. Thompson, J. Electrochem Soc. 126 (1979) 608
- [19] C. John Wen, B.A. Boukamp, R.A. Huggins, W. Weppner; J. Electrochem Soc.; 126
(1979) 2258
- [20] C. Mouget, Y. Chabre, Multichannel potentiostatic and galvanostatic system Mac Pile,
Licenced from CNRS and UJF Grenoble to Bio-Logic Corp., 1 Avenue de l'Europe,
F-38640 Claix; (1991)
- [21] Y. Chabre.; J. Electrochem Soc. 138 (1991) 329
- [22] M.; J. Tarascon; Electrochem. Soc.; 132 (1985) 2089
- [23] J.R. Dahn; N.A. Py; R.R. Haering, Can. J. Phys. 60 (1982) 307
- [24] J.R. Dahn; W.R. McKinnon; Solid State Ionics 23 (1987) 1
- [25] A.K. Sleight; W.R. McKinnon; Solid State Ionics 45 (1991) 67
- [26] F. Le Cras; 1990; Tesis Doctoral, Université Joseph Fourier-Grenoble, France
- [27] L. Jouncourt; 1992; Tesis Doctoral, Institut National Polytechnique de Grenoble,
France

