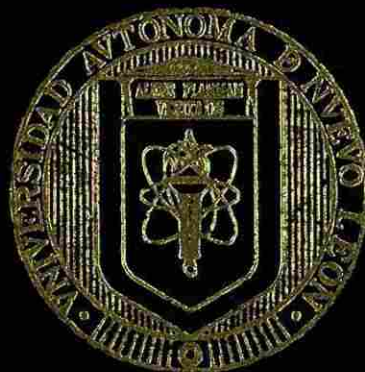


UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON  
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



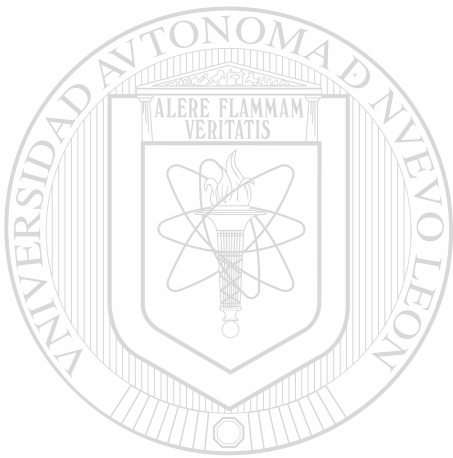
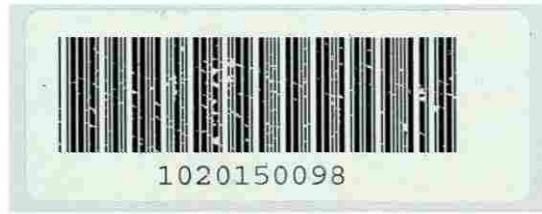
SINTESIS Y CARACTERIZACION DE beta-MoO<sub>3</sub> OBTENIDO  
VIA QUIMICA SUAVE Y EVALUACION DE SUS  
PROPIEDADES ELECTROQUIMICAS COMO  
ELECTRODO DE INSERCIÓN

POR  
ISAIAS JUAREZ RAMIREZ

Como requisito parcial para obtener el grado de  
DOCTOR EN CIENCIAS  
con Orientación en Ingeniería Cerámica

JUNIO DE 2004

TD  
Z5521  
FCQ  
2004  
.J8



UANL

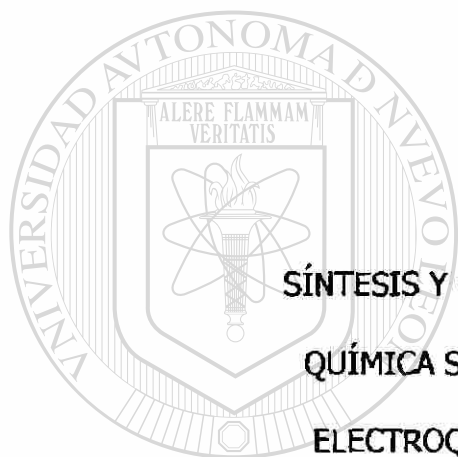
---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE  $\beta$ - $\text{MoO}_3$  OBTENIDO VÍA  
QUÍMICA SUAVE Y EVALUACIÓN DE SUS PROPIEDADES  
ELECTROQUÍMICAS COMO ELECTRODO DE INSERCIÓN

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

Por:

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS  
ISAÍAS JUÁREZ RAMÍREZ



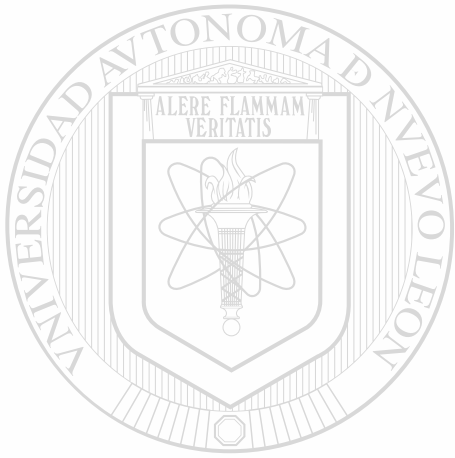
Como requisito parcial para obtener el Grado de  
DOCTOR EN CIENCIAS con Orientación en Ingeniería Cerámica

Junio, 2004

9

z

J



# UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

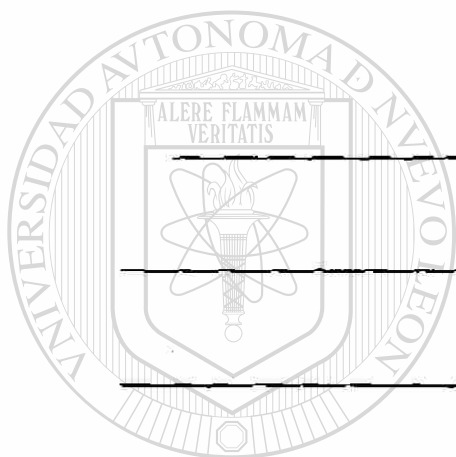
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



FONDO  
TESIS

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE  $\beta$ -MoO<sub>3</sub> OBTENIDO VÍA  
QUÍMICA SUAVE Y EVALUACIÓN DE SUS PROPIEDADES  
ELECTROQUÍMICAS COMO ELECTRODO DE INSERCIÓN**

Aprobación de la Tesis:



Dr. Azael Martínez de la Cruz

Asesor de la Tesis

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Dr. Juan Manuel Barbarín Castillo

Jefe de la División de Estudios de Postgrado

## AGRADECIMIENTOS

La elaboración de esta tesis que fue llevada a su culminación gracias a la paciencia, dedicación, filosofía, sabiduría, ayuda y comprensión de un gran número de personas. A todas ellas quiero expresar mis más sincero agradecimiento.

A mi familia, mi padre, mi madre y mi hermano, que me han apoyado en todo momento y que están ahí para mí siempre. No puedo dejar pasar la oportunidad de dar gracias a dos personas que quiero muchísimo y ellas lo saben, Sagrario y Juany, más que compañeras son unas excelentes amigas, quienes han compartido conmigo parte de su tiempo, escuchándome y alentándome a seguir siempre adelante y que juntos hemos pasado momentos muy felices. A Laura, Víctor, Javier, Pedro, Miguel y K-no, por su amistad y soportarme, haciendo cada uno de mis días más agradables.

Por supuesto a Naomi por todo su apoyo y su confianza, IMassiel por las salidas al cine y la deliciosa nieve de yogurth que disfrutamos, Salomé y Rosa Elena por sus interesantes charlas, Arlyn por su compañía y todas sus enseñanzas, Luisa y su buen gusto por los aretes, Brenda, Lucy, Gerardo, Hugo, Jorge Arturo, Quique y Gera Reyes por los buenos ratos que pasamos y las bromas y travesuras que hicimos, Martha y sus preguntas indiscretas, Leslie ( mi chaparrita consentida ), Mimi, Diego, Laío, Manolo y la Lic. Rosy por la convivencia que hemos tenido, y a todos aquellos con quienes he pasado momentos muy gratos y que me han motivado a seguir adelante.

Deseo dar gracias a aquellos quienes con sus palabras de aliento y consejos, me guiaron a lo largo de este proyecto para culminarlo de la mejor manera, al Dr. Azael Martínez, Dra. Leticia Torres, Dr. Eduardo Sánchez, Dr. Luis Carlos Torres, Dra. Aracely Hernández, Dr. Antonio Fernández, Dra. Idalia Gómez, y Dra. Leonor Blanco, así como a Lorena Garza, Jorge Ibarra, Anabel Álvarez y Cristy Cisneros, quienes en todo momento me han brindado su confianza, su ayuda y por supuesto su amistad.

Agradezco a la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León por las facilidades otorgadas para realizar este trabajo de investigación en sus instalaciones. A la M. C. Claudia López González de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica de la Universidad Autónoma de Nuevo León por los análisis de microscopía electrónica de barrido. A Luis Rendón Vásquez del Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México por los análisis de microscopía de alta resolución. Así como a Iván Puente Lee de la Facultad de Ciencias Químicas de la

Universidad Nacional Autónoma de México por los análisis de microscopía electrónica de barrido.

## DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Agradezco al CONACYT por la beca a crédito No. 136470 y por el apoyo otorgado a través del proyecto J28162-E. Así como a la UANL por el apoyo recibido a través de los proyectos ( PAICYT ) CA212-99, CA368-00 y CA542-01.

Finalmente, sólo quiero decir, GRACIAS a todos por todo.

Eternamente agradecido: Isaías



*Es verdad...*

Es verdad que en el mundo se puede ser feliz si se vive en la ignorancia, pero es un hecho que quien así lo hace habrá perdido la oportunidad de disfrutar un poco más la belleza de la vida.

Es verdad que quien no vive para servir no sirve para vivir, pero es un hecho que para saber vivir también debemos aprender a ser servidos.

Es verdad que la perseverancia y la tenacidad conducen a la victoria y al éxito, pero es un hecho que la serenidad, paciencia y tolerancia son factores fundamentales para lograrlo.

---

Es verdad que la calidad, esfuerzo y dedicación se ven reflejados en nuestro trabajo, pero es un hecho que la fe en DIOS y la confianza que tenemos en todo lo que hacemos son nuestro motivo e inspiración.

IJR

## RESUMEN

Isaías Juárez Ramírez

Fecha de Graduación: Junio, 2004

Universidad Autónoma de Nuevo León  
Facultad de Ciencias Químicas

**Título del Estudio:** SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE  $\beta$ - $\text{MoO}_3$  OBTENIDO VÍA QUÍMICA SUAVE Y EVALUACIÓN DE SUS PROPIEDADES ELECTROQUÍMICAS COMO ELECTRODO DE INSERCIÓN

**Número de páginas:** 185

**Candidato para el grado de Doctor en Ciencias  
con Orientación en Ingeniería Cerámica**

**Área de Estudio:** Materiales Cerámicos

**Propósito y Método de Estudio:** En el presente trabajo se expone un estudio sobre las características electroquímicas que presenta un polimorfo del  $\text{MoO}_3$ , su forma  $\beta$ , como electrodo de inserción. La síntesis de este óxido fue realizada vía química suave, mediante la deshidratación térmica de un óxido obtenido por el secado a vacío de una disolución de ácido molibdico preparada previamente vía un intercambio iónico. La obtención de  $\beta$ - $\text{MoO}_3$ , libre de la forma  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$ , fue confirmada mediante el uso de varias técnicas analíticas. Una vez sintetizado y caracterizado el  $\beta$ - $\text{MoO}_3$ , éste fue utilizado como electrodo en celdas electroquímicas, en donde se llevó a cabo la inserción de iones como litio, sodio y zinc, para evaluar sus propiedades electroquímicas. Asimismo, se determinó la variación de la energía libre de la reacción de inserción ( $\Delta G$ ) en función de la composición ( $x$ ), así como también el coeficiente de difusión química de la especie insertada ( $D$ ), parámetros termodinámico y cinético, respectivamente. Adicionalmente, se muestra el uso de  $\beta$ - $\text{MoO}_3$  como generador de una nueva familia de bronce  $\text{A}_x\text{MoO}_3$ , ( $A = \text{Li}, \text{Na}$  y  $\text{Zn}$ ), así como el estudio de las propiedades ópticas (color) y eléctricas (resistividad) de estos bronce.

**Contribuciones y Conclusiones:** A partir métodos de química suave, se logró sintetizar el  $\beta$ - $\text{MoO}_3$  de forma pura, libre de  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$ . El  $\beta$ - $\text{MoO}_3$  fue plenamente caracterizado, al igual que su óxido precursor, el cual resultó ser un hidrato de molibdeno de composición cercana a  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . El empleo de  $\beta$ - $\text{MoO}_3$  como material activo en los sistemas A ( $A = \text{Li}, \text{Na}$  y  $\text{Zn}$ ) / electrolito /  $\beta$ - $\text{MoO}_3$ , permitió conocer más acerca de sus propiedades electroquímicas a partir del análisis de las curvas potencial-composición ( $E$  vs  $x$ ), corriente-potencial ( $I$  vs  $E$ ), corriente-tiempo, ( $I$  vs  $t$ ), y capacidad incremental-composición ( $\partial x / \partial E$  vs  $x$ ), encontrando los mejores resultados durante la inserción de litio. En cada uno de los sistemas se detectaron al menos dos procesos en el electrodo de inserción, cuya naturaleza fue asociada a transiciones de fase que experimenta el material anfitrión. También se llevó a cabo la inserción de litio, sodio y zinc, en el óxido precursor de  $\beta$ - $\text{MoO}_3$ , en donde los mejores resultados se obtuvieron durante la inserción de litio. Además, durante la preparación de nuevos bronce  $\text{A}_x\text{MoO}_3$  ( $A = \text{Li}, \text{Na}$  y  $\text{Zn}$ ), se encontró que al ser analizados por medio de difracción de rayos-X mostraron la presencia de nuevas fases cristalinas de simetría distinta a la del  $\beta$ - $\text{MoO}_3$ . Asimismo, la medición del color en éstos reveló cambios drásticos en sus propiedades ópticas a pequeñas concentraciones de ion insertado, y las mediciones de resistividad mostraron una variación de hasta 2 órdenes de magnitud con respecto al valor inicial de  $\beta$ - $\text{MoO}_3$ . Lo anterior nos lleva a decir que el  $\beta$ - $\text{MoO}_3$  sintetizado en este trabajo puede ser considerado un candidato a ser utilizado como material activo en dispositivos tecnológicos de aplicación práctica.

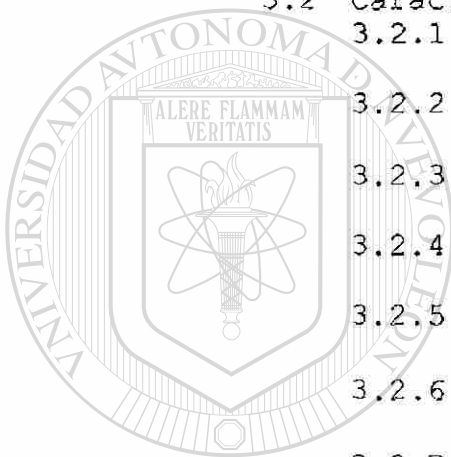
**Firma del Asesor:**

Azael Martínez de la Cruz

## TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES . . . . .	2
1.1 Introducción y antecedentes. . . . .	2
1.2 Hipótesis. . . . .	5
1.3 Relevancia científica y tecnológica. . . . .	6
1.4 Generalidades. . . . .	7
1.5 Métodos de síntesis en química del estado sólido . . . . .	9
1.5.1 Métodos de química suave . . . . .	9
1.6 Reacciones de inserción. . . . .	11
1.7 Termodinámica de las reacciones de inserción. . . . .	15
1.8 Cinética de las reacciones de inserción. . . . .	16
1.9 Baterías recargables o secundarias . . . . .	17
1.10 Características estructurales de los compuestos de inserción. . . . .	24
1.11 Objetivo general . . . . .	27
1.9.1 Objetivos específicos. . . . .	27
2. MATERIALES Y MÉTODOS. . . . .	30
2.1 Síntesis . . . . .	30
2.1.1 Síntesis de $\beta$ -MoO <sub>3</sub> . . . . .	30
2.2 Caracterización . . . . .	33
2.2.1 Difracción de rayos-X en polvos. . . . .	34
2.2.2 Microscopía electrónica de alta resolución . . . . .	34
2.2.3 Espectroscopía de dispersión de energía. . . . .	35
2.2.4 Análisis térmico simultáneo. . . . .	36
2.2.5 Espectroscopía de infrarrojo . . . . .	37
2.3 Técnicas electroquímicas . . . . .	37
2.3.1 Caracterización de los sistemas de inserción. . . . .	38
2.3.2 Inserción electroquímica de litio, sodio y zinc en $\beta$ -MoO <sub>3</sub> . . . . .	43
2.3.2.1 Condiciones experimentales . . . . .	43
2.3.3 Inserción electroquímica en MoO <sub>3</sub> •2H <sub>2</sub> O . . . . .	47
2.4 Determinación de la energía libre de la reacción de inserción, $\Delta G$ . . . . .	48

Capítulo	Página
2.5 Determinación del coeficiente de difusión química, $D$ . . . . .	49
2.6 Síntesis de nuevos bronceos $A\text{MoO}_3$ ( $A = \text{Li}, \text{Na}$ y $\text{Zn}$ ) . . . . .	50
2.6.1 Condiciones experimentales . . . . .	51
2.7 Evaluación de las propiedades ópticas de los bronceos $A\text{MoO}_3$ . . . . .	53
2.8 Evaluación de las propiedades eléctricas de los bronceos $A\text{MoO}_3$ . . . . .	53
 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN. . . . .	 57
3.1 Síntesis . . . . .	57
3.2 Caracterización. . . . .	58
3.2.1 Análisis de difracción de rayos-X del polvo amorfo . . . . .	59
3.2.2 Análisis de dispersión de energía del polvo amorfo . . . . .	60
3.2.3 Análisis de infrarrojo del polvo amorfo . . . . .	62
3.2.4 Análisis térmico simultáneo del polvo amorfo . . . . .	64
3.2.5 Análisis de difracción de rayos-X de $\beta\text{-MoO}_3$ . . . . .	67
3.2.6 Análisis de difracción de electrones de $\beta\text{-MoO}$ . . . . .	69
3.2.7 Análisis de dispersión de energía de $\beta\text{-MoO}_3$ . . . . .	71
3.2.8 Análisis de infrarrojo de $\beta\text{-MoO}_3$ . . . . .	72
3.3 Inserción electroquímica en $\beta\text{-MoO}_3$ . . . . .	73
3.3.1 Inserción de litio en $\beta\text{-MoO}_3$ . . . . .	74
3.3.2 Inserción de sodio en $\beta\text{-MoO}_3$ . . . . .	90
3.3.3 Inserción de zinc en $\beta\text{-MoO}_3$ . . . . .	101
3.4 Inserción electroquímica en $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	108
3.4.1 Inserción de litio en $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	109
3.4.2 Inserción de sodio en $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	119
3.4.3 Inserción de zinc en $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	122
3.5 Termodinámica de las reacciones de inserción. . . . .	124
3.5.1 Determinación de la energía libre, $\Delta G$ , en los sistemas $A$ ( $A = \text{Li}, \text{Na}$ y $\text{Zn}$ ) / electrolito / $M$ ( $M = \beta\text{-MoO}_3$ y $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) . . . . .	124



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Capítulo	Página
3.6 Cinética de las reacciones de inserción. .	128
3.6.1 Determinación del coeficiente de difusión, $D$ , en los sistemas A ( A = Li, Na y Zn ) / electrolito / M ( M = $\beta$ -MoO <sub>3</sub> y MoO <sub>3</sub> •2H <sub>2</sub> O ) . . . . .	129
3.7 Síntesis y caracterización de bronce A <sub>x</sub> MoO <sub>3</sub> ( A = Li, Na y Zn ) . . . . .	135
3.7.1 Bronces Li <sub>x</sub> MoO <sub>3</sub> . . . . .	137
3.7.2 Bronces Na <sub>x</sub> MoO <sub>3</sub> . . . . .	143
3.7.3 Bronces Zn <sub>x</sub> MoO <sub>3</sub> . . . . .	145
3.7.4 Bronces Li <sub>x</sub> MoO <sub>3</sub> •2H <sub>2</sub> O . . . . .	148
3.8 Evaluación de las propiedades ópticas de los bronce A <sub>x</sub> MoO <sub>3</sub> . . . . .	150
3.8.1 Medición de color . . . . .	150
3.9 Evaluación de las propiedades eléctricas de los bronce A <sub>x</sub> MoO <sub>3</sub> . . . . .	157
3.9.1 Medición de resistividad . . . . .	157
4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES. . . . .	161
4.1 Conclusiones . . . . .	161
4.2 Recomendaciones. . . . .	164
BIBLIOGRAFÍA . . . . .	166
APÉNDICE A.- Técnicas electroquímicas. . . . .	179
APÉNDICE B.- Determinación del coeficiente de difusión, $D$ . . . . .	183

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



## LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1. Estructuras del trióxido de molibdeno ( $\text{MoO}_3$ ): fase estable ( $\alpha\text{-MoO}_3$ ) y fases metaestables ( $\beta\text{-MoO}_3$ y $\text{h-MoO}_3$ ) . . . . .	3
2. Algunos compuestos probados como material anfitrión en una reacción de inserción. . . . .	14
3. Representación esquemática de una celda electroquímica durante el proceso de descarga. . . . .	18
4. Tipos de enrejados cristalinos: a) unidimensional, b) bidimensional y c) tridimensional. . . . .	25
5. Diagrama de la síntesis de $\beta\text{-MoO}_3$ vía química suave. . . . .	33
6. Esquema electroquímico donde se ha representado en a) aplicación de una variable controlada, corriente o voltaje y b) respuesta del sistema a esta variable. . . . .	38
7. Diagrama potencial-composición ( $E$ vs $x$ ) . . . . .	39
8. Diagrama corriente-potencial ( $I$ vs $E$ ) . . . . .	40
9. Diagrama capacidad incremental-composición ( $-\partial x/\partial E$ vs $x$ ) . . . . .	41
10. Diagrama corriente-tiempo ( $I$ vs $t$ ) donde se muestra el comportamiento de las curvas de relajación $I$ - $t$ cuando el sistema electroquímico atraviesa distintas regiones en a) disolución sólida y b) región bifásica . . . . .	42
11. Celda electroquímica tipo <i>Swagelok</i> <sup>TM</sup> . . . . .	44
12. Esquema de una celda electroquímica tipo <i>Swagelok</i> <sup>TM</sup> conectada a un sistema multicanal potencióstato / galvanostato tipo <i>MacPile</i> <sup>TM</sup> . . . . .	47
13. Esquema de la reacción de inserción en $\beta\text{-MoO}_3$ . . . . .	51
14. Diagrama de difracción de rayos-X del polvo amorfo obtenido mediante el secado a vacío de una disolución de ácido molibídico. . . . .	59

Figura	Página
15. Diagrama de dispersión de energía del <i>polvo amorfo</i> . . . . .	61
16. Espectro de infrarrojo del <i>polvo amorfo</i> . . . . .	63
17. Análisis térmico del <i>polvo amorfo</i> . 1) DTA y 2) TG . . . . .	64
18. Diagrama de difracción de rayos-X que muestra la mezcla de $\alpha$ -MoO <sub>3</sub> y $\beta$ -MoO <sub>3</sub> , ambos polimorfos del trióxido de molibdeno ( MoO <sub>3</sub> ) . . . . .	67
19. Diagrama de difracción de rayos-X de $\beta$ -MoO <sub>3</sub> . . . . .	68
20. Diagrama de difracción de electrones y su correspondiente imagen tomada en el eje de zona [1 0 0] . . . . .	70
21. Diagrama de dispersión de energía de $\beta$ -MoO <sub>3</sub> . . . . .	71
22. Espectro de infrarrojo de $\beta$ -MoO <sub>3</sub> . . . . .	73
23. Diagrama E vs x de una celda electroquímica Li / LiPF <sub>6</sub> 1 molar en EC + DMC ( 1:1 ) / $\beta$ -MoO <sub>3</sub> descargada hasta 1.0 V vs Li <sup>+</sup> / Li <sup>0</sup> . Densidad de corriente aplicada de $\pm 80 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ . . . . .	75
24. Diagrama E vs x de tres celdas electroquímicas Li / LiPF <sub>6</sub> 1 molar en EC + DMC ( 1:1 ) / $\beta$ -MoO <sub>3</sub> descargadas hasta 1.0 V vs Li <sup>+</sup> / Li <sup>0</sup> . Densidad de corriente aplicada de a) $\pm 80 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ , b) $\pm 150 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ y c) $\pm 400 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ . . . . .	78
25. Diagrama E vs x obtenido del ciclado de una celda de configuración Li / LiPF <sub>6</sub> 1 molar en EC + DMC ( 1:1 ) / $\beta$ -MoO <sub>3</sub> . Densidad de corriente aplicada de $\pm 400 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ . . . . .	80
26. Variación de la capacidad específica del sistema Li / LiPF <sub>6</sub> 1 molar en EC + DMC ( 1:1 ) / $\beta$ -MoO <sub>3</sub> . Densidad de corriente aplicada de $\pm 400 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ . . . . .	81
27. Diagrama I vs E obtenido de la carga-descarga de una celda de configuración Li / LiPF <sub>6</sub> 1 molar en EC + DMC ( 1:1 ) / $\beta$ -MoO <sub>3</sub> . Velocidad de barrido aplicada de $\pm 10 \text{ mV} / 2 \text{ h}$ . . . . .	82
28. Diagrama I vs t obtenido de una celda electroquímica de configuración Li / LiPF <sub>6</sub> 1 molar en EC + DMC ( 1:1 ) / $\beta$ -MoO <sub>3</sub> . Velocidad de barrido aplicada de $\pm 10 \text{ mV} / 12 \text{ h}$ . . . . .	83

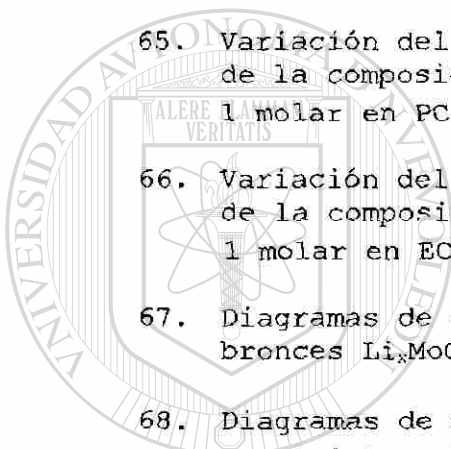
Figura	Página
29. Parte del diagrama correspondiente a la zona vecina al máximo de reducción I del sistema Li / LiPF <sub>6</sub> 1 molar en EC + DMC ( 1:1 ) / β-MoO <sub>3</sub> . Velocidad de barrido aplicada de ± 10 mV / 12 h. . . . .	84
30. Parte del diagrama correspondiente a la zona vecina al máximo de reducción II del sistema Li / LiPF <sub>6</sub> 1 molar en EC + DMC ( 1:1 ) / β-MoO <sub>3</sub> . Velocidad de barrido aplicada de ± 10 mV / 12 h. . . . .	86
31. Parte del diagrama correspondiente a la zona vecina a la región C del sistema Li / LiPF <sub>6</sub> 1 molar en EC + DMC ( 1:1 ) / β-MoO <sub>3</sub> . Velocidad de barrido aplicada de ± 10 mV / 12 h. . . . .	87
32. Variación de la capacidad incremental en el sistema Li / LiPF <sub>6</sub> 1 molar en EC + DMC ( 1:1 ) / β-MoO <sub>3</sub> . a) E vs x y b) -∂x/∂E vs x. . . . .	88
33. Diagrama de fases E vs x correspondiente al sistema electroquímico Li / LiPF <sub>6</sub> 1 molar en EC + DMC ( 1:1 ) / β-MoO <sub>3</sub> . . . . .	89
34. Diagrama E vs x de una celda Na / NaClO <sub>4</sub> 1 molar en PC / β-MoO <sub>3</sub> descargada hasta 0.9 V vs Na <sup>+</sup> / Na <sup>0</sup> . Velocidad de barrido aplicada de ± 10 mV / 2 h. . . . .	91
<hr/>	
35. Diagrama E vs x de dos celdas Na / NaClO <sub>4</sub> 1 molar en PC / β-MoO <sub>3</sub> descargadas hasta 0.9 V vs Na <sup>+</sup> / Na <sup>0</sup> . Velocidad de barrido aplicada de a) ± 10 mV / 2 h y b) ± 10 mV / 12 h. . . . .	93
36. Diagrama E vs x de una celda de configuración Na / NaClO <sub>4</sub> 1 molar en PC / β-MoO <sub>3</sub> . Velocidad de barrido aplicada de ± 10 mV / 1 h. . . . .	94
37. Diagrama I vs E de una celda de configuración Na / NaClO <sub>4</sub> 1 molar en PC / β-MoO <sub>3</sub> . Velocidad de barrido aplicada de ± 10 mV / 1 h. . . . .	95
38. Diagrama correspondiente al sistema Na / NaClO <sub>4</sub> 1 molar en PC / β-MoO <sub>3</sub> . Velocidad de barrido aplicada de ± 10 mV / 12 h. . . . .	96
39. Zona del diagrama correspondiente al máximo I del sistema Na / NaClO <sub>4</sub> 1 molar en PC / β-MoO <sub>3</sub> . Velocidad de barrido aplicada de ± 10 mV / 12 h. . . . .	97



Figura	Página
40. Zona del diagrama correspondiente al máximo II del sistema Na / NaClO <sub>4</sub> 1 molar en PC / β-MoO <sub>3</sub> . Velocidad de barrido aplicada de ± 10 mV / 12 h . . . . .	98
41. Zona del diagrama correspondiente a la región B del sistema Na / NaClO <sub>4</sub> 1 molar en PC / β-MoO <sub>3</sub> . Velocidad de barrido aplicada de ± 10 mV / 12 h . . . . .	99
42. Diagrama de fases E vs x correspondiente al sistema Na / NaClO <sub>4</sub> 1 molar en PC / β-MoO <sub>3</sub> . . . . .	100
43. Diagrama E vs x que muestra un ciclo completo de carga-descarga para una celda electroquímica de configuración Zn / Zn(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> 0.2 molar en EC + DMSO ( 1:4 ) / β-MoO <sub>3</sub> . Velocidad de barrido aplicada de ± 10 mV / 6 h . . . . .	102
44. Diagrama E vs x obtenido durante la carga-descarga de dos celdas Zn / Zn(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> 0.2 molar en EC + DMSO ( 1:4 ) / β-MoO <sub>3</sub> . Velocidad de barrido aplicada de a) ± 10 mV / 6 h y b) ± 10 mV / 12 h. . . . .	104
45. Diagrama I vs E obtenido durante la carga-descarga de una celda Zn / Zn(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> 0.2 molar en EC + DMSO ( 1:4 ) / β-MoO <sub>3</sub> . Velocidad de barrido aplicada de ± 10 mV / 6 h . . . . .	106
<hr/>	
46. Diagrama obtenido de la descarga de una celda Zn / Zn(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> 0.2 molar en EC + DMSO ( 1:4 ) / β-MoO <sub>3</sub> hasta 0.01 V vs Zn <sup>2+</sup> / Zn. Velocidad de barrido aplicada de ± 10 mV / 6 h. . . . .	107
47. Diagrama E vs x de una celda de configuración Li / LiPF <sub>6</sub> 1 molar en EC + DMC ( 1:1 ) / MoO <sub>3</sub> •2H <sub>2</sub> O. Densidad de corriente aplicada de ± 80 μA · cm <sup>-2</sup> . . . . .	109
48. Diagrama comparativo E vs x de cuatro celdas de configuración Li / LiPF <sub>6</sub> 1 molar en EC + DMC ( 1:1 ) / MoO <sub>3</sub> •2H <sub>2</sub> O hasta 0.01 V vs Li <sup>+</sup> / Li <sup>0</sup> . Densidad de corriente aplicada de a) ± 80 μA · cm <sup>-2</sup> , b) ± 150 μA · cm <sup>-2</sup> , c) ± 240 μA · cm <sup>-2</sup> y d) ± 400 μA · cm <sup>-2</sup> . . . . .	112
49. Diagrama E vs x que muestra hasta 30 ciclos de carga-descarga de una celda de configuración Li / LiPF <sub>6</sub> 1 molar en EC + DMC ( 1:1 ) / MoO <sub>3</sub> •2H <sub>2</sub> O. Densidad de corriente aplicada de + 80 μA · cm <sup>-2</sup> . . . . .	113

Figura	Página
50. Diagrama I vs E obtenido de una celda de configuración Li / LiPF <sub>6</sub> 1 molar en EC + DMC ( 1:1 ) / MoO <sub>3</sub> •2H <sub>2</sub> O. Velocidad de barrido aplicada de ± 10 mV / 2 h. . . . .	114
51. Diagrama obtenido de la descarga de una celda Li / LiPF <sub>6</sub> 1 molar en EC + DMC ( 1:1 ) / MoO <sub>3</sub> •2H <sub>2</sub> O. Velocidad de barrido aplicada de + 10 mV / 12 h. . . . .	115
52. Porción del diagrama correspondiente a la zona vecina al máximo de reducción I del sistema Li / LiPF <sub>6</sub> 1 molar en EC + DMC ( 1:1 ) / MoO <sub>3</sub> •2H <sub>2</sub> O. . . . .	116
53. Porción del diagrama correspondiente a la región B del sistema Li / LiPF <sub>6</sub> 1 molar en EC + DMC ( 1:1 ) / MoO <sub>3</sub> •2H <sub>2</sub> O. . . . .	117
54. Diagrama de fases E vs x correspondiente al sistema Li / LiPF <sub>6</sub> 1 molar en EC + DMC ( 1:1 ) / MoO <sub>3</sub> •2H <sub>2</sub> O . . . . .	118
55. Diagrama E vs x obtenido de la descarga de una celda Na / NaClO <sub>4</sub> 1 molar en PC / MoO <sub>3</sub> •2H <sub>2</sub> O. Densidad de corriente aplicada de + 80 μA · cm <sup>-2</sup> . . . . .	119
56. Diagrama E vs x donde se muestran 15 ciclos de carga- descarga para el sistema Na / NaClO <sub>4</sub> 1 molar en PC / MoO <sub>3</sub> •2H <sub>2</sub> O. Densidad de corriente aplicada de ± 80 μA · cm <sup>-2</sup> . . . . .	120
57. Porción del diagrama E vs x correspondiente al sistema Na / NaClO <sub>4</sub> 1 molar en PC / MoO <sub>3</sub> •2H <sub>2</sub> O. Densidad de corriente aplicada de + 80 μA · cm <sup>-2</sup> . . . . .	121
58. Diagrama E vs x obtenido de la descarga de una celda Zn / Zn(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> 0.2 molar en EC + DMSO ( 1:4 ) / MoO <sub>3</sub> •2H <sub>2</sub> O. Velocidad de barrido aplicada de ± 10 mV / 6 h. . . . .	123
59. Variación de la energía libre de reacción en función de la composición ( ΔG vs x ) del sistema Li / LiPF <sub>6</sub> 1 molar en EC + DMC ( 1:1 ) / β-MoO <sub>3</sub> . . . . .	125
60. Variación de la energía libre de reacción en función de la composición ( ΔG vs x ) del sistema Na / NaClO <sub>4</sub> 1 molar en PC / β-MoO <sub>3</sub> . . . . .	126

Figura	Página
61. Variación de la energía libre de reacción en función de la composición ( $\Delta G$ vs $x$ ) del sistema Li / LiPF <sub>6</sub> 1 molar en EC + DMC ( 1:1 ) / MoO <sub>3</sub> •2H <sub>2</sub> O. . . . .	127
62. Curvas típicas de relajación I-t donde se evaluó el coeficiente de difusión, $D$ . . . . .	130
63. Variación del incremento de carga en función del tiempo ( $\Delta Q$ vs $t^{1/2}$ ). . . . .	131
64. Variación del coeficiente de difusión química en función de la composición ( $D/L^2$ vs $x$ ) del sistema Li / LiPF <sub>6</sub> 1 molar en EC + DMC ( 1:1 ) / $\beta$ -MoO <sub>3</sub> . . . . .	132
65. Variación del coeficiente de difusión química en función de la composición ( $D/L^2$ vs $x$ ) del sistema Na / NaClO <sub>4</sub> 1 molar en PC / $\beta$ -MoO <sub>3</sub> . . . . .	133
66. Variación del coeficiente de difusión química en función de la composición ( $D/L^2$ vs $x$ ) del sistema Li / LiPF <sub>6</sub> 1 molar en EC + DMC ( 1:1 ) / MoO <sub>3</sub> •2H <sub>2</sub> O. . . . .	135
67. Diagramas de difracción de rayos-X de una serie de bronce Li <sub>x</sub> MoO <sub>3</sub> . . . . .	138
68. Diagramas de difracción de rayos-X de bronce Li <sub>x</sub> MoO <sub>3</sub> en el intervalo de composición $0 \leq x \leq 0.3$ . . . . .	139
<hr/>	
69. Diagrama de difracción de rayos-X correspondiente al bronce LiMoO <sub>3</sub> . . . . .	141
70. Diagrama de difracción de rayos-X correspondiente al bronce Li <sub>0.5</sub> MoO <sub>3</sub> . . . . .	142
71. Fases tipo monoclinica, romboédrica-1 y amorfa, correspondientes al modelo de inserción de litio en $\beta$ -MoO <sub>3</sub> . . . . .	142
72. Diagramas de difracción de rayos-X de varios bronce Na <sub>x</sub> MoO <sub>3</sub> . . . . .	144
73. Fases tipo monoclinica, ortorrómbica y cúbica, correspondientes al modelo de inserción de sodio en $\beta$ -MoO <sub>3</sub> . . . . .	145
74. Diagramas de difracción de rayos-X de los bronce Zn <sub>x</sub> MoO <sub>3</sub> . . . . .	147

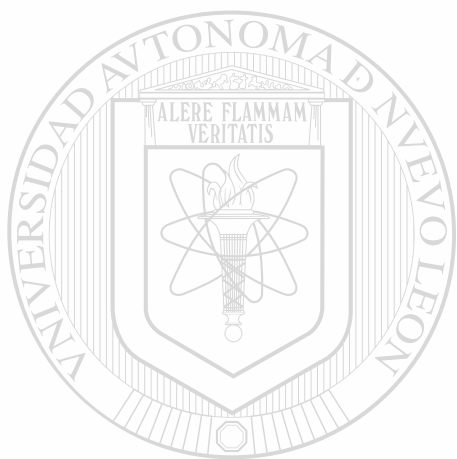


UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



Figura	Página
75. Diagramas de difracción de rayos-X correspondientes a los bronce $\text{Li}_x\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	149
76. Reflectancia difusa de los bronce $\text{Li}_x\text{MoO}_3$ . . . . .	152
77. Reflectancia difusa de los bronce $\text{Na}_x\text{MoO}_3$ . . . . .	154
78. Reflectancia difusa de los bronce $\text{Zn}_x\text{MoO}_3$ . . . . .	156



# UANL

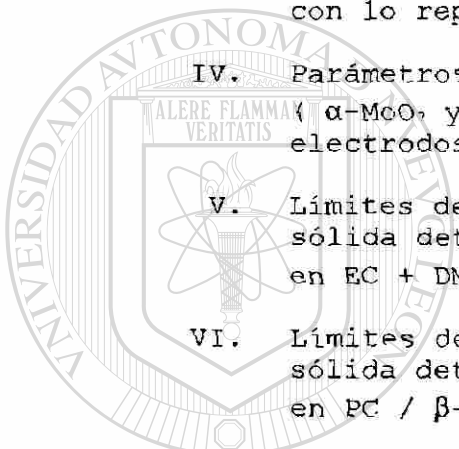
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
I.	Parámetros de celda reportados para el $\beta$ -MoO <sub>3</sub> . . . . .	5
II.	Compañías que han dedicado importantes recursos económicos en el campo de las baterías recargables de litio . . . . .	23
III.	Parámetros de celda obtenidos para el $\beta$ -MoO <sub>3</sub> sintetizado en este trabajo, en comparación con lo reportado para este mismo óxido . . . . .	69
IV.	Parámetros electroquímicos de los óxidos de MoO <sub>3</sub> ( $\alpha$ -MoO <sub>3</sub> y $\beta$ -MoO <sub>3</sub> ) y m-WO probados como electrodos en celdas electroquímicas . . . . .	76
V.	Límites de composición de las regiones de disolución sólida detectadas en el sistema Li / LiPF <sub>6</sub> 1 molar en EC + DMC ( 1:1 ) / $\beta$ -MoO <sub>3</sub> . . . . .	89
VI.	Límites de composición de las regiones de disolución sólida detectadas en el sistema Na / NaClO <sub>4</sub> 1 molar en PC / $\beta$ -MoO <sub>3</sub> . . . . .	100
VII.	Bronces con iones divalentes . . . . .	103
VIII.	Límites de composición de las regiones de disolución sólida detectadas en el sistema Li / LiPF <sub>6</sub> 1 molar en EC + DMC ( 1:1 ) / MoO • 2H <sub>2</sub> O . . . . .	118 <sup>®</sup>
IX.	Parámetros de celda obtenidos para el bronce LiMoO <sub>3</sub> . . . . .	140
X.	Variación de color conforme aumenta la concentración de litio en los bronce Li <sub>x</sub> MoO <sub>3</sub> . . . . .	151
XI.	Variación de color conforme aumenta la concentración de sodio en los bronce Na.MoO . . . . .	153
XII.	Variación de color conforme aumenta la concentración de zinc en los bronce Zn.MoO <sub>3</sub> . . . . .	155
XIII.	Valores de resistividad para los bronce Li <sub>x</sub> MoO <sub>3</sub> . . . . .	158



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE CAMPECHE

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

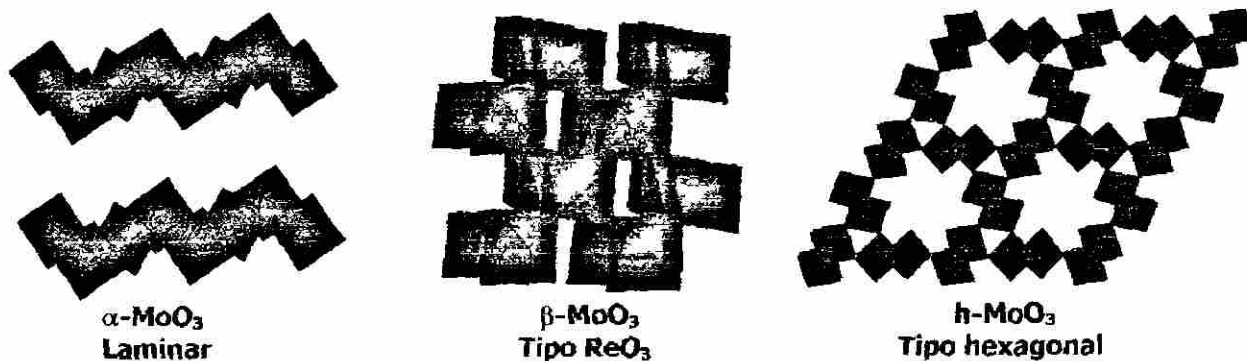
# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES

### 1.1 Introducción y antecedentes

Desde hace varias décadas, los óxidos de metales de transición han sido objeto de numerosos estudios debido a sus características estructurales y a sus propiedades catalíticas, ópticas y electroquímicas, las cuales los hacen atractivos para ser probados como material activo en dispositivos con aplicación práctica como son sensores ópticos, baterías recargables, microbaterías, etc., [1-3]. Entre éstos, uno de los más

interesantes es el trióxido de molibdeno ( $\text{MoO}_3$ ), óxido que presenta en el  $\alpha\text{-MoO}_3$  su fase termodinámicamente más estable. Este óxido presenta una estructura laminar, alta actividad electroquímica, alta estabilidad y buena reversibilidad ante los procesos de óxido-reducción, características que le han permitido ser examinado como electrodo en sistemas electroquímicos [4-9]. Sin embargo, en los últimos años se ha encontrado que a través del empleo de diferentes métodos de química suave es posible llevar a cabo la síntesis de nuevos polimorfos del trióxido de molibdeno, como es el  $\beta\text{-MoO}_3$  y el  $h\text{-MoO}_3$ , los cuales son óxidos metaestables que presentan estructuras cristalinas más complejas que la estructura del  $\alpha\text{-MoO}_3$  [10-11], ver figura 1.



**Figura 1.** Estructuras del trióxido de molibdeno ( MoO<sub>3</sub> ): fase estable (  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> ) y fases metaestables (  $\beta$ -MoO<sub>3</sub> y  $h$ -MoO<sub>3</sub> ).

En particular, el  $\beta$ -MoO<sub>3</sub> presenta una estructura cristalina similar a la que exhibe el  $m$ -WO<sub>3</sub>, la cual consiste en un arreglo tridimensional de octaedros WO<sub>6</sub> unidos por sus vértices formando una red de túneles interconectados entre sí, y que está relacionada a la estructura tipo ReO<sub>3</sub>. En particular, el  $m$ -WO<sub>3</sub> ha sido ampliamente estudiado, mostrando interesantes resultados en sus propiedades electroquímicas, ópticas, catalíticas y eléctricas ante la inserción de iones de tamaño pequeño como litio, sodio, potasio, zinc, etc., y en la formación de nuevos bronceos

$A_x$ WO<sub>3</sub> ( A = H, Li, Na, etc. ) [12-17]. Tomando en cuenta tales antecedentes, se ha planteado en este trabajo de investigación llevar a cabo la síntesis de  $\beta$ -MoO<sub>3</sub> a través de métodos de química suave, mediante la deshidratación térmica de un óxido obtenido del secado a vacío de una disolución de ácido molíbdico preparada previamente vía intercambio iónico y evaluar sus propiedades electroquímicas a través de la inserción de iones como litio, sodio y zinc. Adicionalmente, a través de la evaluación de las propiedades ópticas y eléctricas se podrá determinar el posible uso de este óxido en algún dispositivo de naturaleza electroquímica.

Aunque existen algunos reportes en la bibliografía en donde se menciona la preparación de bronce de hidrógeno,  $H_xMoO_3$ , ( $x = 0.33, 0.56, 1.23$  y  $1.25$ ) y de litio ( $Li_2MoO_3$ ), por métodos químicos [18-19], éstos no muestran información concreta acerca del mecanismo de la reacción de inserción, ni de los procesos que se llevan a cabo en el electrodo de inserción. Además, no existen reportes acerca de sus propiedades electroquímicas, ópticas o eléctricas. Esta situación está claramente limitada por el hecho de no lograr sintetizar el  $\beta$ - $MoO_3$  en forma pura, pues aún y cuando varios investigadores han reportado la síntesis de  $\beta$ - $MoO_3$ , a excepción de McCarron et al. [10] que lo obtuvieron puro, en los demás casos se tiene como impureza la presencia de  $\alpha$ - $MoO_3$  en pequeña o gran cantidad.

El primer reporte acerca de la formación de  $\beta$ - $MoO_3$  fue hecho por Rao et al. [20] al observar la presencia de éste a partir de la deshidratación por suave calentamiento de  $MoO_3 \cdot H_2O$ . A partir de entonces, varios investigadores, aplicando

distintos métodos de síntesis, han reportado la formación de  $\beta$ - $MoO_3$ : McCarron et al. [10] reportan haberlo obtenido a partir de la deshidratación de  $MoO_3 \cdot H_2O$  obtenido de una disolución del ácido molibídico, Harb et al. [21] lo obtuvieron por deshidratación de  $MoO_3 \cdot 1/3H_2O$  obtenido por síntesis hidrotérmica, Kihlberg et al. [22] reportan su formación a través de la lenta oxidación de  $\gamma$ - $Mo_4O_{11}$ , mientras que Ferreira et al. [23] lo obtuvieron durante la depositación de películas de óxido de molibdeno sobre una laminilla de molibdeno metálico bajo atmósfera de argón-oxígeno. Aunque McCarron III, Harb, y Kihlberg [21-22, 24], se encontraron con la problemática de no poder sintetizarlo en forma pura, decidieron realizar un estudio estructural de este óxido



mediante un programa de refinamiento, con el que se determinaron los parámetros de celda para el  $\beta$ -MoO<sub>3</sub>, los cuales son mostrados en la Tabla I.

**Tabla I**  
Parámetros de celda reportados para el  $\beta$ -MoO<sub>3</sub>

Óxido	Parámetros de celda			Ángulo	Volumen
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$ (°)	(Å <sup>3</sup> )
McCarron [24]	7.122	5.374	5.565	91.88	212.9
Harb [21]	7.118	5.366	5.568	91.99	212.6
Kihlborg [22]	7.122	5.367	5.571	92.01	212.9

## 1.2 Hipótesis

En general, la rica química de los óxidos que contienen molibdeno les permite presentar propiedades electroquímicas, ópticas, catalíticas y eléctricas interesantes, así como una gran variedad de estructuras cristalinas. Lo anterior, aunado a la utilización de métodos de química suave, ha permitido sintetizar nuevos óxidos con estructuras más complejas y mejores propiedades a los óxidos existentes. En este sentido, en el presente trabajo se ha considerado llevar a cabo la síntesis de  $\beta$ -MoO<sub>3</sub> a través de métodos de química suave y evaluar sus propiedades electroquímicas como electrodo de inserción. Dado que éste ( $\beta$ -MoO<sub>3</sub>) es isoestructural al m-WO<sub>3</sub>, se espera que muestre resultados interesantes en sus propiedades y que además sea el generador de una nueva familia de bronce de molibdeno A<sub>x</sub>MoO<sub>3</sub> (A = Li, Na y Zn).

### 1.3 Relevancia científica y tecnológica

Lo relevante del presente trabajo de investigación es poder sintetizar el  $\beta$ - $\text{MoO}_3$  a través de métodos de química suave, mediante la deshidratación térmica de un óxido obtenido del secado a vacío de una disolución de ácido molibdato preparada vía intercambio iónico, para obtenerlo en forma pura, libre de  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$ , para utilizar este óxido (  $\beta$ - $\text{MoO}_3$  ) como electrodo de inserción. Adicionalmente la evaluación de sus propiedades electroquímicas, ópticas y eléctricas permitirá determinar la posible aplicación de este óxido en algún tipo de dispositivo electrónico de gran utilidad para la sociedad. Además, que sirva como material anfitrión en la generación de una nueva familia de bronces  $\text{A}_x\text{MoO}_3$  (  $\text{A} = \text{Li}, \text{Na}$  y  $\text{Zn}$  ).

Debido al gran impacto que ha causado en la sociedad el uso de los materiales cerámicos, los cuales han facilitado nuestro trabajo en las distintas áreas en las que nos desenvolvemos, cada vez es más necesario desarrollar nuevos materiales sólidos con excelentes propiedades o mejorar las propiedades de los materiales ya existentes y que han tenido una gran aceptación en el mercado. Aunque se ha realizado un gran esfuerzo generalizado por los grupos de investigación en todo el mundo en los últimos años, prueba de ello es la gran cantidad de publicaciones científicas existentes en relación a los materiales sólidos y sus propiedades [25], todavía hay mucho por descubrir y conocer acerca de los éstos. En este caso, dado que el  $\beta$ - $\text{MoO}_3$  puede ser un candidato a ser utilizado como material activo en dispositivos tecnológicos ( baterías recargables, sensores ópticos, etc. ) se ha considerado importante mencionar algunos aspectos generales relacionados con los materiales sólidos, como es la síntesis

de éstos a través de métodos de química suave, propiedades y aplicación de las reacciones de inserción, así como las características estructurales de los compuestos inserción.

#### 1.4 Generalidades

El incremento en la demanda de dispositivos electrónicos portátiles indispensables para realizar tareas cotidianas, ocasionado principalmente por el rápido desarrollo tecnológico y por la miniaturización de los equipos electrónicos, ha creado en la sociedad un gran interés por desarrollar baterías recargables más eficientes, es decir, con una alta densidad de energía, de menor tamaño, con un menor peso, de menor costo, y debido a la creciente problemática ambiental, menos contaminantes [26-30]. Ante ello, la ciencia de los materiales, en particular la química del estado sólido, ha respondido con un extenso estudio de investigación acerca de las reacciones de inserción en materiales sólidos, los cuales son probados como electrodos de inserción en sistemas electroquímicos capaces de producir o almacenar energía para ser utilizada posteriormente en dispositivos tecnológicos de utilidad para la sociedad [31-35].

En la actualidad se cuenta con una gran cantidad de métodos de síntesis bajo los cuales es posible obtener materiales sólidos con determinadas características estructurales, mismos que son utilizados como material activo en dispositivos de naturaleza electroquímica, catalítica o eléctrica, permitiéndoles tener una gran variedad de aplicaciones comerciales ( centrales telefónicas móviles, teléfonos celulares,

computadoras portátiles, sensores ópticos, sensores de humedad, etc. ) [36-40]. No obstante, es importante recordar que para poder disfrutar de los beneficios que nos permiten los materiales sólidos en la actualidad, se ha tenido que recorrer un largo camino de investigación y experimentación en esta área, el cual comenzó desde hace algunas décadas.

El gran auge de los materiales sólidos inorgánicos comenzó en la década de los 70's, cuando debido a la crisis energética ocurrida, el mundo científico puso sus ojos en las reacciones de inserción ( óxidos de metales de transición y calcogenuros ) como una alternativa más en la búsqueda de nuevas fuentes de energía, proponiendo éstos como base para la construcción de dispositivos electroquímicos capaces de generar y almacenar energía [41-44].

El posible uso de estos materiales como cátodos en baterías fue indudablemente el inicio del gran desarrollo científico de los trabajos de investigación realizados sobre el tema en las tres últimas décadas. Posteriormente, con el transcurso de los años se fueron utilizando distintos materiales, algunos de los cuales eran dopados con elementos de transición de menor peso y menos tóxicos y que se sabía podrían presentar buenas propiedades electroquímicas. Estos materiales fueron preparados a través de diferentes métodos de síntesis, todo ello con la finalidad de encontrar los mejores materiales sólidos que proporcionaran una mayor cantidad de energía aprovechable, a bajo costo y sin problemas de contaminación [1, 27, 45-49].

## 1.5 Métodos de síntesis en química del estado sólido

Para la preparación de los materiales sólidos es fundamental el método de síntesis utilizado, el cual está en función de las propiedades deseadas en el producto final [50-53]. El método de síntesis en química del estado sólido por excelencia es, en la mayoría de los casos, el método cerámico tradicional. Sin embargo, la dificultad principal de este método radica en que requiere de altas temperaturas de reacción y sólo permite sintetizar fases termodinámicamente estables. Ante ello, conscientes de que muchos de los materiales sólidos de gran interés científico y tecnológico son fases metaestables, los investigadores comenzaron a dirigir sus esfuerzos en encontrar rutas de síntesis alternas que permitieran la obtención de los mismos. Como resultado de esos esfuerzos generalizados, se han desarrollado con el paso del tiempo una gran cantidad de métodos de síntesis de materiales sólidos, algunos de los cuales han sido clasificados como métodos de química suave ( *soft chemistry* o *chimie douce* ) debido a que utilizan condiciones moderadas de reacción para llevarse a cabo, lo que permite tener un control sobre la reacción en todo momento y por lo tanto dirigirla hacia la formación de uno u otro producto [54-63].

### 1.5.1 Métodos de química suave

El desarrollo de nuevas rutas de síntesis ha sido muy importante para poder obtener nuevos materiales sólidos con propiedades y características estructurales específicas que los hacen atractivos para su estudio y su posterior aplicación en algunos dispositivos electrónicos comerciales. En este sentido, los materiales sólidos

que no pueden ser preparados por el método cerámico tradicional pueden ser formados a través de métodos de síntesis a baja temperatura por síntesis hidrotérmal, intercambio iónico, sol gel, lixiviación ácida, reacciones de inserción y reacciones de deshidratación, por mencionar algunos, los cuales como se mencionó anteriormente, han sido clasificados dentro de los métodos de química suave [64-73].

Los métodos de química suave se comenzaron a desarrollar durante la década de los 70's y fue a través de estos métodos que se comenzaron a obtener una serie de óxidos y calcogenuros con estructuras complejas, algunos de ellos polimorfos de los compuestos existentes, los cuales por características como su bajo peso molecular, alto estado de oxidación del elemento central, o el ser menos contaminantes, resultaron en principio buenos candidatos a ser probados como electrodos de inserción en una celda electroquímica. Desde entonces, nuevos materiales sólidos, la mayoría de ellos no estequiométricos, han sido preparados vía química suave y probados en diferentes dispositivos de naturaleza electroquímica, electrocrómica o catalítica [27-33, 74-79].

El empleo de condiciones suaves de reacción en la síntesis de materiales sólidos permite reducir la movilidad de los reactantes y presentar una reacción de carácter topotáctico, es decir, mantener una estrecha relación estructural entre el material precursor y el nuevo material sintetizado, el cual en muchos de los casos es una fase metaestable [80-83]. Sin embargo, esto trae como consecuencia en la mayoría de los casos la obtención de productos con impurezas y además poco cristalinos.

Uno de los métodos de química suave más utilizados son las reacciones de inserción, en particular las que ocurren por un mecanismo de óxido-reducción. Puesto que este tipo de reacciones ocurre a temperatura ambiente y de manera reversible, han sido consideradas como el principio físico bajo el cual opera un tipo de batería recargable [43], es decir, las reacciones de inserción constituyen una potencial fuente alterna de energía [42-44].

Adicionalmente, las reacciones de inserción constituyen una ruta alterna, y en ocasiones única, para la preparación de materiales sólidos. En particular, la inserción de cationes dentro del enrejado cristalino de óxidos de metales de transición como W y Mo principalmente, da origen a la formación de la familia de compuestos denominados bronceos. El nombre asignado a este tipo de compuestos proviene del lustre metálico que exhiben la mayoría de ellos [84-86].

### **1.6 Reacciones de inserción**

Una reacción de inserción se define como la reacción de óxido-reducción que ocurre entre una especie denominada huésped ( A ) y otra especie denominada anfitrión ( M ) [43]. Básicamente, la especie huésped, que debe ser de tamaño pequeño y con una alta movilidad, reacciona ocupando los sitios vacantes en la estructura de la especie anfitrión, la cual debe presentar una estructura abierta con huecos o túneles interconectados para permitir la difusión de la especie huésped, tal y como se muestra en la siguiente ecuación:



Donde  $A^+$  es el ion móvil que se inserta en la matriz del anfitrión ( M ) en este caso, siendo la carga del ion compensada por la adquisición simultánea de una cantidad equivalente de electrones en estados localizados ( reducción del metal ) o en bandas vacías o parcialmente llenas del sólido anfitrión [43, 87-88].

Es muy común encontrar que a las reacciones de inserción que ocurren de manera reversible se les da el nombre de reacciones de intercalación, sobre todo cuando se trabaja con compuestos laminares, debido principalmente a que las reacciones que ocurren en éstos son en su mayoría reversibles. Puesto que éstas son las de mayor interés, muchos autores suelen mencionarlas indistintamente, como reacciones de inserción o de intercalación [43, 76].

Las reacciones de inserción han ocurrido desde siempre en la naturaleza, dada la intercalación de agua en arcillas. Fue en el año 600-700 a. c., cuando los chinos hicieron uso de este fenómeno por primera vez, sin saberlo, al producir porcelana con minerales alcalinos intercalados. No fue sino hasta el año de 1840 cuando Schaffhäutl obtuvo el primer compuesto intercalado al tratar grafito en ácido sulfúrico. Años más tarde, en 1926 Fredenhagen y Cadenbach realizaron la intercalación del vapor de potasio en carbono [89]. De hecho a finales de los años 60's, la química de las reacciones de inserción en el mundo científico había sido conocida esencialmente como la química del carbono o grafito debido a la gran cantidad de investigaciones realizadas empleando a éste como material anfitrión.

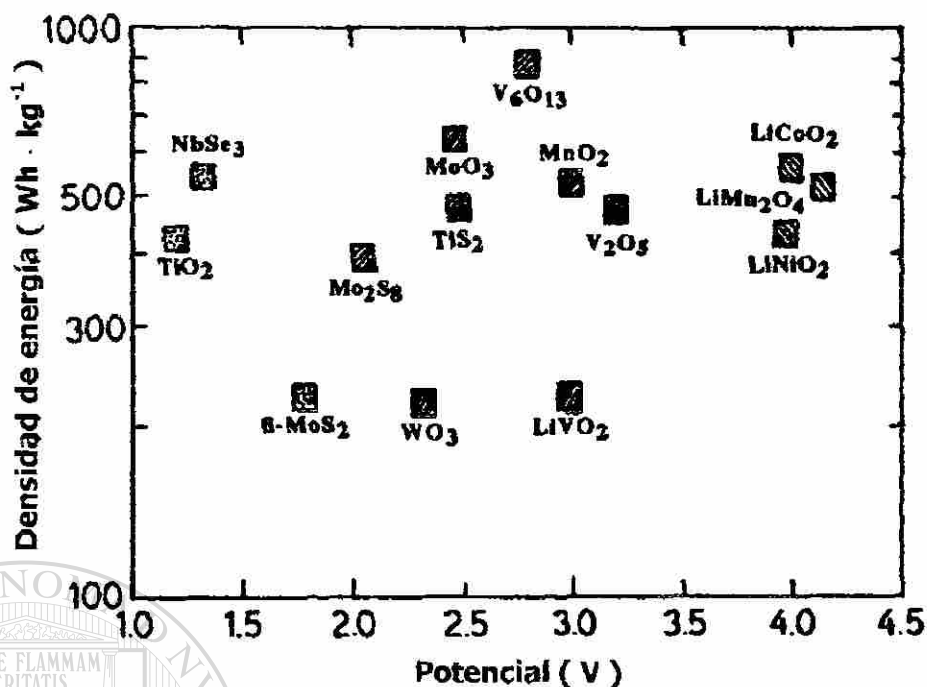


Aunque actualmente se siguen llevando a cabo estudios sobre las reacciones de inserción en electrodos de grafito [90-93], la gran cantidad de materiales sólidos empleados como material anfitrión distintos a éste, ha hecho que simplemente sean conocidas como reacciones de inserción.

En la década de los 70's el mundo se vio inmerso en una serie de acontecimientos que provocaron una grave crisis energética, lo cual se vio reflejado en el aumento en el precio del petróleo, el agotamiento de las fuentes de energía fósiles, el aumento de la contaminación ambiental, etc. Concientes de la problemática que esto representaba para el futuro, los científicos vieron en los materiales iónicos sólidos ( SSI en la literatura inglesa ) una posible solución al diseñar dispositivos electroquímicos que mantuvieran su funcionamiento en base a una reacción de inserción para que sirvieran como fuente de energía [44, 77, 94].

En principio, las reacciones de inserción en compuestos laminares, *i. e.*  $TiS_2$ , fueron las más consideradas como alternativa a la búsqueda de nuevas fuentes de energía. A partir de entonces, una gran cantidad de compuestos con diferentes características estructurales han sido probados como compuestos de inserción tratando de encontrar un sistema que proporcione las propiedades y características apropiadas para desempeñar un papel importante dentro de la industria y la tecnología.

En la figura 2 se muestra la densidad de energía en función del potencial, de algunos de los compuestos que han sido probados como material anfitrión en una reacción de inserción [2].



**Figura 2.** Algunos compuestos probados como material anfitrión en una reacción de inserción.

La aparición en el mercado de la primer batería recargable en 1990 [95] marcó la coronación de una serie de esfuerzos generalizados acerca de la gran importancia

que tienen las reacciones de inserción, dando inicio a una gran cantidad de investigaciones acerca del desarrollo de materiales que puedan ser utilizados como material activo en baterías recargables que operen bajo este principio físico. En este sentido, las reacciones de inserción han cobrado en los últimos años una mayor importancia dentro de una sociedad que avanza velozmente en el desarrollo tanto científico como tecnológico, tal situación se ve reflejada en la gran cantidad de publicaciones científicas relacionadas con éstas en la última década, las cuales se cuentan en más de 10,000 [25].

## 1.7 Termodinámica de las reacciones de inserción

En toda reacción química que se verifique en una celda electroquímica, la diferencia de potencial químico generada entre las especies que constituyen el ánodo y el cátodo, permite obtener un gradiente de potencial químico, el cual está asociado directamente con la energía libre de la reacción de inserción,  $\Delta G$ . En particular, en un sistema de inserción, al mantener una celda electroquímica en estado de equilibrio, se puede determinar el  $\Delta G$  en función de la cantidad del ion insertado [96].

Los aspectos físico-químicos de las reacciones de inserción han sido estudiados desde hace varios años a través de diversas técnicas electroquímicas, siendo los primeros compuestos estudiados los calcogenuros  $\text{Li}_x\text{TIS}_2$  y  $\text{Na}_x\text{TIS}_2$  [41-43, 94]. Desde un punto de vista electroquímico, los cambios generados en la energía libre de la reacción de inserción,  $\Delta G$ , con respecto a la composición pueden ser descritos a través del potencial químico de la especie insertada,  $\mu_i$ , el cual está definido a presión y temperatura constantes como:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial n} \right)_{T, P} \quad (2)$$

Donde  $\mu_i$  es el potencial químico de la especie insertada,  $\Delta G$  ( Julios  $\cdot \text{mol}^{-1}$  ) es la energía libre de la reacción de inserción y  $n$  es el número de moles de la especie insertada.

Como se mencionó anteriormente, la principal ventaja de llevar a cabo el estudio termodinámico de una reacción de inserción a través de métodos electroquímicos es que a partir de una celda electroquímica se puede medir el potencial químico de la especie insertada,  $\mu_i$  y relacionarlo con la energía libre de la reacción de inserción,  $\Delta G$ .

### 1.8 Cinética de las reacciones de inserción

Uno de los parámetros cinéticos más importantes en las reacciones de inserción es el coeficiente de difusión química,  $D$ , de la especie insertada. Este parámetro limita la velocidad de reacción y es el responsable de la velocidad con la que puede ser insertada o des-insertada una especie [97].

El conocer el valor de  $D$  es de gran importancia para el desarrollo de nuevos dispositivos electroquímicos, al estar este parámetro directamente relacionado con la potencia específica del sistema, determinando con ello su posible aplicación práctica [90].

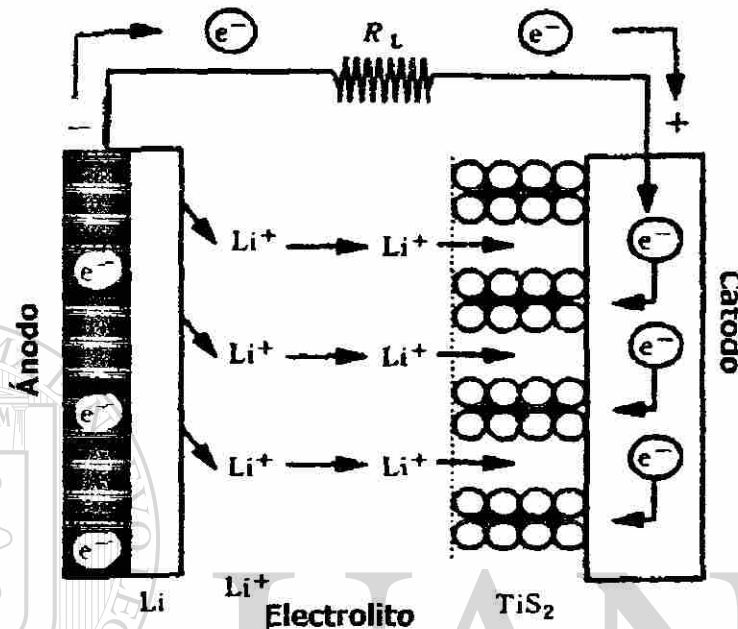
En general, los estudios acerca de la cinética de un sistema de inserción han sido posibles gracias al desarrollo de técnicas electroquímicas, tanto en modo galvanostático como en modo potencioestático, las cuales fueron introducidas por Weppner [98] y Wen [99], respectivamente. Los primeros estudios cinéticos realizados acerca de inserción de litio en  $\text{TIS}_2$  y  $\text{TaS}_2$ , revelaron que el coeficiente de difusión de litio en estos casos presenta un valor de alrededor de  $10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  [41, 100]. De hecho

se ha encontrado que en algunos óxidos de metales de transición el coeficiente de difusión de litio puede presentar valores de alrededor de  $10^{-9}$  a  $10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  [101]. Por otro lado, para el caso de sistemas en donde se ha insertado un ion diferente al litio, tal es el caso de sodio, zinc, magnesio, etc., el valor del coeficiente de difusión química varía desde  $10^{-12}$  hasta  $10^{-16} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  [102] debido principalmente a que en estos casos el ion insertado presenta una gran dificultad para difundir dentro del enrejado cristalino del material anfitrión, lo cual es ocasionado bien por su tamaño o bien por su carga divalente. En cualquier caso, el litio es la especie metálica electroactiva que presenta el menor tamaño y, por lo tanto, una mayor movilidad en igualdad de condiciones.

### **1.9 Baterías recargables o secundarias**

Una batería es un dispositivo que se encarga de convertir la energía química contenida en sus materiales activos directamente en energía eléctrica a través de una reacción electroquímica de óxido-reducción ( redox ) [103]. Generalmente las baterías están constituidas por un conjunto de celdas electroquímicas, en las cuales ocurre la transferencia de electrones de un material a otro a través del circuito externo y de iones por el seno del electrolito, tal y como se muestra en la figura 3. Las principales características de una celda electroquímica son que la especie utilizada como ánodo debe ser capaz de ser oxidada y donar sus electrones a través del circuito externo, mientras que la especie utilizada como cátodo debe ser capaz de ser reducida y aceptar los electrones provenientes del circuito externo durante la reacción electroquímica. Por su parte, el electrolito debe actuar como medio de transporte de los iones entre el

ánodo y el cátodo, por lo que debe presentar una alta conductividad iónica y una baja o nula conductividad electrónica.



**Figura 3.** Representación esquemática de una celda electroquímica durante el proceso de descarga.

Las baterías están clasificadas en dos grandes grupos, las baterías primarias y las baterías secundarias, siendo las primarias aquellas en donde el proceso ocurre de manera irreversible, es decir que una vez descargadas éstas ya no pueden ser recargadas, mientras que en las secundarias el proceso se lleva a cabo de manera reversible, pudiendo ser recargadas una y otra vez [103-109].

A partir de la información obtenida mediante la descarga de una celda electroquímica, se pueden estimar algunos parámetros característicos de una batería, los cuales dependen en gran medida de la reacción de inserción que tiene lugar.

Dentro de estos parámetros, los más importantes para determinar la eficiencia de una batería son los siguientes:

\* Capacidad específica, que es la cantidad de electrones que circulan por el circuito externo durante la etapa de descarga o, lo que es lo mismo, la cantidad de electricidad que puede obtenerse durante esa etapa, por peso de material activo. Dicha magnitud puede ser expresada como:

$$C_{esp} = nzF / W_t \quad (3)$$

Donde  $n$  es el número de moles de la especie activa que participa en la reacción de inserción,  $z$  es el número de electrones transferidos durante la reacción,  $F$  es la constante de Faraday ( $F = 96487 \text{ C / mol} \cdot \text{electrón}$ ) y  $W_t$  es el peso del material activo (mg). Aunque el empleo de  $F$  involucra que las dimensiones de la capacidad específica estén dadas en Coulombios (C), la  $C_{esp}$  suele expresarse normalmente en Amperio-hora / kilogramo ( $\text{Ah} \cdot \text{kg}^{-1}$ ), pues  $1 \text{ Coulombio} = 1 \text{ Amperio} \cdot \text{segundo}$ .

## DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Para el caso de celdas basadas en reacciones de inserción de litio, puesto que la inserción de un ion litio corresponde a la transferencia completa de un electrón, el factor  $z$  puede ser sustituido directamente por el número de iones litio insertados en la especie anfitrión ( $\Delta x$ ), es decir, la estequiometría de la reacción de inserción determina la capacidad específica de la celda.

\* Energía específica, que es la cantidad de energía que puede ser almacenada por unidad de masa. Considerando que el voltaje de equilibrio de la celda permanece constante durante toda la reacción de inserción, la energía específica estaría dada por:

$$E_{\text{esp}} = C_{\text{esp}} \cdot V_{\text{eq}} \quad (4)$$

Donde  $V$  corresponde al potencial termodinámico de equilibrio de la reacción de inserción. Las dimensiones de esta magnitud serían Julios / gramo si  $F$  se expresará en Coulombios, aunque normalmente la energía específica se suele expresar en Vatios-hora / kilogramo ( $\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), ya que  $1 \text{ Julio} = 1 \text{ Vatio}\cdot\text{segundo}$ .

Puesto que el caso más general es que el potencial de la celda varía con el transcurso de la reacción de inserción, es decir el potencial va decreciendo a medida que se incrementa la cantidad de ion insertado, entonces la energía específica debe ser definida como:

$$E_{\text{esp}} = \left( n z F / W_t \right) \int_{x_0}^{x_1} V_{\text{cel}}(x) dx \quad (5)$$

Donde  $V$  representa el voltaje de salida de la celda y  $x$  representa el grado de avance de la reacción de inserción.

\* Potencia específica, que es la que nos da idea de la rapidez con que la energía específica almacenada puede ser tomada del sistema para ser utilizada. Por lo que ésta



dependerá de la cinética de la reacción de inserción, es decir de la velocidad de difusión de los iones en el ánodo, cátodo y electrolito.

Tanto la energía específica como la potencia específica suelen ser expresadas no en base a la masa del material activo sino a su volumen, nombrándose entonces como densidad de energía y de potencia respectivamente.

\* Vida media, que es el número de ciclos de carga-descarga que puede soportar una celda electroquímica antes de que la capacidad específica inicial disminuya significativamente. Este parámetro es fundamental para el buen funcionamiento de las baterías recargables, y dado que depende de varios factores tales como reversibilidad de la reacción de inserción, reacciones secundarias, degradación del electrolito, etc., debe determinarse experimentalmente.

Finalmente, los materiales utilizados en una batería recargable deben ser ligeros, de menor costo y debido a la problemática ambiental menos tóxicos y de fácil reciclaje [108-110].

El desarrollo y la aplicación de las baterías comenzó desde hace más de un siglo, siendo principalmente de uso doméstico en lámparas, radios, etc. Sin embargo, la mayor comercialización de las baterías se dio a principio de la década de los 70's con el desarrollo de baterías primarias con particular énfasis en aplicaciones militares, médicas y domésticas [107-110]. Mientras esto sucedía con las baterías primarias, comenzó el desarrollo de las baterías secundarias, algunas de las cuales basaron su

funcionamiento en una reacción de inserción en materiales sólidos. Inicialmente *Exxon*<sup>TM</sup> y *Moli Energy*<sup>TM</sup> fueron algunas de las compañías que invirtieron grandes recursos económicos en la investigación y desarrollo de nuevos materiales sólidos para ser utilizados como material activo en baterías secundarias con aplicación práctica [2, 30-31, 107].

A principios de la década de los 90's la compañía *Sony*<sup>TM</sup> revolucionó el mundo de las baterías cuando puso en el mercado la primera batería recargable de litio (  $\text{LiCoO}_2$  / electrolito /  $\text{Li}_x\text{C}_6$  ) [95, 111], la cual marcó el inicio de la comercialización de las baterías recargables de litio con aplicación en dispositivos tecnológicos portátiles de uso cotidiano como son teléfonos celulares, cámaras de video, microcomputadoras, calculadoras, etc.

Lo anterior generó nuevas expectativas en el desarrollo de materiales sólidos con aplicación en baterías recargables, de tal manera que en los últimos años compañías e instituciones científicas han aportado gran cantidad de recursos económicos y tecnológicos a la creación de programas concernientes a la investigación y desarrollo de nuevos materiales cerámicos para ser utilizados como material activo en baterías recargables, ver Tabla II. [51, 103, 112-114]. La principal finalidad de estas investigaciones es mejorar o perfeccionar las baterías recargables existentes en el mercado, para que éstas puedan tener aplicación en dispositivos que requieren una mayor densidad de energía, como es el caso del vehículo eléctrico [115-119].

**Tabla II**

Compañías que han dedicado importantes recursos económicos en el campo de las baterías recargables de litio.

País	Compañía	Densidad específica ( Wh · dm <sup>-3</sup> )	No. de ciclos	Cátodo	Aplicación*
Francia	SAFT	175	50	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	M
Japón	Sony	220	200	MnO <sub>2</sub>	C
	Sanyo	----	----	MnO <sub>2</sub>	C
	Matsushita	220	40	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	C
Canadá	Moli Energy			MnO <sub>2</sub>	I y D
		60	100	MoS <sub>2</sub>	C
		100	200	MnO <sub>2</sub>	C
Estados Unidos	Eveready	100	150	Mo <sub>6</sub> O <sub>8</sub>	C
		180	100	TiS <sub>2</sub>	C + M
		175	50	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	M
Estados Unidos	Honeywell	200	350	NbS <sub>3</sub>	E
		230	100	TiS <sub>2</sub>	----
		----	200	V <sub>6</sub> O <sub>13</sub>	C + M

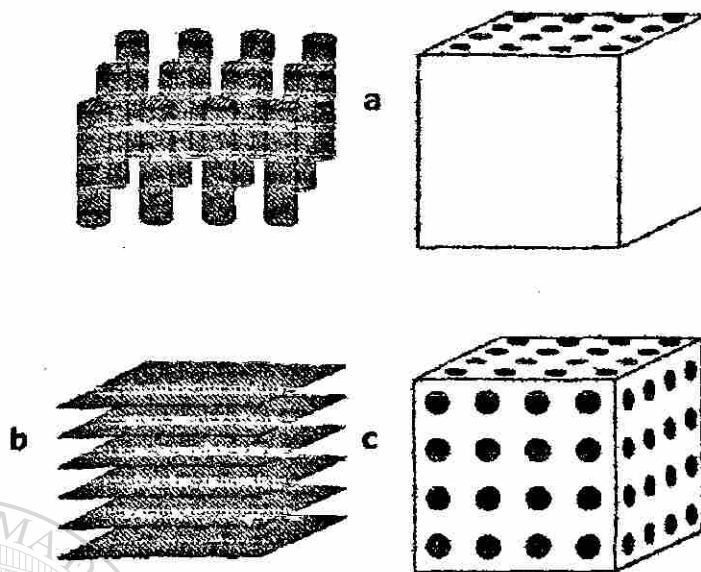
M = militar, C = comercial, E = espacial, I y D = investigación y desarrollo.

Hasta el momento sólo ha sido posible desarrollar baterías recargables comerciales de alta eficiencia para ser utilizadas principalmente en equipos que requieren una menor cantidad de energía para su funcionamiento, tal es el caso de equipos electrónicos portátiles [37-40].

Las baterías recargables de litio son las que mayor atención han recibido en los últimos años, debido a que este ion es el más ligero de los metales y además muestra una alta densidad de energía, por lo que presentan una excelente capacidad específica, facilidad en la eliminación de contaminantes, disminución de peso de la batería y un gran intervalo de temperatura de trabajo [120-128].

### **1.10 Características estructurales de los compuestos de inserción**

Se ha visto cómo a través de una reacción de inserción es posible obtener un nuevo material, el cual es el producto de la introducción de una especie huésped en el seno de una estructura. Generalmente la especie huésped es un átomo o molécula de tamaño pequeño y con una alta movilidad, mientras que la especie anfitrión es un material que consiste de un enrejado cristalino que presenta sitios asequibles para recibir a la especie huésped, así como también sitios electrónicos para recibir a los electrones donados por la especie huésped durante la reacción de inserción electroquímica [88]. Los compuestos utilizados como anfitrión en una reacción de inserción pueden presentar tres tipos de enrejado cristalino, los cuales son mostrados en la figura 4. Estos arreglos cristalinos están formados por: cadenas lineales débilmente enlazadas por fuerzas de Van der Waals, en donde los iones pueden acomodarse entre las cadenas lineales; capas o láminas, entre las cuales se pueden acomodar los iones y redes tridimensionales, que dan origen a la formación de una serie de túneles interconectados entre sí, favoreciendo el alojamiento de iones en ellos [88].



**Figura 4.** Tipos de enrejados cristalinos: a) unidimensional, b) bidimensional y c) tridimensional.

Los óxidos de metales de transición, así como también algunos calcogenuros han sido propuestos como especie anfitrión para la formación de nuevos compuestos de inserción debido a sus características estructurales. En particular, los óxidos de metales de transición, constituyen una familia de compuestos en los cuales los átomos metálicos, relativamente electropositivos, son insertados dentro del enrejado covalente formado por el oxígeno y el metal de transición. Tal proceso trae consigo la reducción del enrejado covalente debido a la introducción de electrones a la banda de valencia del metal de transición e imparte al compuesto un carácter metálico ( electrones deslocalizados ) o de semiconductor ( electrones localizados ) [84-85]. A este tipo particular de compuestos de inserción se le ha dado el término de bronce debido al intenso color y al lustre metálico que presentan, los cuales, además de las propiedades mencionadas, presentan una alta resistencia al ataque ácido.

En los últimos años, se ha demostrado que pueden existir bronce de óxidos de metales de transición más complejos que los bronce binarios termodinámicamente estables. Claro ejemplo de ello es cuando dos elementos de transición pueden ocupar simultáneamente el enrejado covalente o como cuando los átomos metálicos son introducidos no por una simple inserción, sino más bien por un mecanismo de sustitución en el cual el enrejado se expande con la pérdida de átomos metálicos [85-86]. El interés de estos bronce radica no solamente en la gran variedad de estructuras que éstos presentan sino también en su amplio intervalo de composición, el cual generalmente es más grande que el de los compuestos binarios no estequiométricos. Lo anterior trae como consecuencia un considerable cambio en las propiedades electroquímicas, ópticas y eléctricas, las cuales dependerán principalmente de la cantidad de átomo metálico insertado, razón por la cual estos materiales son interesantes para la construcción de dispositivos comerciales de aplicación tecnológica [86].

Los bronce más conocidos y más ampliamente estudiados desde hace varios años han sido los de tungsteno. Dichos bronce, de fórmula general  $A_xWO_3$  (A = Li, Na, K, etc. ), presentan una gran variedad de enrejados cristalinos, lo que los ha hecho atractivos para ser probados como material activo en dispositivos electroquímicos, electrocrómicos y catalíticos [84-85]. Sin embargo, en los últimos años, con la aplicación de diferentes métodos de química suave ha sido posible sintetizar nuevos bronce con estructuras cristalinas más complejas [86, 129-136]. De hecho, se ha encontrado que en ciertos bronce, el metal central puede ser reemplazado parcialmente por otro metal de transición, o en su caso el oxígeno por

flúor, manteniendo el bronce sus características estructurales y mejorando sus propiedades en general [137-140].

### 1.11 Objetivo general

El objetivo general del presente trabajo de investigación es realizar un estudio sistemático sobre el proceso de inserción electroquímica de litio, sodio y zinc, en el polimorfo  $\beta$  del  $\text{MoO}_3$ . Para este propósito nos apoyaremos en los diagramas de potencial-composición ( $E$  vs  $x$ ), corriente-potencial ( $I$  vs  $E$ ), corriente-tiempo ( $I$  vs  $t$ ), y capacidad incremental-composición ( $-\partial x/\partial E$  vs  $x$ ), para determinar la naturaleza de los distintos procesos que suceden en el electrodo de inserción durante la carga-descarga de una celda electroquímica.

Para cumplir con este propósito y buscando llevar a buen término la presente investigación, se propusieron específicamente los objetivos que se describen a continuación.

#### 1.11.1 Objetivos específicos

- \* Sintetizar el  $\beta\text{-MoO}_3$  vía química suave, mediante la deshidratación térmica de un óxido obtenido del secado a vacío de una disolución de ácido molíbdico preparada vía un intercambio iónico.

- \* Caracterizar el  $\beta\text{-MoO}_3$  a través de diversas técnicas analíticas como son difracción de rayos-X en polvos ( XRD ), microscopía electrónica de alta resolución ( HRTM ), espectroscopía de dispersión de energía ( EDS ), espectroscopía de infrarrojo ( FTIR ) y análisis térmico simultáneo ( DTA / TG ).
- \* Evaluar las propiedades electroquímicas de  $\beta\text{-MoO}_3$  como electrodo de inserción a través de parámetros como: capacidad específica,  $C_{\text{esp}}$ , energía específica,  $E_{\text{esp}}$ , vida media, energía libre de la reacción de inserción (  $\Delta G$  ) y coeficiente de difusión química del ion insertado (  $D$  ) utilizando una celda electroquímica de configuración A ( A = Li, Na y Zn ) / electrolito /  $\beta\text{-MoO}_3$ .
- \* Determinar la naturaleza de los procesos que suceden en el electrodo de inserción para cada uno de los sistemas estudiados a través del análisis de los diagramas potencial-composición ( E vs x ), corriente-potencial ( I vs E ), corriente-tiempo ( I vs t ) y capacidad incremental-composición (  $-\partial x/\partial E$  vs x ).
- \* Sintetizar, aislar y caracterizar nuevos bronces  $A_x\text{MoO}_3$  ( A = Li, Na y Zn ).
- \* Evaluar las propiedades ópticas ( color ) y eléctricas ( resistividad ) de los bronces  $A_x\text{MoO}_3$  ( A = Li, Na y Zn ).





# UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## CAPÍTULO 2

### MATERIALES Y MÉTODOS

#### 2.1 Síntesis

La síntesis de los materiales estudiados en este trabajo se llevó a cabo a través de distintos métodos de química suave. Puesto que la mayoría de los óxidos estudiados son fases metaestables, es decir, con propiedades y características estructurales diferentes a los óxidos termodinámicamente estables, éstos sólo pudieron ser obtenidos bajo condiciones moderadas de reacción. La selección del método de síntesis a emplear es de gran importancia, ya que se requiere de compuestos de composición y estructura cristalina definidas para posteriormente utilizarlos durante el estudio electroquímico.

##### 2.1.1 Síntesis de $\beta$ -MoO<sub>3</sub>

De los óxidos de metales de transición, uno de los más interesantes es el MoO<sub>3</sub>, óxido que como se ha visto, presenta en el  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> su fase termodinámicamente más estable. Sin embargo, como se describió en el capítulo anterior, desde hace algunos

años con el empleo de métodos de química suave se ha logrado obtener un nuevo polimorfo de este óxido, el  $\beta$ - $\text{MoO}_3$ . Desde el primer reporte acerca de la formación de este óxido hecho por Rao et al. [20], hasta la fecha se han reportado una gran variedad de métodos para la obtención de  $\beta$ - $\text{MoO}_3$  [10, 19, 21-23], siendo el más reciente el de Ferreira et al. [23]. Sin embargo, a excepción de McCarron et al. [10], donde mencionan la obtención de  $\beta$ - $\text{MoO}_3$  a partir de una disolución del ácido molibídico, en todos los otros métodos de síntesis reportados la formación de este óxido ha estado siempre acompañada por la presencia de  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$ . De hecho McCarron III et al. [24], tuvieron problemas para sintetizar nuevamente  $\beta$ - $\text{MoO}_3$  en forma pura al tratar de obtenerlo a través del secado en frío de la disolución del ácido molibídico.

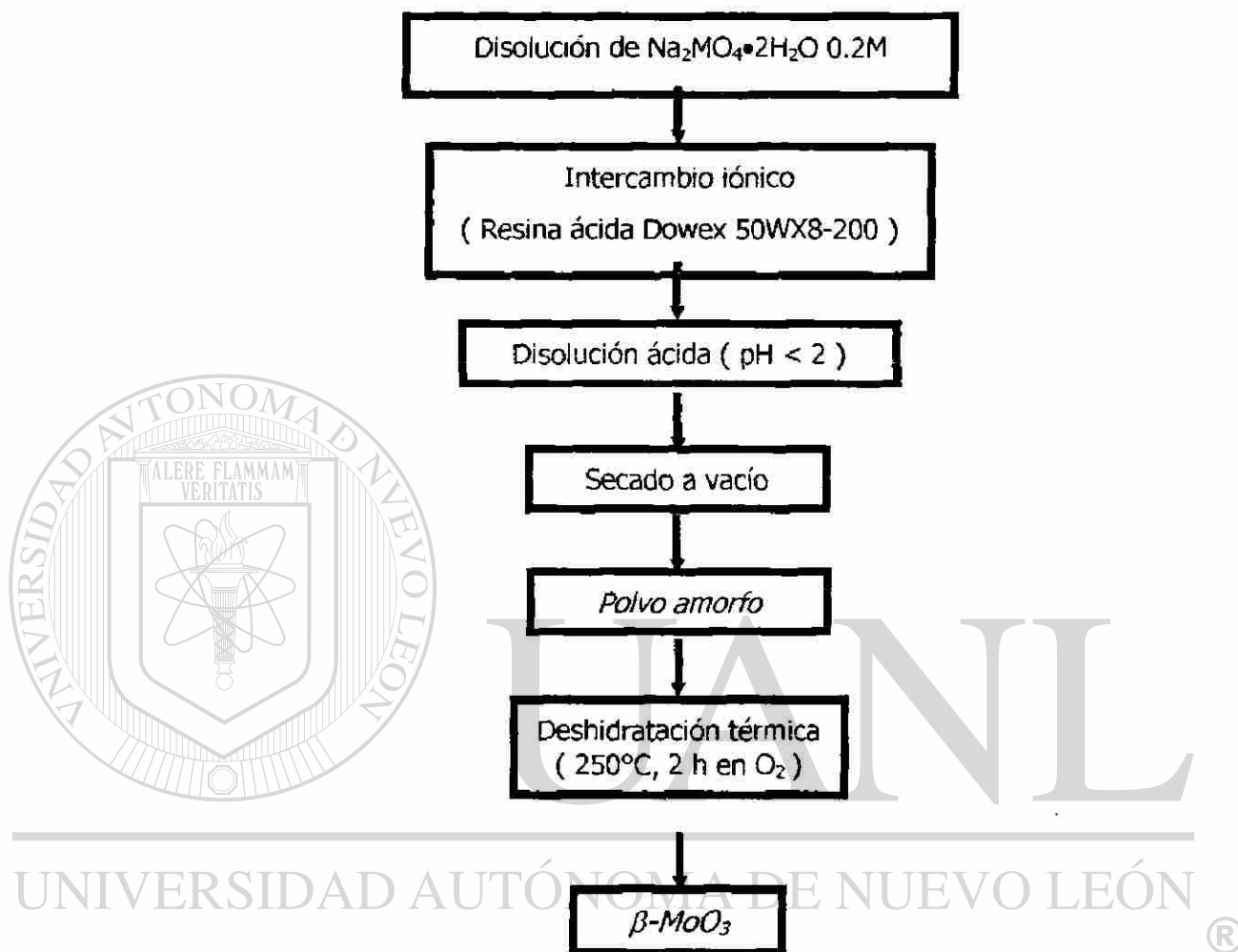
El no poder obtener  $\beta$ - $\text{MoO}_3$  en forma pura ha limitado la realización de estudios acerca de sus propiedades. Es por ello que el presente trabajo de investigación está enfocado a la síntesis de  $\beta$ - $\text{MoO}_3$ , y posteriormente la evaluación de sus propiedades electroquímicas a través de la inserción de iones como litio, sodio y zinc. Adicionalmente, la posibilidad de sintetizar y aislar nuevas familias de bronce del tipo  $\text{A}_x\text{MoO}_3$  ( A = Li, Na y Zn ) representa una interesante expectativa en la búsqueda de materiales con aplicación en dispositivos electroquímicos.

En este caso, el  $\beta$ - $\text{MoO}_3$  es obtenido a partir de un procedimiento que implica 3 pasos. En primera instancia se efectúa un intercambio iónico de una disolución de molibdato de sodio di-hidratado (  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ) a través de una resina ácida. La disolución resultante de este paso, ácido molibídico, fue sometida a vacío con el fin de eliminar toda el agua en la disolución. El secado a vacío resulta crucial para la

formación de  $\beta$ -MoO<sub>3</sub>. Por último, luego del secado a vacío, el polvo resultante fue deshidratado mediante un tratamiento térmico en atmósfera de oxígeno. Así, la principal variante al método empleado por McCarron et al. [19] para la síntesis de  $\beta$ -MoO<sub>3</sub> es la eliminación de agua mediante vacío. No obstante, ésta no constituye la única modificación importante al método ya que fue utilizada una resina diferente así como tiempos de tratamiento térmico bajo atmósfera de oxígeno que difieren de la metodología descrita anteriormente.

En la figura 5 se muestra el diagrama experimental empleado para este propósito. Primeramente se llevó a cabo la preparación de una disolución 0.2 molar de molibdato de sodio di-hidratado, 4.8624 g de Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>•2H<sub>2</sub>O [Aldrich 33,105-8], en 100 mL de agua destilada. Esta disolución se hizo pasar a través de una resina de intercambio iónico Dowex 50WX8-200, la cual fue previamente lavada en varias ocasiones con una disolución 1 molar de ácido clorhídrico ( HCl ), para asegurar un buen intercambio. Cabe mencionar que el método de intercambio iónico ha sido utilizado desde hace varios años y ha resultado muy eficiente para la obtención de nuevos materiales en estado sólido [141-145]. Después de este intercambio, se midió el pH de la disolución resultante utilizando un potenciómetro portátil *ORION 290A*<sup>TM</sup>, posteriormente dicha disolución fue colocada en un matraz, el cual fue herméticamente cerrado y conectado a una bomba de alto vacío *Leybol TRIVAC E*<sup>TM</sup> por 36 h. En este paso toda el agua fue removida a temperatura ambiente quedando en el fondo del matraz un sólido en forma de polvo. Posteriormente, dicho polvo fue sometido a un tratamiento térmico a 250°C en un horno tubular eléctrico *Thermolyne 21100*<sup>TM</sup> bajo atmósfera de oxígeno por un tiempo de 2 h. Al final de este tratamiento térmico el

producto fue recuperado y almacenado dentro de una caja seca *MBraun*<sup>TM</sup> bajo atmósfera de argón para su posterior caracterización.



**Figura 5.** Diagrama de la síntesis de  $\beta\text{-MoO}_3$  vía química suave.

## 2.2 Caracterización

La caracterización de  $\beta\text{-MoO}_3$  se llevó a cabo utilizando diferentes técnicas analíticas como son: difracción de rayos-X en polvos ( XRD ), microscopía electrónica de alta resolución ( HRTM ), espectroscopía de dispersión de energía ( EDS ),

espectroscopía de infrarrojo ( FTIR ) y análisis térmico simultáneo ( DTA / TG ). Dichas técnicas revelaron información muy valiosa que permitió realizar una completa caracterización del material sintetizado.

### **2.2.1 Difracción de rayos-X en polvos**

A través del análisis por difracción de rayos-X en polvos fue posible conocer la cristalinidad del material sintetizado y el tipo de estructura que presenta [146-147]. En este trabajo, el análisis se llevó a cabo utilizando un difractómetro *SIEMENS D-5000*<sup>TM</sup> con radiación de Cu K $\alpha$  (  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$  ) y filtro de níquel. El tamaño de paso típico utilizado durante la toma de datos fue de  $0.05^\circ$  a una velocidad de  $1.0 \text{ s / paso}$ , en un intervalo de  $5$  a  $90^\circ$  en  $2\theta$ .

La indexación del difractograma correspondiente fue hecha en base a la celda cristalina reportada en la bibliografía para este material, utilizando cloruro de potasio ( KCl ) [Aldrich 20,800-0] como estándar interno. Los datos de difracción de rayos-X recolectados fueron tratados con un programa de mínimos cuadrados ( AFFMA ) para llevar a cabo el refinamiento de los parámetros de celda [148].

### **2.2.2 Microscopía electrónica de alta resolución**

El análisis por difracción de electrones permitió realizar el estudio microscópico local de la estructura cristalina de la muestra [149]. Éste se llevó a cabo utilizando un microscopio electrónico *JEM-4000EX*<sup>TM</sup>. Este equipo trabaja con un voltaje de

aceleración de 400 kV, cuenta además, con un filamento de hexaboruro de lantano ( $\text{LaB}_6$ ), portamuestras giratorio de  $\pm 15^\circ$  en dos direcciones perpendiculares y presenta una aberración monocromática de 1 mm.

Para la preparación de la muestra, primero se dispersó un poco del material en acetona, posteriormente utilizando un tubo capilar, se tomó un poco de la dispersión y se colocó sobre una rejilla de cobre. Esta rejilla fue previamente tratada para que por un lado presentara una capa de carbón amorfo y por el otro una capa de acetato de amilo al 3%. Después, se dejó secando por un minuto y posteriormente utilizando el portamuestras del equipo se colocó en la lente objetivo del microscopio y se realizó el análisis.

### **2.2.3 Espectroscopía de dispersión de energía**

La espectroscopía de dispersión de energía permitió realizar un análisis puntual acerca de la composición elemental de la muestra al ser bombardeada ésta con un haz de electrones. La energía dispersada es detectada en forma de rayos-X y desplegada en forma de histogramas [150]. El análisis de EDS se llevó a cabo utilizando un microscopio electrónico de bajo vacío *JSM-5900 LV<sup>TM</sup>*. Este equipo cuenta con un voltaje de aceleración de 200 kV.

La muestra fue dispersada sobre portamuestras de aluminio, el cual previamente presentaba una capa de carbón para mejorar la conductividad. Posteriormente, la muestra fue colocada en la cámara del microscopio para su análisis.

Éste se llevó a cabo en diferentes zonas de la muestra, es decir se analizaron varios cristales y se obtuvo el promedio de los datos obtenidos con ello como resultado final para obtener la composición de la muestra.

#### **2.2.4 Análisis térmico simultáneo**

El análisis térmico simultáneo permitió conocer el comportamiento térmico del material sintetizado, al detectar los procesos físicos y químicos que ocurren en él en función de la temperatura, los cuales generalmente son caracterizados por la presencia de picos endotérmicos o exotérmicos que a su vez están asociados ocasionalmente a una pérdida o ganancia en peso por parte del material analizado [151].

El análisis fue realizado en un analizador simultáneo *TA INSTRUMENTS SDT 2960™*, el cual permite trabajar con distintas rampas de calentamiento, así como también con rampas de enfriamiento en un intervalo de temperatura de 30 hasta 1500°C.

#### **DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS**

Se colocaron dos portamuestras de platino en la microbalanza y se pesó una cantidad cercana a los 10 mg tanto de muestra como de alúmina [Aldrich 26,549-7], esta última utilizada como material de referencia. Todo esto se llevó a cabo dentro del horno del equipo, posteriormente el horno fue cerrado y se hizo pasar un flujo continuo de gas nitrógeno ( 100 mL / min. ), el cual fue mantenido durante todo el análisis. La rampa de calentamiento utilizada en este experimento fue de 10°C / min., en un intervalo de temperatura de 30 a 500°C.



### 2.2.5 Espectroscopía de infrarrojo

A través de la espectroscopía de infrarrojo se logró detectar la presencia de las bandas de absorción correspondientes a los enlaces de los elementos presentes en la muestra [152]. El análisis fue realizado a temperatura ambiente en un equipo *Perkin-Elmer FTIR Spectrometer Paragon 1000 PC™* en un intervalo de frecuencia de 400 a 1400  $\text{cm}^{-1}$ , en donde las bandas de absorción son producidas principalmente por fenómenos intra-moleculares, los cuales son específicos para cada material.

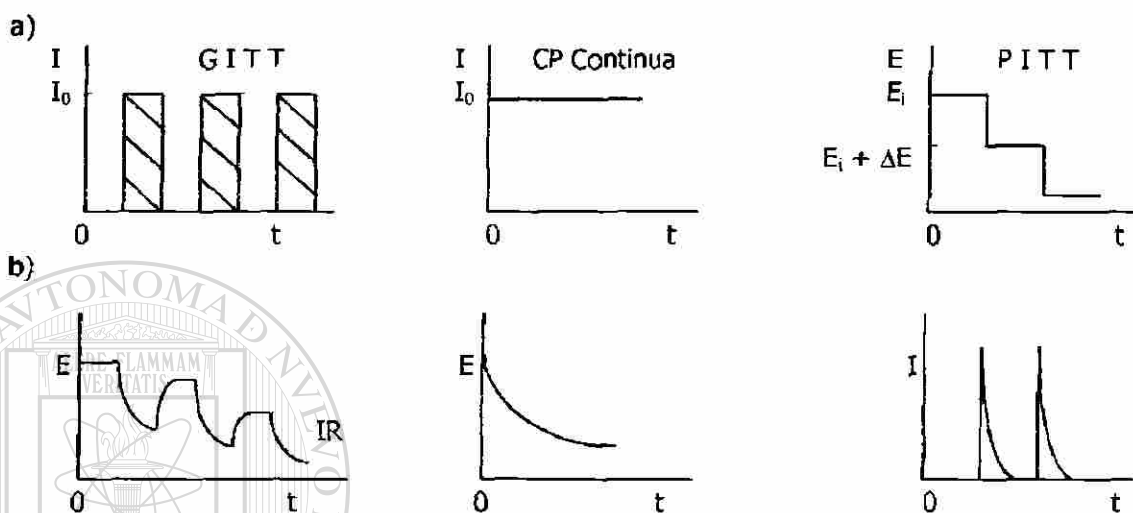
Para llevar a cabo la medición se preparó una pastilla de 13 mm de diámetro, la cual fue prensada a 1.5 toneladas de presión y estaba constituida por el material sintetizado y por bromuro de potasio ( KBr ) [Aldrich 22,186-4] en una proporción en peso de 1:20. Enseguida dicha pastilla fue colocada en un portamuestras, el cual fue introducido dentro del espectrofotómetro y posteriormente se llevó a cabo su análisis.

---

### 2.3 Técnicas electroquímicas

El empleo de las técnicas electroquímicas para conocer el mecanismo del proceso de inserción ocurrido en un electrodo de disolución sólida, durante la descarga de una celda electroquímica, ha sido fundamental para conocer la naturaleza de la reacción de inserción. En este sentido, los experimentos electroquímicos pueden llevarse a cabo en modos galvanostático y potencioestático, esto es a través de la aplicación de corriente controlada, o bien potencial controlado, sea de manera continua o intermitente. Generalmente, las técnicas electroquímicas más utilizadas son la

valoración galvanostática intermitente ( GITT ) y la valoración potencioestática intermitente ( PITT ), ver apéndice A. Las dos técnicas anteriormente mencionadas se describen de manera gráfica en la figura 6.



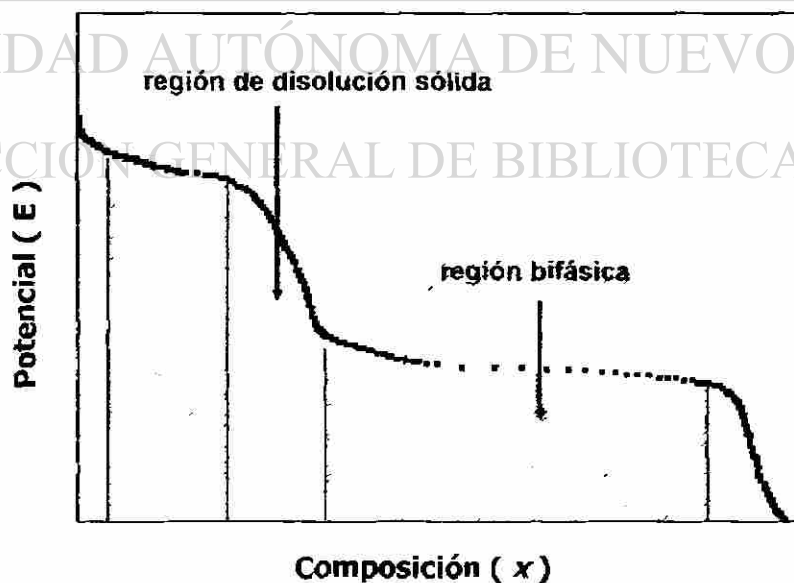
**Figura 6.** Esquema electroquímico donde se ha representado en a) aplicación de una variable controlada, corriente o voltaje y b) respuesta del sistema a esta variable.

### 2.3.1 Caracterización de los sistemas de inserción

Desde hace varios años, diferentes técnicas electroquímicas han sido desarrolladas con la finalidad de caracterizar un sistema de inserción y conocer aspectos termodinámicos y cinéticos del mismo [17, 98-99, 153-154]. La introducción de estas técnicas para caracterizar los sistemas de inserción fue realizada por Weppner [98] y Wen [99] a finales de la década de los 70's. A partir de entonces, la aplicación de estas técnicas ha permitido construir diagramas potencial-composición ( $E$  vs  $x$ ), corriente-potencial ( $I$  vs  $E$ ), capacidad incremental-composición o potencial

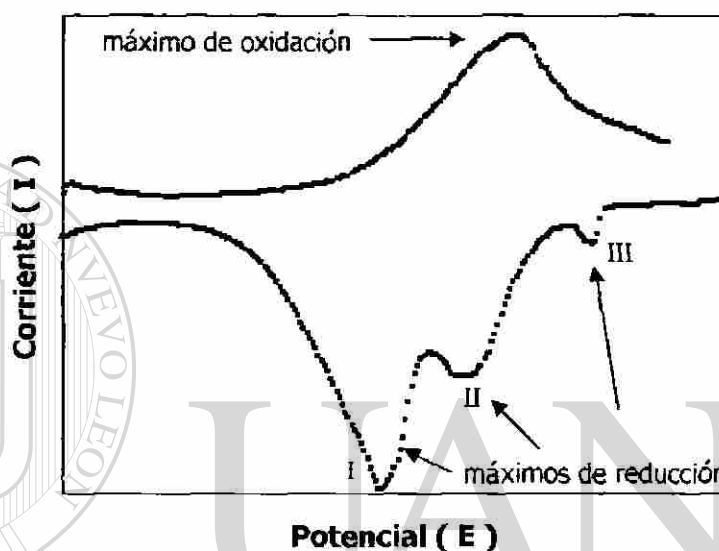
(  $-\partial\chi/\partial E$  vs  $x$ , o  $-\partial\chi/\partial E$  vs  $E$  ) y corriente-tiempo (  $I$  vs  $t$  ) bajo los cuales se ha logrado obtener informaciones cinética y termodinámica de los sistemas de inserción.

De acuerdo con lo anterior, la información permite inferir a través del diagrama  $E$  vs  $x$ , la máxima cantidad del ion insertado, así como también las distintas transformaciones de fase que ocurren en el electrodo de inserción, es decir si el sistema se comporta como una región de disolución sólida ( variación continua del potencial con respecto a la composición ) o la existencia de regiones bifásicas ( donde el potencial permanece constante ), ver figura 7. La aparición de la primera se da debido a que se tiene una inserción homogénea, es decir no hay interacción ion-ion y depende únicamente de la difusión del ion insertado, mientras que la presencia de la segunda ocurre debido a la histéresis provocada por el movimiento de la interfase entre las dos fases existentes, es decir depende de la difusión del ion en ambas fases y del proceso de transferencia iónica del electrolito a la interfase del electrodo [98-99].



**Figura 7.** Diagrama potencial-composición (  $E$  vs  $x$  ).

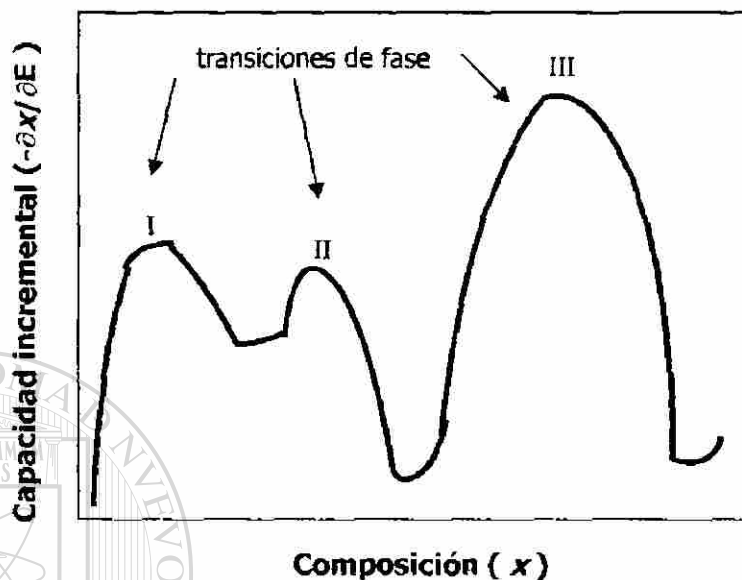
Por otro lado, en el diagrama corriente-potencial (  $I$  vs  $E$  ) se observa más claramente la existencia de procesos, ya que los cambios de pendiente detectados en la curva  $E$  vs  $x$  se manifiestan como picos ( máximos de reducción u oxidación ) [153] en este diagrama, ver figura 8. Además, permite detectar cambios que no lograron ser detectados en el diagrama  $E$  vs  $x$ .



**Figura 8.** Diagrama corriente-potencial (  $I$  vs  $E$  ).

En 1979, Thompson [153] introdujo el término espectroscopía electroquímica de potencial para renombrar a la ya conocida técnica PITT, al sistematizarla para detectar con alta resolución los distintos procesos que ocurren en una reacción de inserción. De esta forma surgió la llamada capacidad incremental (  $-\partial\chi/\partial E$  ) la cual permite obtener mejor información que con el diagrama potencial-composición (  $E$  vs  $x$  ) cuando se representa en función de la composición,  $x$ , o del potencial,  $E$ , ayudando a identificar las transiciones de fase existentes en el electrodo de inserción, sean continuas o de primer orden ( disolución sólida o regiones bifásicas, respectivamente ) estando las

primeras, generalmente, asociadas a distintos fenómenos de orden-desorden, ver figura 9.



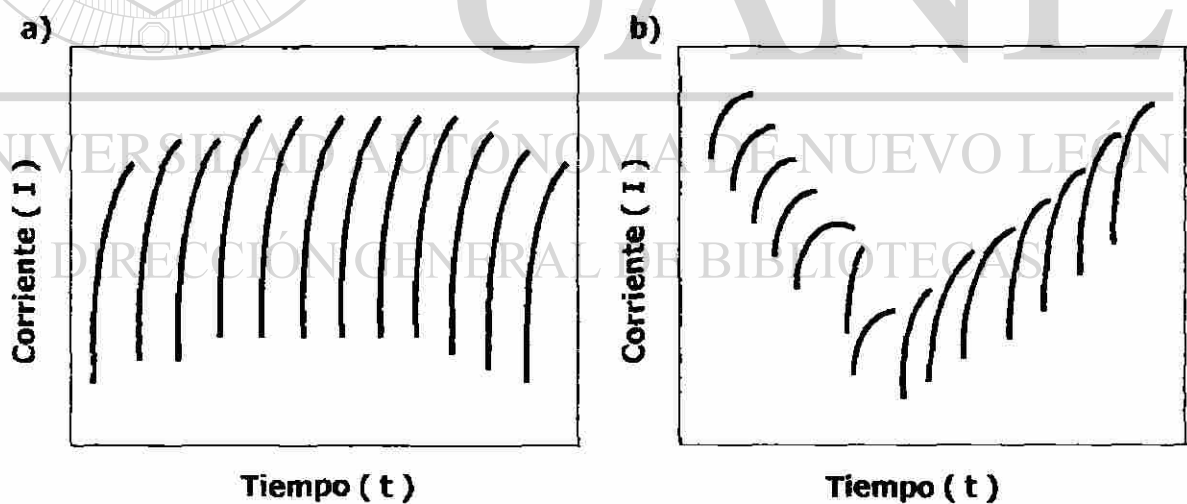
**Figura 9.** Diagrama capacidad incremental-composición ( $-\partial x / \partial E$  vs  $x$ ).

Si bien es cierto que esta herramienta electroquímica ha servido para caracterizar sistemas de inserción, se ha encontrado con la limitante de no poder caracterizar sistemas electroquímicos que se llevan a cabo mediante una reacción lenta, es decir sistemas que son desfavorecidos cinéticamente.

Chabre y Mougnet [154] durante la década de los 90's desarrollaron la sistematización de las técnicas electroquímicas a través de un sistema computarizado que permite llevar a cabo el estudio electroquímico de los procesos de óxido-reducción que suceden en el electrodo de inserción. Este sistema cuenta con un microprocesador multicanal que opera de manera independiente en modos galvanostático o potencioestático, permitiendo con el empleo de esta herramienta determinar de manera

más precisa el comportamiento electroquímico del material activo en estudio, aún y cuando en algunos de ellos la reacción de inserción ocurre de manera lenta [155-156]. Por lo anterior, esta técnica es mejor conocida como espectroscopía electroquímica por pasos de potencial ( SPEC'S ), ver apéndice A.

Esta técnica ha sido de gran ayuda para lograr una completa caracterización de los sistemas de inserción que transcurren a través de una cinética lenta, al permitir hacer un análisis del perfil de las curvas de relajación I-t, con lo cual se puede conocer la naturaleza de los procesos existentes en el electrodo de inserción [154-158]. Por ejemplo, si en cada paso de potencial se observa cómo varía, al relajarse el sistema, la intensidad de corriente en función del tiempo se puede deducir si el sistema atraviesa una disolución sólida, o bien una región bifásica, ver figura 10.



**Figura 10.** Diagrama corriente-tiempo ( I vs t ) donde se muestra el comportamiento de las curvas de relajación I-t cuando el sistema electroquímico atraviesa distintas regiones en a) disolución sólida y b) región bifásica.

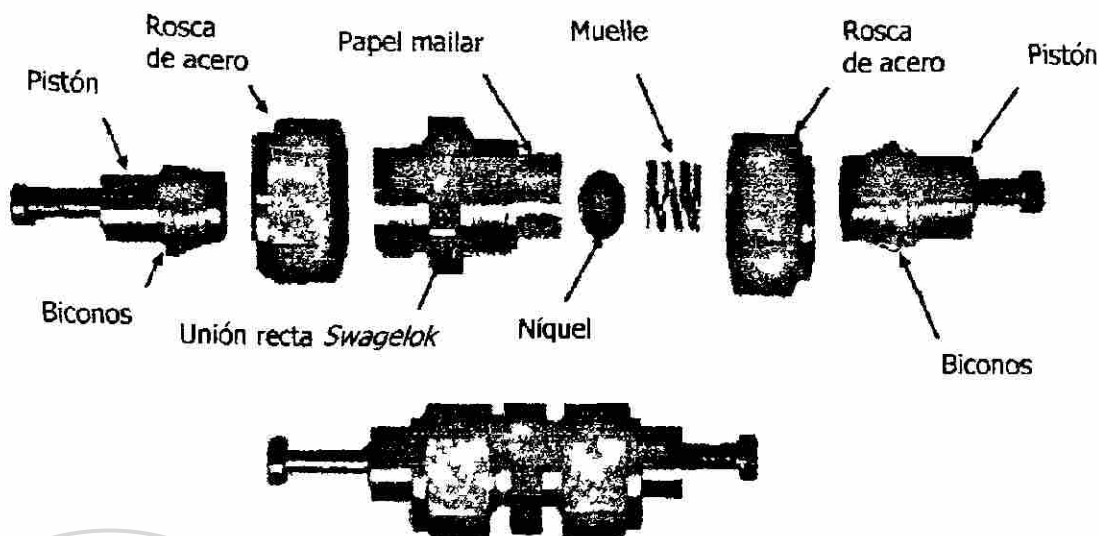
### 2.3.2 Inserción electroquímica de litio, sodio y zinc en $\beta$ -MoO<sub>3</sub>

Como se describió anteriormente, la dificultad para preparar  $\beta$ -MoO<sub>3</sub> en forma pura ha limitado anteriormente la realización de estudios acerca de las propiedades electroquímicas, catalíticas, ópticas y eléctricas de este material. En este sentido, en la presente investigación, considerando la gran importancia que esto tendría, se ha determinado que una vez sintetizado y caracterizado el  $\beta$ -MoO<sub>3</sub>, éste será utilizado como electrodo de inserción para conocer la posible aplicación de  $\beta$ -MoO<sub>3</sub> en dispositivos de naturaleza electroquímica.

Para cumplir con este propósito, se han utilizado las técnicas de electroquímicas para realizar los experimentos tanto en modo galvanostático como en modo potencioestático bajo distintas condiciones que dependerán de la naturaleza de los óxidos utilizados como cátodo y ánodo.

#### 2.3.2.1 Condiciones experimentales

La inserción electroquímica de litio, sodio y zinc en  $\beta$ -MoO<sub>3</sub> se llevó a cabo a través de la carga-descarga de varias celdas electroquímicas tipo *Swagelok*<sup>TM</sup>, ver figura 11. El ensamblaje de dicha celda electroquímica se llevó a cabo dentro de una caja seca *MBraun*<sup>TM</sup> bajo atmósfera de argón, la cual presenta un contenido en agua y oxígeno menor a 1 ppm, evitando con ello posibles reacciones del litio y sodio con la humedad y el oxígeno del ambiente.



**Figura 11.** Celda electroquímica tipo *Swagelok*<sup>TM</sup>.

Primeramente, se colocó como cátodo una pastilla de 7mm de diámetro hecha de una mezcla de  $\beta$ - $\text{MoO}_3$ , carbón y aglutinante ( Etilen-propilen-dien-terpolímero, EPDT, al 0.5 % en Ciclohexano ) [Aldrich 20,052-2 y 17,919-1, respectivamente] en proporción 89:10:1, para cuando se insertó litio y sodio, y en proporción 60:39:1 para cuando se insertó zinc. Cada pastilla fue prensada a 1.5 toneladas de presión y contó con un peso de alrededor de 20 mg para experimentos galvanostáticos y cerca de 40 mg para experimentos potencioestáticos. Adicionalmente, ésta fue sometida a 100° C en un horno eléctrico *FELISA*<sup>TM</sup> por un tiempo de 30 minutos para secarla por completo y eliminar así el disolvente.

Posteriormente, se colocó encima de ella dos trozos de papel de fibra de vidrio #25 [Aldrich Z13,417-1] como separador y como ánodo una pastilla o lámina del metal a insertar, Li [Aldrich 32,008-0], Na [Aldrich 26,271-4] o Zn [Aldrich 35,602-6].



Enseguida se colocó una laminilla de níquel, Ni [Aldrich 35,755-3] en forma de círculo, la cual actuó como colector de corriente y se agregó 1 mL de una disolución como electrolito, la cual fue preparada en función del metal a insertar y de la estabilidad del sistema electroquímico en el intervalo de trabajo deseado. Para el caso del litio se utilizó una disolución 1 molar de  $\text{LiPF}_6$  en Carbonato de Etileno ( EC ) / Dimetil Carbonato ( DMC ) [EM Industries, Merck KgaA™] 1:1 [73], para el sodio una disolución 1 molar de  $\text{NaClO}_4$  [Aldrich 41,024-1] en Carbonato de Propileno ( PC ) [Aldrich P5,625-2] [159] y para el zinc una disolución 0.2 molar de  $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  [Aldrich 29,006-8] en Carbonato de Etileno ( EC ) [Aldrich E2,625-8] / Dimetil Sulfoxido ( DMSO ) [Aldrich 27,438-0] en proporción 1:4 [12].

Tanto el electrolito utilizado para sodio como para zinc fueron preparados en el laboratorio en total ausencia de humedad y fueron almacenados dentro de una caja seca *MBraun*™ bajo atmósfera de argón para evitar su descomposición.

Finalmente, se colocó un resorte sobre el disco de níquel y se selló herméticamente la celda.

Una vez ensamblada la celda, ésta se extrajo de la caja seca y se conectó al *MacPile*™, el cual es un equipo diseñado especialmente para este tipo de estudios electroquímicos en materiales sólidos [160]. Este equipo cuenta con un microprocesador que opera de manera independiente a través de canales en modo galvanostático y potencioestático, permitiendo llevar a cabo el análisis de manera simultánea en el intervalo de 0.1 a 100 mA · h. El intervalo de potencial de trabajo es

de  $\pm 5$  V con una resolución de barrido de 1.25 mV para experimentos potencioestáticos y un rango de corriente aplicada de 10  $\mu$ A a 10 mA con una resolución de 2.5  $\mu$ A para experimentos galvanostáticos. La duración de paso de potencial o paso de corriente es de 10 s a 10000 h y en ambos casos están controlados periódicamente cada 10 segundos. De esta forma es posible realizar experimentos de manera continua o intermitente en los cuales el proceso de difusión del ion a insertar puede ser lento y por tal motivo requerir largos tiempos de relajación.

Las celdas electroquímicas fueron descargadas a distintos valores de potencial entre 1.0 y 0.01 V. Se aplicaron densidades de corriente del orden de  $\pm 80$ ,  $\pm 150$  y  $\pm 400$   $\mu$ A  $\cdot$  cm<sup>-2</sup> bajo condiciones galvanostáticas, en donde se registró la variación del potencial como respuesta a la aplicación de los pequeños pulsos de corriente, y velocidades de barrido del orden de  $\pm 10$  mV cada 2, 6, 12, 24 y 36 h en los experimentos potencioestáticos, en donde se registró la intensidad de corriente generada como respuesta al barrido de potencial aplicado. Estas condiciones se determinaron en función de la naturaleza del  $\beta$ -MoO<sub>3</sub> y de los iones insertados.

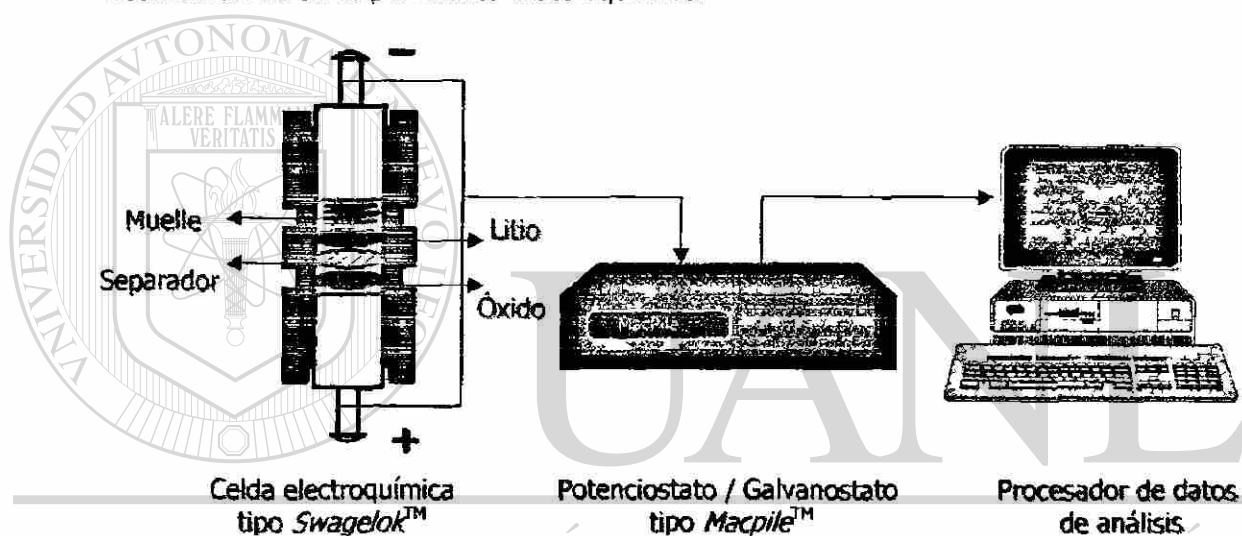
## DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

De acuerdo con lo anterior, los experimentos fueron realizados en condiciones cercanas al equilibrio, es decir cuando la corriente circulante en el sistema electroquímico se mantuvo cercana a el valor de cero o cuando el potencial de la celda permaneció constante en función del tiempo. Todas las celdas se mantuvieron bajo temperatura constante (  $25^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$  ) dentro de una incubadora *Shell Lab*<sup>TM</sup> durante todo el proceso de inserción. En cada caso, la cantidad de ion insertado fue

determinada por la ley de Faraday tomando en cuenta la masa del material activo y la carga total que circuló por el sistema.

Para el análisis detallado de los datos electroquímicos obtenidos del *MacPile*<sup>TM</sup>, se utilizó el programa de aplicación *Kaleidagraph*<sup>TM</sup> [161].

En la figura 12 se muestra de manera general un esquema acerca de la realización de un experimento electroquímico.



**Figura 12.** Esquema de una celda electroquímica tipo *Swagelok*<sup>TM</sup> conectada a un sistema multicanal potencióstato / galvanostato tipo *MacPile*<sup>TM</sup>.

### 2.3.3 Inserción electroquímica en $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Como se ha mencionado, durante la síntesis de óxidos de molibdeno es común la presencia de hidratos como óxidos precursores. En base a reportes encontrados en bibliografía acerca de la inserción de iones como litio o hidrógeno en hidratos de óxidos de metales de transición [162-167], se decidió adicionalmente a los objetivos

planteados en esta tesis, probar el hidrato precursor de  $\beta\text{-MoO}_3$  como cátodo en una celda electroquímica para llevar a cabo la inserción de litio, sodio y zinc, en él y conocer más acerca de su naturaleza.

El procedimiento de inserción fue similar al descrito para  $\beta\text{-MoO}_3$  y las condiciones experimentales empleadas fueron muy similares. Sólo que en este caso el material activo empleado como cátodo fue el hidrato precursor de  $\beta\text{-MoO}_3$ .

#### 2.4 Determinación de la energía libre de la reacción de inserción, $\Delta G$

El estudio de las reacciones de inserción por métodos electroquímicos permite medir directamente la diferencia de potencial existente entre los electrodos, negativo y positivo, de una celda y relacionarla directamente con un gradiente de potencial químico entre el cátodo y el ánodo a través de la siguiente ecuación:

$$E = -(\mu_c - \mu_a) / ze \quad (6)$$

Donde, E es el potencial de la celda en circuito abierto,  $(\mu_c - \mu_a)$  es el gradiente de potencial químico existente entre el cátodo y el ánodo, y z es la carga del ion.

La medición del voltaje de la celda electroquímica en el equilibrio, en función de la carga que ha pasado entre los electrodos, es equivalente a medir el potencial químico,  $\mu_i$ , en función de la composición, x. Puesto que se parte de compuestos sólidos puros, la actividad de los mismos es  $a_A = 1$  por lo que el potencial

electroquímico es igual al potencial químico y por lo tanto está asociado con la energía libre de la reacción de inserción,  $\Delta G$  [88]. Desde el punto de vista de la termodinámica, en una reacción de inserción el potencial químico de la especie insertada,  $\mu_i$ , se incrementa con la concentración de la especie huésped, mientras que el potencial de la celda,  $E$ , disminuye al irse acumulando los iones en el cátodo. Por ello, considerando la reacción de inserción  $xA + M \rightarrow A_xM$ , el  $\Delta G$  puede determinarse a través de la integración del potencial,  $E$ , en función de la composición,  $x$ , a partir de siguiente la ecuación:

$$\Delta G = -Z_A F \int_{x_0}^{x_1} E dx \quad (7)$$

Donde,  $Z_A$  es la carga de la especie electroactiva A en el electrolito y F es la constante de Faraday ( 96487 C / mol-electrón ) [12].

Los experimentos de inserción de Li, Na y Zn en  $\beta$ -MoO<sub>3</sub> se llevaron a cabo en modo potencioestático, en donde se aplicaron velocidades de barrido de alrededor de  $\pm 10$  mV cada 6, 12 ó 24 h como máximo para alcanzar condiciones de equilibrio.

## DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

### 2.5 Determinación del coeficiente de difusión química, $D$

El empleo de las técnicas electroquímicas, en modos potencioestático o galvanostático, para determinar las propiedades de transporte en los sólidos es de gran utilidad dentro de la química, pues a partir de estas técnicas se puede conocer el coeficiente de difusión química,  $D$ , de la especie insertada, el cual es el responsable de la velocidad con la que puede ser insertada-desinsertada una especie [168] y además

al estar éste relacionado directamente con la potencia específica del sistema de inserción puede determinar su posible aplicación práctica [97].

En este trabajo de investigación, la determinación de  $D$  se llevó a cabo a través del método potencioestático, donde se aplicó la ecuación de aproximación de tiempos cortos, ver apéndice B. Para este propósito, se realizó la descarga de varias celdas electroquímicas de configuración A ( Li, Na y Zn ) / electrolito /  $\beta$ -MoO<sub>3</sub> en las cuales se aplicaron condiciones lentas de reacción con la finalidad de tener condiciones cercanas al equilibrio, llegando a aplicar en algunos casos velocidades de barrido de alrededor de  $\pm 10$  mV cada 6, 12 ó 24 h, en función de la especie insertada. La pastilla utilizada como cátodo en estos experimentos fue preparada con  $\beta$ -MoO<sub>3</sub> como material activo, sin embargo, para homogeneizar la muestra, éste fue pasado a través de una malla #400 mesh ( *Tyler ASTM 11 Specifications* ) lo que condujo a un tamaño de partícula menor a 38  $\mu$ m.

El análisis se llevó a cabo en las regiones donde el sistema se comportó de manera homogénea, es decir, regiones de disolución sólida en donde se tiene la presencia de una fase solamente.

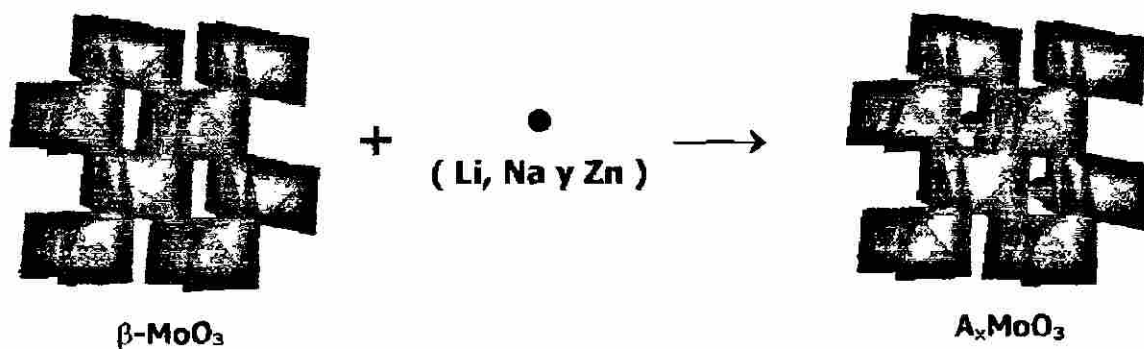
## 2.6 Síntesis de nuevos bronceos A<sub>x</sub>MoO<sub>3</sub> ( A = Li, Na y Zn )

En virtud de que los óxidos de metales de transición pueden llegar a experimentar reacciones de inserción en su enrejado cristalino, y dadas las características estructurales de  $\beta$ -MoO<sub>3</sub>, se ha encontrado interesante el poder llevar a

cabo la preparación de nuevos bronceos,  $A_x\text{MoO}_3$ , con litio, sodio y zinc a través de métodos electroquímicos mediante una reacción de inserción. Anteriormente se mencionó que McCarron et al. [19], y Figlarz et al. [18], reportaron que es posible llevar a cabo la inserción de hidrógeno y litio en  $\beta\text{-MoO}_3$ . Sin embargo, en dichos trabajos tanto la inserción de litio como de hidrógeno se llevó a cabo a través de métodos químicos y sólo se reportó la máxima cantidad insertada para cada caso. Esta situación ha estado limitada por la obtención de  $\beta\text{-MoO}_3$  impuro. De ahí el interés que se tiene de poder sintetizar  $\beta\text{-MoO}_3$  libre de impurezas, pues de lograrse esto, se podrán preparar nuevos bronceos  $A_x\text{MoO}_3$  ( $A = \text{Li}, \text{Na}$  y  $\text{Zn}$ ) de composición específica a través de una reacción de inserción electroquímica, los cuales podrán ser utilizados para obtener información acerca de sus propiedades, con lo cual se podrá determinar la posible aplicación práctica de este óxido sintetizado.

### 2.6.1 Condiciones experimentales

La síntesis de los bronceos  $A_x\text{MoO}_3$  ( $A = \text{Li}, \text{Na}$  y  $\text{Zn}$ ) se llevó a cabo a través de una reacción de inserción como la que se muestra en la figura 13.



**Figura 13.** Esquema de la reacción de inserción en  $\beta\text{-MoO}_3$ .

En general, la preparación de los compuestos de inserción puede llevarse a cabo por medio de métodos químicos o electroquímicos según se describe a continuación:

En el método químico la síntesis se lleva a cabo poniendo en contacto el material anfitrión con la especie a insertar, esta última en fase vapor o en disolución. La ventaja de utilizar este método es la posibilidad de preparar grandes cantidades de producto, sin embargo, presenta el inconveniente de que sólo es posible preparar bronce con un alto contenido de catión insertado, sin dar la posibilidad de preparar bronce de composiciones intermedias que permitan conocer el mecanismo de inserción. Por el contrario, en el método electroquímico se puede tener un control estricto sobre la reacción de inserción en todo momento, lo que permite preparar bronce de composición intermedia con los cuales se puede conocer más a detalle el mecanismo de reacción a través de la formación o transición de fases, así como también los aspectos termodinámicos y cinéticos bajo los cuales se lleva a cabo el proceso de inserción. Sin embargo, su gran limitante es que sólo permite preparar pequeñas cantidades de producto ( ~ 100 mg ) [12].

En la presente investigación se llevó a cabo la síntesis de los bronce  $A_x\text{MoO}_3$  por medio del método electroquímico. Las condiciones experimentales empleadas en este caso fueron similares a las descritas para la inserción de litio, sodio y zinc, utilizando en esta ocasión pastillas con 100% de  $\beta\text{-MoO}_3$  como cátodo.



Una vez sintetizados y aislados los bronceos  $A_x\text{MoO}_3$ , éstos fueron caracterizados por la técnica de difracción de rayos-X en polvos. Igualmente, algunos de ellos fueron analizados mediante las técnicas de reflectancia difusa y espectroscopía de impedancia compleja para evaluar sus propiedades ópticas y eléctricas, respectivamente.

## 2.7 Evaluación de las propiedades ópticas de los bronceos $A_x\text{MoO}_3$

La evaluación de las propiedades ópticas en óxidos de metales de transición es de gran importancia dada la posibilidad de utilizarlos como material activo en dispositivos de naturaleza electrocromática [169-173]. Aunque se han encontrado reportes en la bibliografía de estudios acerca del electrocromismo que presentan algunas películas policristalinas de óxidos de molibdeno y algunos hidratos de este mismo óxido [174-177], la mayoría de estos estudios han sido realizados utilizando el  $\alpha\text{-MoO}_3$ , la fase termodinámicamente estable del trióxido de molibdeno.

La medición de color se llevó a cabo colocando uniformemente una capa del material a analizar sobre un portamuestras de acero, posteriormente éste fue ensamblado en un colorímetro *Color eye MacBeth 7000A*<sup>TM</sup>, en donde se llevó a cabo el análisis de color mediante la medición de la reflectancia en función de la longitud de onda.

## 2.8 Evaluación de las propiedades eléctricas de los bronce $A_xMoO_3$

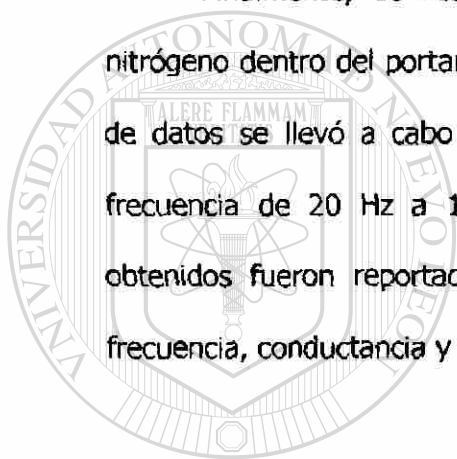
La medición de las propiedades eléctricas de los bronce  $A_xMoO_3$  se llevó a cabo a través de la técnica de espectroscopía de impedancia compleja, cuyas medidas se realizan en corriente alterna [178-181]. Esta técnica permite obtener información acerca de la naturaleza eléctrica del material, con lo cual se puede conocer si el material se comporta como un material conductor o como un material aislante. Las mediciones de resistividad en este caso se llevaron a cabo en un analizador de impedancias *4284-A Hewlett-Packard™*, que mide en un intervalo de frecuencia de 20 Hz a 1 MHz.

Primeramente se prepararon pastillas del material a analizar, las cuales fueron previamente prensadas a 1.5 toneladas de presión para que presentaran 1 mm de espesor y 5 mm de diámetro. Posteriormente dichas pastillas fueron recubiertas por ambos lados, en algunos casos con una fina capa de plata, la cual se dispersó en ciclohexano [Aldrich 17,919-1] para su mejor manejo evitando en todo momento el contacto entre ambas caras de la pastilla; mientras que en otras el recubrimiento consistió de una fina capa de oro, la cual fue aplicada en ambas caras de la pastilla utilizando la técnica de depositación de oro bajo atmósfera de argón. Una vez realizado lo anterior, las pastillas fueron colocadas en un horno eléctrico *FELISA™* a 100°C para secar por completo el material y eliminar cualquier impureza presente.

El siguiente paso consistió en montar la pastilla en el portamuestras del equipo de medición. Lo anterior se hizo colocándola entre dos laminillas las cuales actuaron

como electrodos de tal manera que cada una de las caras de la pastilla hiciera contacto directo con su respectivo electrodo sin llegar a tocarse entre sí. Después, el portamuestras fue cerrado herméticamente y colocado dentro de una cámara de calentamiento en donde la muestra fue previamente calentada hasta 100°C durante 1 hora y enfriada a temperatura ambiente eliminando así el agua adsorbida en la superficie.

Finalmente, se realizó la medición haciendo pasar un flujo constante de nitrógeno dentro del portamuestras durante todo el experimento [182]. La recolección de datos se llevó a cabo a temperatura ambiente en un intervalo de medición de frecuencia de 20 Hz a 1 MHz tomando diez puntos por década. Los resultados obtenidos fueron reportados en términos de resistividad a partir de los datos de frecuencia, conductancia y admitancia recopilados.



UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## CAPÍTULO 3

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Síntesis

En el presente trabajo de investigación se llevó a cabo la síntesis de  $\beta$ - $\text{MoO}_3$ , el cual es un polimorfo del trióxido de molibdeno ( $\text{MoO}_3$ ) obtenido bajo condiciones moderadas de reacción. La síntesis de  $\beta$ - $\text{MoO}_3$  involucró primeramente la obtención de un material precursor, el cual resultó ser amorfo a la difracción de rayos-X.

Posteriormente, al ser calentado el precursor a una temperatura de  $250^\circ\text{C}$  bajo atmósfera de oxígeno, dio origen a la formación de  $\beta$ - $\text{MoO}_3$ .

#### DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Primeramente se llevó a cabo el intercambio iónico de una disolución acuosa de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en una resina ácida. La disolución acuosa resultante presentó una ligera coloración verdosa y un  $\text{pH} = 1.6$ . Teóricamente es de esperar que un eficiente intercambio iónico conduzca a la formación del *ácido molibdico* ( $\text{H}_2\text{MoO}_4$ ). Aunque existe en la literatura informes de la existencia de este ácido en disolución, no se ha podido aislar debido a su inestabilidad térmica. De hecho, se encontró que el *ácido molibdico* que ofrecen algunas compañías comerciales es, en realidad, di-molibdato de

amonio, el cual presenta tan sólo 85% de  $\text{MoO}_3$  [Aldrich, 23,208-4]. Lo anterior obligó a tratar con cuidado la disolución resultante del intercambio iónico a fin de que el  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  no se descompusiera a un producto indeseable. En este caso la disolución de *ácido molibídico* se sometió a un proceso lento de secado a vacío, el cual se llevó a cabo a temperatura ambiente. Como resultado de este proceso se recolectó un *polvo verde pálido*, del cual se tomó una parte para ser tratado térmicamente y el resto fue almacenado para su posterior caracterización.

La temperatura seleccionada para el tratamiento térmico fue menor a los  $300^\circ\text{C}$ , buscando con ello evitar la formación del  $\alpha\text{-MoO}_3$ , que es el compuesto estable del trióxido de molibdeno. El tiempo de exposición a esta temperatura fue de 2 horas, manteniéndose en todo momento bajo flujo constante de oxígeno.

Finalmente, se obtuvo un polvo de color amarillo-verdoso, el cual fue almacenado dentro de una caja seca *MBraun*<sup>TM</sup> bajo atmósfera de argón para su posterior caracterización.

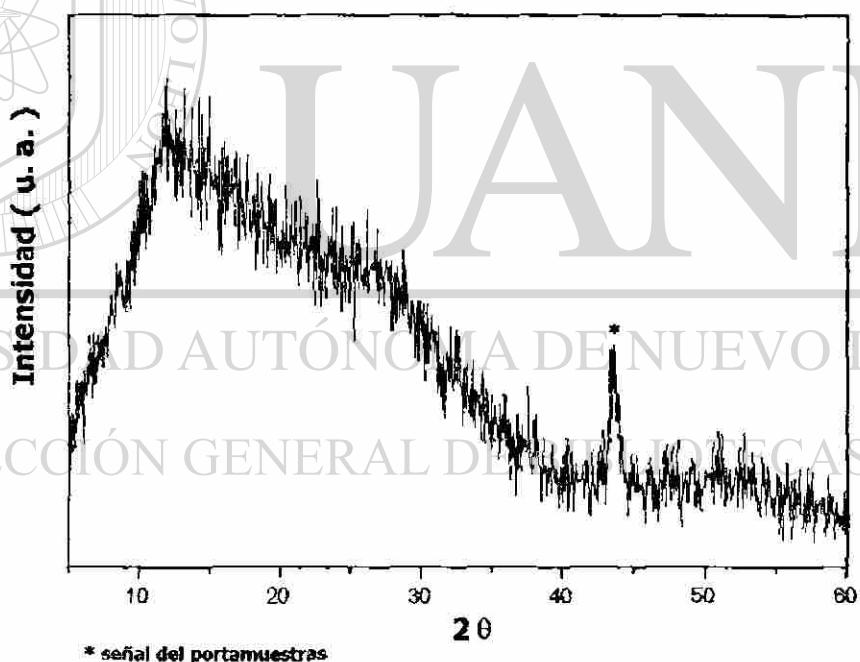
## DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

### 3.2 Caracterización

La caracterización de ambos materiales, tanto del *polvo verde pálido*, el cual resultó ser el precursor de  $\beta\text{-MoO}_3$ , como de este último, se llevó a cabo mediante la utilización de diversas técnicas analíticas, las cuales fueron mencionadas en el capítulo anterior de este trabajo, revelando los resultados que se describen a continuación.

### 3.2.1 Análisis de difracción de rayos-X del *polvo amorfo*

El análisis de difracción de rayos-X reveló que el *polvo* resultó ser un material amorfo, tal y como se observa en la figura 14. Como puede apreciarse en la figura, a excepción de la reflexión correspondiente al portamuestras, se tiene la total ausencia de reflexiones que pudieran indicar la presencia de un material cristalino. Lo que si es notorio es la presencia de una banda ancha a bajos ángulos, típica de un material amorfo. Ante tal evidencia se puede concluir que el *polvo* obtenido por intercambio iónico y secado a vacío es un material amorfo.



**Figura 14.** Diagrama de difracción de rayos-X del *polvo* obtenido mediante el secado a vacío de una disolución de ácido molibdico.

Esta situación se presenta debido a las condiciones moderadas empleadas para la obtención de  $\beta\text{-MoO}_3$ , pues bajo estas condiciones, se tiene muy poca movilidad de

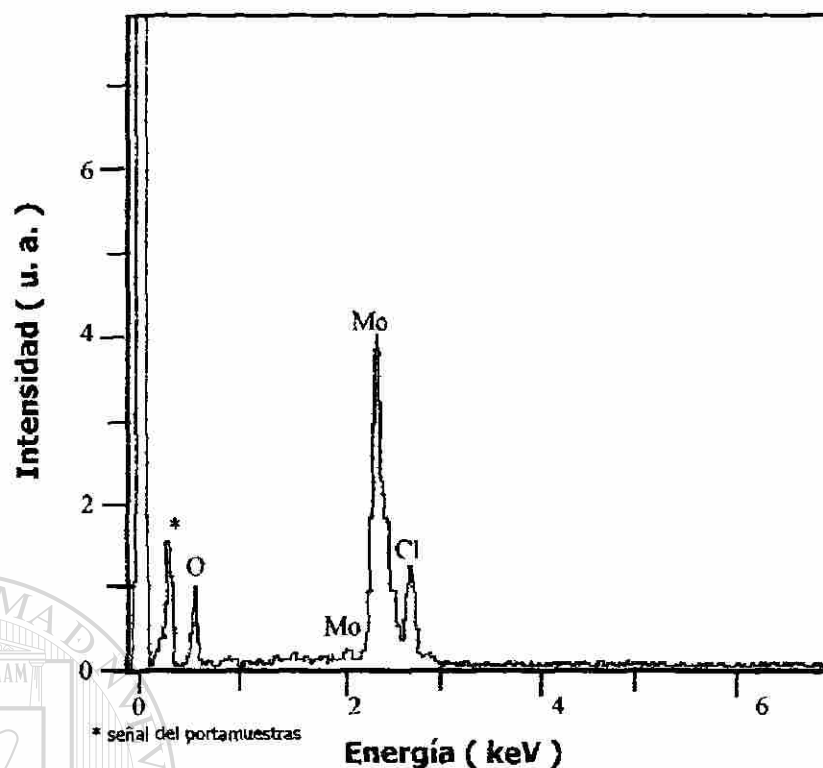
los reactantes, y la energía empleada no es suficiente para lograr la formación de un material cristalino, por lo que es factible la presencia de un material amorfo. Cabe mencionar que a partir de este momento se hará referencia al material obtenido como el *polvo amorfo*.

Con la finalidad de descartar la presencia de impurezas en el *polvo amorfo*, las cuales pudieran presentarse como consecuencia del intercambio iónico involucrado, se decidió llevar a cabo un análisis a través de la espectroscopía de dispersión de energía.

La realización de este análisis permitió conocer la naturaleza elemental del *polvo amorfo*.

### **3.2.2 Análisis de dispersión de energía del *polvo amorfo***

La exposición del *polvo amorfo* al análisis de dispersión de energía, reveló que éste está constituido por molibdeno, oxígeno e hidrógeno y contaminado con cloro, elementos que están asociados con los picos observados en el diagrama de la figura 15. Aunque la presencia de cloro no se esperaba, es justificable debido a que la resina se lavó varias veces con ácido clorhídrico antes de llevar a cabo el intercambio iónico, por lo que es factible que el cloro detectado corresponda al ácido remanente presente en el *polvo amorfo*, de tal forma que el cloro se mantenga adsorbido a la superficie del compuesto sin llegar a formar parte de la constitución química del mismo.



**Figura 15.** Diagrama de dispersión de energía del *polvo amorfo*.

No obstante, el aspecto más interesante a destacar en este análisis es la ausencia del pico correspondiente a la señal de sodio, elemento que podría estar presente debido a un ineficiente intercambio iónico durante la etapa de síntesis de  $\beta\text{-MoO}_3$ . Lo anterior permite concluir que el intercambio iónico ocurre de manera completa, por lo que el *polvo amorfo* se encuentra libre de sodio como impureza.

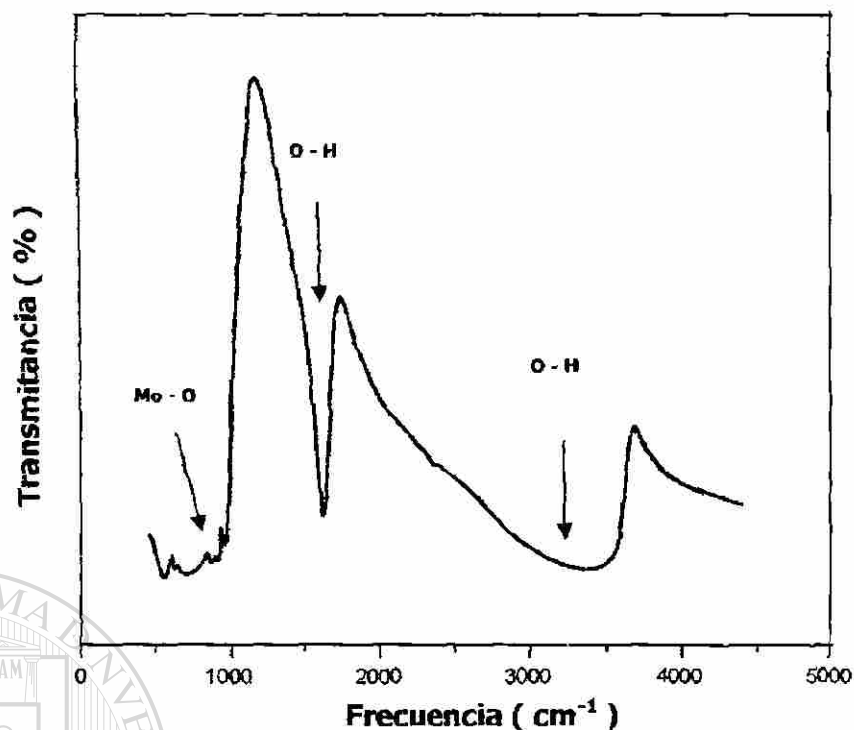
Dado el historial de la preparación de la muestra, se consideró interesante llevar a cabo un análisis de infrarrojo para determinar si durante el proceso de secado a vacío el agua que se encuentra presente en el material tanto en forma física como en forma química se eliminó completamente, ya que como se recordará el *polvo amorfo* provenía de una disolución acuosa.



### 3.2.3 Análisis de infrarrojo del *polvo amorfo*

Se ha visto cómo la difracción de rayos-X y la dispersión de energía han revelado información muy importante acerca de la naturaleza del *polvo amorfo*, sin embargo, ninguno de los dos análisis ha mostrado información acerca de la presencia o ausencia de agua, lo que bien puede detectarse a través del análisis de infrarrojo.

El análisis de infrarrojo reveló que el *polvo amorfo* se encuentra hidratado, lo que lleva a suponer que aún y cuando éste fue sometido a un proceso de secado a vacío, al final aún se mantiene hidratado, conservando moléculas de agua de constitución, es decir, el *polvo amorfo* es un óxido hidratado. Lo anterior se concluyó en base a la existencia de las bandas de absorción observadas en el espectro de infrarrojo, las cuales de acuerdo con los valores de frecuencia a los que aparecen fueron asociadas con los enlaces hidroxilo, O – H, de las moléculas de agua que están unidas tanto en forma química como en forma física ( $\nu = 3500 \text{ cm}^{-1}$  y  $1615 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente). Adicionalmente se detectó la presencia de la banda de absorción a baja frecuencia ( $\nu = 960 \text{ cm}^{-1}$ ) que corresponde al enlace metálico molibdeno-oxígeno, Mo – O, ver figura 16.



**Figura 16.** Espectro de infrarrojo del *polvo amorfo*.

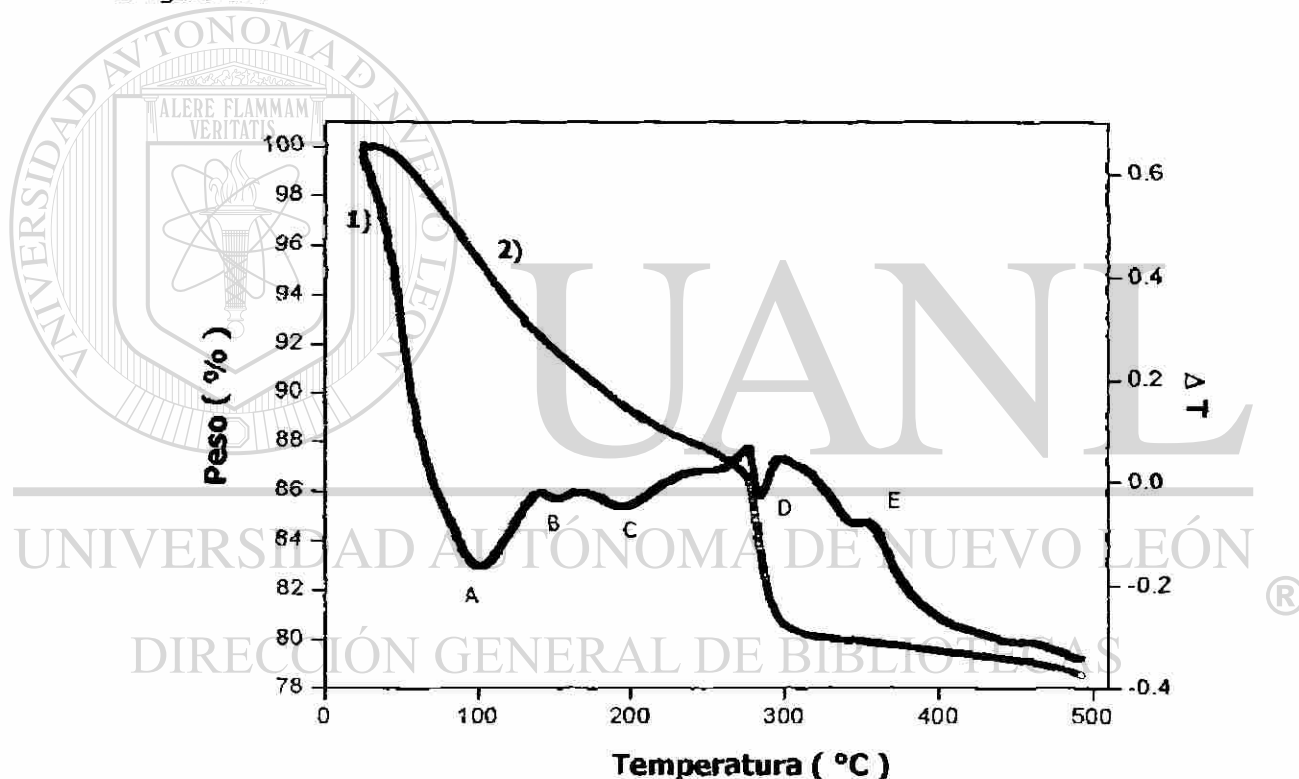
El hecho de que no se detectara la presencia de cloro en este análisis se debe a que, como no forma parte de la estructura química del compuesto, no forma enlaces con ningún elemento, además, se debe recordar que al ser parte del ácido remanente, éste se encuentra en una mínima cantidad.

## DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

En base a los resultados obtenidos a través de los análisis de dispersión de energía y espectroscopía de infrarrojo, los cuales han permitido determinar que el *polvo amorfo* es un compuesto hidratado, constituido por molibdeno, oxígeno, hidrógeno y contaminado con cloro, se ha considerado interesante llevar a cabo el análisis térmico para determinar el efecto que tiene la temperatura sobre este material, así como también para conocer la cantidad de agua que está presente en el mismo.

### 3.2.4 Análisis térmico simultáneo del polvo amorfo

La descomposición térmica del *polvo amorfo* se llevó a cabo desde temperatura ambiente hasta 500°C bajo atmósfera de nitrógeno. Durante todo el tratamiento térmico se presentaron por lo menos cuatro procesos endotérmicos ( identificados como A, B, C y D ) acompañados de una pérdida en peso ( 21% ) y un proceso exotérmico ( identificado como E ), tal y como se observa en el termograma de la figura 17.



**Figura 17.** Análisis térmico del *polvo amorfo*. 1) DTA y 2) TG.

Puesto que anteriormente los análisis de difracción de rayos-X, dispersión de energía y espectroscopía de infrarrojo, revelaron información importante acerca de la naturaleza del *polvo amorfo*, así como de su composición elemental, y dado que el

### 3.2.4 Análisis térmico simultáneo del polvo amorfo

La descomposición térmica del *polvo amorfo* se llevó a cabo desde temperatura ambiente hasta 500°C bajo atmósfera de nitrógeno. Durante todo el tratamiento térmico se presentaron por lo menos cuatro procesos endotérmicos ( identificados como A, B, C y D ) acompañados de una pérdida en peso ( 21% ) y un proceso exotérmico ( identificado como E ), tal y como se observa en el termograma de la figura 17.

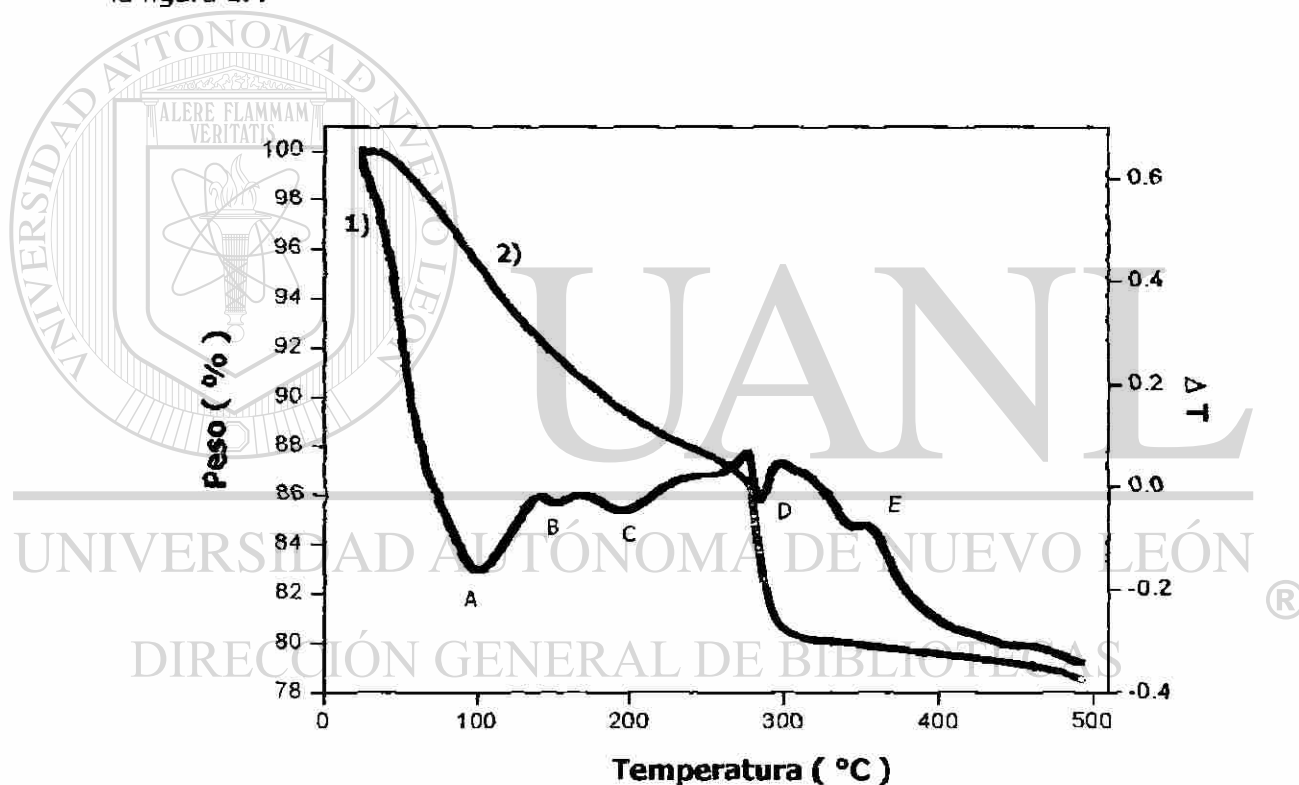


Figura 17. Análisis térmico del *polvo amorfo*. 1) DTA y 2) TG.

Puesto que anteriormente los análisis de difracción de rayos-X, dispersión de energía y espectroscopía de infrarrojo, revelaron información importante acerca de la naturaleza del *polvo amorfo*, así como de su composición elemental, y dado que el

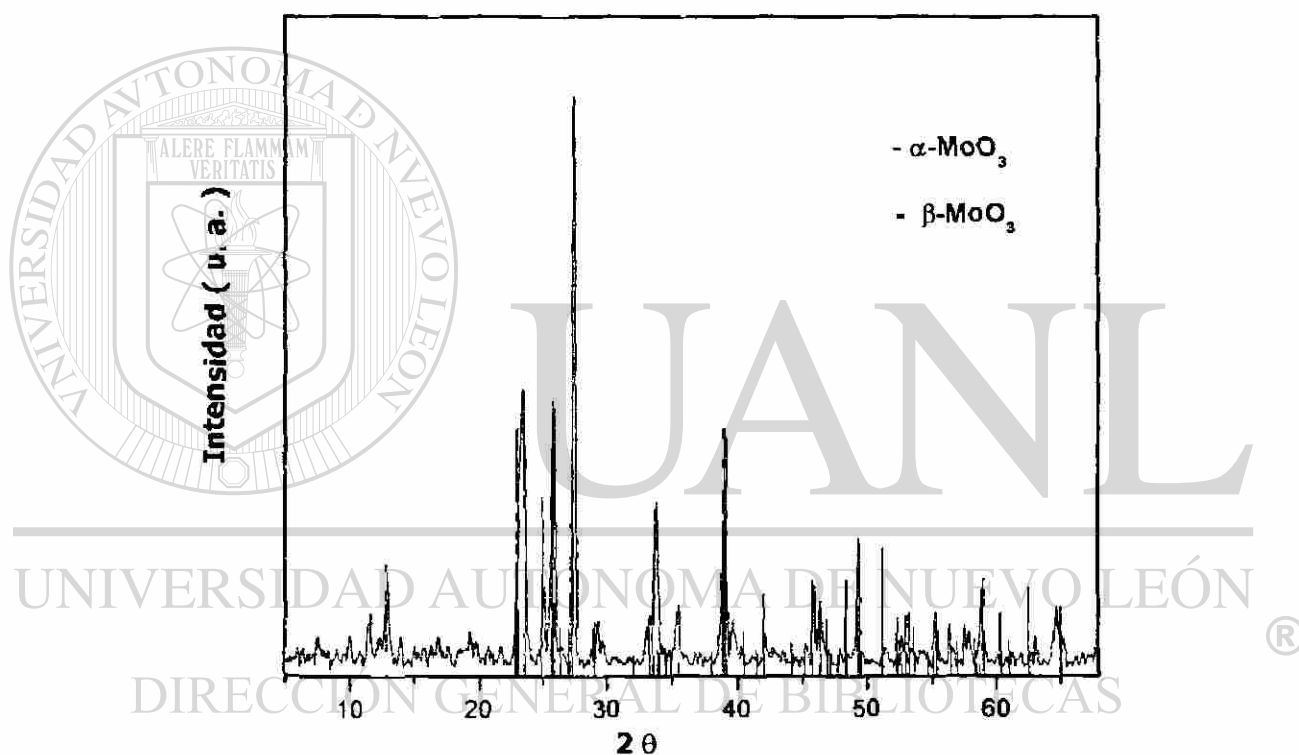
análisis térmico reveló la presencia de varios procesos endotérmicos, se consideró que éstos están relacionados con las reacciones de deshidratación que sufre el *polvo amorfo* antes de dar paso a la formación de  $\beta\text{-MoO}_3$ . De hecho, es común que durante la formación de óxidos de metales de transición se obtengan algunos hidratos como materiales precursores, particularmente en la síntesis de óxidos de molibdeno es frecuente esta situación [183-186]. En este sentido, se puede decir que los tres primeros procesos, caracterizados por picos endotérmicos, A, B y C, guardan estrecha relación con la descomposición de hidratos intermedios de composición química  $\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  hasta la presencia del cuarto proceso, también endotérmico, D, caracterizado por un pico pequeño y que aparece alrededor de los  $300^\circ\text{C}$ , el cual corresponde a la total remoción del agua presente en este hidrato y da paso a la formación de  $\beta\text{-MoO}_3$ . El quinto y último proceso, E, caracterizado por la aparición de un pico exotérmico a  $350^\circ\text{C}$ , ha sido atribuido a la formación de  $\alpha\text{-MoO}_3$ , que es la fase termodinámicamente estable del trióxido de molibdeno.

Tomando en consideración la pérdida en peso total que sufre el *polvo amorfo* durante el tratamiento térmico ( 21% en peso ) y el resultado revelado por los análisis de dispersión de energía y espectroscopía de infrarrojo, en donde se determinó que el *polvo amorfo* estaba constituido únicamente por molibdeno, oxígeno e hidrógeno, se asume que éste es un óxido de molibdeno hidratado con 2.12 moléculas de agua (  $\text{MoO}_3 \cdot 2.12\text{H}_2\text{O}$  ), contaminado con una mínima cantidad de cloro. Sin embargo durante el presente trabajo se hará referencia a dicho compuesto como el di-hidrato de molibdeno  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Como se mencionó anteriormente, generalmente durante la formación de óxidos de metales de transición a través de métodos de química suave en medios acuosos se tiene la presencia de diferentes hidratos, los cuales actúan como materiales precursores de estos óxidos. En este caso no fue la excepción, pues como se vio en el análisis térmico diferencial, durante la realización de este trabajo se obtuvieron diferentes óxidos de molibdeno hidratados, los cuales presentaron entre 1 y 2 moléculas de agua. La presencia de este tipo de hidratos surgió como consecuencia del tiempo empleado en la eliminación de agua a vacío, pues en algunos casos se utilizaron 24, 36, 48 y hasta 72 horas de secado a vacío para eliminar toda el agua presente en la disolución.

Puesto que la deshidratación del *polvo amorfo* ocurre alrededor de los 300°C y, dado que la aparición de  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> se presenta a partir de esta temperatura, es un hecho que la formación de  $\beta$ -MoO<sub>3</sub> se debe dar cerca de los 300°C. Aunque éste es un óxido metaestable, se mantiene estable en un cierto intervalo de temperatura antes de transformarse en  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>. En base a lo anterior, se decidió llevar a cabo una serie de tratamientos térmicos a este material, sin embargo, tratando de evitar la formación de  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>, se realizó el calentamiento en el intervalo de temperatura de 200 a 350°C por un tiempo de 2 horas y bajo atmósfera de oxígeno. Esto último tratando de evitar la presencia de posibles impurezas durante la síntesis. Al final, se determinó que el tratamiento térmico del *polvo amorfo* a 250°C por un tiempo de 2 horas bajo flujo constante de oxígeno, fue el más adecuado para la síntesis de  $\beta$ -MoO<sub>3</sub>, libre de  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> como impureza. No obstante, esta situación estuvo condicionada a la obtención de MoO<sub>3</sub>•2H<sub>2</sub>O como material precursor, pues la obtención de hidratos conteniendo menos

de 2 moléculas de agua condujo a la síntesis de mezclas en diferentes proporciones de los polimorfos  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> y  $\beta$ -MoO<sub>3</sub>, ver figura 18. Igualmente, cabe mencionar que tratamientos térmicos del *polvo amorfo*, con 2 moléculas de agua, a temperaturas inferiores a los 250°C mostraron la presencia de algunas reflexiones que indicaban la existencia de un material cristalino, mientras que a temperaturas superiores a los 250°C, presentaron como producto final una mezcla de  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> y  $\beta$ -MoO<sub>3</sub>.

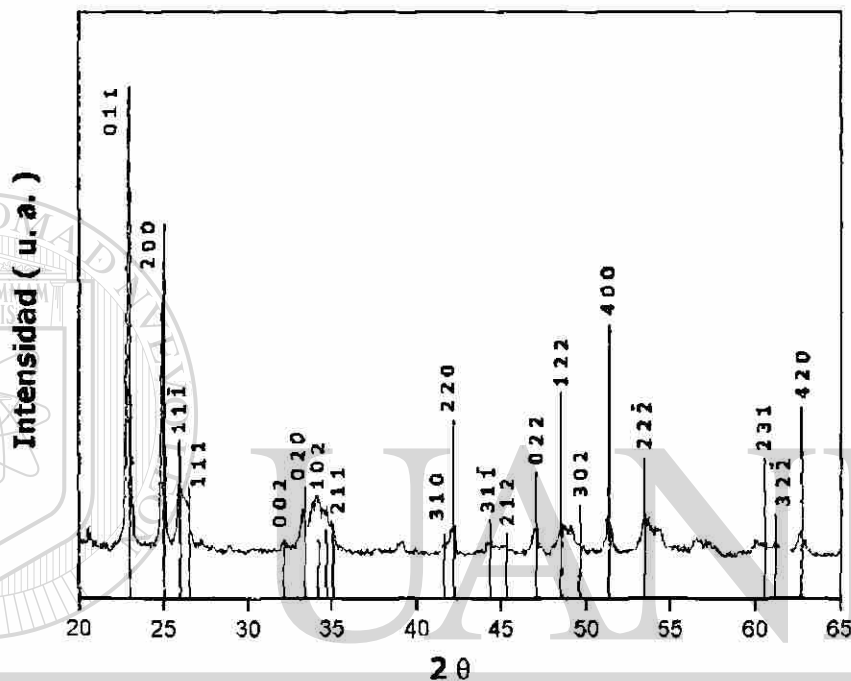


**Figura 18.** Diagrama de difracción de rayos-X que muestra la mezcla de  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> y  $\beta$ -MoO<sub>3</sub>, ambos polimorfos del trióxido de molibdeno ( MoO<sub>3</sub> ).

### 3.2.5 Análisis de difracción de rayos-X de $\beta$ -MoO<sub>3</sub>

Como se describió anteriormente, el polvo obtenido del intercambio iónico resultó ser amorfo a la difracción de rayos-X en polvo. Sin embargo, este material

resultó ser el precursor de  $\beta\text{-MoO}_3$ , pues al ser tratado térmicamente éste comenzó a cristalizar, de tal forma que su patrón de difracción de rayos-X mostró la presencia de varias reflexiones, las cuales correspondieron con el difractograma reportado para  $\beta\text{-MoO}_3$  [21], logrando ser indexadas en base a éste, ver figura 19.



**Figura 19.** Diagrama de difracción de rayos-X de  $\beta\text{-MoO}_3$ .

## DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Los datos de difracción de rayos-X de  $\beta\text{-MoO}_3$  fueron procesados y analizados a través del programa de refinamiento de parámetros de celda tomando como base la celda monoclinica reportada para este óxido [JCPDF 47-1081]. Este análisis se llevó a cabo utilizando KCl como estándar interno en proporción 1:4 con el  $\beta\text{-MoO}_3$ . Los resultados obtenidos de la indexación de  $\beta\text{-MoO}_3$  se muestran en la Tabla III, en comparación con los datos reportados en la bibliografía para este mismo óxido.



**Tabla III**

Parámetros de celda obtenidos para el  $\beta$ -MoO<sub>3</sub> sintetizado en este trabajo, en comparación con lo reportado para este mismo óxido.

Óxido	Parámetros de celda			Ángulo	Volumen
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$ (°)	(Å <sup>3</sup> )
<b>*<math>\beta</math>-MoO<sub>3</sub></b>	<b>7.12 ( 7 )</b>	<b>5.38 ( 3 )</b>	<b>5.55 ( 9 )</b>	<b>91.95</b>	<b>212.59</b>
McCarron [24]	7.122	5.374	5.565	91.88	212.9
Harb [21]	7.118	5.366	5.568	91.99	212.67
Kihlberg [22]	7.122	5.367	5.571	92.01	212.9

\* Óxido sintetizado en este trabajo

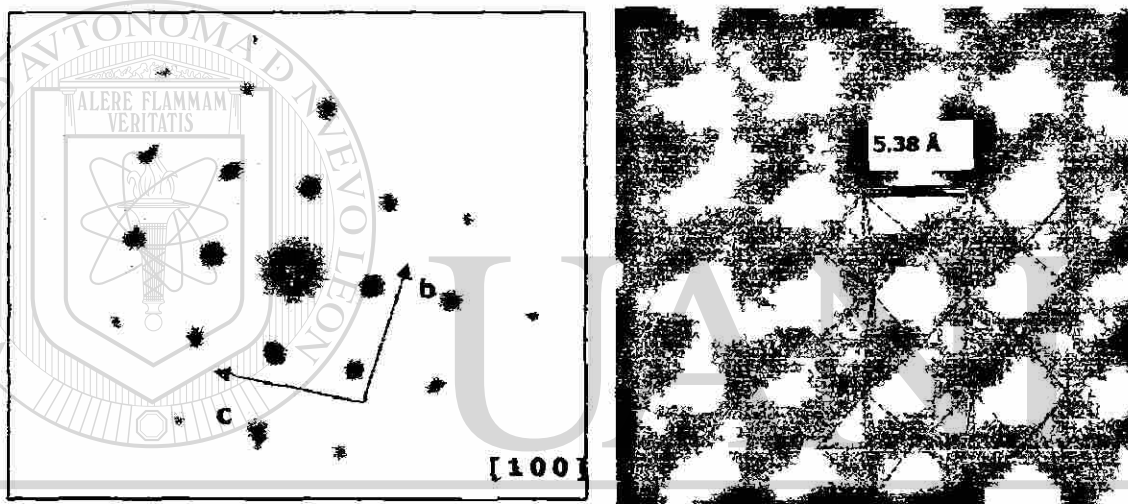
En la tabla anterior se puede observar que los datos obtenidos presentan una gran concordancia con los datos reportados en la bibliografía para el  $\beta$ -MoO<sub>3</sub>, sintetizado por otros métodos.

Con la finalidad de recopilar mayor información acerca de la naturaleza estructural de  $\beta$ -MoO<sub>3</sub>, se llevó a cabo el análisis por difracción de electrones de este óxido a través de la técnica de microscopía electrónica de alta resolución.

### 3.2.6 Análisis de difracción de electrones de $\beta$ -MoO<sub>3</sub>

Este análisis confirmó la presencia de la estructura tipo ReO<sub>3</sub>, tal y como puede apreciarse en la micrografía que se muestra en la figura 20. En ésta se observa claramente el ordenamiento de las columnas de octaedros MoO<sub>6</sub> unidos por sus

vértices. Asimismo, puede observarse que de acuerdo con la forma en que están unidos los octaedros se da lugar a la formación de túneles vacíos, los cuales se encuentran interconectados infinitamente entre sí. Esta característica es muy importante si se considera la utilización de este óxido como anfitrión para llevar a cabo la inserción de iones como el litio, sodio y zinc en su interior, pues la presencia de estos túneles permitirá una buena difusión de estos iones a través de ellos.



**Figura 20.** Diagrama de difracción de electrones y su correspondiente imagen tomada en el eje de zona  $[100]$ .

Otro aspecto interesante que se detectó en este análisis es que no se tiene la presencia de inter-crecimientos, los cuales son originados generalmente por la presencia de algún otro tipo de estructura. Ante la evidencia anteriormente mostrada, se puede decir que el material analizado presenta una estructura tipo  $\text{ReO}_3$  y que corroborando lo observado a través de difracción de rayos-X, se trata de  $\beta\text{-MoO}_3$ .

### 3.2.7 Análisis de dispersión de energía de $\beta$ -MoO<sub>3</sub>

A diferencia de lo observado anteriormente en el *polvo amorfo*, el análisis elemental realizado mediante la técnica de dispersión de energía de  $\beta$ -MoO<sub>3</sub> reveló tan sólo la presencia de los picos asociados al molibdeno y al oxígeno, tal y como puede observarse en la figura 21. Lo anterior indica que la presencia de cloro en el *polvo amorfo*, el cual fue observado anteriormente en el diagrama de la figura 15, desapareció durante el tratamiento térmico, con lo cual se confirma que se trataba simplemente de cloro adsorbido superficialmente que estaba presente en el *polvo amorfo* como ácido remanente y que fue fácilmente eliminado al calentar el material. Luego entonces, se puede decir que el  $\beta$ -MoO<sub>3</sub> se encuentra libre de cloro y sodio como impurezas.

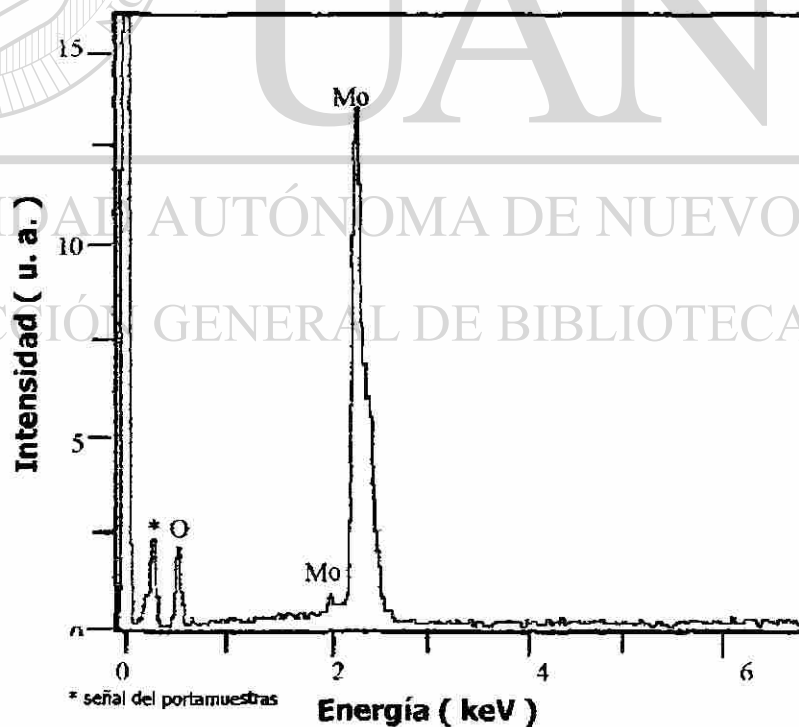
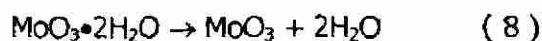


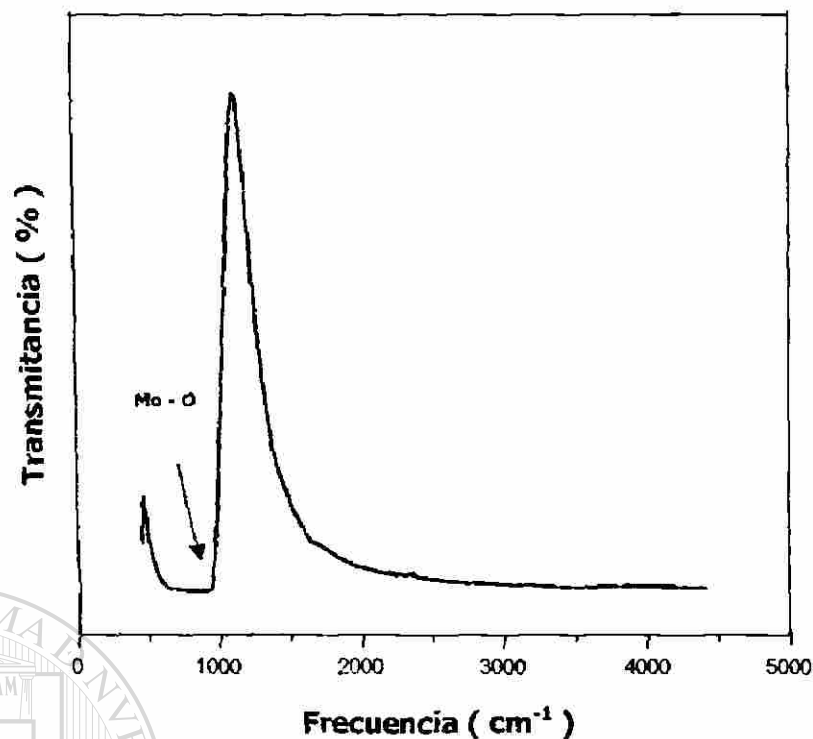
Figura 21. Diagrama de dispersión de energía de  $\beta$ -MoO<sub>3</sub>.

Aunque los análisis de difracción de rayos-X, difracción de electrones y dispersión de energía, arrojaron información valiosa acerca de la naturaleza estructural y elemental de  $\beta$ - $\text{MoO}_3$ , se consideró necesario llevar a cabo un análisis de infrarrojo para determinar si ocurrió totalmente la deshidratación del material precursor a través del siguiente proceso:



### 3.2.8 Análisis de infrarrojo de $\beta$ - $\text{MoO}_3$

El análisis de infrarrojo realizado al  $\beta$ - $\text{MoO}_3$  reveló información interesante al detectar únicamente la banda de absorción correspondiente al enlace metálico Mo - O ( $\nu = 960 \text{ cm}^{-1}$ ), ver figura 22. En este caso, las bandas de absorción asociadas con los enlaces O - H referidas a las moléculas de agua y que fueron observadas con anterioridad en el espectro de infrarrojo del *polvo amorfo* no fueron detectadas, asegurando con ello la total deshidratación de  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Si bien la temperatura a la cual ocurre la formación de  $\beta$ - $\text{MoO}_3$  es inferior a los  $300^\circ\text{C}$ , la exposición del *polvo amorfo* a  $250^\circ\text{C}$  por un tiempo de 2 horas es suficiente para la obtención de  $\beta$ - $\text{MoO}_3$  totalmente deshidratado y libre de  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  como impureza, tal y como pudo apreciarse durante la realización de estos análisis.



**Figura 22.** Espectro de infrarrojo de  $\beta$ - $\text{MoO}_3$ .

Una vez sintetizado y caracterizado el  $\beta$ - $\text{MoO}_3$ , se procedió a utilizarlo en varias celdas electroquímicas de configuración A ( Li, Na y Zn ) / electrolito /  $\beta$ - $\text{MoO}_3$  en las que actuó como cátodo para evaluar sus propiedades electroquímicas. A continuación se exponen los resultados obtenidos al llevar a cabo la inserción electroquímica de litio, sodio y zinc tomando en cuenta que, a diferencia de la inserción por vía química, se tiene un control sobre la reacción de inserción.

### 3.3 Inserción electroquímica en $\beta$ - $\text{MoO}_3$

La inserción electroquímica en  $\beta$ - $\text{MoO}_3$  se llevó a cabo utilizando como cátodo una pastilla hecha de nuestro material activo (  $\beta$ - $\text{MoO}_3$  ), carbón amorfo y aglutinante, de acuerdo con lo descrito en el capítulo anterior de este trabajo. El ciclado de las

celdas electroquímicas se llevó a cabo tanto en modo galvanostático como en modo potencioestático en un potencioestado / galvanostato tipo *MacPile*<sup>TM</sup> bajo condiciones de reacción controladas. Inicialmente, la mayoría de las celdas electroquímicas presentaron potenciales de circuito abierto ( OCV ) cercanos a 3.2 V *vs* Li<sup>+</sup> / Li<sup>0</sup>, 3.2 V *vs* Na<sup>+</sup> / Na<sup>0</sup> y 1.0 V *vs* Zn<sup>2+</sup> / Zn<sup>0</sup>. El voltaje observado es típico de los óxidos de metales de transición y es ocasionado principalmente por el enlace metal-oxígeno ( M – O ) debido a su alto carácter iónico. A continuación, se describen a detalle los resultados obtenidos al llevar a cabo la inserción electroquímica de cada uno de estos iones en  $\beta$ -MoO<sub>3</sub>.

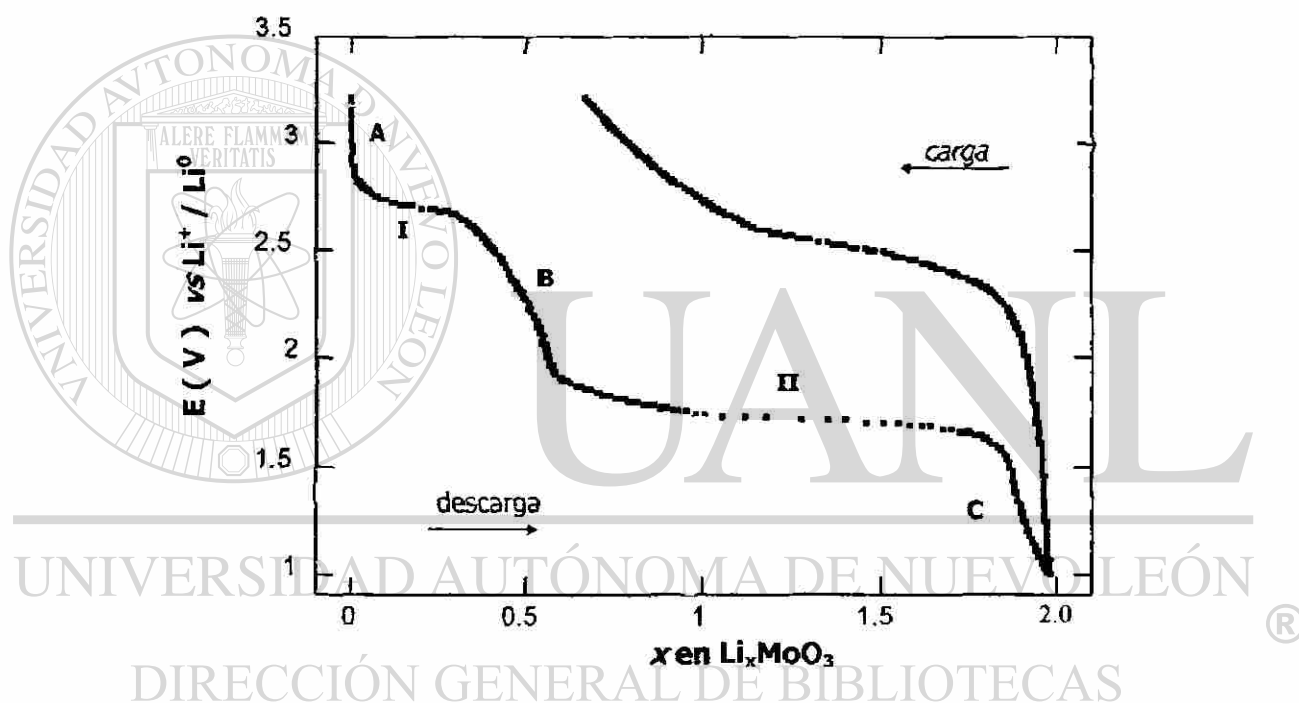
### 3.3.1 Inserción de litio en $\beta$ -MoO<sub>3</sub>

El estudio del proceso de inserción de litio se llevó a cabo a través de la carga-descarga de varias celdas electroquímicas de configuración Li / LiPF<sub>6</sub> 1 molar en EC + DMC ( 1:1 ) /  $\beta$ -MoO<sub>3</sub>. Éstas fueron cicladas a distintas condiciones experimentales en modos galvanostático y potencioestático.

## DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

En la figura 23 se muestra un diagrama típico potencial-composición ( E *vs* x ), el cual fue obtenido durante el primer ciclo de carga-descarga de una celda electroquímica conteniendo  $\beta$ -MoO<sub>3</sub> como material activo. En principio se puede decir que, de acuerdo con lo observado en esta figura, el proceso de inserción de litio en  $\beta$ -MoO<sub>3</sub> procede a través de diferentes pasos, los cuales son evidenciados a través de regiones donde el potencial cae abruptamente ( A, B, y C ) y por la presencia de regiones donde el potencial se mantiene constante en un amplio intervalo de

composición ( I y II ). En una primera aproximación se puede decir que las regiones donde se observa una continua variación del potencial con respecto a la composición corresponden a regiones de disolución sólida. Por otro lado, las mesetas de potencial constante observadas (  $\sim 2.7$  y  $\sim 1.7$  V vs  $\text{Li}^+ / \text{Li}^0$  ) corresponden a regiones bifásicas. Lo anterior surge como consecuencia de la existencia de interacciones de atracción o repulsión entre los iones litio insertados [88].



**Figura 23.** Diagrama  $E$  vs  $x$  de una celda electroquímica  $\text{Li} / \text{LiPF}_6$  1 molar en  $\text{EC} + \text{DMC}$  ( 1:1 ) /  $\beta\text{-MoO}_3$  descargada hasta 1.0 V vs  $\text{Li}^+ / \text{Li}^0$ . Densidad de corriente aplicada de  $\pm 80 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

La máxima cantidad de litio insertado fue de aproximadamente 2 átomos de litio / fórmula, es decir 2 átomos de litio por cada molibdeno ( 2 Li / Mo ). Esta cantidad fue calculada con los datos obtenidos del *MacPile*<sup>TM</sup>, utilizando la ley de Faraday y la carga total que circuló a través de la celda electroquímica. Por otro lado, la capacidad

específica de celda presentó un valor de  $370 \text{ Ah} \cdot \text{kg}^{-1}$  que corresponde al 100% de la cantidad teórica esperada para este sistema considerando la completa reducción de Mo ( VI ) a Mo ( IV ) durante el proceso de descarga. Asimismo, este sistema mostró una energía específica de  $670 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ . En la Tabla IV se muestran los parámetros electroquímicos obtenidos en este trabajo para el sistema Li / LiPF<sub>6</sub> 1 molar en EC + DMC ( 1:1 ) /  $\beta$ -MoO<sub>3</sub> en comparación con los datos reportados en bibliografía para los sistemas Li / LiClO<sub>4</sub> 1 molar en EC + DEE ( 1:1 ) /  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> y Li / LiClO<sub>4</sub> 1 molar en EC + DEE ( 1:1 ) / m-WO<sub>3</sub> [5], óxidos que están directamente relacionados con el  $\beta$ -MoO<sub>3</sub>, el  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> por su composición química y el m-WO<sub>3</sub> por sus características estructurales.

**Tabla IV**  
Parámetros electroquímicos de los óxidos de MoO<sub>3</sub> (  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> y  $\beta$ -MoO<sub>3</sub> ) y m-WO<sub>3</sub> probados como electrodos en celdas electroquímicas.

Sistema de Inserción	Voltaje de salida ( V <sub>cel</sub> )	Capacidad específica ( Ah · kg <sup>-1</sup> )	Energía específica ( Wh · kg <sup>-1</sup> )
Li / LiPF <sub>6</sub> 1 molar en EC + DMC / $\beta$ -MoO <sub>3</sub>	3.2	370	670
Li / LiClO <sub>4</sub> 1 molar en EC + DEE / $\alpha$ -MoO <sub>3</sub>	3.2	280	560
Li / LiClO <sub>4</sub> 1 molar en EC + DEE / m-WO <sub>3</sub>	3.0	70	250

\* Resultados obtenidos en este trabajo

En los datos mostrados en la tabla anterior, se observa como el sistema que emplea  $\beta$ -MoO<sub>3</sub> como material activo muestra una energía específica 25% mayor a la que presenta el sistema con  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> y 80% mayor en comparación con el sistema



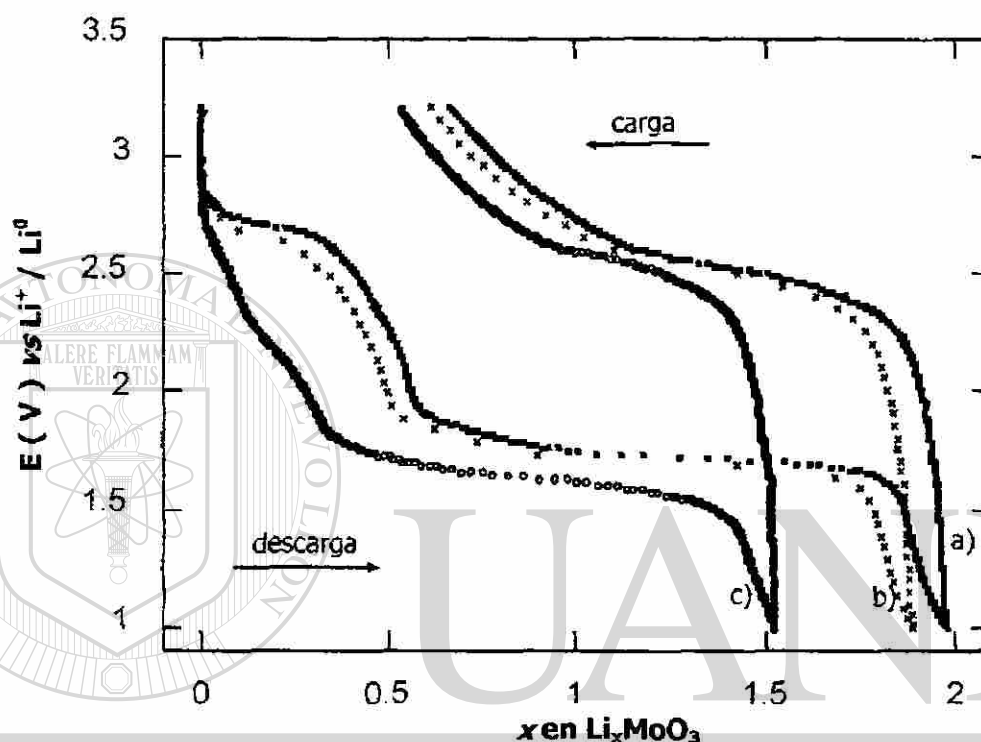
con m-WO<sub>3</sub>. Esta situación es interesante considerando la posible aplicación de este óxido como material activo en dispositivos de naturaleza electroquímica ( baterías recargables de litio ).

El hecho de que una determinada cantidad de litio no lograra ser recuperada, así como la desaparición de una de las mesetas de potencial constante ( I ) durante el proceso de carga, son claro indicativo de que no todos los procesos que suceden en el electrodo son reversibles. Además, considerando la máxima cantidad de litio insertado (  $x = 2$  ) durante la descarga y la cantidad extraída durante la carga (  $x = 1.4$  ), se puede decir que el 30% del total de litio insertado no pudo ser removido de la estructura después del primer ciclo de carga-descarga. Lo anterior influirá de manera directa en los parámetros electroquímicos de la celda, ocasionando que su valor se vea disminuido en subsecuentes ciclos de carga-descarga.

Con la finalidad de conocer si el sistema es capaz de soportar condiciones de trabajo más drásticas ( similares a las condiciones de operación de un dispositivo comercial ), sin sufrir daños considerables, se ha considerado conveniente llevar a cabo la descarga de varias celdas electroquímicas aplicando densidades de corriente de  $\pm 80$ ,  $\pm 150$  y  $\pm 400 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ , hasta  $1.0 \text{ V vs Li}^+ / \text{Li}^0$ .

En el diagrama E vs x de la figura 24 se muestran los resultados obtenidos de estos experimentos. Aquí, se observa cómo el comportamiento electroquímico de dos de las tres celdas muestra la presencia de tres caídas abruptas de potencial separadas por dos regiones de potencial constante, tal y como se describió en el diagrama de la

figura 23. Sin embargo, para la curva electroquímica correspondiente a la celda en la cual se aplicó una densidad de corriente de  $\pm 400 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ , una de las regiones de potencial constante ( I ) comienza a desaparecer durante el proceso de descarga.



**Figura 24.** Diagrama E vs x de tres celdas electroquímicas Li / LiPF<sub>6</sub> 1 molar en EC + DMC ( 1:1 ) /  $\beta$ -MoO<sub>3</sub> descargadas hasta 1.0 V vs Li<sup>+</sup> / Li<sup>0</sup>. Densidad de corriente aplicada de a)  $\pm 80 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ , b)  $\pm 150 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$  y c)  $\pm 400 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

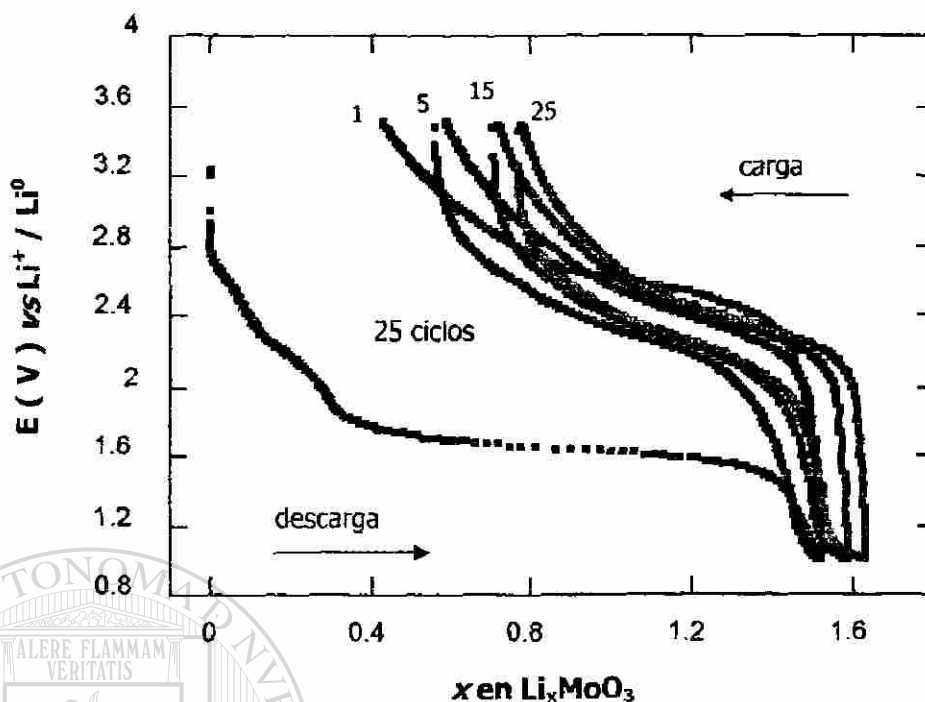
Esta situación se presenta porque, al aumentar la densidad de corriente se concentra una gran cantidad de litio en la superficie del electrodo. Debido al gradiente de concentración generado, el cual comienza a difundir hacia el interior del electrodo hasta que las concentraciones del catión en la superficie y el interior del electrodo sean iguales.

Otro aspecto interesante que se observó fue el hecho de que con el aumento en la densidad de corriente aplicada al sistema, el contenido en litio insertado disminuyó, influyendo de manera directa en la capacidad específica de la celda, la cual decreció en un 25% durante el primer ciclo de carga-descarga.

El hecho de que una pequeña cantidad de litio no haya podido ser removida después del primer ciclo de carga-descarga, se debe a que la primera introducción de litio ocasiona un reordenamiento en el enrejado cristalino de  $\beta\text{-MoO}_3$ . Lo anterior se puede suponer en base a la desaparición de una de las mesetas de potencial ( I ) ya que generalmente los óxidos de metales de transición experimentan modificaciones en su estructura cristalina durante la inserción de un ion [88], lo que permite que en subsecuentes ciclos el sistema sea capaz de insertar-desinsertar litio de manera reversible. Igualmente, debido a que el material activo se ha prensado en forma de pastillas para ser utilizadas como cátodo, éstas pueden presentar pequeñas zonas aisladas eléctricamente, imposibilitando con ello que el litio insertado pueda ser removido completamente.

## DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Con el fin de observar la capacidad del sistema para insertar-desinsertar litio de manera reversible de la estructura de  $\beta\text{-MoO}_3$  en subsecuentes ciclos de carga-descarga, se decidió llevar a cabo el ciclado de una celda electroquímica aplicando una densidad de corriente de  $\pm 400 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$  en el intervalo de potencial de 3.5 a 1.0 V vs  $\text{Li}^+ / \text{Li}^0$ . En la figura 25 se muestran 25 ciclos completos de carga-descarga para este sistema electroquímico.

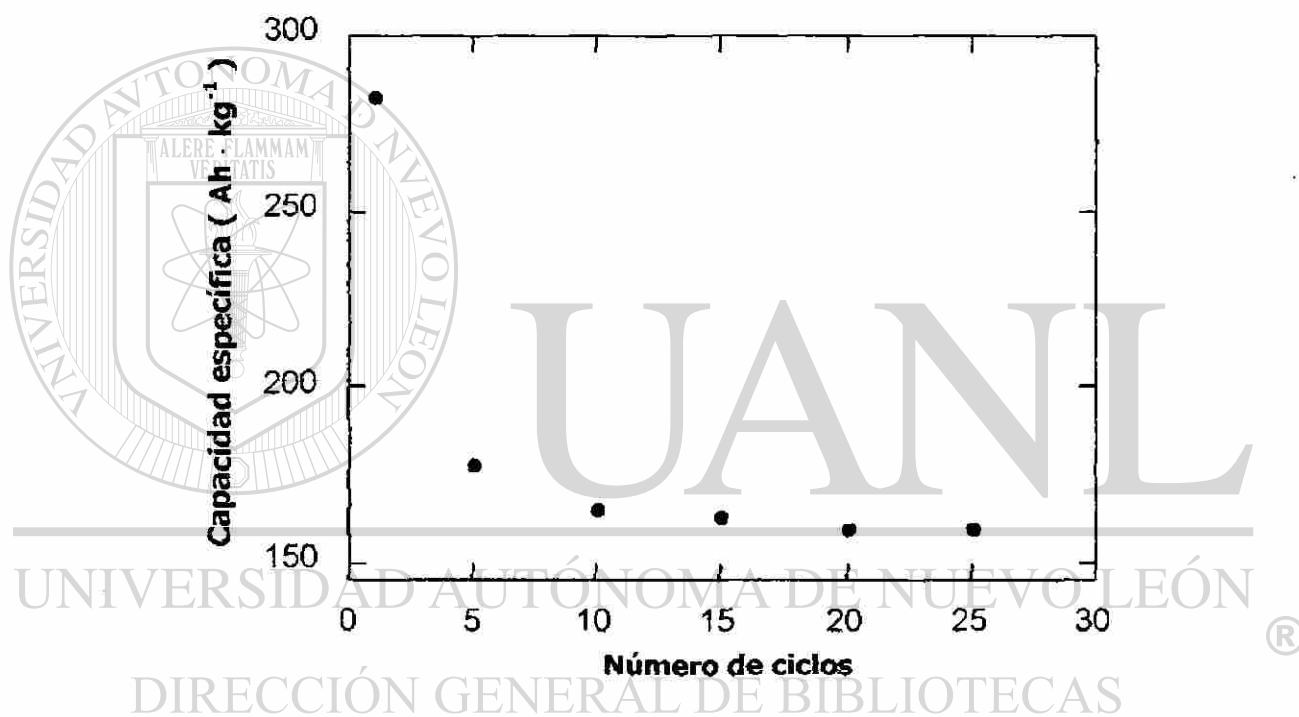


**Figura 25.** Diagrama E vs x obtenido del ciclado de una celda de configuración Li / LiPF<sub>6</sub> 1 molar en EC + DMC ( 1:1 ) / β-MoO<sub>3</sub>. Densidad de corriente aplicada de ± 400 μA · cm<sup>-2</sup>.

Se pudo observar que al ser descargada la celda bajo estas condiciones, alcanza una composición máxima de 1.6 átomos de litio / fórmula, lo que equivale al 75% de la cantidad insertada bajo una densidad de corriente de ± 80 μA · cm<sup>-2</sup> para este mismo sistema. Después de 25 ciclos la curva de carga-descarga mantuvo sus características peculiares, observándose la eliminación de gran parte de la histéresis presente entre las curvas de carga-descarga luego del primer ciclo. La presencia de histéresis es indicativo de la existencia de regiones bifásicas y se da como consecuencia del movimiento de la interfase. Esta situación refuerza el hecho de que el material anfitrión está experimentando un reordenamiento en los octaedros MoO<sub>6</sub> de su enrejado cristalino durante la primera introducción de litio, situación que contribuye a que el

sistema muestre una mayor capacidad para insertar litio de manera reversible en subsecuentes ciclos de carga-descarga.

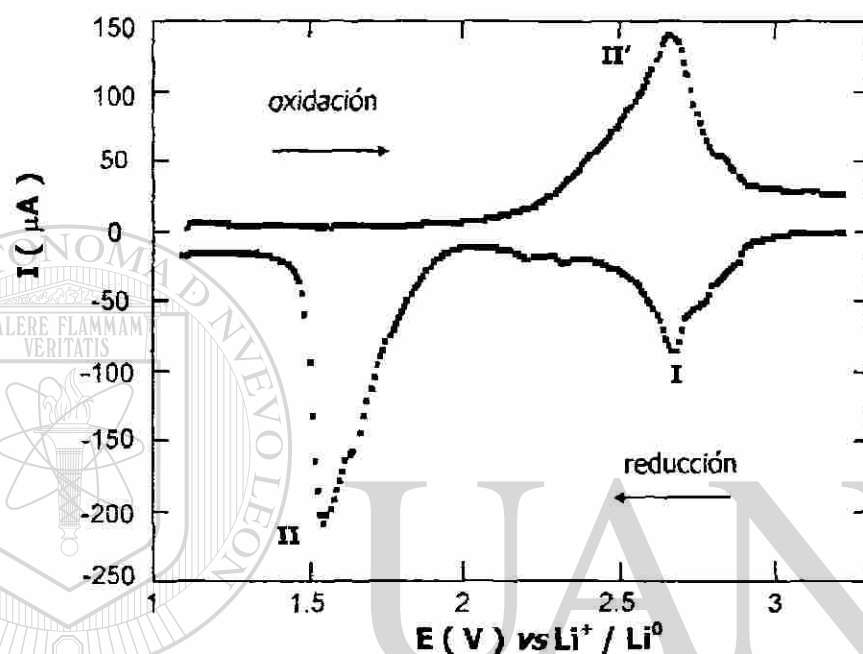
En la figura 26 se puede observar cómo el sistema, al ser capaz de insertar litio de manera reversible, después de 25 ciclos aún sigue manteniendo una buena capacidad específica.



**Figura 26.** Variación de la capacidad específica del sistema Li / LiPF<sub>6</sub> 1 molar en EC + DMC ( 1:1 ) / β-MoO<sub>3</sub>, Densidad de corriente aplicada de ± 400 μA · cm<sup>-2</sup>.

Con el fin de conocer a detalle el proceso de inserción, se llevó a cabo un análisis de manera minuciosa a través del diagrama, I vs E, el cual se muestra en la figura 27. En este diagrama se puede observar la presencia de dos máximos de reducción, los cuales aparecen durante el proceso de descarga y han sido marcados

como I y II. Estos procesos han sido asociados con las regiones de potencial constante observadas anteriormente en el diagrama  $E$  vs  $x$  de la figura 23. Igualmente, puede apreciarse la presencia de un máximo de oxidación, marcado como II', el cual aparece durante el proceso de carga de la celda electroquímica.



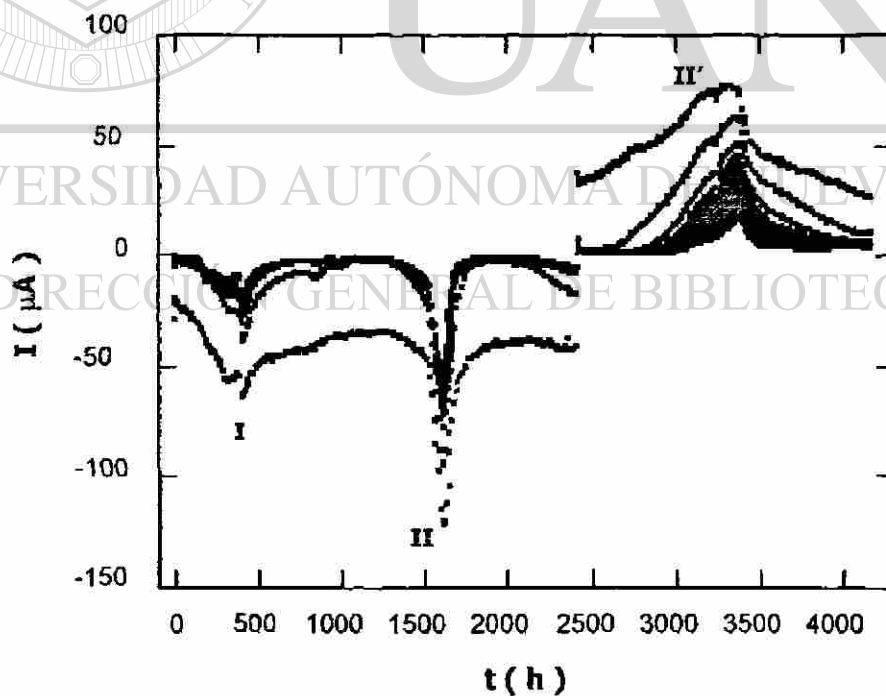
**Figura 27.** Diagrama  $I$  vs  $E$  obtenido de la carga-descarga de una celda de configuración  $\text{Li} / \text{LiPF}_6$  1 molar en  $\text{EC} + \text{DMC}$  (1:1) /  $\beta\text{-MoO}_3$ . Velocidad de barrido aplicada de  $\pm 10 \text{ mV} / 2 \text{ h}$ .

## DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

La cinética de reacción a través del análisis de las curvas de relajación  $I$  vs  $t$  permitió obtener información importante acerca de la naturaleza de los procesos que suceden en el electrodo, al determinar si éstos son ocasionados por transiciones continuas de fase o transiciones de primer orden. Por ejemplo, si para cada paso de potencial se observa cómo varía la corriente con el tiempo durante la relajación del sistema, se puede deducir si el sistema atraviesa una transición de primer orden, o bien una transición continua [154-155].

Buscando caracterizar los procesos detectados en el electrodo de inserción, se llevó a cabo la descarga de varias celdas electroquímicas hasta 1.0 V vs  $\text{Li}^+ / \text{Li}^0$ , bajo condiciones potencioestáticas. Hay que hacer notar que el análisis de las curvas de relajación I-t se llevó a cabo durante la evolución de éstas hacia el equilibrio, es decir desde un valor de corriente máxima a un valor de corriente cero ( $I_0$ ), razón por la cual los experimentos se realizaron bajo condiciones lentas de reacción.

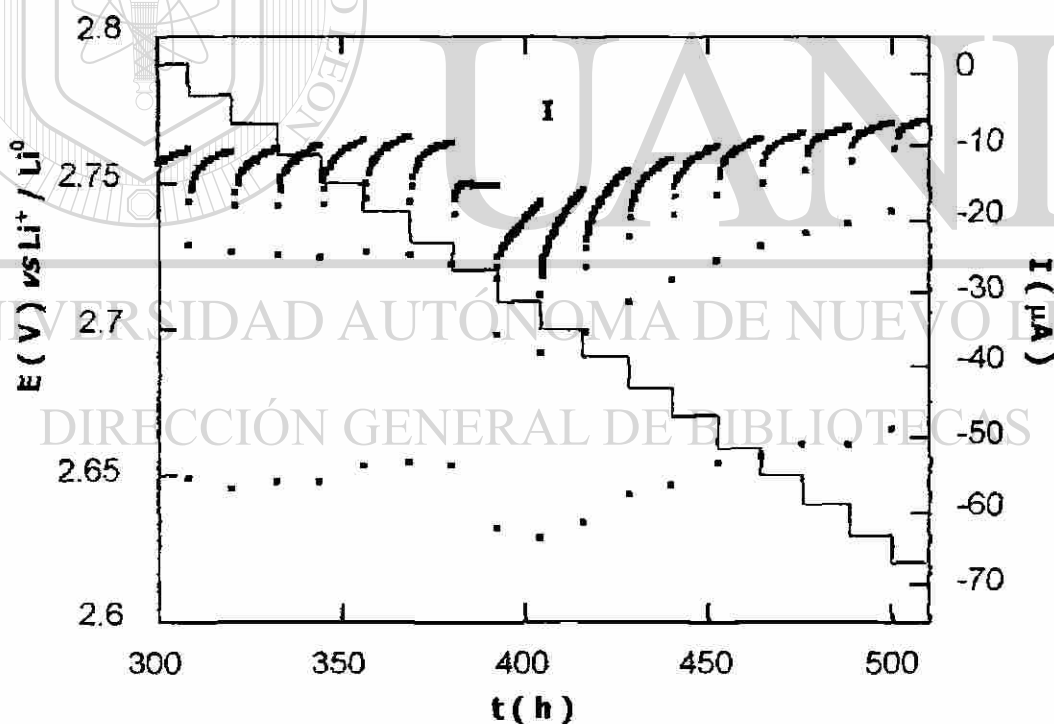
En el diagrama I vs t de la figura 28 se muestra de manera general el comportamiento electroquímico de las curvas de relajación I-t para el sistema Li /  $\text{LiPF}_6$  1 molar en EC + DMC ( 1:1 ) /  $\beta\text{-MoO}_3$  durante el primer ciclo de carga-descarga. En este diagrama se observa la variación de la corriente generada por el sistema a medida que transcurre la reacción de inserción.



**Figura 28.** Diagrama I vs t obtenido de una celda electroquímica de configuración Li /  $\text{LiPF}_6$  1 molar en EC + DMC ( 1:1 ) /  $\beta\text{-MoO}_3$ . Velocidad de barrido aplicada de  $\pm 10$  mV / 12 h.

Las zonas donde el sistema muestra máximos de intensidad de corriente están relacionadas a la presencia de transiciones de fase, las cuales pueden ser continuas o de primer orden ( regiones bifásicas ) que experimenta el electrodo de inserción, mientras que las zonas donde el cambio de corriente no es muy significativo corresponden a regiones de disolución sólida [154].

En el diagrama de la figura 29 se muestra en detalle la región vecina al máximo de reducción I. Aquí se observa que la relajación de las curvas I-t presentan un comportamiento heterogéneo, es decir, la simetría de las curvas de relajación es diferente antes y después del máximo.



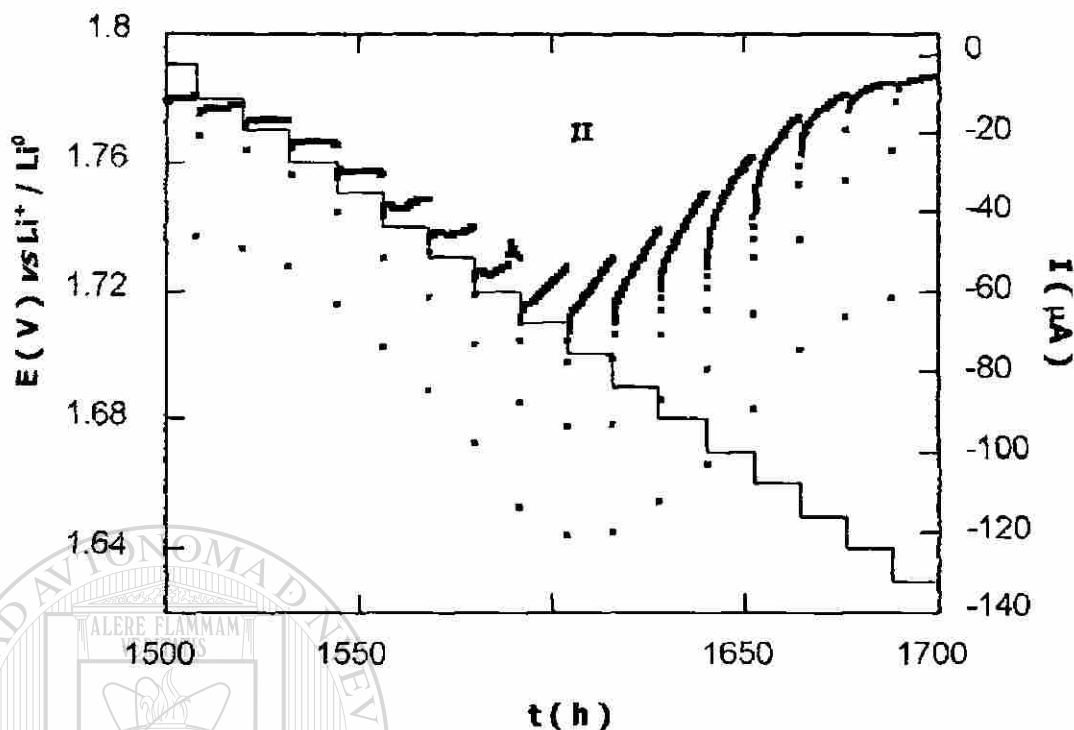
**Figura 29.** Parte del diagrama correspondiente a la zona vecina al máximo de reducción I del sistema Li / LiPF<sub>6</sub> 1 molar en EC + DMC ( 1:1 ) / β-MoO<sub>3</sub>. Velocidad de barrido aplicada de ± 10 mV / 12 h.



Este comportamiento es típico de un sistema que se encuentra atravesando una región bifásica, por lo que en este caso se puede suponer que el máximo de reducción  $I$  está asociado con una región donde coexisten dos fases en equilibrio. Dicha suposición está basada en la diferente forma de las curvas de relajación  $I-t$ , indicativo de la existencia de una fase antes del máximo y otra fase distinta después de él, y al fenómeno de histéresis observado anteriormente en la figura 23 durante el primer ciclo de carga-descarga, el cual es ocasionado por el movimiento de la interfase.

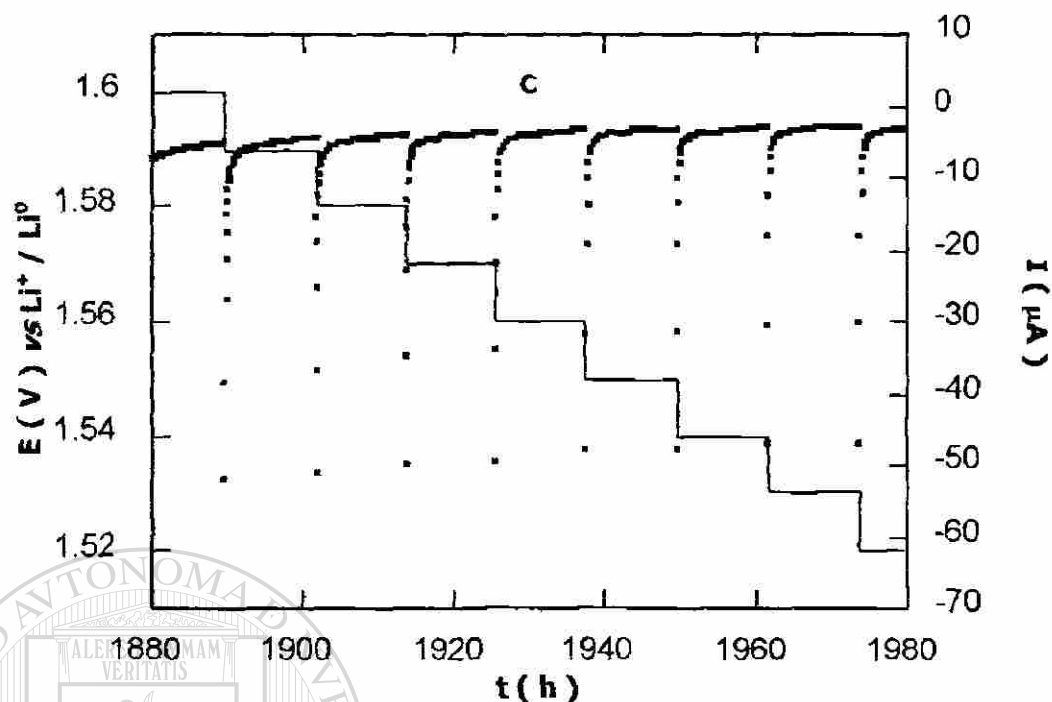
La situación anterior provoca que durante la relajación de las curvas  $I-t$  no se alcance el equilibrio ( $I \neq 0$ ) en esta zona. De hecho es notorio que aún y cuando se aplicaron pequeños pasos de potencial a velocidades más lentas, estas curvas de relajación no llegaron a alcanzar el equilibrio ( $I \neq 0$ ). Por tal motivo, se puede confirmar que el máximo de reducción  $I$  es ocasionado por una transición de primer orden [156].

En el diagrama de la figura 30 se muestra en detalle la zona vecina al máximo de reducción  $II$ . En este caso se puede observar que las curvas de relajación  $I-t$  presentan un comportamiento heterogéneo antes y después del máximo, similar al observado en la figura 29. De acuerdo con lo anterior, el sistema electroquímico presenta una segunda transición de primer orden durante la descarga de la celda.



**Figura 30.** Parte del diagrama correspondiente a la zona vecina al máximo de reducción II del sistema  $\text{Li} / \text{LiPF}_6$  1 molar en EC + DMC ( 1:1 ) /  $\beta\text{-MoO}_3$ . Velocidad de barrido aplicada de  $\pm 10 \text{ mV} / 12 \text{ h}$ .

Por otra parte, al llevar a cabo el análisis detallado de las curvas de relajación I-t de las regiones donde el potencial cae abruptamente, se encontró que el sistema muestra un comportamiento homogéneo, es decir las curvas I-t siguen un relajación similar entre sí, típico de una región de disolución sólida. En la figura 31 se muestran las curvas de relajación correspondientes a la zona marcada como C en la figura 23. Aquí se puede apreciar cómo el sistema prácticamente logró alcanzar el equilibrio ( $I = 0$ ). Una situación similar ocurrió en las regiones A y B, corroborando con ello que estas zonas corresponden a regiones de disolución sólida donde existe una fase única. Por lo que en esta zonas el proceso de inserción es gobernado por la difusión de litio en  $\beta\text{-MoO}_3$ .



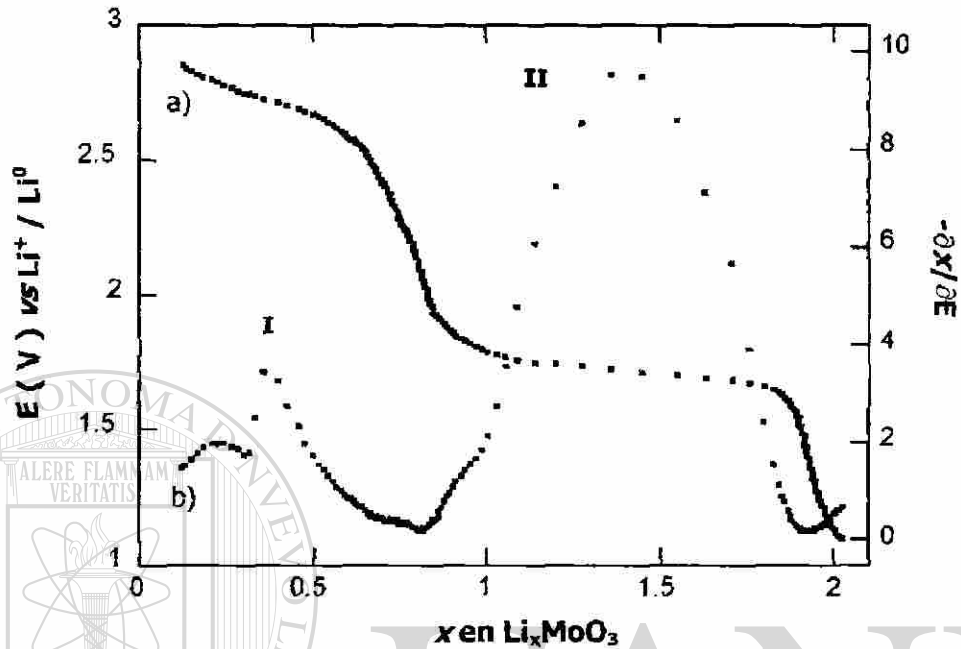
**Figura 31.** Parte del diagrama correspondiente a la zona vecina a la región C del sistema Li / LIPF<sub>6</sub> 1 molar en EC + DMC ( 1:1 ) / β-MoO<sub>3</sub>. Velocidad de barrido aplicada de ±10 mV / 12 h.

La variación de la capacidad incremental ( $-\partial x/\partial E$ ) en función de la composición

puede aportar información adicional, la cual puede aparecer oculta en el diagrama

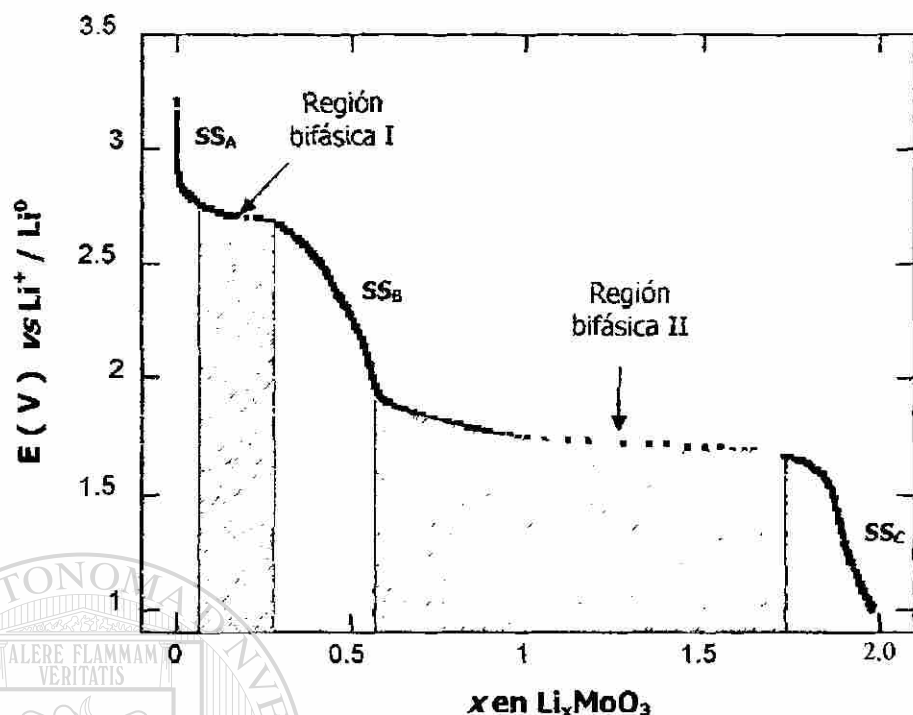
$E$  vs  $x$ . En la figura 32 se muestra la variación de la capacidad incremental conforme se incrementa el contenido en litio. Generalmente, la naturaleza de las transiciones generadas en el sistema son ocasionadas por la atracción o repulsión entre los iones. Cuando hay interacción entre los iones, éstos tienden a agruparse dando origen a la formación de dos fases, una rica y otra pobre en ion insertado, situación que se presenta en el diagrama de la capacidad incremental como picos anchos que abarcan un gran intervalo de composición, mientras que la no interacción permite que el

sistema tiende a ordenarse formando fases definidas, manifestándose en el diagrama como picos agudos completamente definidos [12].



**Figura 32.** Variación de la capacidad incremental en el sistema Li / LiPF<sub>6</sub> 1 molar en EC + DMC ( 1:1 ) / β-MoO<sub>3</sub>. a) E vs x y b)  $-dx/dE$  vs x.

A manera de resumen se ha construido un *diagrama de fases* potencial-composición ( E vs x ) para el sistema Li / LiPF<sub>6</sub> 1 molar en EC + DMC ( 1:1 ) / β-MoO<sub>3</sub>, el cual se muestra en la figura 33. En éste se pueden observar tres regiones de disolución sólida, marcadas como A, B y C, así como la presencia de dos regiones bifásicas, I y II.



**Figura 33.** Diagrama de fases E vs x correspondiente al sistema electroquímico Li / LiPF<sub>6</sub> 1 molar en EC + DMC ( 1:1 ) / β-MoO<sub>3</sub>.

En la Tabla V se muestran los límites de composición aproximados para cada una de las regiones de disolución sólida detectadas en el sistema Li / LiPF<sub>6</sub> 1 molar en

EC + DMC ( 1:1 ) / β-MoO<sub>3</sub>.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



**Tabla V**  
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Límites de composición de las regiones de disolución sólida detectadas en el sistema Li / LiPF<sub>6</sub> 1 molar en EC + DMC ( 1:1 ) / β-MoO<sub>3</sub>.

Regiones de disolución sólida en el sistema Li / LiPF <sub>6</sub> 1 molar en EC + DMC ( 1:1 ) / β-MoO <sub>3</sub>	Límites de composición ( x )
SS <sub>A</sub>	$0 \leq x \leq 0.1$
SS <sub>B</sub>	$0.3 \leq x \leq 0.7$
SS <sub>C</sub>	$1.8 \leq x \leq 2.0$

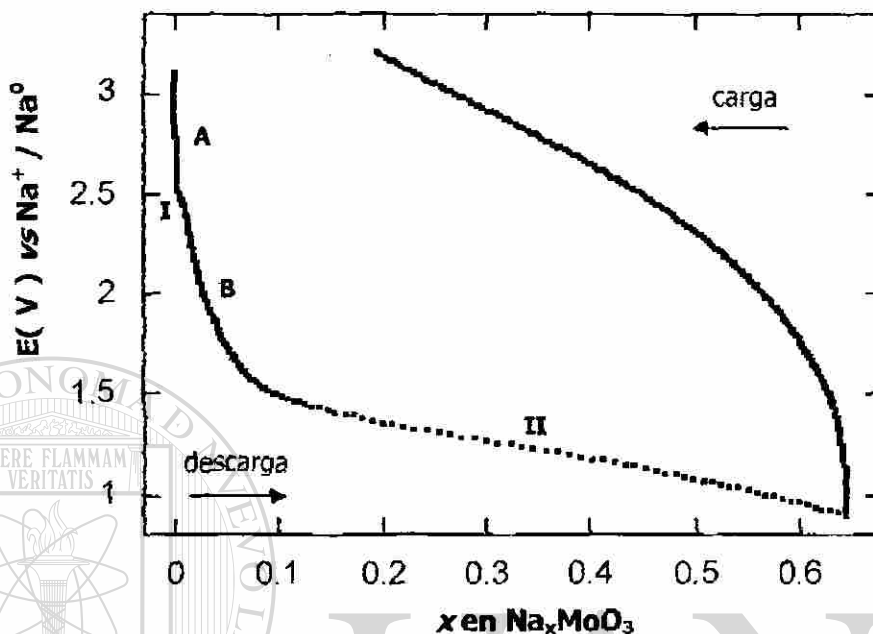
### 3.3.2 Inserción de sodio en $\beta$ -MoO<sub>3</sub>

Dado que el  $\beta$ -MoO<sub>3</sub> presenta una buena capacidad para aceptar litio en su enrejado cristalino, se consideró interesante llevar a cabo la inserción electroquímica de otro ion monovalente como es el caso del sodio. Aunque la gran diferencia en tamaño de catión que presenta el sodio con respecto al litio ( $\text{Na}^+ = 1.02 \text{ \AA}$  y  $\text{Li}^+ = 0.76 \text{ \AA}$ ) [187-188], podría impedir que se logre insertar una cantidad de sodio similar a la que se observó para el caso del litio, la presencia de túneles cuadrangulares en la estructura cristalina indica que es factible la inserción de sodio en este tipo de óxido. Esta situación ha sido evidenciada por la inserción de sodio en el polimorfo m-WO<sub>3</sub> [189], donde el ion sodio provocó distorsiones en los octaedros del enrejado cristalino del material anfitrión, reflejándose en los parámetros de celda y en cambios de simetría. En este sentido, dado que la estructura de  $\beta$ -MoO<sub>3</sub> presenta un túnel cuadrangular, en condiciones ideales la inserción electroquímica debería conducir a una composición cercana a NaMoO<sub>3</sub>.

La inserción de sodio se llevó a cabo utilizando celdas electroquímicas tipo *Swagelok*<sup>TM</sup> de configuración Na / NaClO<sub>4</sub> 1 molar en PC /  $\beta$ -MoO<sub>3</sub>. Éstas fueron descargadas a distintas condiciones experimentales en modo galvanostático y / o en modo potencioestático.

En la figura 34 se muestra el diagrama E vs x, donde se observa la variación del potencial de la celda en función de la cantidad de sodio insertado al descargar una celda hasta 0.9 V vs Na<sup>+</sup> / Na<sup>0</sup>. En esta figura se puede apreciar la presencia de al

menos dos caídas de potencial ( A y B ), así como también la presencia de dos regiones de potencial semiconstante en I ( ~ 2.5 V vs Na<sup>+</sup> / Na<sup>0</sup> ) y en II ( ~ 1.3 V vs Na<sup>+</sup> / Na<sup>0</sup> ).



**Figura 34.** Diagrama E vs x de una celda Na / NaClO<sub>4</sub> 1 molar en PC / β-MoO<sub>3</sub> descargada hasta 0.9 V vs Na<sup>+</sup> / Na<sup>0</sup>. Velocidad de barrido aplicada de ± 10 mV / 2 h.

Durante el proceso de inserción de sodio se encontró que la máxima cantidad insertada fue de 0.65 átomos de sodio / fórmula, la cual condujo a una capacidad específica de celda de 130 Ah · kg<sup>-1</sup>.

Dado que la cantidad insertada de sodio es menor a la obtenida para cuando se inserta litio en este mismo óxido ( 0.65 Na vs 2 Li ), queda de manifiesto que el tamaño del ion sodio y por lo mismo su lenta difusión, provocan una disminución considerable en el valor de los parámetros electroquímicos de la celda. Lo anterior se corrobora si se atiende a datos referidos en la bibliografía, donde se han encontrado

valores del Coeficiente de Difusión de sodio de  $10^{-15} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  para su difusión dentro del enrejado cristalino de diversos óxidos [190].

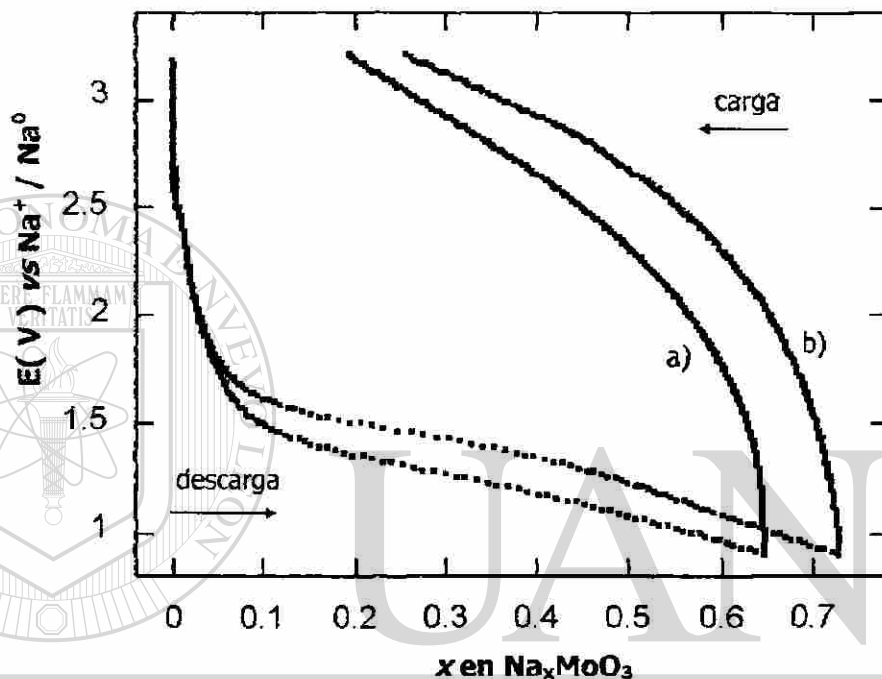
Por otro lado, aunque el sistema fue capaz de recuperar el 70% del total de sodio insertado durante el primer ciclo de carga-descarga, situación similar a la presentada durante la inserción de litio, se observó la presencia de una gran histéresis entre las curvas de carga-descarga, lo que permite inferir una lenta difusión del sodio a través de los túneles del enrejado cristalino de  $\beta\text{-MoO}_3$ .

Con la finalidad de permitir una completa difusión del sodio a través de los túneles existentes en  $\beta\text{-MoO}_3$ , se llevó a cabo la descarga de una celda Na /  $\text{NaClO}_4$  1 molar en PC /  $\beta\text{-MoO}_3$ , aplicando una velocidad de barrido más lenta,  $\pm 10 \text{ mV}$  cada 12 h.

En la figura 35 se muestra la curva electroquímica de este experimento en comparación con la curva descrita en la figura 34. Aunque la velocidad de barrido fue 6 veces menor a la aplicada inicialmente, el comportamiento electroquímico fue similar. Cabe mencionar que la cantidad insertada de sodio se incrementó sólo en un 10% en comparación con la cantidad insertada inicialmente, asimismo se observó un desplazamiento en la escala de potencial de las curvas de carga-descarga,  $\Delta E \sim 150 \text{ mV}$ , situación ocasionada por la lenta cinética del proceso de inserción. Aún bajo estas condiciones de reacción, el sistema se mostró incapaz de remover completamente todo el sodio incorporado durante el primer ciclo de carga-descarga. Esta situación puede estar asociada con el reordenamiento estructural del material anfitrión ( $\beta\text{-MoO}_3$ ), lo



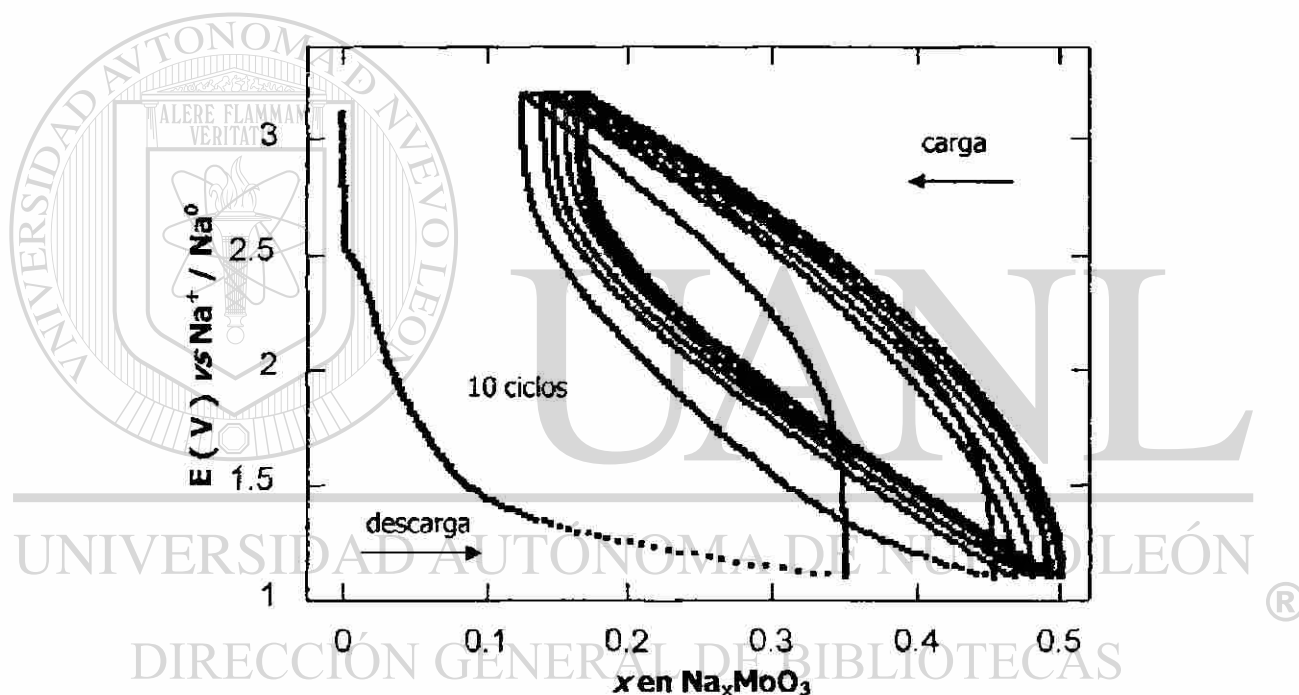
cual es lógico debido a que estamos insertando un ion de gran tamaño. Por lo anterior es probable que la estructura de  $\beta\text{-MoO}_3$  haya sufrido alguna modificación, provocando problemas en la movilidad del sodio dentro de la estructura cristalina y con ello la dificultad de ser extraído por completo.



**Figura 35.** Diagrama E vs x de dos celdas Na / NaClO<sub>4</sub> 1 molar en PC /  $\beta\text{-MoO}_3$  descargadas hasta 0.9 V vs Na<sup>+</sup> / Na<sup>0</sup>. Velocidad de barrido aplicada de a)  $\pm 10$  mV / 2 h y b)  $\pm 10$  mV / 12 h.

Si bien es cierto que se observó la incapacidad del sistema para recuperar el total de sodio incorporado durante el primer ciclo de carga-descarga, esta situación no influyó en su capacidad de insertar-desinsertar sodio de manera reversible en subsiguientes ciclos, ver figura 36. En este caso, la celda fue sometida a una velocidad de barrido más rápida y sin embargo se puede observar que su comportamiento electroquímico después de 10 ciclos de carga-descarga se mantiene prácticamente

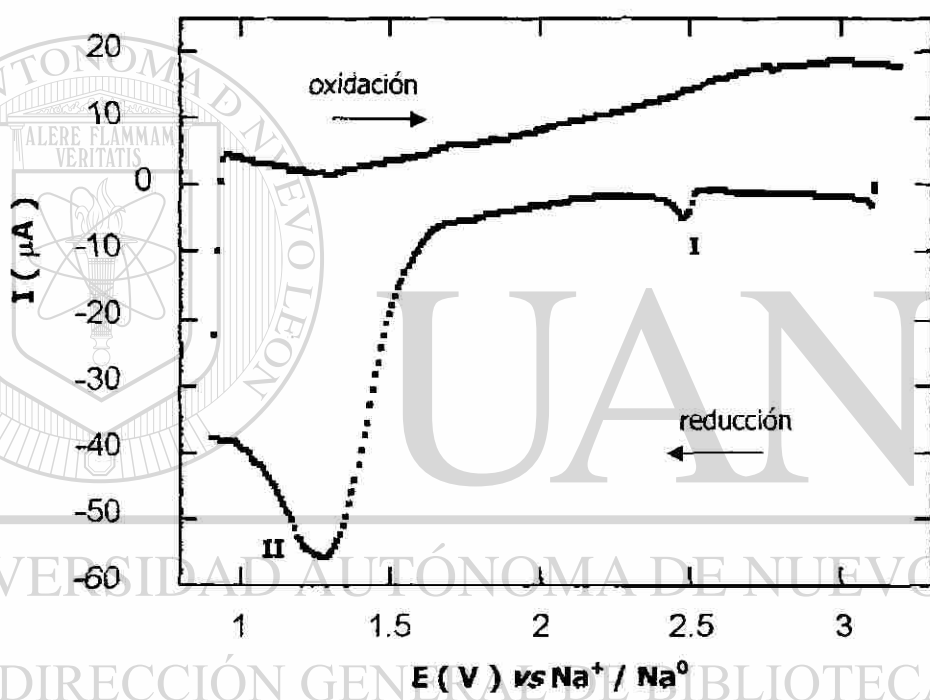
constante, es decir, después del primer ciclo las curvas de carga-descarga de los ciclos subsiguientes presentan un comportamiento electroquímico más parecido entre sí, que el que presentan las curvas durante el primer ciclo. Aunque se pudo observar que durante el primer ciclo las curvas de carga-descarga mostraron una gran polarización, ésta se vio disminuida grandemente en los siguientes ciclos, de tal forma que permitió recuperar más del 90% del sodio insertado aún después de haber ciclado la celda 10 veces.



**Figura 36.** Diagrama E vs x de una celda de configuración Na / NaClO<sub>4</sub> 1 molar en PC / β-MoO<sub>3</sub>. Velocidad de barrido aplicada de ± 10 mV / 1 h.

Por otra parte, a través del diagrama I vs E, se logró elucidar con mayor detalle los procesos existentes durante la inserción electroquímica de sodio en β-MoO<sub>3</sub>. En este sentido, en la figura 37 se puede apreciar la presencia de dos máximos, los cuales aparecen durante el proceso de reducción, al llevar a cabo la descarga de una celda

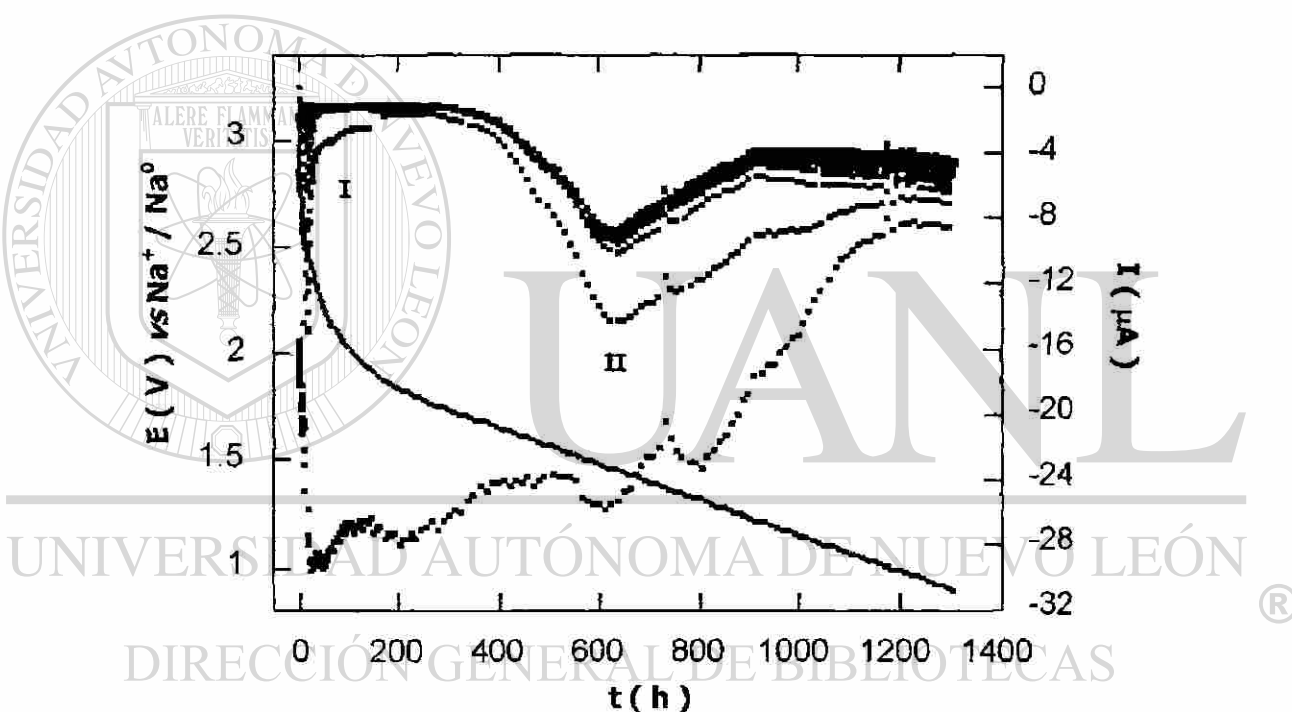
Na / NaClO<sub>4</sub> 1 molar en PC / β-MoO<sub>3</sub> hasta 1.0 V vs Na<sup>+</sup> / Na<sup>0</sup>. De acuerdo con el valor de potencial al que aparecen, se encontró que estos máximos de reducción están estrechamente relacionados con las regiones I y II observadas anteriormente en la figura 34. Asimismo, se determinó que durante el proceso de oxidación no se detectó la presencia de ningún máximo, lo que confirma que los procesos que suceden en el electrodo de inserción de este sistema no son reversibles.



**Figura 37.** Diagrama I vs E de una celda de configuración Na / NaClO<sub>4</sub> 1 molar en PC / β-MoO<sub>3</sub>. Velocidad de barrido aplicada de + 10 mV / 1 h.

A fin de determinar la naturaleza de dichos procesos, se llevó a cabo el análisis de las curvas de relajación I-t correspondientes a las zonas vecinas a los máximos de reducción I y II detectados con anterioridad.

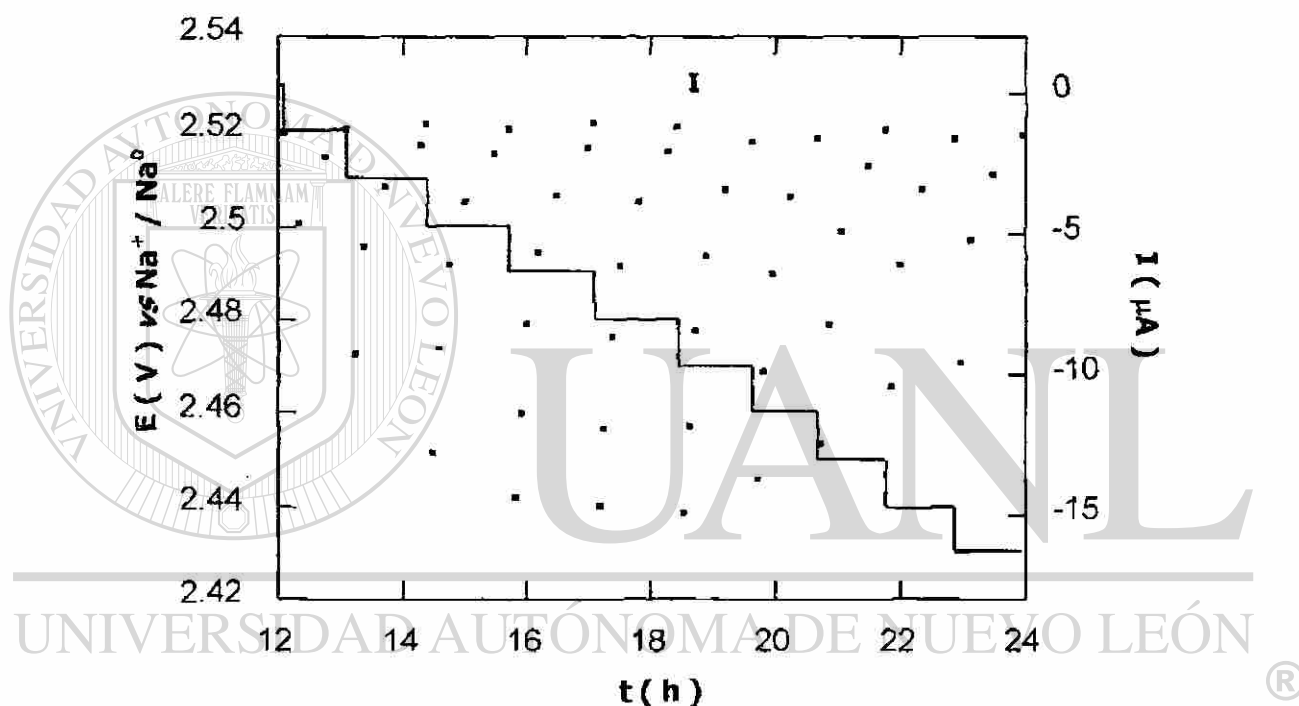
En el diagrama de la figura 38 se muestran de manera general las curvas de relajación I-t para cada paso de potencial. En ésta se puede apreciar la presencia de dos máximos de reducción ( I y II ), los cuales en base a los cambios de corriente que presentan, se podría aventurar a asociarlos con una transición continua de fases ( I ) y una transición de primer orden ( II ). Sin embargo, a través del análisis a detalle de las curvas de relajación vecinas a cada uno de ellos se obtendrá información suficiente para determinar su verdadera naturaleza.



**Figura 38.** Diagrama correspondiente al sistema Na / NaClO<sub>4</sub> 1 molar en PC / β-MoO<sub>3</sub>. Velocidad de barrido aplicada de ± 10 mV / 12 h.

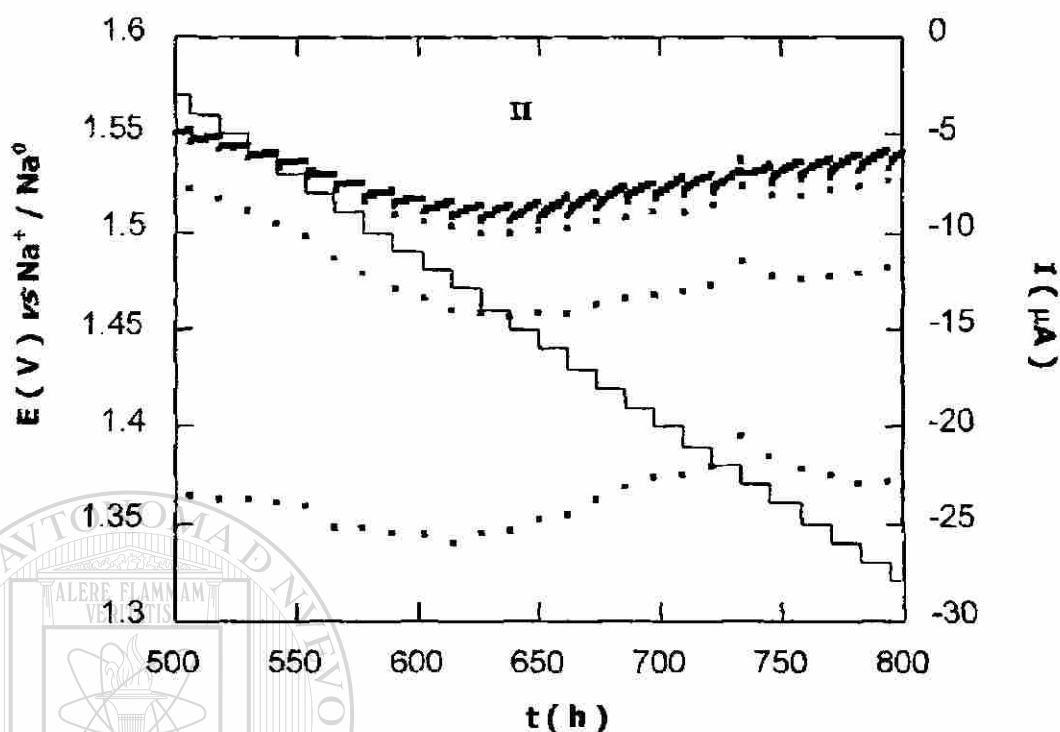
El análisis de las curvas de relajación I-t de la zona vecina al máximo de reducción I reveló que a ambos lados de éste, las curvas siguen un comportamiento parecido, es decir, en cada paso de potencial, al relajarse el sistema, la variación de la intensidad de corriente con el tiempo es similar, característico de regiones donde existe

una fase única [156]. En este caso se puede predecir que el sistema se encuentra atravesando una región de disolución sólida en esta zona, observando que para cada paso de potencial la corriente alcanza prácticamente el valor de cero ( $I = 0$ ), ver figura 39. Esta situación permite suponer que la presencia del máximo de reducción I debe estar asociado con una transición continua de fases.



**Figura 39.** Zona del diagrama correspondiente al máximo I del sistema Na /  $\text{NaClO}_4$  1 molar en PC /  $\beta\text{-MoO}_3$ . Velocidad de barrido aplicada de  $\pm 10 \text{ mV} / 12 \text{ h}$ .

Por otra parte, el análisis de las curvas I-t de la zona vecina al máximo de reducción II, reveló que la relajación de las curvas I-t presenta un comportamiento diferente al observado anteriormente en la figura 39. En este caso el sistema se encuentra atravesando una región bifásica y la presencia del máximo de reducción II está asociada con una transición de primer orden, ver figura 40.



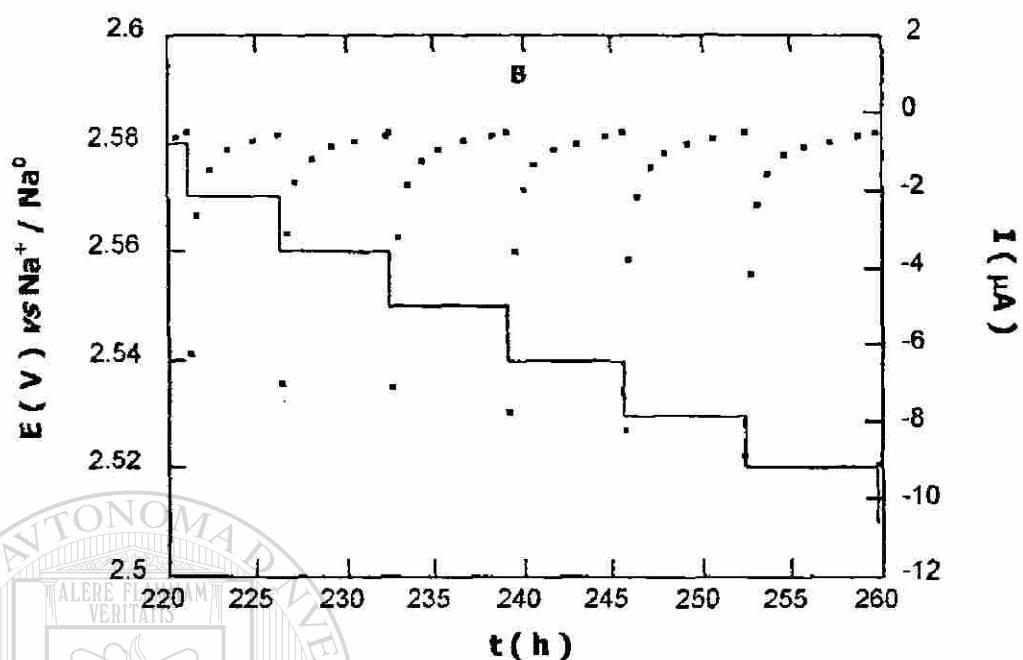
**Figura 40.** Zona del diagrama correspondiente al máximo II del sistema Na / NaClO<sub>4</sub> 1 molar en PC / β-MoO<sub>3</sub>. Velocidad de barrido aplicada de ± 10 mV / 12 h.

En la figura 41 se muestran las curvas I-t de la región marcada como B en la

figura 34, la relajación de las curvas mostró un comportamiento similar de éstas entre sí para cada paso de potencial, manteniéndose el sistema muy próximo al equilibrio

( $I \approx 0$ ). Puesto que se observó un comportamiento similar en ambas regiones, A y B,

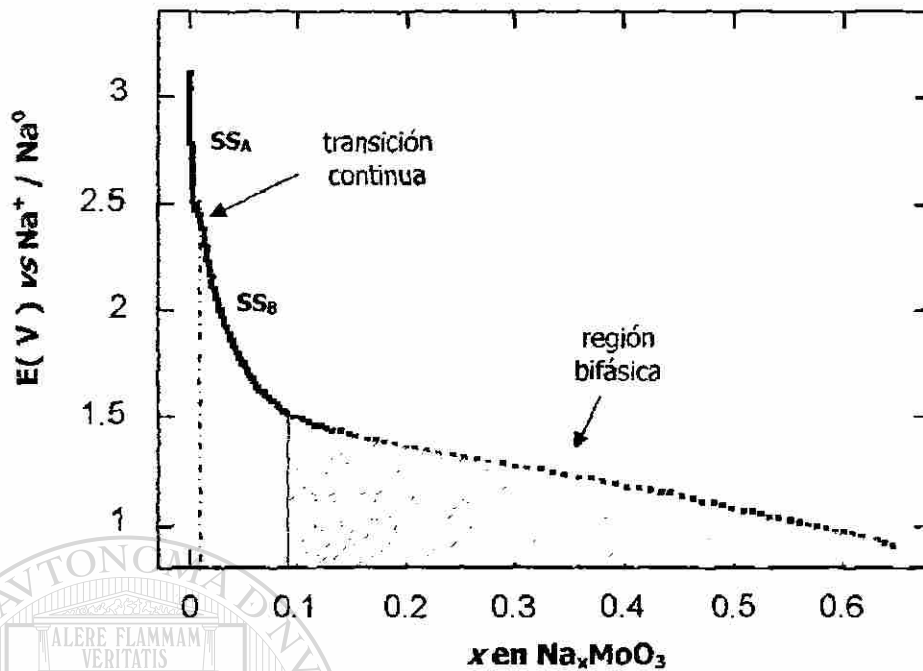
se confirma que éstas corresponden igualmente a regiones monofásicas.



**Figura 41.** Zona del diagrama correspondiente a la región B del sistema Na / NaClO<sub>4</sub> 1 molar en PC / β-MoO<sub>3</sub>. Velocidad de barrido aplicada de ± 10 mV / 12 h.

De acuerdo con lo anterior, se puede concluir que el mecanismo bajo el cual se lleva a cabo la reacción de inserción de sodio en el sistema Na / NaClO<sub>4</sub> 1 molar en PC / β-MoO<sub>3</sub> es a través de la existencia de una transición continua entre dos regiones monofásicas y la formación de una región bifásica debida a una transición de primer orden.

Con la información electroquímica recopilada ha sido posible construir un *diagrama de fases* potencial-composición ( E vs x ) para este sistema, ver figura 42.



**Figura 42.** Diagrama de fases  $E$  vs  $x$  correspondiente al sistema  $\text{Na} / \text{NaClO}_4$  1 molar en  $\text{PC} / \beta\text{-MoO}_3$ .

Finalmente, en la Tabla VI se muestran los límites aproximados de composición para cada una de las dos regiones de disolución sólida en base a la información electroquímica recopilada.

**Tabla VI**  
Límites de composición de las regiones de disolución sólida detectadas en el sistema  $\text{Na} / \text{NaClO}_4$  1 molar en  $\text{PC} / \beta\text{-MoO}_3$ .

Regiones de disolución sólida en el sistema $\text{Na} / \text{NaClO}_4$ 1 molar en $\text{PC} / \beta\text{-MoO}_3$	Límites de composición ( $x$ )
$\text{SS}_A$	$0 \leq x < 0.01$
$\text{SS}_B$	$0.01 < x \leq 0.09$



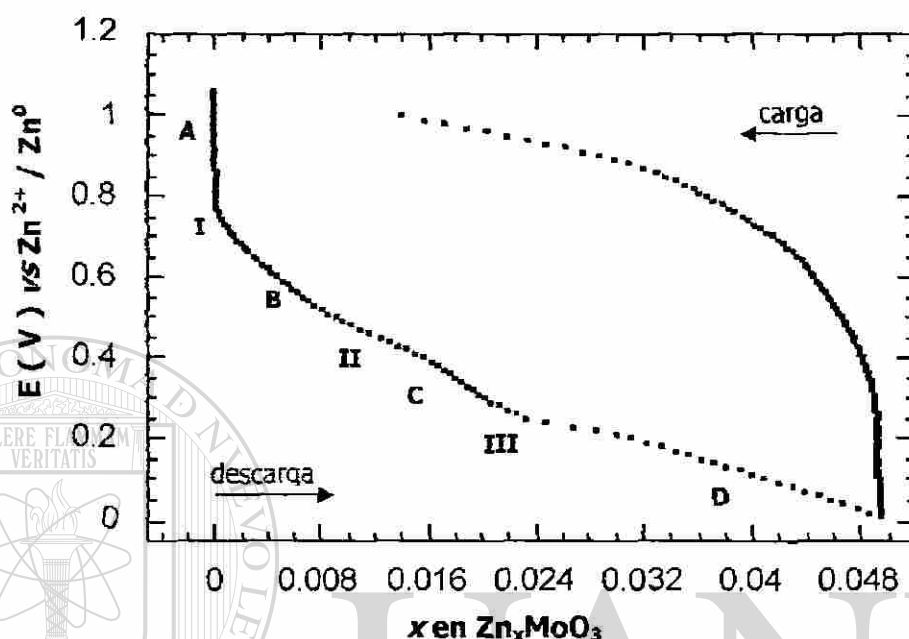
### 3.3.3 Inserción de zinc en $\beta$ -MoO<sub>3</sub>

A continuación se describen los resultados obtenidos durante la inserción electroquímica de zinc en  $\beta$ -MoO<sub>3</sub>. La elección del zinc se ha hecho considerando que éste presenta un tamaño de ion similar al de litio (  $\text{Li}^+ = 0.76 \text{ \AA}$ ,  $\text{Zn}^{2+} = 0.74 \text{ \AA}$  ) [187-188], lo cual permitirá evaluar el efecto de la carga sobre el proceso de inserción. Cabe recordar que anteriormente se ha observado el efecto que presenta el tamaño del ion insertado al utilizar al sodio, el cual es un ion de mayor tamaño que el litio (  $\text{Na}^+ = 1.02 \text{ \AA}$  ).

Aunque el tamaño del zinc es pequeño, su carga divalente hace suponer una lenta difusión a través del enrejado cristalino del material anfitrión (  $\beta$ -MoO<sub>3</sub> ). Por tal motivo, en el presente trabajo los experimentos electroquímicos fueron realizados bajo condiciones extremadamente lentas de reacción.

La inserción de zinc se llevó a cabo utilizando  $\beta$ -MoO<sub>3</sub> como material activo en una celda electroquímica tipo *Swagelok*<sup>TM</sup> de configuración Zn / Zn(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0.2 molar en EC + DMSO ( 1:4 ) /  $\beta$ -MoO<sub>3</sub>. Las condiciones utilizadas en este caso fueron descritas en el capítulo anterior de este trabajo. En la figura 43 se muestra la variación del potencial en función de la composición, E vs x, de una celda descargada a 0.01 V vs Zn<sup>2+</sup> / Zn<sup>0</sup>. En ésta se puede apreciar cómo el sistema sufre una disminución gradual del potencial a medida que se incrementa la cantidad de zinc insertado. Igualmente, se observa que durante la descarga ocurren una serie de procesos en el electrodo, los cuales son evidenciados como caídas de potencial ( A, B, C y D ) separados por

inflexiones en la pendiente de la curva ( I, II y III,  $\sim 0.75$ ,  $\sim 0.4$  y  $\sim 0.25$  V vs  $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}^0$ , respectivamente ) tal y como se observa en el diagrama E vs x.



**Figura 43.** Diagrama E vs x que muestra un ciclo completo de carga-descarga para una celda electroquímica de configuración  $\text{Zn} / \text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  0.2 molar en EC + DMSO ( 1:4 ) /  $\beta\text{-MoO}_3$ . Velocidad de barrido aplicada de  $\pm 10$  mV / 6 h.

La máxima cantidad de zinc insertado bajo estas condiciones fue de 0.05 átomos de zinc / fórmula y después del primer ciclo de carga-descarga el sistema fue incapaz de recuperar el 30% del total de zinc insertado inicialmente. Puesto que la cantidad insertada en este sistema es menor a la obtenida para litio (  $x = 2.0$  ) y sodio (  $x = 0.65$  ) en este mismo óxido, y dado que los radios iónicos de litio y zinc son similares, queda de manifiesto que la carga divalente de zinc determina la máxima cantidad de catión insertado. Aunque la composición máxima alcanzada en el sistema  $\text{Zn} / \text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  0.2 molar en EC + DMSO ( 1:4 ) /  $\beta\text{-MoO}_3$  es pequeña, es un valor

aceptable sobre todo considerando que algunos bronce  $A_xWO_3$  (  $A = Ni, Co, Fe$  y  $Mn$  ) formados con iones divalentes, de igual radio iónico que zinc, permiten incorporar  $\sim 0.03$  átomos metálicos / fórmula, ver Tabla VII. Esta situación es determinada por el método de síntesis utilizado, pues en todos estos casos se han empleado altas temperaturas para su síntesis, lo que provoca que se tenga como producto final la fase termodinámicamente más estable con una composición en catión insertado muy pequeña [191-194]. Lo anterior demuestra cómo el uso de las reacciones de inserción ayuda a la síntesis de bronce con un contenido en catión insertado mayor.

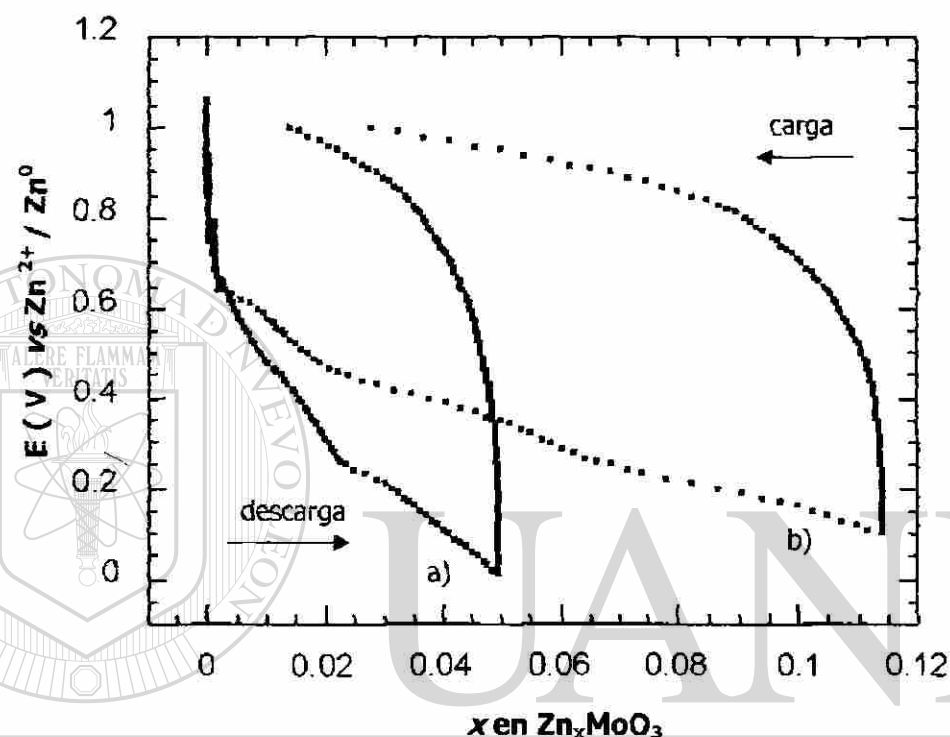
**Tabla VII**  
Bronces con iones divalentes

Bronce	$x$	Método de síntesis
$Ni_xWO_3$ [191-193]	0.035	Cerámico tradicional
$Co_xWO_3$ [191-193]	0.035	Cerámico tradicional
$Fe_xWO_3$ [192-193]	0.03	Cerámico tradicional
$Mn_xWO_3$ [193]	0.03	Cerámico tradicional
$Zn_xWO_3$ [12]	0.3	Reacción de inserción
* $Zn_xMoO_3$	0.12	Reacción de inserción

\* Este trabajo

Con el fin de asegurar una completa inserción de zinc en  $\beta-MoO_3$ , se consideró necesario llevar a cabo la carga-descarga de una celda electroquímica aplicando una velocidad de barrido de potencial aún menor, esto es  $\pm 10$  mV cada 12 h. En el diagrama  $E$  vs  $x$  de la figura 44 se puede observar que al aplicar una velocidad de barrido por tiempos más largos, la cantidad de zinc insertado se incrementa

considerablemente, siendo ésta de aproximadamente 0.12 átomos de zinc / fórmula, que equivale a más del 100% de la cantidad insertada inicialmente en un experimento realizado bajo una velocidad de barrido de  $\pm 10$  mv cada 6 horas.



**Figura 44.** Diagrama E vs x obtenido durante la carga-descarga de dos celdas Zn /  $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  0.2 molar en EC + DMSO ( 1:4 ) /  $\beta\text{-MoO}_3$ . Velocidad de barrido aplicada de a)  $\pm 10$  mV / 6 h y b)  $\pm 10$  mV / 12 h.

La diferencia existente entre ambas curvas surge como resultado de la lenta cinética que presenta el sistema, pues al permitir la relajación del sistema se logra una difusión más completa del ion a través del enrejado cristalino de  $\beta\text{-MoO}_3$ , además, este hecho trae como consecuencia una disminución en la polarización entre las curvas de carga-descarga.

Puesto que la composición máxima alcanzada en este sistema es mayor a la que presentan algunos bronce con iones divalentes de similar radio iónico al zinc, situación que fue descrita anteriormente, reafirma claramente la ventaja de los métodos de química suave en comparación con los métodos clásicos de síntesis de materiales sólidos. Sin embargo, aunque es alta, está por debajo ( ~ 50% ) de la composición máxima alcanzada en el sistema Zn / Zn(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0.2 molar en EC + DMSO ( 1:4 ) / m-WO<sub>3</sub> bajo condiciones similares, donde se insertaron cerca de 0.3 átomos de zinc / fórmula [12].

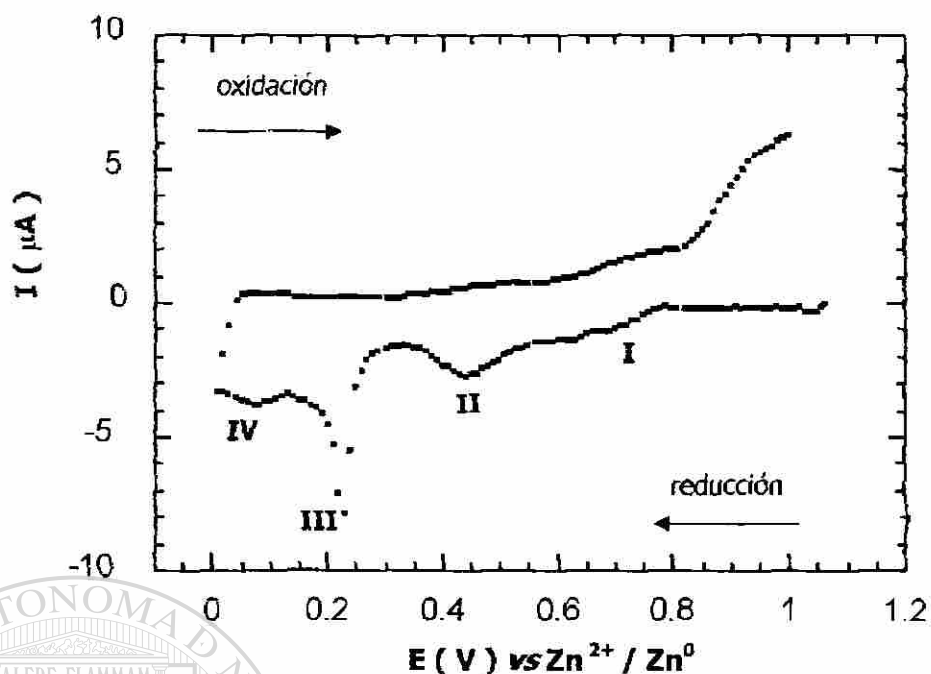
En vista de que la curva de carga presenta un comportamiento completamente diferente al mostrado por la curva de descarga, es probable que los procesos detectados en el electrodo no sean reversibles. Para analizar con mayor detalle lo anterior, se ha llevado a cabo el análisis del sistema a través del diagrama I vs E.

En el diagrama de la figura 45 se puede observar que durante el proceso de reducción se tiene la presencia de cuatro máximos, mientras que durante la oxidación no se observó máximo alguno. Lo anterior confirma que los procesos que suceden en el electrodo de inserción son irreversibles. De acuerdo con el potencial al que aparecen, los máximos, I, II y III, corresponden con procesos observados en la figura 43 e identificados de igual manera. Sin embargo la existencia del máximo IV ( 0.05 V vs Zn<sup>2+</sup> / Zn<sup>0</sup> ), no se detectó en el diagrama E vs x de la figura 43.

Puesto que la composición máxima alcanzada en este sistema es mayor a la que presentan algunos bronce con iones divalentes de similar radio iónico al zinc, situación que fue descrita anteriormente, reafirma claramente la ventaja de los métodos de química suave en comparación con los métodos clásicos de síntesis de materiales sólidos. Sin embargo, aunque es alta, está por debajo ( ~ 50% ) de la composición máxima alcanzada en el sistema Zn / Zn(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0.2 molar en EC + DMSO ( 1:4 ) / m-WO<sub>3</sub> bajo condiciones similares, donde se insertaron cerca de 0.3 átomos de zinc / fórmula [12].

En vista de que la curva de carga presenta un comportamiento completamente diferente al mostrado por la curva de descarga, es probable que los procesos detectados en el electrodo no sean reversibles. Para analizar con mayor detalle lo anterior, se ha llevado a cabo el análisis del sistema a través del diagrama I vs E.

En el diagrama de la figura 45 se puede observar que durante el proceso de reducción se tiene la presencia de cuatro máximos, mientras que durante la oxidación no se observó máximo alguno. Lo anterior confirma que los procesos que suceden en el electrodo de inserción son irreversibles. De acuerdo con el potencial al que aparecen, los máximos, I, II y III, corresponden con procesos observados en la figura 43 e identificados de igual manera. Sin embargo la existencia del máximo IV ( 0.05 V vs Zn<sup>2+</sup> / Zn<sup>0</sup> ), no se detectó en el diagrama E vs x de la figura 43.



**Figura 45.** Diagrama I vs E obtenido de la carga-descarga de una celda Zn / Zn(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0.2 molar en EC + DMSO ( 1:4 ) / β-MoO<sub>3</sub>. Velocidad de barrido aplicada de ± 10 mV / 6 h.

Una vez determinados los procesos que ocurren en el electrodo de inserción, el siguiente paso consistió en determinar la naturaleza de los mismos. Para este propósito, se llevó a cabo la descarga de una celda de configuración Zn / Zn(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

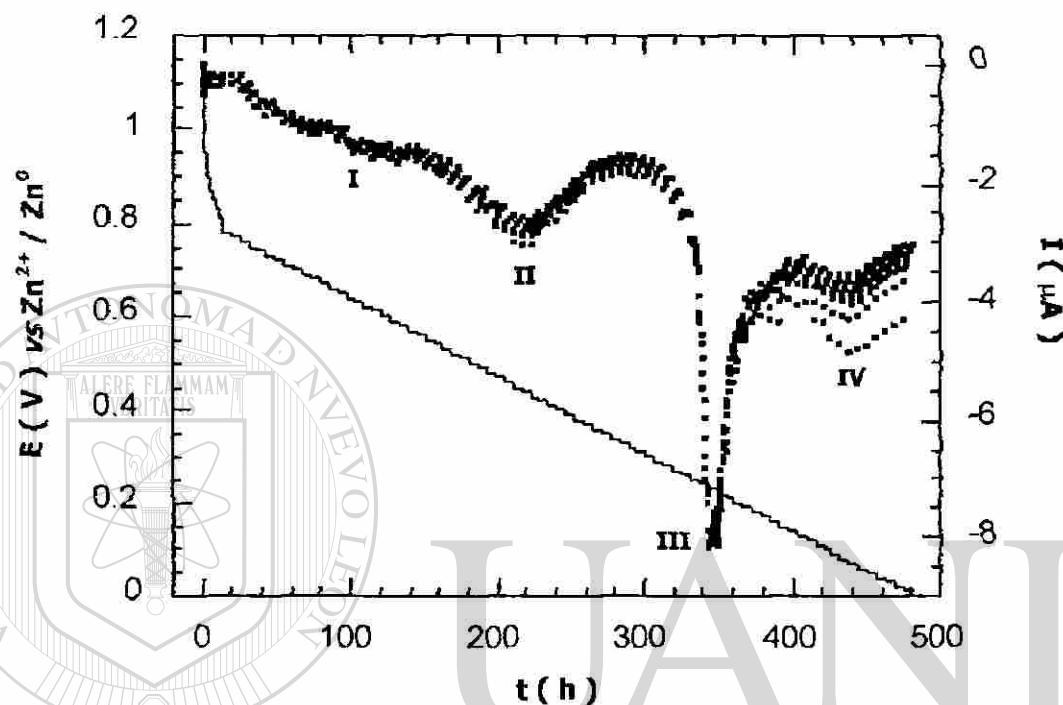
0.2 molar en EC + DMSO ( 1:4 ) / β-MoO<sub>3</sub> aplicando una velocidad de barrido de

potencial de ± 10 mV cada 12 h. En la figura 46 se muestran de manera general las curvas de relajación I-t para este sistema. En este caso se observa que los máximos detectados se mantienen alejados del equilibrio ( I ≠ 0 ). Si bien es cierto que pudieran aplicarse condiciones más lentas para lograr el equilibrio, dichas condiciones serían

poco prácticas, pues se requerirían largos tiempos de reacción para que esto ocurriera.

Además, es importante mencionar que al mantener el experimento por largos tiempos de reacción ( *i. e.* meses ), se produce la corrosión del zinc, así como la descomposición del material activo de la celda electroquímica, ocasionando la falla de

la misma. No obstante, existen reportes en la bibliografía en donde se menciona que sí se logra controlar el tamaño de partícula del material activo hasta un valor pequeño ( $\leq 5 \mu\text{m}$ ), podría ayudarse a alcanzar el equilibrio en un menor tiempo [12].



**Figura 46.** Diagrama obtenido de la descarga de una celda  $\text{Zn} / \text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  0.2 molar en  $\text{EC} + \text{DMSO}$  (1:4) /  $\beta\text{-MoO}_3$  hasta  $0.01 \text{ V vs Zn}^{2+} / \text{Zn}^0$ . Velocidad de barrido aplicada de  $\pm 10 \text{ mV} / 6 \text{ h}$ .

## DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

En este caso en particular, el hecho de que el sistema no haya alcanzado el equilibrio se da como consecuencia de la combinación del carácter aislante que presenta el material de partida, típico de algunos óxidos de metales de transición, como es el caso del molibdeno, y de la lenta difusión del zinc, lo que provocó en la mayoría de los casos la descomposición del material activo en la celda, imposibilitando el análisis a través de las curvas de relajación I-t para determinar la naturaleza de cada uno de los procesos sucedidos en el electrodo de inserción. A pesar de ello, con la



información hasta aquí obtenida se puede inferir que al menos tres de los cuatro procesos detectados corresponderían a transiciones de primer orden ( I, II y III ), mientras que el cuarto y último proceso ( IV ) podría estar asociado a una transición continua de fases. Por lo anterior, el mecanismo de inserción podría llevarse a cabo a través de la existencia de cuatro regiones monofásicas, separadas por una transición continua y tres transiciones de primer orden.

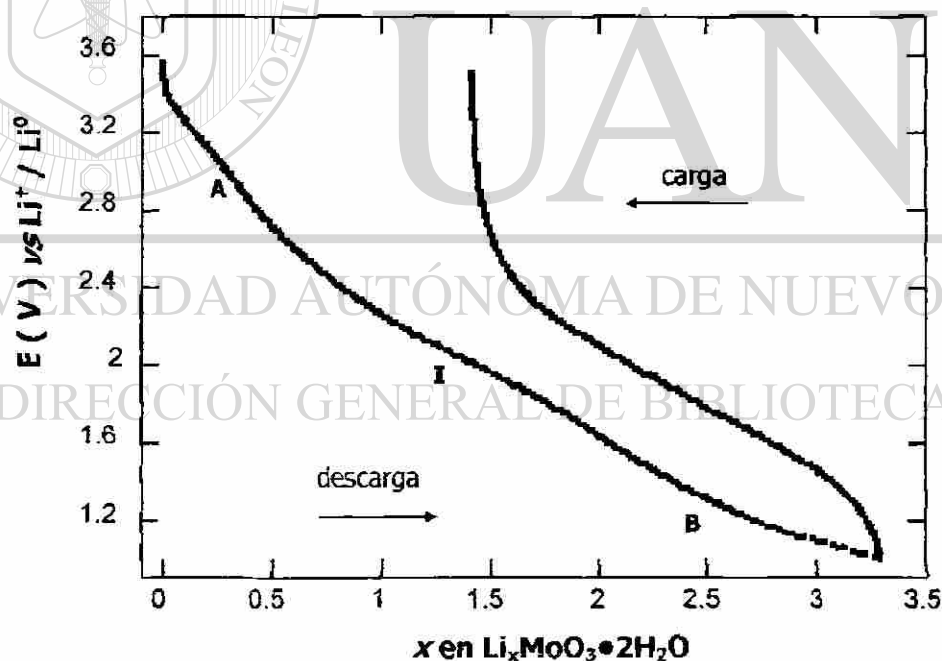
### 3.4 Inserción electroquímica en $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

La inserción electroquímica de iones en materiales amorfos ha llamado la atención en los últimos años debido a que éstos presentan regularmente mejores propiedades electroquímicas que sus homólogos cristalinos. En este sentido y dado que el hidrato de molibdeno precursor de  $\beta\text{-MoO}_3$  es un material amorfo, se consideró de interés llevar a cabo la inserción electroquímica de iones como litio, sodio y zinc en él.

De hecho, se han encontrado reportes en bibliografía acerca de la inserción electroquímica de litio en varios hidratos de molibdeno,  $\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (  $0 < n < 2$  ), los cuales son de naturaleza cristalina [166-167, 195-196]. Éstos, presentan una estructura formada por láminas de octaedros  $\text{MoO}_6$  unidos por sus vértices, lo que provee buena conductividad electrónica y una alta movilidad del litio entre las láminas. De acuerdo con lo anterior, es de esperarse que el hidrato obtenido en este trabajo también experimente reacciones de inserción. Así, una vez caracterizado el hidrato, éste fue utilizado como material activo en varias celdas electroquímicas de configuración A( Li, Na y Zn ) / electrolito /  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Las celdas fueron descargadas a distintas condiciones experimentales en modos galvanostático y potencioestático.

### 3.4.1 Inserción de litio en $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

La inserción de litio en  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  se llevó a cabo a través de la carga-descarga de una celda electroquímica de configuración  $\text{Li} / \text{LiPF}_6$  1 molar en EC + DMC ( 1:1 ) /  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , la cual presentó un voltaje de salida de 3.5 V *vs*  $\text{Li}^+ / \text{Li}^0$ . Al llevar a cabo la descarga de la celda se observó que durante el proceso de inserción el potencial disminuyó en forma gradual, presentando tan sólo un suave cambio de pendiente en la curva ( I,  $\sim 2.0$  V *vs*  $\text{Li}^+ / \text{Li}^0$  ) que separó las regiones A y B, ver figura 47. A excepción del proceso I, la curva electroquímica mostró durante la inserción una caída monótona del potencial conforme se incrementó el contenido en litio.



**Figura 47.** Diagrama  $E$  *vs*  $x$  de una celda de configuración  $\text{Li} / \text{LiPF}_6$  1 molar en EC + DMC ( 1:1 ) /  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Densidad de corriente aplicada de  $\pm 80 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

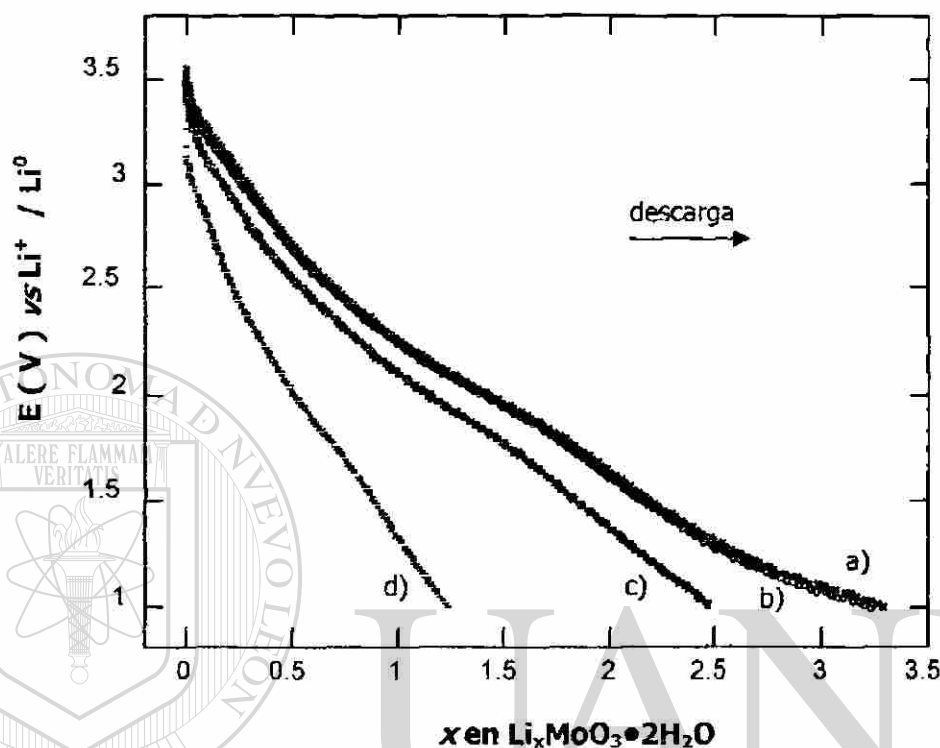
Generalmente las transiciones de fase que experimenta un electrodo de inserción son identificadas por la presencia de regiones de potencial constante, donde coexisten dos fases en equilibrio ( transición de primer orden ) o bien por la transición de fases entre soluciones sólidas ( transición continua ), esta última detectada a una determinada composición. Tales transiciones se dan como consecuencia del llenado de los diferentes tipos de túneles presentes en un material cristalino, los cuales al tener asociación con una determinada cantidad de energía, provocan cambios de pendiente en la curva del diagrama  $E$  vs  $x$ , situación que no ocurre en un material amorfo, donde el comportamiento de la curva en el diagrama  $E$  vs  $x$  es monótono.

La cantidad máxima insertada en este sistema durante el primer ciclo de carga-descarga fue de 3.2 átomos de litio / fórmula, cantidad equivalente a una capacidad específica de celda de  $490 \text{ Ah} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Esta capacidad resultó ser 20% mayor a la que presentó su homólogo cristalino (  $C_{\text{esp}} = 400 \text{ Ah} \cdot \text{kg}^{-1}$  ) [163] y 25% mayor a la que presentó el propio  $\beta\text{-MoO}_3$  estudiado en este trabajo (  $C_{\text{esp}} = 370 \text{ Ah} \cdot \text{kg}^{-1}$  ). Lo anterior está en concordancia con reportes encontrados en bibliografía que hablan acerca de otros materiales ( calcogenuros, óxidos de vanadio, óxidos de tungsteno ) en donde la cantidad de ion insertado en el amorfo es mayor a la que permite su homólogo cristalino [164-165, 197]. Aunque su capacidad específica disminuye hasta en un 50% en subsecuentes ciclos de carga-descarga, este amorfo puede tener una posible aplicación como posible material activo en un dispositivo de naturaleza electroquímica.

Existen reportes en bibliografía en donde se menciona que a mayor contenido en agua se tiene un mayor grado de inserción, ya que se ha evidenciado que los iones hidroxilo del agua reaccionan con el litio formando enlaces Li - OH, provocando una gran cantidad incorporada de litio durante el primer ciclo de carga-descarga y una gran disminución de la capacidad específica en subsecuentes ciclos, tal y como se ha observado en sistemas similares [7, 166-167, 195]. De acuerdo con lo anterior, se puede decir que una situación similar está ocurriendo en el sistema Li / LiPF<sub>6</sub> 1 molar en EC + DMC ( 1:1 ) / MoO<sub>3</sub>•2H<sub>2</sub>O, pues se observó una disminución en la capacidad específica de la celda de un 60% en subsecuentes ciclos de carga-descarga. No obstante, además de ser un valor mayor al que presentan algunos hidratos de molibdeno cristalinos ( C<sub>esp</sub> = 160 Ah · kg<sup>-1</sup> ) [163-167], éste sigue siendo un valor aceptable desde el punto de vista electroquímico ( C<sub>esp</sub> = 200 Ah · kg<sup>-1</sup> ), pues es similar al de algunas de las baterías recargables existentes en el mercado [107].

Buscando determinar la capacidad del sistema para insertar-desinsertar litio de manera reversible bajo condiciones más drásticas de reacción, se procedió a llevar a cabo la descarga de cuatro celdas electroquímicas de configuración Li / LiPF<sub>6</sub> 1 molar en EC + DMC ( 1:1 ) / MoO<sub>3</sub>•2H<sub>2</sub>O, aplicando diferentes densidades de corriente de ± 80, ± 150, ± 240 y ± 400 μA · cm<sup>-2</sup>. En la figura 48 se observa el comportamiento electroquímico de cada una de ellas, donde se puede notar cómo el aumento en la densidad de corriente limitó la cantidad de litio insertado, provocando la disminución de la capacidad de la celda. De hecho, se pudo apreciar que al aplicar una densidad de corriente de ± 400 μA · cm<sup>-2</sup>, la composición máxima alcanzada durante la descarga de

la celda fue de  $x = 1.3$  ( d ), cantidad que correspondió al 40% de la cantidad máxima insertada para una densidad de corriente de  $\pm 80 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$  ( a ).

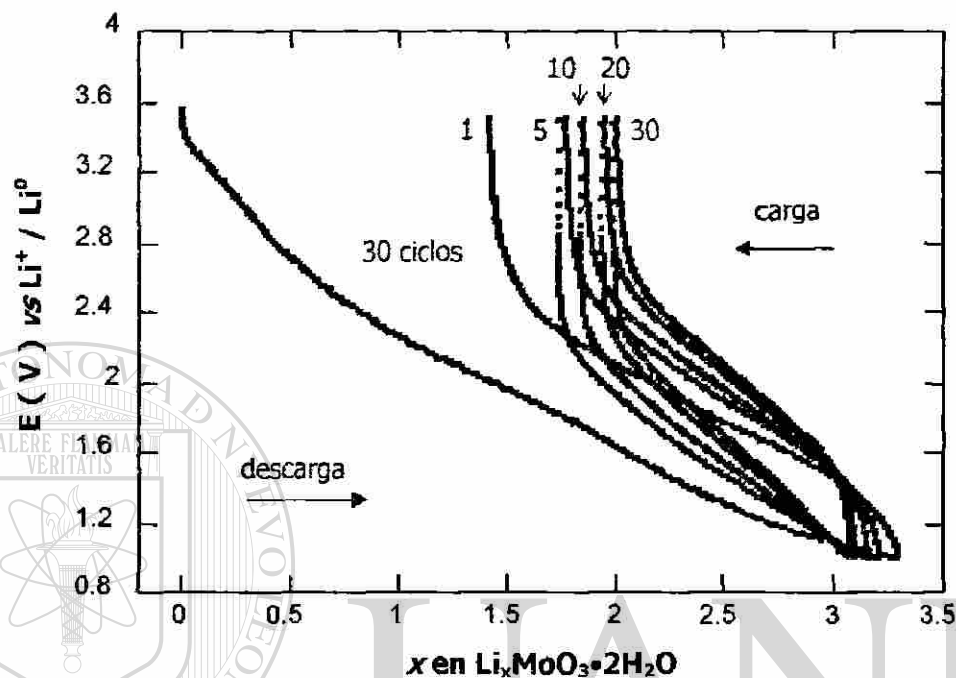


**Figura 48.** Diagrama comparativo  $E$  vs  $x$  de cuatro celdas de configuración  $\text{Li} / \text{LiPF}_6$  1 molar en  $\text{EC} + \text{DMC}$  ( 1:1 ) /  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  hasta  $0.01 \text{ V vs Li}^+ / \text{Li}^0$ . Densidad de corriente aplicada de a)  $\pm 80 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ , b)  $\pm 150 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ , c)  $\pm 240 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$  y d)  $\pm 400 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

## DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

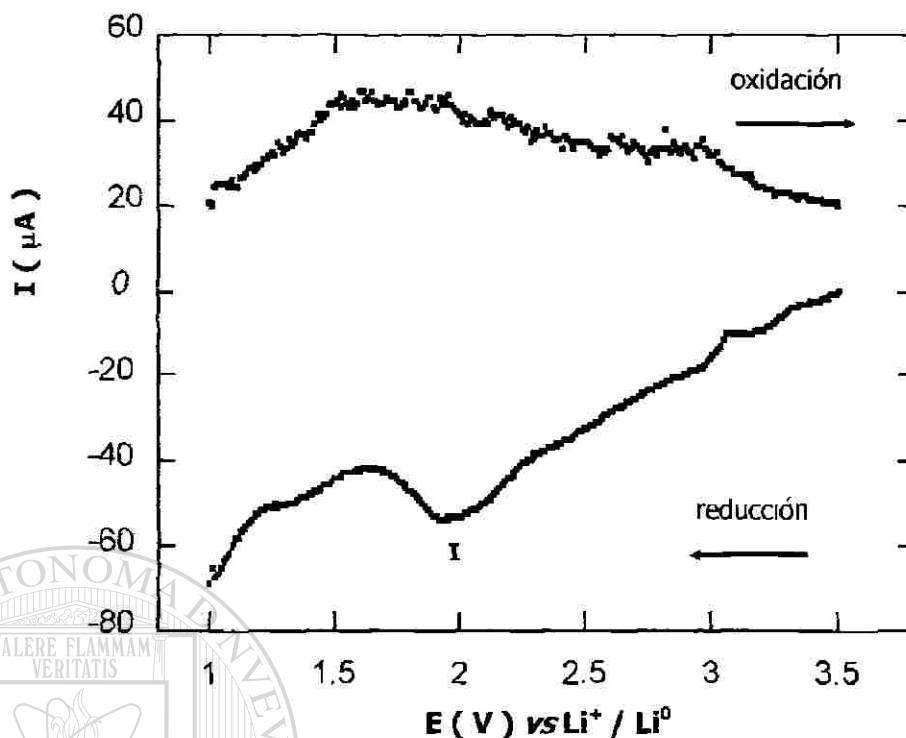
A pesar de las condiciones drásticas utilizadas (  $+ 400 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$  ) la capacidad específica del sistema mostró un valor de  $200 \text{ Ah} \cdot \text{kg}^{-1}$ , capacidad similar a la obtenida por una celda descargada a  $\pm 80 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$  después de 30 ciclos. El comportamiento electroquímico de esta última se muestra en la figura 49, donde se pueden observar las curvas correspondientes a 30 ciclos de carga-descarga en el intervalo de potencial de  $3.5 - 1.0 \text{ V vs Li}^+ / \text{Li}^0$ . Aunque el sistema sufre una considerable disminución en el contenido en litio después del primer ciclo, es capaz de insertar-desinsertar litio de

manera reversible en los siguientes ciclos, de tal forma que aún después de 30 ciclos el sistema es capaz de insertar-desinsertar aproximadamente 1 átomo de litio / fórmula.



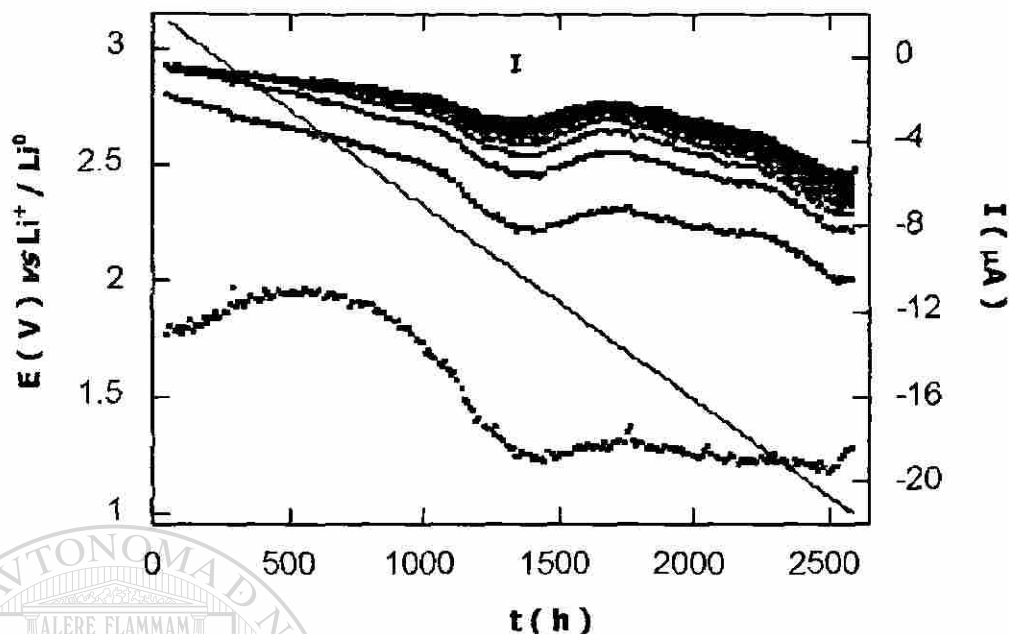
**Figura 49.** Diagrama E vs x que muestra hasta 30 ciclos de carga-descarga de una celda de configuración Li / LiPF<sub>6</sub> 1 molar en EC + DMC ( 1:1 ) / MoO<sub>3</sub>•2H<sub>2</sub>O. Densidad de corriente aplicada de ± 80 μA · cm<sup>-2</sup>.

En un experimento realizado bajo condiciones potencioestáticas, en el cual se llevó a cabo la descarga de una celda Li / LiPF<sub>6</sub> 1 molar en EC + DMC ( 1:1 ) / MoO<sub>3</sub>•2H<sub>2</sub>O a 1.0 V vs Li<sup>+</sup> / Li<sup>0</sup>, se detectó a través del diagrama I vs E la presencia de un máximo ( marcado como I ) durante el proceso de reducción, ver figura 50. De acuerdo con el potencial al que aparece éste ha sido asociado con el suave cambio de pendiente observado en la figura 47. Asimismo, se observó que durante el proceso de oxidación el sistema no mostró la presencia de algún máximo, lo que confirma que el proceso que sucede en el electrodo de inserción no es reversible.



**Figura 50.** Diagrama I vs E obtenido de una celda de configuración Li / LiPF<sub>6</sub> 1 molar en EC + DMC ( 1:1 ) / MoO<sub>3</sub>•2H<sub>2</sub>O. Velocidad de barrido aplicada de ± 10 mV / 2 h.

A fin de determinar la naturaleza del proceso detectado en el electrodo de inserción, se llevó a cabo la descarga de una celda de configuración Li / LiPF<sub>6</sub> 1 molar en EC + DMC ( 1:1 ) / MoO<sub>3</sub>•2H<sub>2</sub>O a 1.0 V vs Li<sup>+</sup> / Li<sup>0</sup> aplicando una velocidad de barrido de ± 10 mV cada 12 h. En el diagrama de la figura 51 se muestra de manera general el comportamiento electroquímico de las curvas de relajación I-t para este sistema. En éste se puede apreciar la presencia del máximo de reducción I, donde se nota claramente como el sistema se encuentra alejado del equilibrio ( I ≠ 0 ). Sin embargo, la aplicación de condiciones más lentas reacción, permite que el sistema alcance el equilibrio en cada paso de potencial.

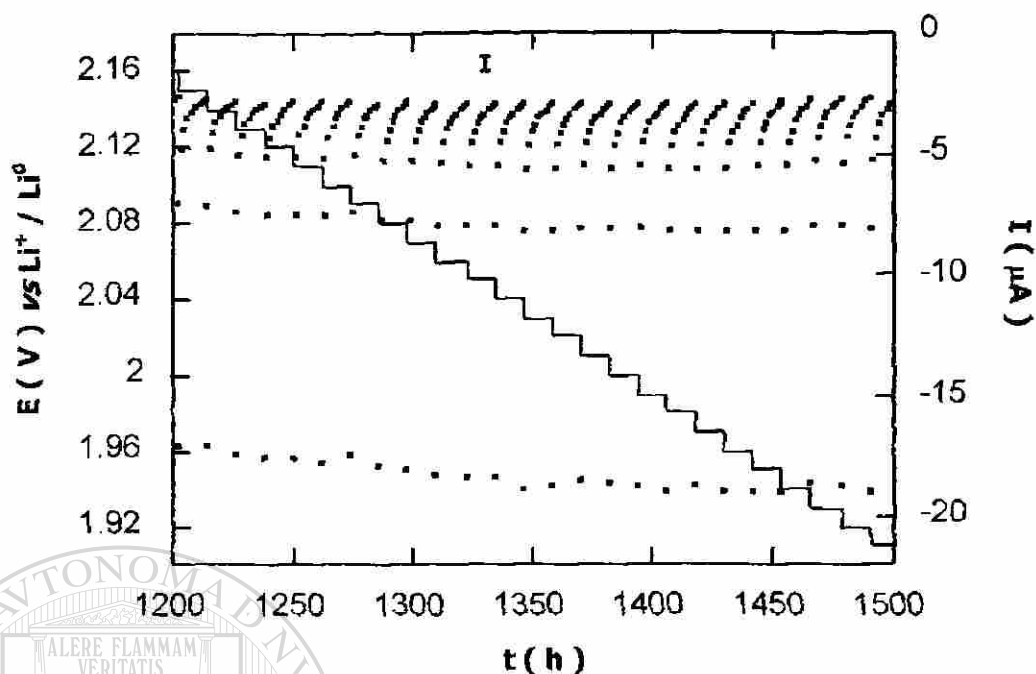


**Figura 51.** Diagrama obtenido de la descarga de una celda Li / LiPF<sub>6</sub> 1 molar en EC + DMC ( 1:1 ) / MoO<sub>3</sub>•2H<sub>2</sub>O. Velocidad de barrido aplicada de ± 10 mV / 12 h.

El análisis de las curvas I-t pertenecientes a la zona vecina al máximo de reducción I reveló que éstas presentan una relajación similar antes y después del

máximo para cada paso de potencial, situación que es típica de una transición continua de fases, ver figura 52. En este caso también puede observarse cómo el sistema se mantiene próximo al equilibrio en cada paso de potencial. En vista de que este sistema experimenta una transición continua de fases, se puede suponer que las regiones A y B corresponden a regiones de disolución sólida, proponiendo que se está ante un sistema que se presenta como una región de disolución sólida en todo el intervalo de composición, es decir un verdadero electrodo de disolución sólida.

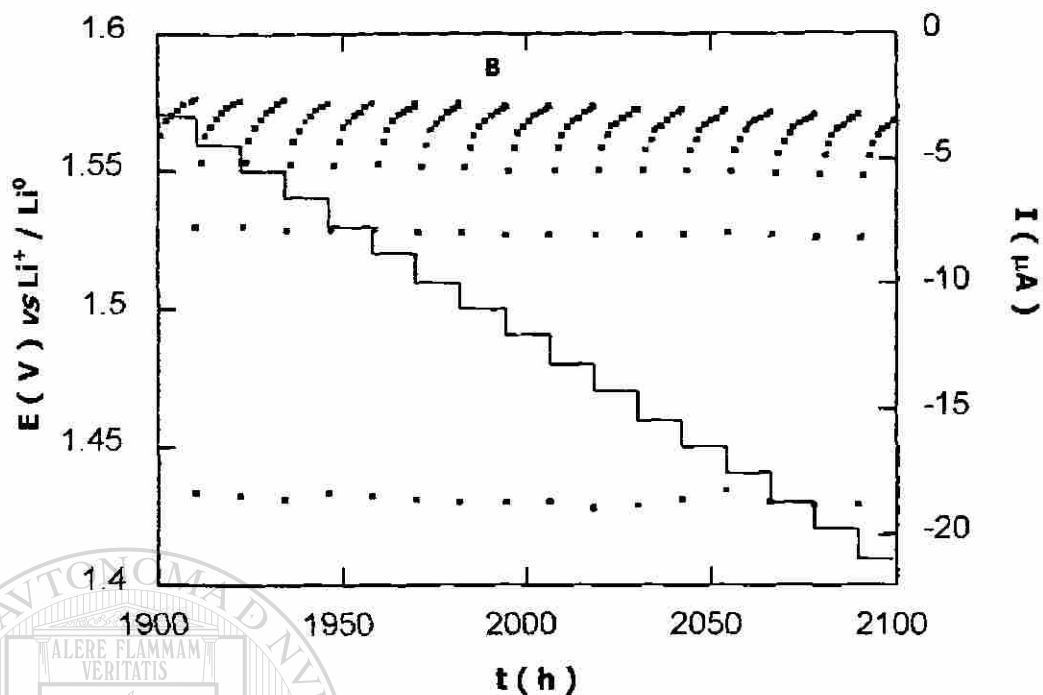




**Figura 52.** Porción del diagrama correspondiente a la zona vecina al máximo de reducción I del sistema  $\text{Li} / \text{LiPF}_6$  1 molar en EC + DMC ( 1:1 ) /  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

El análisis de las curvas de relajación I-t correspondientes a las zonas A y B, reveló que éstas presentan un comportamiento similar al anteriormente descrito, ver

figura 53. Esta situación confirmó el hecho de que ambas regiones corresponden a regiones monofásicas, donde la difusión del ion litio es quien gobierna la reacción de inserción.



**Figura 53.** Porción del diagrama correspondiente a la región B del sistema  $\text{Li} / \text{LiPF}_6$  1 molar en EC + DMC ( 1:1 ) /  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

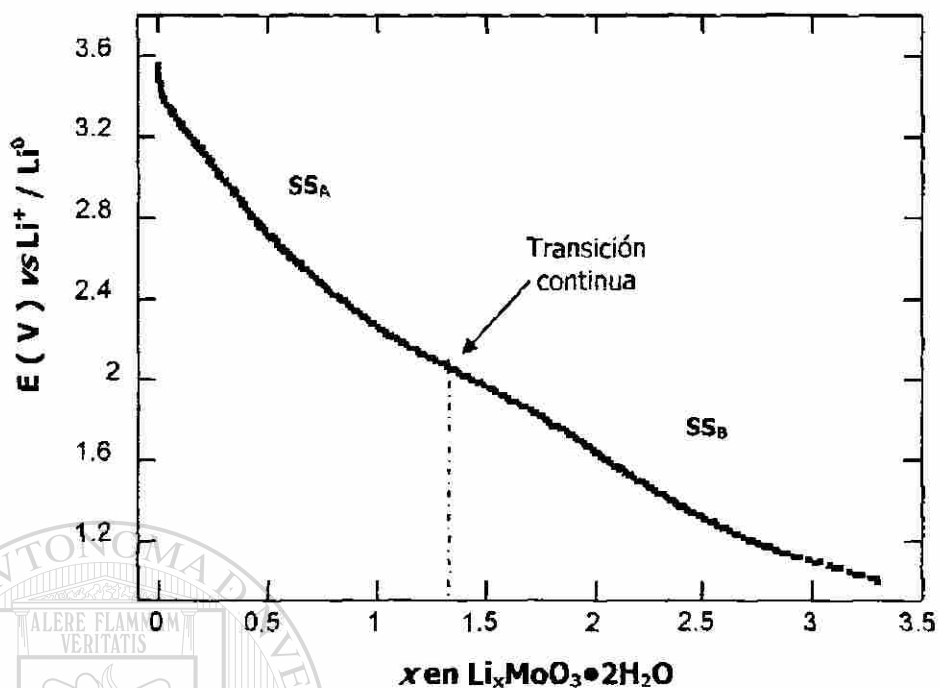
En base a la información electroquímica se llevó a cabo la construcción de un diagrama de fases potencial-composición, en el cual se representó las dos regiones de

disolución sólida separadas por una transición continua, ver figura 54.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



**Figura 54.** Diagrama de fases E vs x correspondiente al sistema Li / LiPF<sub>6</sub> 1 molar en EC + DMC ( 1:1 ) / MoO<sub>3</sub>•2H<sub>2</sub>O.

Se han determinado los límites de composición aproximadamente para cada una de las regiones de disolución sólida observadas en el sistema Li / LiPF<sub>6</sub> 1 molar en EC + DMC ( 1:1 ) / MoO<sub>3</sub>•2H<sub>2</sub>O, los cuales son mostrados en la Tabla VIII.

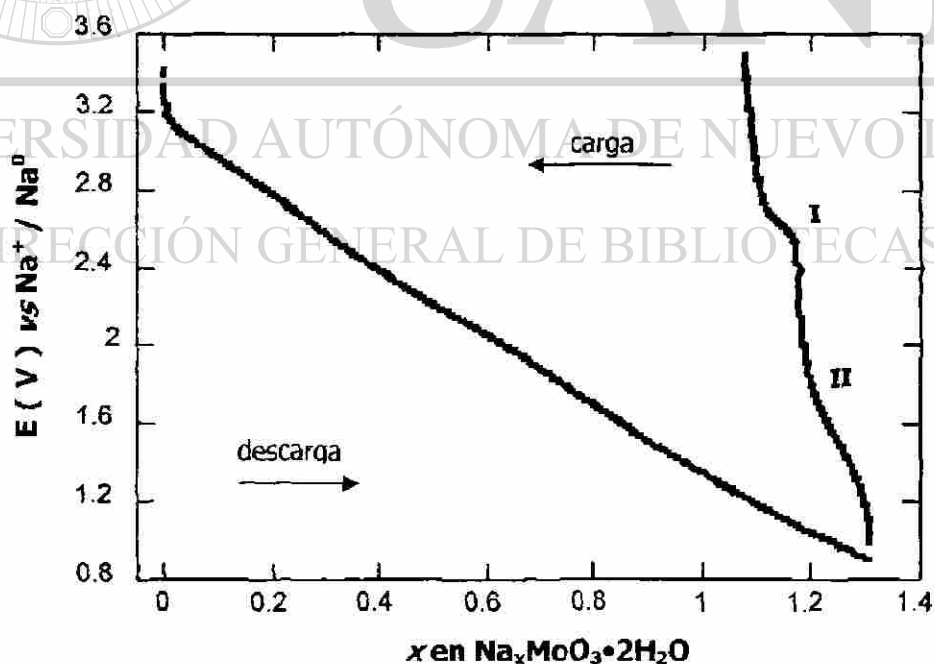
**Tabla VIII**

Límites de composición de las regiones de disolución sólida detectadas en el sistema Li / LiPF<sub>6</sub> 1 molar en EC + DMC ( 1:1 ) / MoO<sub>3</sub>•2H<sub>2</sub>O.

Regiones de disolución sólida en Li / LiPF <sub>6</sub> 1 molar en EC + DMC ( 1:1 ) / MoO <sub>3</sub> •2H <sub>2</sub> O	Límites de composición ( x )
SS <sub>A</sub>	0 ≤ x < 1.3
SS <sub>B</sub>	1.3 < x ≤ 3.3

### 3.4.2 Inserción de sodio en $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

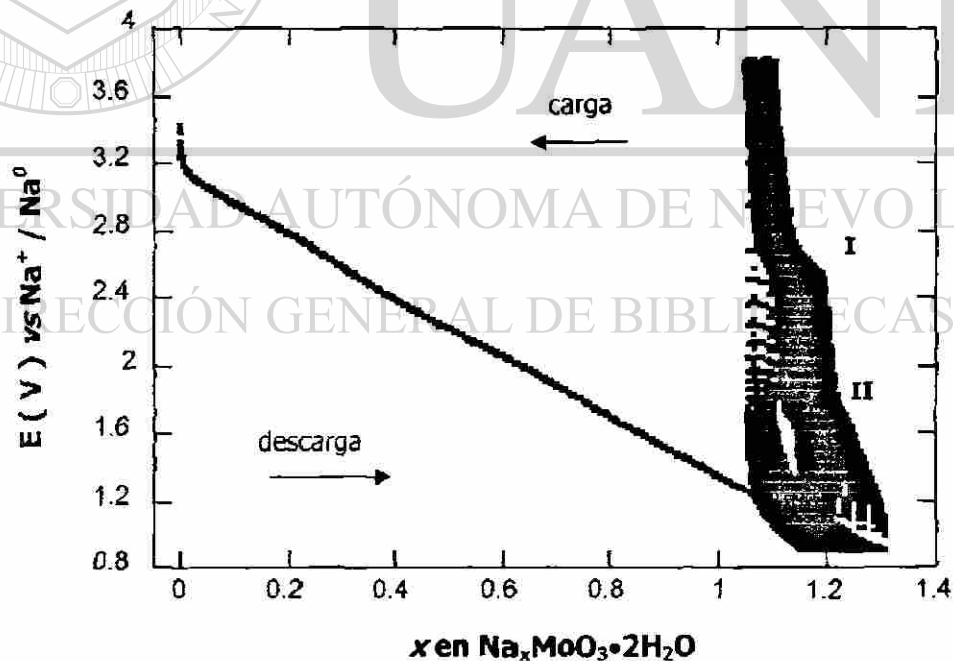
Buscando complementar la información acerca del comportamiento electroquímico de  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ante el proceso de inserción de iones monovalentes, se decidió llevar a cabo la inserción de sodio. Para este propósito, se llevó a cabo la carga-descarga de una serie de celdas de configuración  $\text{Na} / \text{NaClO}_4$  1 molar en PC /  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , las cuales presentaron un voltaje de salida de 3.5 V *vs*  $\text{Na}^+ / \text{Na}^0$ . En la figura 55 se muestra la variación del potencial de la celda en función de la composición para una celda  $\text{Na} / \text{NaClO}_4$  1 molar en PC /  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  descargada a 0.9 V *vs*  $\text{Na}^+ / \text{Na}^0$ . En este caso puede observarse durante la descarga de la celda un comportamiento monótono, en donde claramente se observa que no se tiene la presencia de algún proceso intermedio. Sin embargo, durante la carga de la misma se detectó la presencia de procesos ( I, ~ 2.5 V *vs*  $\text{Na}^+ / \text{Na}^0$  y II, 1.8 V *vs*  $\text{Na}^+ / \text{Na}^0$  ).



**Figura 55.** Diagrama  $E$  *vs*  $x$  obtenido de la descarga de una celda  $\text{Na} / \text{NaClO}_4$  1 molar en PC /  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Densidad de corriente aplicada de  $\pm 80 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

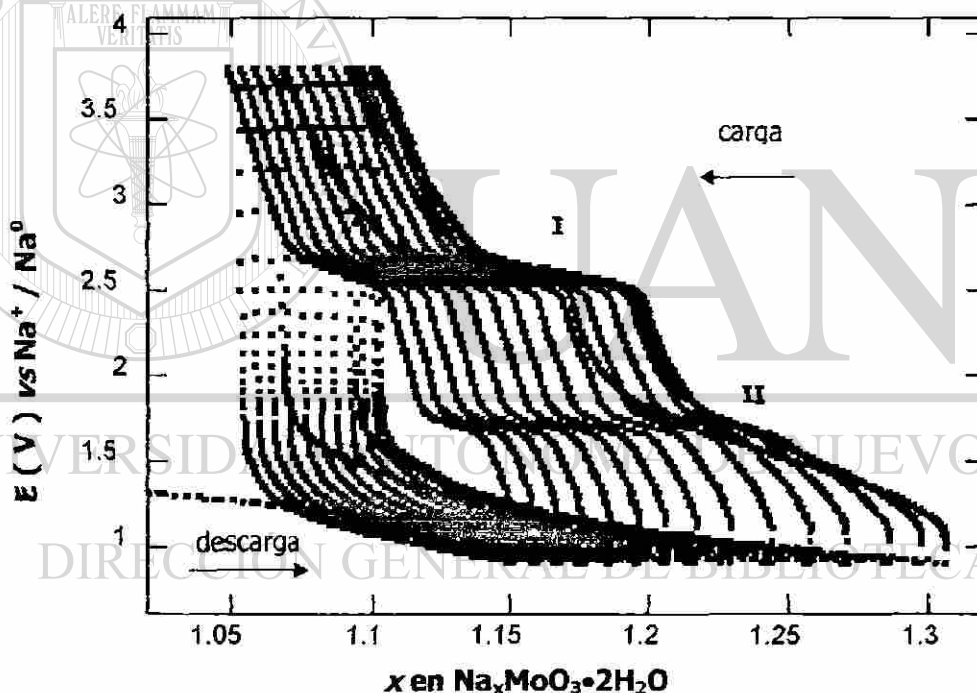
En este sistema la cantidad máxima insertada de sodio fue de 1.3 átomos de sodio / fórmula, sin embargo el sistema se mostró incapaz de extraer completamente todo el sodio incorporado durante el primer ciclo de carga-descarga, pues no pudo recuperarse el 85% de la cantidad insertada inicialmente.

A fin de conocer la ciclabilidad de la celda, se decidió llevar a cabo la descarga de la misma hasta 0.9 V vs  $\text{Na}^+ / \text{Na}^0$  por varios ciclos. En la figura 56 se puede observar claramente cómo el sistema después del primer ciclo de carga-descarga mostró una buena reversibilidad ante el proceso de inserción en un pequeño intervalo de composición, aún después de 15 ciclos. De hecho puede observarse que los procesos I y II se siguen manteniendo en la curva de carga.



**Figura 56.** Diagrama E vs x donde se muestran 15 ciclos de carga-descarga para el sistema Na /  $\text{NaClO}_4$  1 molar en PC /  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Densidad de corriente aplicada de  $\pm 80 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

En la figura 57 se puede observar con mayor detalle las curvas de carga-descarga de los 15 ciclos al presentar tan sólo la parte donde el sistema mostró un comportamiento reversible. En este caso se puede observar claramente la existencia de los dos procesos que se detectan en la curva de carga después del primer ciclo de carga-descarga ( I,  $\sim 2.5$  V vs  $\text{Na}^+ / \text{Na}^0$  y II,  $\sim 1.8$  V vs  $\text{Na}^+ / \text{Na}^0$  ). Aunque estos procesos son claramente observados, el hecho de haber realizado los experimentos en modo galvanostático no permitió recopilar mayor información para determinar la naturaleza de los mismos.



**Figura 57.** Porción del diagrama E vs x correspondiente al sistema Na /  $\text{NaClO}_4$  1 molar en PC /  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Densidad de corriente aplicada de  $\pm 80 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

Cabe mencionar que si bien este sistema mostró una capacidad específica de  $190 \text{ Ah} \cdot \text{kg}^{-1}$ , ésta no pudo compararse con la de su homólogo cristalino debido a que no se han encontrado reportes en la bibliografía. Sin embargo, este valor es 40%

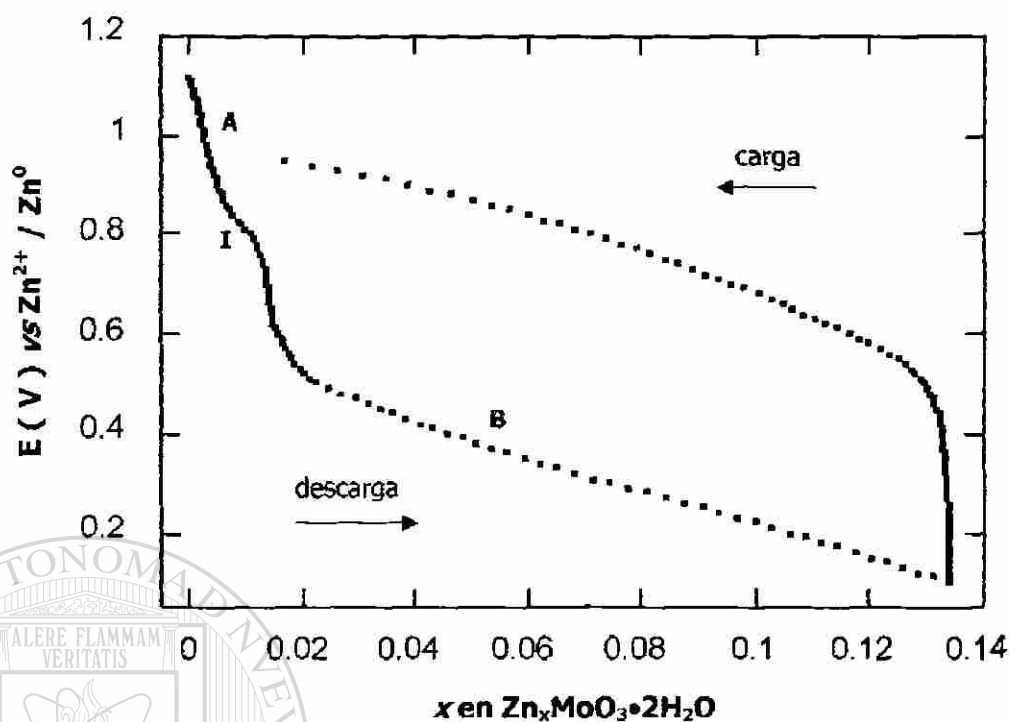
mayor al observado en el sistema Na / NaClO<sub>4</sub> 1 molar en PC / β-MoO<sub>3</sub> bajo condiciones similares.

### 3.4.3 Inserción de zinc en MoO<sub>3</sub>•2H<sub>2</sub>O

Anteriormente se describió el comportamiento electroquímico de MoO<sub>3</sub>•2H<sub>2</sub>O ante la inserción de iones monovalentes de diferente tamaño, como fue el caso de litio y sodio. Por tal motivo, se consideró importante llevar a cabo la inserción electroquímica de un ion divalente como es el zinc.

La inserción de zinc se llevó a cabo a través de la descarga de una celda de configuración Zn / Zn(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0.2 molar en EC + DMSO ( 1:4 ) / MoO<sub>3</sub>•2H<sub>2</sub>O, la cual presentó un voltaje de salida de 1.1 V. Considerando la lenta difusión del zinc, la celda fue descargada a ± 10 mV / 6 h. El diagrama E vs x de una celda Zn / Zn(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0.2

molar en EC + DMSO ( 1:4 ) / MoO<sub>3</sub>•2H<sub>2</sub>O descargada a 0.01 V vs Zn<sup>2+</sup> / Zn<sup>0</sup> reveló la presencia de una caída abrupta de potencial A, una región de potencial constante ( I, ~ 0.8 V vs Zn<sup>2+</sup> / Zn<sup>0</sup> ) y por último una región de potencial semi-constante B, ver figura 58. En este caso, la máxima composición alcanzada fue de 0.13 átomos de zinc / fórmula, cantidad similar a la obtenida durante la inserción de zinc en β-MoO<sub>3</sub>.



**Figura 58.** Diagrama E vs x obtenido de la descarga de una celda Zn /  $Zn(CF_3SO_3)_2$  0.2 molar en EC + DMSO ( 1:4 ) /  $MoO_3 \cdot 2H_2O$ . Velocidad de barrido aplicada de  $\pm 10$  mV / 6 h.

En este caso, al igual que en la inserción de sodio en  $\beta$ - $MoO_3$ , el empleo de

condiciones lentas de reacción imposibilitó recopilar la información necesaria para determinar la naturaleza de los procesos detectados en el electrodo para este sistema.

## DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Es importante mencionar que la gran diferencia con respecto a la inserción de litio y sodio en  $MoO_3 \cdot 2H_2O$ , fue el comportamiento electroquímico que mostraron durante el proceso de descarga, pues mientras que en la inserción de litio y sodio no se detectó la presencia de algún proceso, durante la inserción de zinc se detectó un proceso ( I ) durante la descarga de la celda. Aunque las condiciones de trabajo utilizadas fueron diferentes dada la naturaleza de cada sistema, el empleo de zinc como ánodo presenta mayor influencia dentro de la estructura cristalina, esto debido a su



carga divalente, ocasionando un importante reordenamiento de las posiciones atómicas del material de partida, dando así paso para la formación de una nueva fase.

### 3.5 Termodinámica de las reacciones de inserción

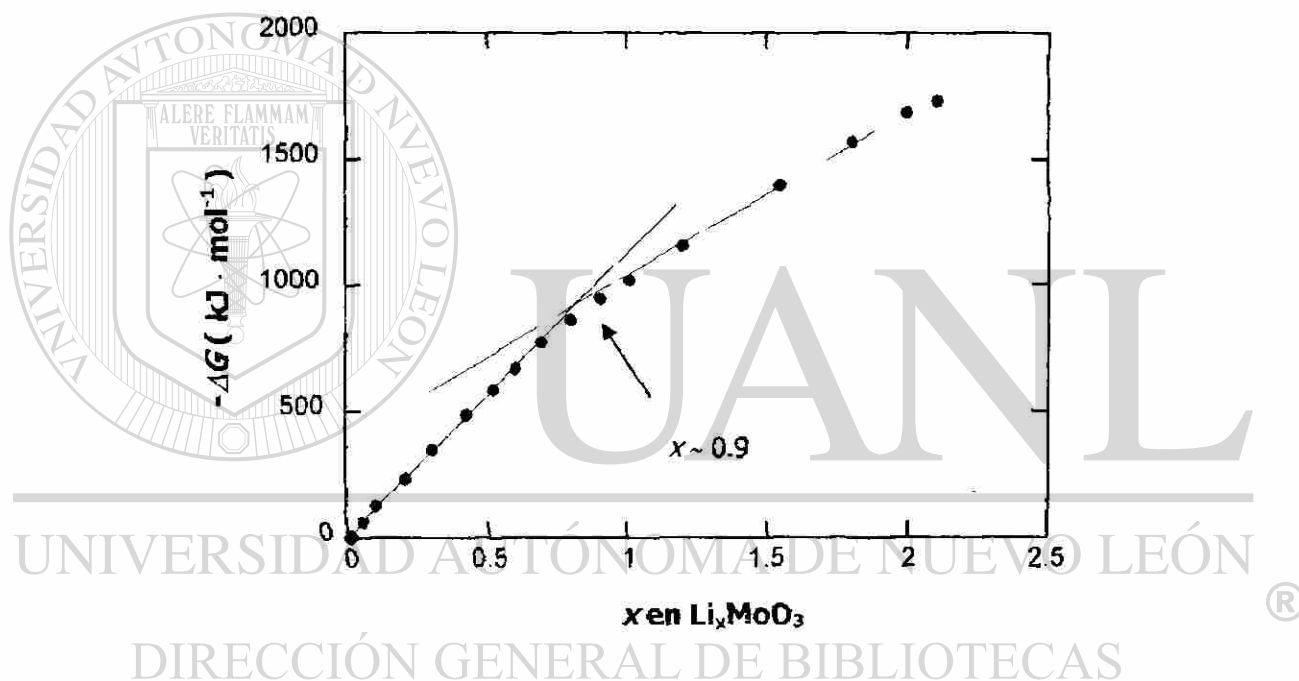
En una celda electroquímica el proceso de inserción ocurre de manera espontánea, situación que se produce debido a la diferencia de potencial entre las especies que constituyen el ánodo y cátodo. El gradiente de potencial químico está asociado directamente con la energía libre de reacción,  $\Delta G$ , la cual puede ser evaluada de manera sencilla dada su estrecha relación con el voltaje de la celda. En este sentido, la evaluación de la energía libre de los sistemas estudiados en este trabajo se llevó a cabo utilizando técnicas electroquímicas. Para este propósito, se realizó la descarga de varias celdas electroquímicas bajo condiciones lentas de reacción tratando de alcanzar el estado de equilibrio. Una vez obtenida la información electroquímica a través de las curvas E vs x, se procedió a evaluar el área bajo la curva, con lo cual se determinó el valor del  $\Delta G$  en función de la composición, x.

#### DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

##### 3.5.1 Determinación de la energía libre, $\Delta G$ , en los sistemas A ( A = Li, Na y Zn ) / electrolito / M ( M = $\beta$ -MoO<sub>3</sub> y MoO<sub>3</sub>•2H<sub>2</sub>O )

La determinación del  $\Delta G$  para el sistema Li / LiPF<sub>6</sub> 1 molar en EC + DMC ( 1:1 ) /  $\beta$ -MoO<sub>3</sub> se llevó a cabo a través de la descarga de una celda hasta 1.0 V vs Li<sup>+</sup> / Li<sup>0</sup>, donde se aplicó una velocidad de barrido de  $\pm 10$  mV cada 12 h.

En la figura 59 se muestra la variación del  $\Delta G$  en función de la composición,  $x$ , para este sistema. En ésta puede observarse la presencia de un ligero cambio de pendiente ( $x \sim 0.9$ ) que evita la linealidad de la curva en todo el intervalo de composición. Dicha discontinuidad en la curva puede estar asociada con la existencia de alguna transición de fase, hecho que puede relacionarse con el proceso II detectado anteriormente en la curva E vs  $x$  de la figura 23.

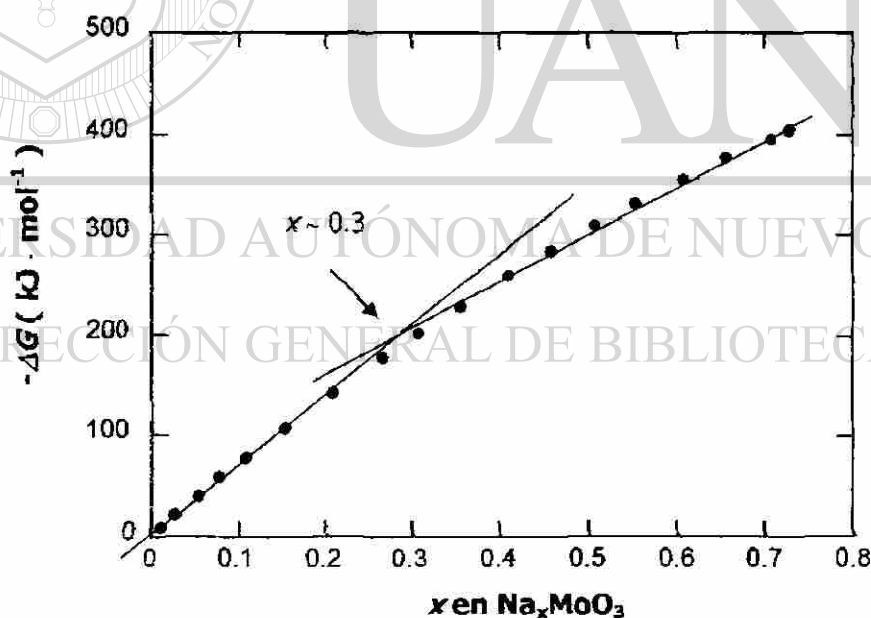


**Figura 59.** Variación de la energía libre de reacción en función de la composición ( $\Delta G$  vs  $x$ ) del sistema Li / LiPF<sub>6</sub> 1 molar en EC + DMC ( 1:1 ) /  $\beta$ -MoO<sub>3</sub>.

Cabe recordar que en el diagrama E vs  $x$  del sistema Li / LiPF<sub>6</sub> 1 molar en EC + DMC ( 1:1 ) /  $\beta$ -MoO<sub>3</sub> fueron detectados dos procesos ( I y II ), sin embargo, en este caso la curva  $\Delta G$  vs  $x$  no mostró alguna característica que permitiera relacionar a ésta con el proceso I, lo cual debería ocurrir para una composición cercana a  $x = 0.3$ . Este hecho pudo deberse a que la energía involucrada fue tan pequeña que el sistema no

detectó diferencia en el intervalo cercano a dicha composición. De hecho, en el caso del proceso II en este mismo sistema, el suave cambio de pendiente sugiere una mínima energía de transformación para que ocurra la transición de fase ( $\Delta G_{I \rightarrow II}$ ).

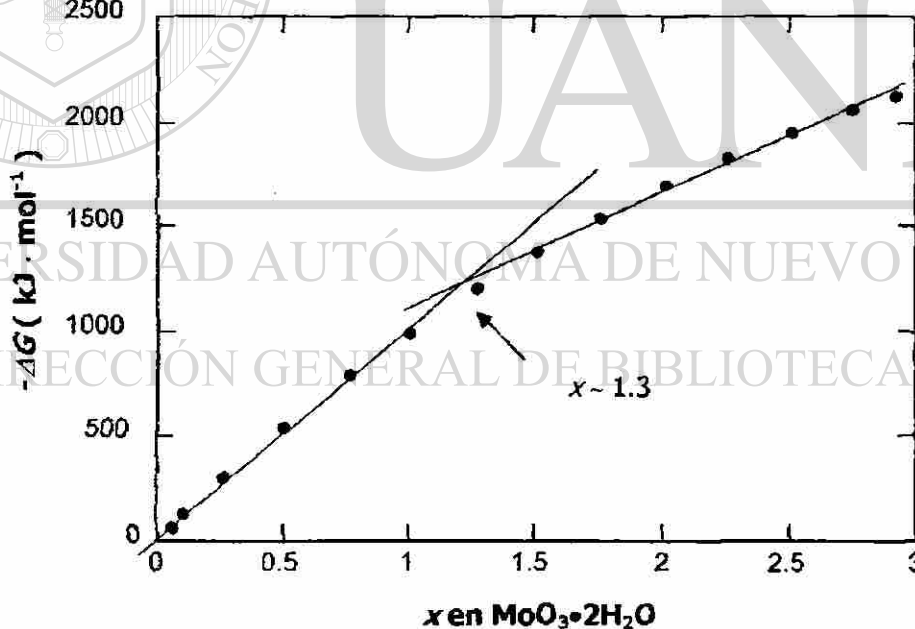
Por otro lado, la determinación del  $\Delta G$  para el sistema Na / NaClO<sub>4</sub> 1 molar en PC /  $\beta$ -MoO<sub>3</sub>, se llevó a cabo a través de la descarga de una celda hasta 0.9 V vs Na<sup>+</sup> / Na<sup>0</sup>, aplicando una velocidad de barrido de  $\pm 10$  mV cada 12 h. En este caso, la variación de la energía libre en función de la composición ( $\Delta G$  vs  $x$ ), mostró un suave cambio de pendiente en la curva a una composición de  $x \sim 0.3$ , ver figura 60. Éste fue asociado con el proceso II detectado anteriormente en el diagrama E vs  $x$  de la figura 34, el cual fue ocasionado por una transición de primer orden.



**Figura 60.** Variación de la energía libre de reacción en función de la composición ( $\Delta G$  vs  $x$ ) del sistema Na / NaClO<sub>4</sub> 1 molar en PC /  $\beta$ -MoO<sub>3</sub>.

Puesto que el proceso I detectado en la curva E vs x correspondió a una transición continua, es entendible que no haya sido observado en la curva  $\Delta G$  vs x, ya que en una transición de esta naturaleza el comportamiento mostrado por la curva debe ser lineal.

La determinación del  $\Delta G$  de reacción para el sistema Li / LiPF<sub>6</sub> 1 molar en EC + DMC ( 1:1 ) / MoO<sub>3</sub>•2H<sub>2</sub>O se llevó a cabo a través de la descarga de una celda hasta 1.0 V vs Li<sup>+</sup> / Li<sup>0</sup>, aplicando una velocidad de barrido de + 10 mV cada 12 h. En la figura 61 se puede apreciar en la curva  $\Delta G$  vs x un ligero cambio de pendiente a una composición de  $x \sim 1.3$ .



**Figura 61.** Variación de la energía libre de reacción en función de la composición ( $\Delta G$  vs  $x$ ) del sistema Li / LiPF<sub>6</sub> 1 molar en EC + DMC ( 1:1 ) / MoO<sub>3</sub>•2H<sub>2</sub>O.

Esta variación en la pendiente de la curva  $\Delta G$  vs  $x$  fue asociada con el único proceso observado en el diagrama  $E$  vs  $x$  de la figura 47, pues es similar a la composición en la cual aparece dicho proceso ( $x \sim 1.3$ ).

Se ha visto cómo la variación de la energía libre en función de la composición ( $\Delta G$  vs  $x$ ) ha permitido conocer la energía de transformación requerida para cada uno de los procesos que suceden en el electrodo de inserción en los sistemas electroquímicos estudiados en el presente trabajo.

### 3.6 Cinética de las reacciones de inserción

Tal y como se mencionó anteriormente, uno de los parámetros cinéticos de mayor importancia dentro de las reacciones de inserción es precisamente el coeficiente de difusión química,  $D$ , parámetro que limita la velocidad de reacción al ser éste el responsable de la velocidad con la que puede difundir una especie a través de un enrejado cristalino.

#### DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

La evaluación del coeficiente de difusión,  $D$ , requiere de tiempos relativamente largos para alcanzar condiciones de equilibrio, así como también del conocimiento del tamaño promedio de las partículas que conforman el sólido. Aún así, la evaluación de  $D$  implica varias fuentes de error, como el desconocimiento exacto del área superficial del electrodo, por lo que es preferible tomar el valor de  $D$  como un valor cercano al real. En este caso se ha considerado más significativo determinar la variación de  $D/L^2$  en función de la composición,  $x$ . Si se asume que la partícula es esférica, entonces el

factor  $L$  estaría relacionado con el tamaño de partícula, a través del radio de la misma, esto es,  $L = r / 3$ .

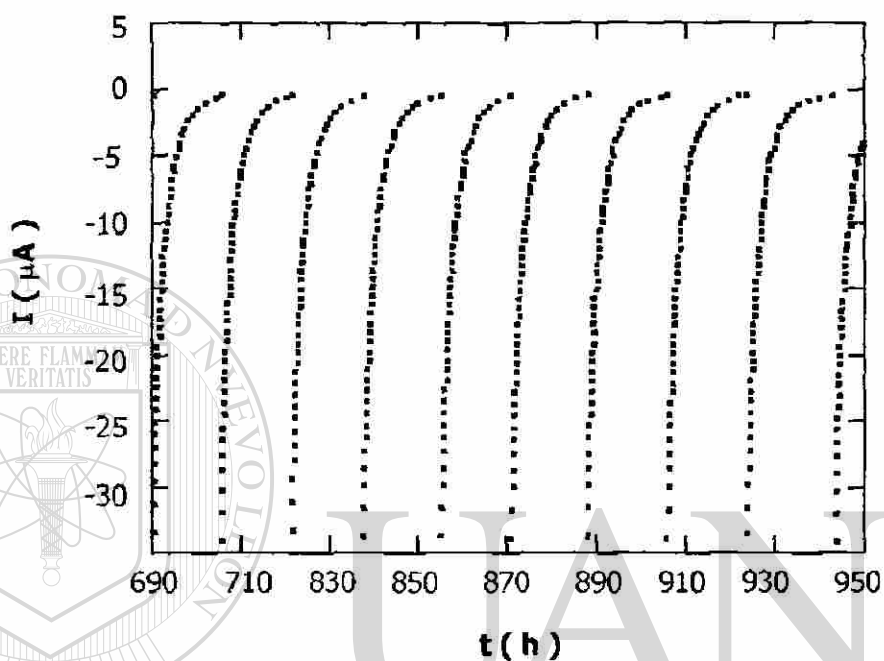
En el presente trabajo la determinación del coeficiente de difusión química,  $D$ , se llevó a cabo a través de técnicas electroquímicas. La finalidad de utilizar esta técnica es realizar el análisis cuando el sistema tiende hacia el equilibrio, pues sólo bajo estas condiciones es posible evaluar el parámetro cinético.

### **3.6.1 Determinación del coeficiente de difusión, $D$ , en los sistemas $A$ ( $A = \text{Li, Na y Zn}$ ) / electrolito / $M$ ( $M = \beta\text{-MoO}_3$ y $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )**

La evaluación de  $D$  en cada uno de los sistemas electroquímicos se realizó a partir del análisis de los datos obtenidos de la descarga de una celda electroquímica bajo condiciones lentas de reacción aplicando una velocidad de barrido de  $\pm 10$  mV cada 12 h. Los datos fueron recopilados en un sistema multicanal potenciostato

/ galvanostato tipo *MacPile*<sup>TM</sup>, donde se evaluó la carga (  $Q$  ) que pasa por el sistema al aplicar pequeños pasos de potencial. Dada la resolución del *MacPile*<sup>TM</sup>, una de las ventajas que presenta es que se pueden obtener una gran cantidad de puntos en cada paso de potencial, permitiendo tener datos más precisos para llevar a cabo una buena evaluación. Cabe mencionar que el análisis se realizó en aquellas zonas donde el sistema se comportó de manera homogénea, es decir, donde se detectó la presencia de una sola fase.

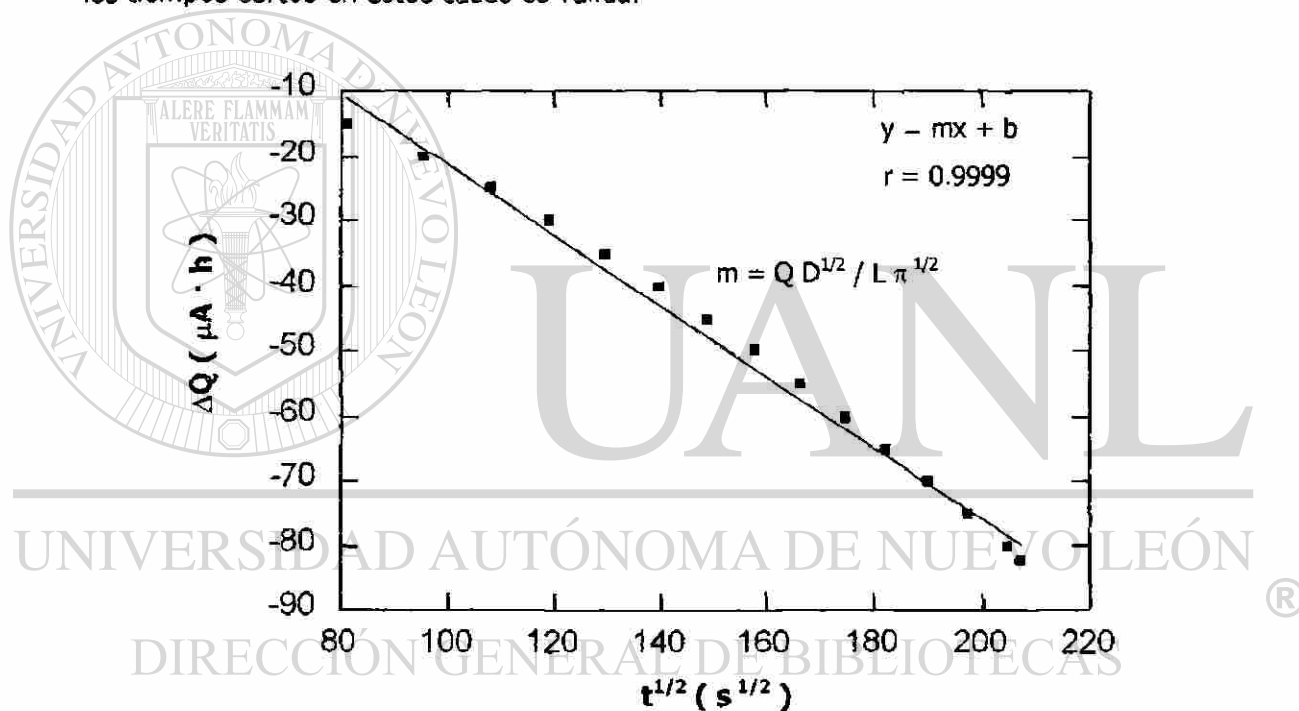
En la figura 62 se observan las curvas de relajación I-t de una de las regiones donde se evaluó el coeficiente de difusión química, en donde se puede apreciar como para cada paso de potencial se alcanza el equilibrio ( $I = 0$ ).



**Figura 62.** Curvas típicas de relajación I-t donde se evaluó el coeficiente de difusión,  $D$ .

La preparación de las pastillas utilizadas como cátodo durante la evaluación de  $D$  se llevó a cabo de igual manera a como se describió en el capítulo anterior para los experimentos electroquímicos. No obstante, con la finalidad de homogeneizar el tamaño promedio de partícula del material activo, antes de preparar las pastillas, el polvo fue molido y pasado a través de una malla #400 mesh, lo que condujo a un tamaño de partícula inferior a  $38 \mu\text{m}$ .

Una vez realizada la descarga de las celdas electroquímicas, la determinación de  $D$  se realizó aplicando la aproximación de los tiempos cortos, utilizando para ello la pendiente de la recta  $\Delta Q$  vs  $t^{1/2}$  y la carga total ( $Q_t$ ) que circuló por el sistema durante todo el paso de potencial, ver apéndice B. En la figura 63 se muestra a manera de ejemplo la variación en el incremento de carga generada por el sistema en función del tiempo ( $\Delta Q$  vs  $t^{1/2}$ ) para un determinado paso de potencial. Se puede observar como existe una buena correlación en la curva, por lo que la aplicación de la aproximación de los tiempos cortos en estos casos es válida.

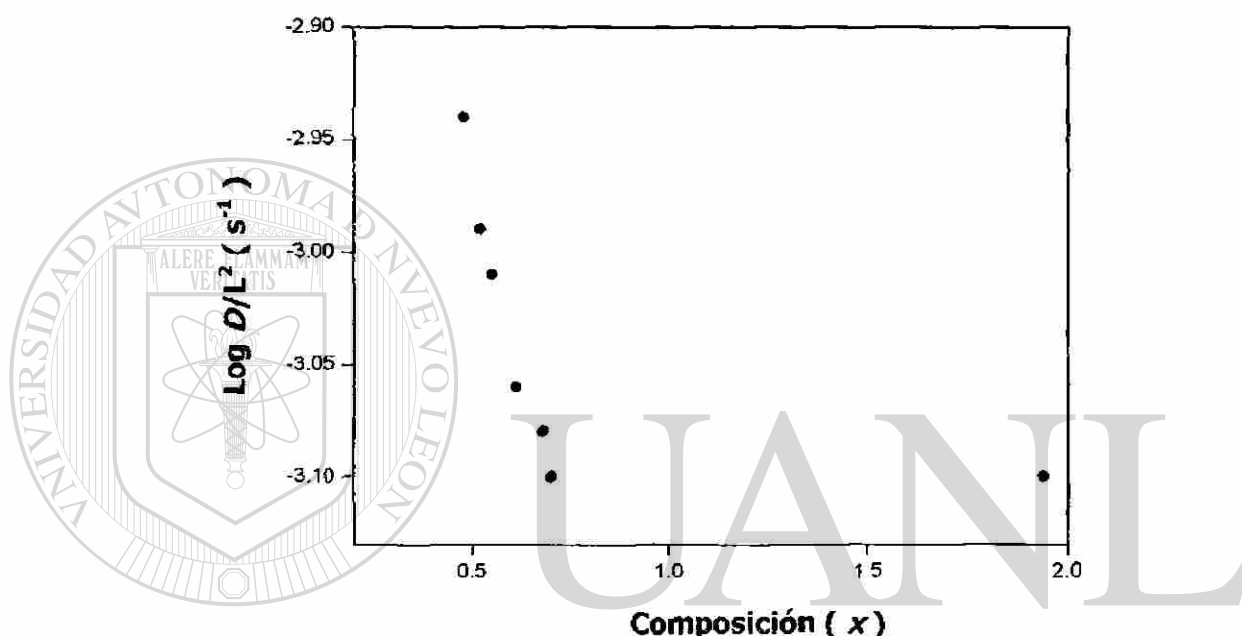


**Figura 63.** Variación del incremento de carga en función del tiempo ( $\Delta Q$  vs  $t^{1/2}$ ).

En la figura 64 se muestra la variación de  $D / L^2$  en función de la composición,  $x_r$  para el sistema  $Li / LiPF_6$  1 molar en  $EC + DMC (1:1) / \beta-MoO_3$ . En ésta se puede apreciar como a medida que se incrementa el contenido en litio la difusión del mismo disminuye de forma gradual, situación que ocurre debido a la dificultad para acomodar



cada vez más litio dentro del enrejado cristalino de  $\beta\text{-MoO}_3$ , sin embargo al acomodar aproximadamente 0.7 átomos de litio el coeficiente de difusión se mantiene constante hasta alcanzar una composición de  $x \sim 2$ , sin embargo la cantidad de datos recolectados no fue suficiente para calcular el coeficiente de difusión en toda esta zona.

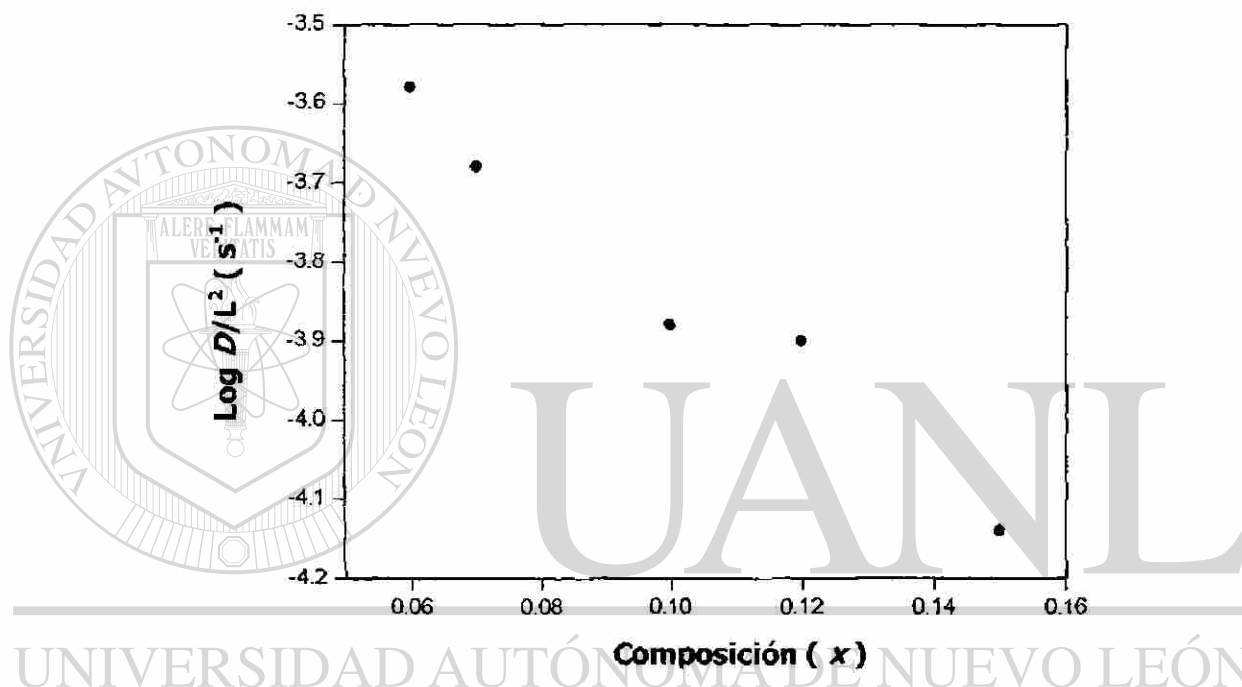


**Figura 64.** Variación del coeficiente de difusión química en función de la composición ( $D/L^2$  vs  $x$ ) del sistema Li / LiPF<sub>6</sub> 1 molar en EC + DMC ( 1:1 ) /  $\beta\text{-MoO}_3$ .

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

En este caso, los valores de  $D/L^2$  son del orden de  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ , no obstante, si se considera que la partícula es esférica con  $38 \mu\text{m}$  de diámetro se tendrían valores de  $D$  del orden de  $10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Así, de acuerdo con este resultado, se está en posibilidad de considerar el valor de  $D$  del sistema Li / LiPF<sub>6</sub> 1 molar en EC + DMC ( 1:1 ) /  $\beta\text{-MoO}_3$  dentro del intervalo que presentan los sistemas donde la especie insertada es litio, pues se menciona en la bibliografía que sistemas similares presentan valores de  $D$  del orden de  $10^{-9}$  a  $10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  [128, 197-200].

Por otro lado, la evaluación de  $D$  durante la inserción de sodio en  $\beta\text{-MoO}_3$  reveló una difusión más lenta en este sistema en comparación a lo observado anteriormente para el caso de litio. En la figura 65 se muestra la variación de  $D/L^2$  para el sistema Na /  $\text{NaClO}_4$  1 molar en PC /  $\beta\text{-MoO}_3$ . Aquí se puede observar también una disminución gradual en la difusión del sodio a medida que se incrementó la cantidad de éste.



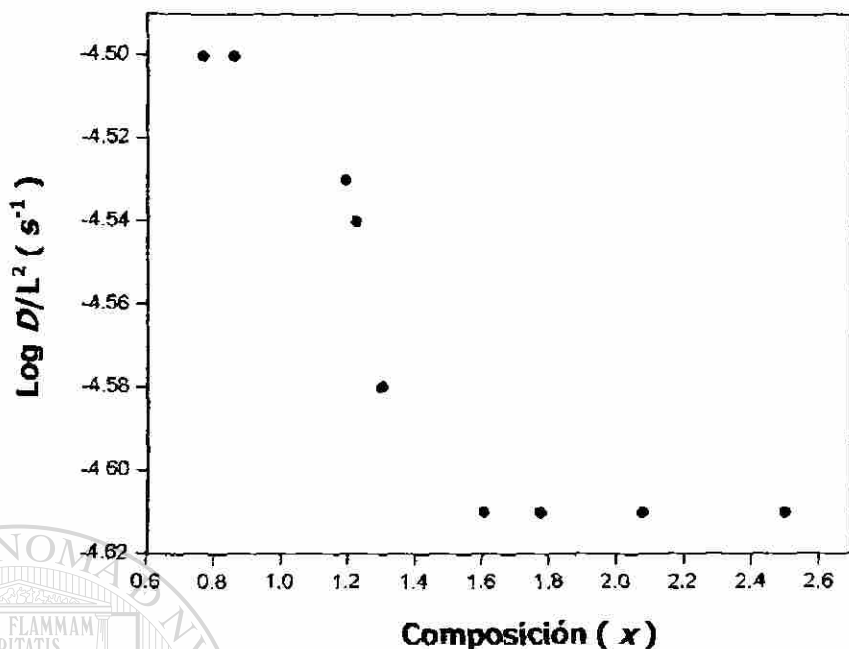
**Figura 65.** Variación del coeficiente de difusión química en función de la composición ( $D/L^2$  vs  $x$ ) del sistema Na /  $\text{NaClO}_4$  1 molar en PC /  $\beta\text{-MoO}_3$ .

En este caso los valores de  $D/L^2$  son del orden de  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , sin embargo, haciendo la misma consideración que en el caso anterior, el valor de  $D$  sería del orden de  $10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Esta situación no es de extrañarse puesto que el sodio presenta un tamaño iónico mayor al de litio, por lo que presenta mayor dificultad en su movilidad dentro del enrejado cristalino del material anfitrión. De hecho, se puede apreciar que un pequeño intervalo de composición ( $\Delta x = 0.16$ ) conduce a una variación en  $D/L^2$

mucho más significativa que en el caso del litio, en donde incluso se tiene un mayor intervalo de composición ( $\Delta x = 2$ ).

Cabe mencionar que el valor de  $D$  ( $10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) estimado para la difusión de sodio es un valor diferente hasta por 4 órdenes de magnitud al que presenta el sistema de sodio en  $m\text{-WO}_3$ , donde el valor del coeficiente de difusión es del orden de  $10^{-15} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  [190]. Lo anterior lleva a concluir que aún en óxidos iso-estructurales, la difusión de un mismo ion puede ser diferente hasta varios órdenes de magnitud, tal como ocurrió en este caso.

Por otra parte, en la figura 66 se representa la variación de  $D/L^2$  en función de la composición,  $x$ , para el sistema de litio en  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Aquí se observó un comportamiento similar al presentado en los casos anteriores, es decir, una mínima variación en  $D/L^2$  a medida que se incrementó la composición. Los valores de  $D/L^2$  fueron del orden de  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , lo cual bajo las mismas consideraciones que en los casos anteriores, daría valores de  $D$  para este sistema del orden de  $10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Como puede apreciarse, este valor es similar al valor de difusión obtenido para el sistema de sodio en  $\beta\text{-MoO}_3$ , lo que hace suponer una lenta difusión del litio en este material, sin embargo, es importante mencionar que este valor cae dentro del intervalo que presentan algunos sistemas donde se utilizan materiales amorfos como material anfitrión y la especie insertada es litio, pues estos muestran valores de  $D$  del orden de  $10^{-10}$  a  $10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  [7, 197].



**Figura 66.** Variación del coeficiente de difusión química en función de la composición ( $D/L^2$  vs  $x$ ) del sistema Li / LiPF<sub>6</sub> 1 molar en EC + DMC ( 1:1 ) / MoO<sub>3</sub>•2H<sub>2</sub>O.

### 3.7 Síntesis y caracterización de bronceos A<sub>x</sub>MoO<sub>3</sub> ( A = Li, Na y Zn )

Durante el proceso de inserción electroquímica de litio, sodio y zinc en β-MoO<sub>3</sub> se observó que la reacción de inserción ocurre a través de un mecanismo que implica la existencia de varias regiones, detectadas en los respectivos diagramas E vs x, las cuales están íntimamente ligadas a la formación de nuevas fases. Igualmente, se detectó en cada caso la incapacidad del sistema para recuperar completamente el total de ion insertado durante el primer ciclo de carga-descarga. Por lo anterior, se puede inferir un posible reordenamiento estructural del óxido de partida ( β-MoO<sub>3</sub> ) ocasionado por la introducción de litio, sodio y zinc, lo cual puede provocar distorsiones en sus octaedros debido a la flexibilidad que presentan los enlaces metal-oxígeno

( M - O ), modificando con ello el tipo de simetría y por lo tanto sus parámetros de celda, tal y como sucede durante el proceso de inserción en  $\text{WO}_3$  [12].

Es importante mencionar que el hecho de que las reacciones de inserción presenten normalmente un carácter topotáctico, es decir que se mantiene una estrecha relación estructural entre el material de partida y las nuevas fases formadas, debería en principio facilitar la caracterización de las mismas a través de técnicas comúnmente usadas para la caracterización de materiales sólidos, como es la difracción de rayos-X o difracción de electrones por mencionar algunas. Sin embargo, se debe recordar que los métodos de química suave presentan el inconveniente en algunos casos de obtener productos de baja cristalinidad, que en algunas ocasiones son impuros y de cierta inestabilidad, al ser susceptibles a la presencia de oxígeno y / o agua, dificultando su manejo y preparación durante los análisis de caracterización. De hecho no existen muchos trabajos acerca de la caracterización de compuestos de inserción obtenidos por métodos electroquímicos, la gran mayoría se enfoca en los compuestos obtenidos por métodos químicos. Aún así, tomando en cuenta esta situación, se decidió llevar a cabo la síntesis y caracterización de una serie de bronce  $\text{A}_x\text{MoO}_3$  ( A = Li, Na y Zn ) para observar el desarrollo estructural de  $\beta\text{-MoO}_3$  durante el proceso de inserción.

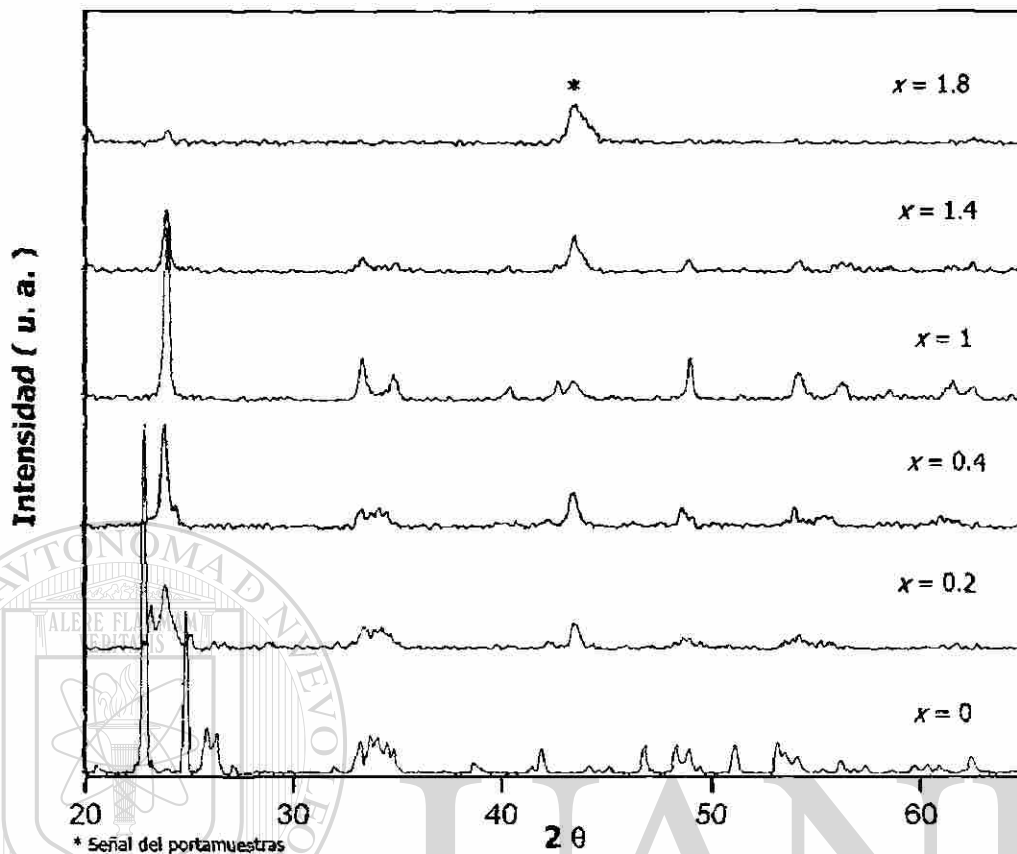
La preparación de los bronce  $\text{A}_x\text{MoO}_3$  se llevó a cabo mediante la reacción de inserción de litio, sodio y zinc en  $\beta\text{-MoO}_3$  por medio de métodos electroquímicos. Así, una vez preparados y aislados, estos bronce fueron caracterizados a través de la técnica de difracción de rayos-X en polvos.

### 3.7.1 Bronces $\text{Li}_x\text{MoO}_3$

Dada la posibilidad de sintetizar bronces  $\text{Li}_x\text{MoO}_3$  con valores de litio intermedios entre  $x = 0$  y  $x = 2$ , se consideró interesante preparar varios de éstos, correspondientes a las diferentes zonas del diagrama E vs x de la figura 23.

Los bronces fueron preparados por medio de una reacción de inserción electroquímica a través de la descarga de una celda de configuración Li /  $\text{LiPF}_6$  1 molar en EC + DMC ( 1:1 ) /  $\beta\text{-MoO}_3$  bajo condiciones potencioestáticas, aplicando una velocidad de barrido de  $\pm 10$  mV cada 2h. Una vez preparados, estos bronces fueron aislados y analizados utilizando la técnica de difracción de rayos-X en polvos.

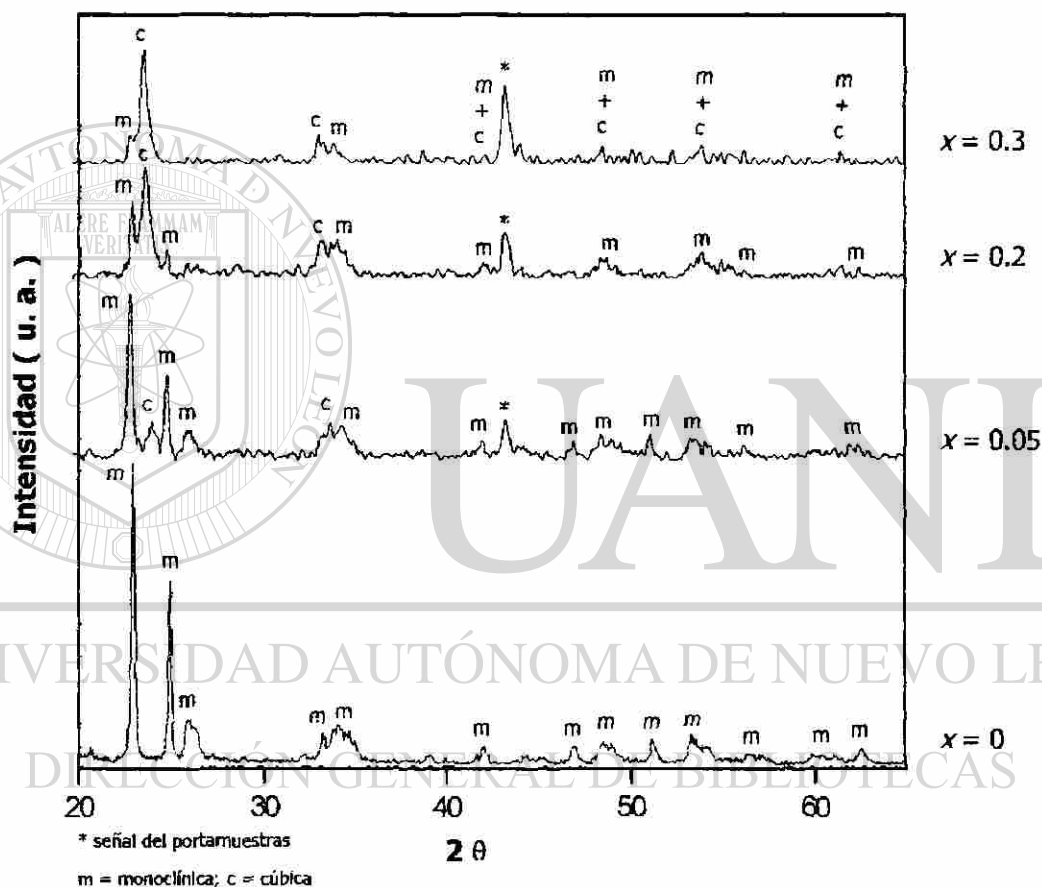
En la figura 67 se muestran los diagramas de difracción de rayos-X obtenidos del análisis de algunos bronces  $\text{Li}_x\text{MoO}_3$  en donde se puede observar como a medida que se incrementa el contenido en litio, el material anfitrión experimenta importantes cambios estructurales, los cuales se ven reflejados en los diagramas de difracción de rayos-X por la pérdida de algunas de sus reflexiones principales y también por la aparición de nuevas, las cuales alcanzan su máximo de intensidad cuando se tiene un bronce  $\text{Li}_x\text{MoO}_3$  de composición  $x = 1$ . Cabe mencionar que la incorporación de aproximadamente 2 átomos de litio causó una gran distorsión en los octaedros  $\text{MoO}_6$  de la estructura cristalina de  $\beta\text{-MoO}_3$ , provocando que éstos tiendan al desorden y por tanto a la amorfización del material.



**Figura 67.** Diagramas de difracción de rayos-X de una serie de bronzes  $\text{Li}_x\text{MoO}_3$ .

Con la finalidad de asignar las nuevas reflexiones detectadas a un determinado tipo de estructura cristalina, se llevó a cabo una extensa revisión bibliográfica recurriendo a estructuras típicas de bronzes de tungsteno y renio. En principio, se consideró asignar las nuevas reflexiones a la fase de simetría cúbica, ya que al analizar detalladamente los diagramas de rayos-X se encontró que a bajos valores de litio insertado, *i. e.*  $x \leq 0.3$ , una nueva fase tiende a formarse. Esta situación no deja de ser interesante, ya que la inserción de iones en una estructura tipo  $\text{ReO}_3$ , sobretodo para el caso del  $m\text{-WO}_3$ , conduce a un gradual aumento de simetría que provoca la formación de una fase cúbica luego de formar fases con simetría intermedias

( tetragonal, ortorrómbica, etc. ) entre ésta y la monoclinica de partida [12]. En este sentido, buscando aislar la fase cúbica, fueron preparadas diferentes composiciones en un intervalo de composición cercano a la aparición de la misma, sin embargo al caracterizarlas a través de difracción de rayos-X se encontró que en todas ellas se tenía la presencia de dos fases, cúbica y monoclinica ( c + m ), ver figura 68.



**Figura 68.** Diagramas de difracción de rayos-X de bronce  $\text{Li}_x\text{MoO}_3$  en el intervalo de composición  $0 \leq x \leq 0.3$ .

Por otro lado, cuando el contenido en litio fue más alto, *i. e.*  $x > 0.3$ , los diagramas de difracción de rayos-X para composiciones mayores revelaron información más específica. Así, el bronce sintetizado  $\text{Li}_x\text{MoO}_3$  con  $x = 1$ , mostró un diagrama de



rayos-X claramente indexable al bronce reportado por R. J. Cava et al. [14, 199] de composición  $\text{LiReO}_3$ . El desarrollo de este modelo, basado en técnicas analíticas avanzadas como la difracción de neutrones, muestra que cada una de las 12 cavidades coordinadas de la estructura de  $\text{ReO}_3$  llegan a formar 2 cavidades octaédricas, las cuales son ocupadas por el ion litio. Esta situación provoca la formación de tres nuevos tipos de estructuras cristalinas, que corresponden a estructuras tipo cúbica, tipo romboédrica-1 y tipo romboédrica-2, para composiciones de  $x = 0.2$ ,  $x = 1$  y  $x = 2$ , respectivamente. La formación de estas estructuras se da como resultado de la facilidad de torsión que presentan los octaedros  $\text{ReO}_3$  durante el proceso de inserción de litio al estar éstos enlazados sólo por sus vértices.

En la Tabla IX se muestran los parámetros de celda obtenidos de la indexación para el bronce  $\text{LiMoO}_3$ . Aquí puede observarse cómo los parámetros de celda para éste bronce son muy similares a los reportados para el  $\text{LiReO}_3$ , corroborando la asignación de la estructura tipo romboédrica para el bronce  $\text{LiMoO}_3$ .

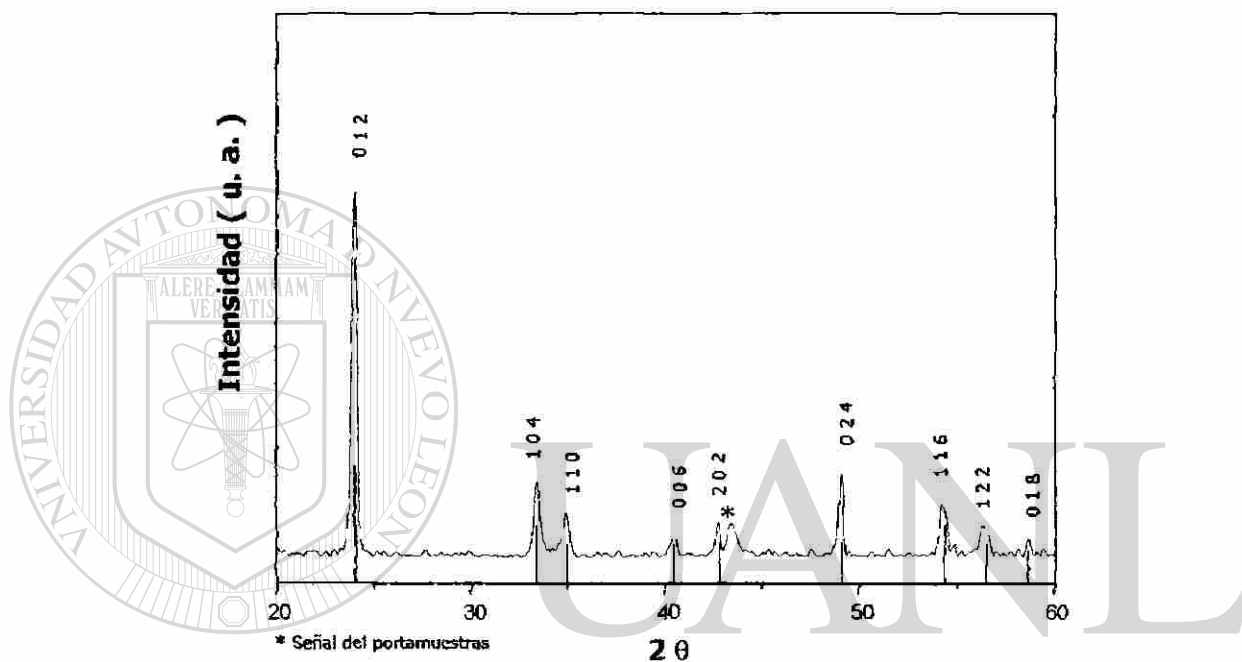
**Tabla IX**

Parámetros de celda obtenidos para el bronce  $\text{LiMoO}_3$

Bronce	Parámetros de celda			Volumen ( $\text{\AA}^3$ )
	a ( $\text{\AA}$ )	b ( $\text{\AA}$ )	c ( $\text{\AA}$ )	
* $\text{LiMoO}_3$	5.1205 ( 2 )	5.1205 ( 2 )	13.432 ( 2 )	305.43
$\text{LiReO}_3$ [199]	5.0918 ( 1 )	5.0918 ( 1 )	13.403 ( 1 )	300.94

\* Bronce sintetizado en este trabajo

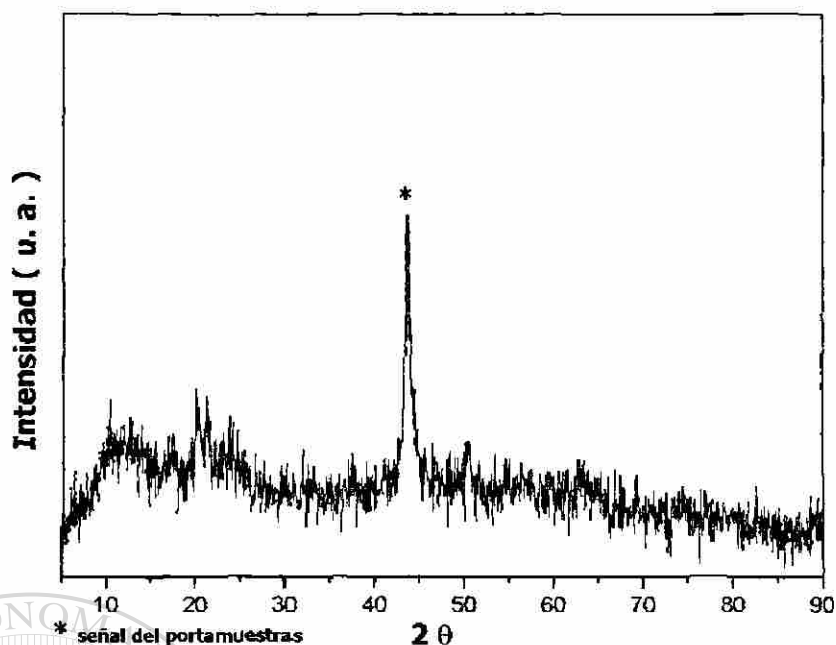
En la figura 69 se muestra el diagrama de rayos-X correspondiente al bronce  $\text{LiMoO}_3$ , el cual fue aislado en forma pura, en donde puede observarse la asignación de todas y cada una de las reflexiones existentes con los respectivos planos ( hkl ) correspondientes a la celda de simetría tipo romboédrica-1.



**Figura 69.** Diagrama de difracción de rayos-X correspondiente al bronce  $\text{LiMoO}_3$ .

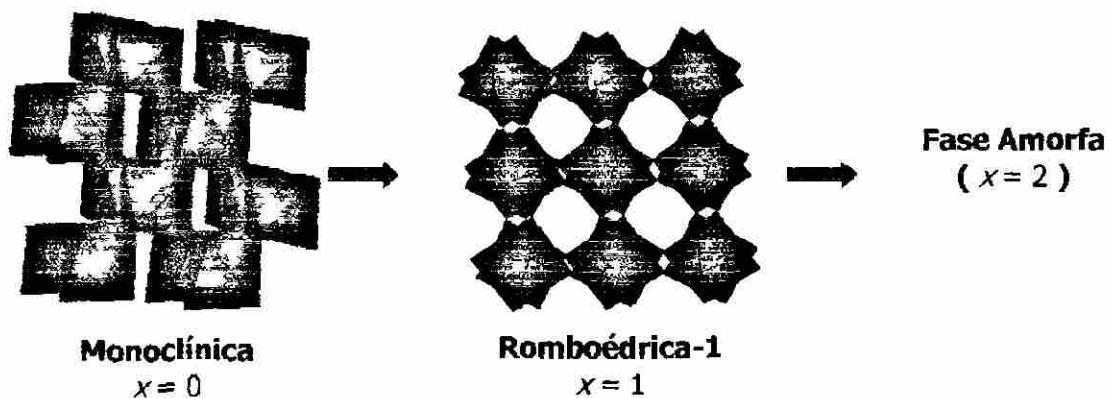
## DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

El análisis de los bronces de composición  $x > 1$ , mostró también la presencia de la estructura tipo romboédrica-1, observándose una clara disminución en la intensidad de sus reflexiones al aumentar el contenido en litio, de tal suerte que para composiciones en litio de  $x > 1.6$ , existe una clara tendencia del enrejado cristalino hacia la amorfización, lo cual ocurrió por completo cuando se alcanzó una composición máxima de  $x = 2$ , ver figura 70.



**Figura 70.** Diagrama de difracción de rayos-X correspondiente al bronce  $\text{Li}_2\text{MoO}_3$ .

La amorfización de  $\beta\text{-MoO}_3$  puede ser asociada con una considerable distorsión en sus octaedros  $\text{MoO}_6$  por la gran cantidad de litio incorporado, lo que provocó que éstos tendieran al desorden causando un desarreglo estructural irreversible. En la figura 71 se esquematizan a manera de resumen las transformaciones anteriormente mencionadas durante la inserción de litio en  $\beta\text{-MoO}_3$ .



**Figura 71.** Fases tipo monoclinica, romboédrica-1 y amorfa, correspondientes al modelo de inserción de litio en  $\beta\text{-MoO}_3$ .

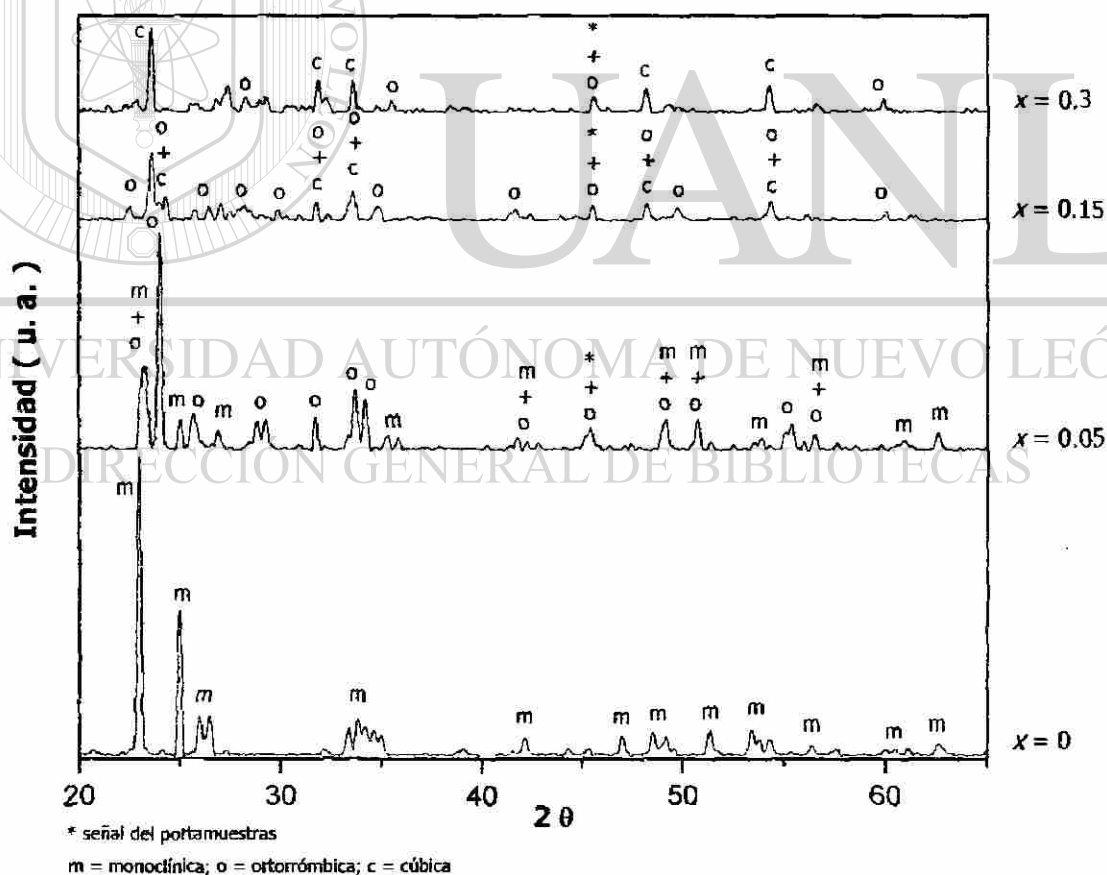
### 3.7.2 Bronces $\text{Na}_x\text{MoO}_3$

Se ha visto cómo a través de una reacción de inserción electroquímica ha sido posible la preparación de una serie de bronces  $\text{Li}_x\text{MoO}_3$ , los cuales al ser caracterizados a través de difracción de rayos-X mostraron importantes cambios en el enrejado cristalino de  $\beta\text{-MoO}_3$  ante la incorporación de litio. Esta situación fue provocada por distorsiones en sus octaedros debido a la flexibilidad que presentan los enlaces metal-oxígeno (  $\text{M} - \text{O}$  ), modificando con ello el tipo de simetría y sus parámetros de celda. En base a lo anterior, y dado que es factible la inserción de sodio en  $\beta\text{-MoO}_3$ , se decidió llevar a cabo la síntesis de nuevos bronces  $\text{Na}_x\text{MoO}_3$ . Esto se hizo considerando el gran tamaño del sodio en relación al tamaño del litio, y que durante el proceso de carga-descarga de la celda el sistema mostró cierta incapacidad para recuperar todo el sodio incorporado durante el primer ciclo.

La preparación de los bronces  $\text{Na}_x\text{MoO}_3$  de composición específica, correspondientes a las diferentes zonas del diagrama  $E$  vs  $x$  de la figura 34, se llevó a cabo por medio de una reacción de inserción electroquímica, de manera similar a como se prepararon los bronces  $\text{Li}_x\text{MoO}_3$ . Una vez preparados estos bronces, fueron aislados y analizados utilizando la técnica de difracción de rayos-X en polvos.

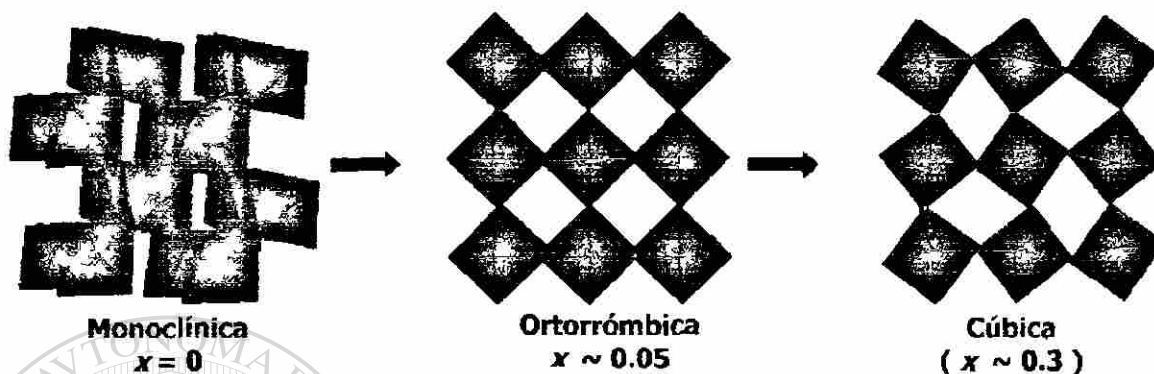
En la figura 72 se muestran los diagramas de difracción de rayos-X de varios bronces  $\text{Na}_x\text{MoO}_3$ . En éstos se puede apreciar como a medida que se incrementa la cantidad de sodio van apareciendo nuevas reflexiones, mientras que algunas de las existentes van disminuyendo su intensidad hasta desaparecer. Buscando asignar estas

reflexiones a algún determinado tipo de estructura, se encontró que en los broncees que presentan bajas composiciones, *i. e.*  $x = 0.05$ , la mayoría de las reflexiones pudieron ser asignadas en base a las celdas de simetría monoclinica y ortorrómbica. Mientras que las reflexiones correspondientes a los broncees de composición intermedia, *i. e.*  $x = 0.15$ , pudieron ser asignadas en base a las celdas de simetría ortorrómbica y cúbica, encontrándose la primera en mayor proporción. Igualmente, el análisis de los broncees de composición cercana a  $x = 0.3$  reveló que las reflexiones pudieron ser asignadas en base a la fase de simetría cúbica, sin embargo aún se mantuvieron algunas reflexiones correspondientes a la fase ortorrómbica.



**Figura 72.** Diagramas de difracción de rayos-X de varios broncees  $\text{Na}_x\text{MoO}_3$ .

De acuerdo con lo anterior, podemos suponer que durante el proceso de inserción de sodio en  $\beta\text{-MoO}_3$  ocurren las siguientes transformaciones estructurales: monoclinica  $\rightarrow$  ortorrómbica  $\rightarrow$  cúbica, ver figura 73.



**Figura 73.** Fases tipo monoclinica, ortorrómbica y cúbica, correspondientes al modelo de inserción de sodio en  $\beta\text{-MoO}_3$ .

Cabe mencionar que aún y cuando fueron detectados cambios estructurales en el material de partida ( $\beta\text{-MoO}_3$ ) durante el proceso de inserción de sodio y que se preparó una gran cantidad de bronce  $\text{Na}_x\text{MoO}_3$  en todo el intervalo de composición, no

fue posible obtener alguno de éstos en forma pura, ya que en todos los diagramas de difracción de rayos-X se detectó la presencia de más de una fase. Esta situación se atribuyó, de acuerdo al tipo de estructuras detectadas, a que sólo se requirió de una pequeña torsión de los octaedros  $\text{MoO}_6$  para cambiar de un tipo de simetría a otro, lo que provocó que se tuviera una mezcla de fases en todo los casos.

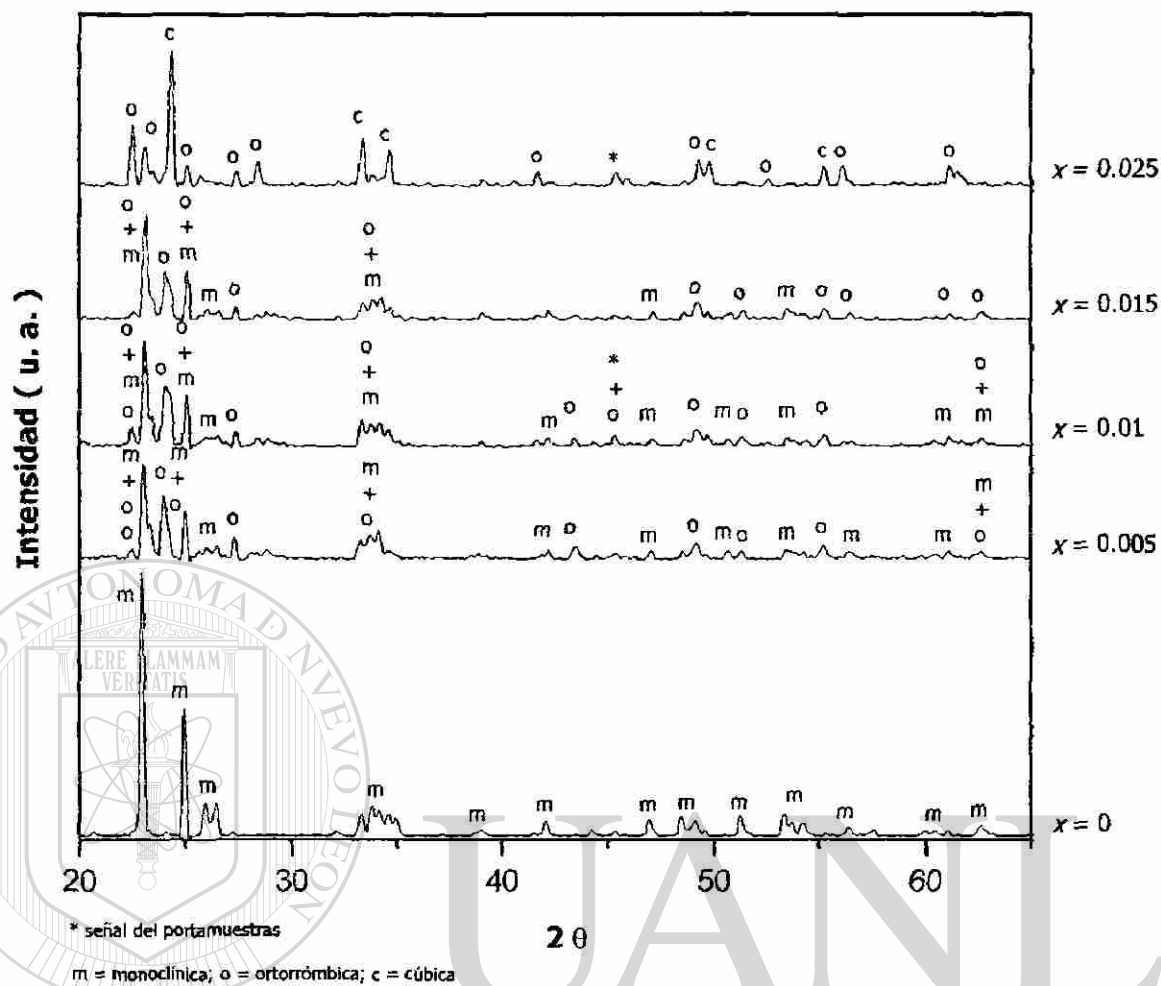
### 3.7.3 Bronces $\text{Zn}_x\text{MoO}_3$

La posibilidad de contar con un material anfitrión de estructura cristalina tridimensional tipo  $\text{ReO}_3$ , como es el caso de  $\beta\text{-MoO}_3$ , ha permitido la preparación de

una serie de bronce con litio,  $\text{Li}_x\text{MoO}_3$  y sodio,  $\text{Na}_x\text{MoO}_3$  de composición específica, a través de una reacción de inserción electroquímica. En la mayoría de ellos, se ha detectado la existencia de fases cristalinas con estructuras diferentes a la que presenta el material de partida ( $\beta\text{-MoO}_3$ ).

Considerando lo anterior, se decidió llevar a cabo la preparación de una serie de bronce con zinc,  $\text{Zn}_x\text{MoO}_3$ , de igual manera a como fueron preparados los bronce con litio y sodio. Una vez preparados los bronce  $\text{Zn}_x\text{MoO}_3$ , éstos fueron caracterizados a través de la técnica de difracción de rayos-X en polvos.

En la figura 74, se muestran los diagramas de difracción de rayos-X correspondientes a varios bronce  $\text{Zn}_x\text{MoO}_3$ . Puesto que la mayoría de las nuevas reflexiones pudieron ser asignadas tomando como base las celdas de simetría monoclinica, ortorrómbica y cúbica, se puede decir que durante la inserción de zinc en  $\beta\text{-MoO}_3$  se presentaron transformaciones estructurales similares a las observadas en los bronce de sodio. Así, al analizar los bronce  $\text{Zn}_x\text{MoO}_3$  en el intervalo de composición  $0 < x \leq 0.015$ , se encontró que las reflexiones presentes pudieron ser asignadas en base a fases de simetría monoclinica y ortorrómbica, disminuyendo la primera su proporción a medida que se incrementó el contenido en zinc. Igualmente, las reflexiones presentes en los bronce de composición cercana a  $x = 0.025$ , pudieron ser asignadas en base a las fases de simetría ortorrómbica y cúbica, encontrándose la primera en mayor proporción. Sin embargo, de igual manera a como ocurrió en los bronce de sodio, aquí también se obtuvieron mezclas de fases, por lo que no se pudo aislar algún bronce de forma pura.



**Figura 74.** Diagramas de difracción de rayos-X de los bronce  $Zn_xMoO_3$ .

Resumiendo todo lo anteriormente expuesto, a través de la inserción electroquímica de litio, sodio y zinc ha sido posible sintetizar nuevos bronce  $A_xMoO_3$  de composición específica. Si bien es cierto que sólo fue posible aislar un bronce en forma pura ( $LiMoO_3$ ), lo interesante fue el hecho de determinar que el enrejado cristalino del material de partida ( $\beta-MoO_3$ ) experimentó importantes transformaciones estructurales a medida que se incrementó la cantidad de catión insertado. En este contexto, se puede decir de manera general que el  $\beta-MoO_3$  experimentó la transición de tres tipos de simetría: monoclinica  $\rightarrow$  ortorrómbica  $\rightarrow$  cúbica  $\rightarrow$  romboédrica. Asimismo, se



encontró que la inserción de una gran cantidad de catión, como fue el caso de litio, provocó la total amorfización del material anfitrión.

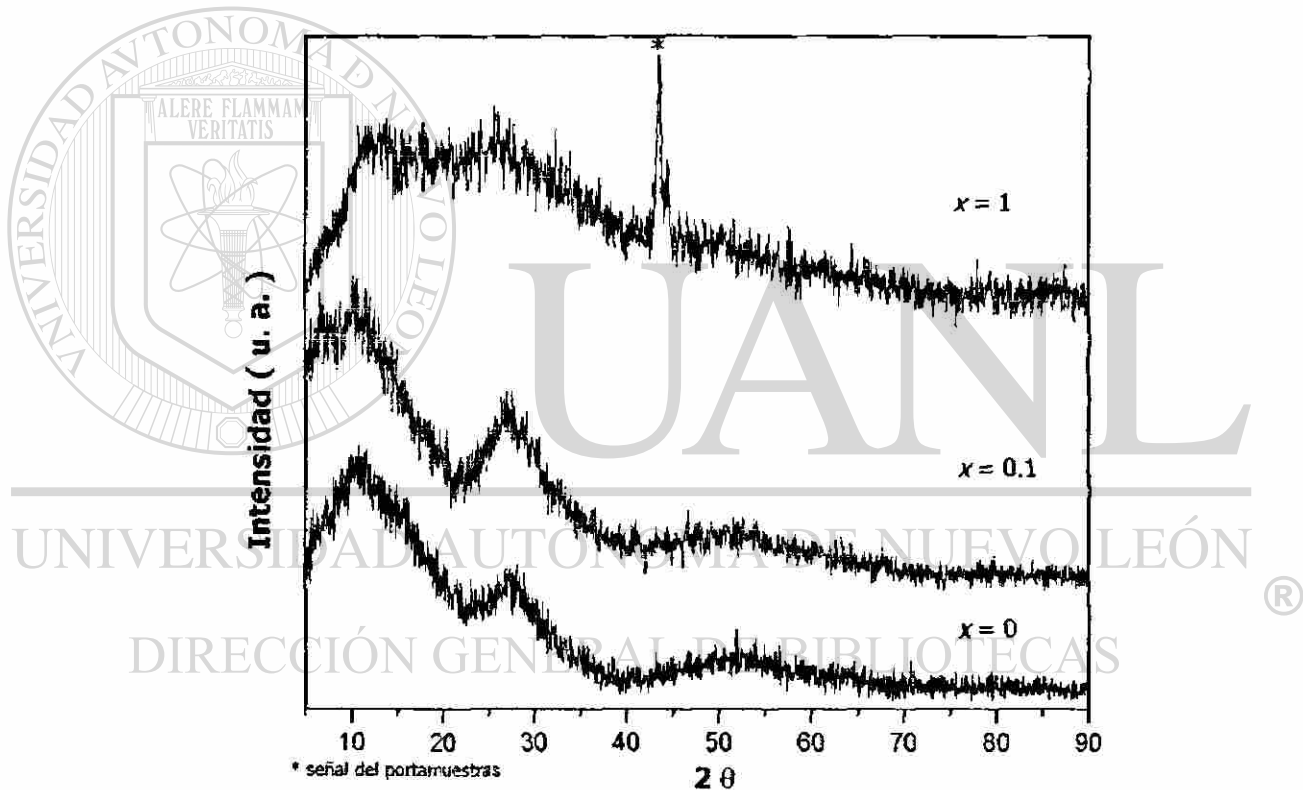
Es importante mencionar que las transformaciones estructurales observadas en los bronces  $A_x\text{MoO}_3$ , guardan una estrecha relación con los procesos electroquímicos detectados en el electrodo durante la inserción tanto de litio, sodio y zinc en  $\beta\text{-MoO}_3$ , los cuales fueron analizados anteriormente, encontrando que, en la mayoría de ellos, su naturaleza estaba asociada con la formación de regiones bifásicas, es decir, regiones donde coexisten dos fases en equilibrio, lo que da paso a la existencia de nuevas fases de simetría distinta al material de partida ( $\beta\text{-MoO}_3$ ).

#### **3.7.4 Bronces $\text{Li}_x\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$**

El aumento en la temperatura o la inserción de un ion puede provocar el ordenamiento de los octaedros  $\text{MO}_6$  de una estructura tipo  $\text{ReO}_3$  desordenada, de tal forma que los octaedros tiendan a alinearse, dando paso a la formación de fases cristalinas de baja simetría, posteriormente de mediana simetría y finalmente de alta simetría. Así, un material con estructura tipo  $\text{ReO}_3$ , cuyos octaedros están muy desordenados debe conducir a la existencia de un material amorfo. En este sentido, considerando la posibilidad de preparar bronces  $\text{Li}_x\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a través de una reacción de inserción electroquímica, se decidió llevar a cabo la preparación de algunos de ellos, esperando que la inserción de litio ocasionara alguna transformación cristalina en el material de partida puesto que éste es amorfo. Lo anterior ayudaría a conocer más acerca de la naturaleza de los bronces  $\text{Li}_x\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

La preparación de los bronceos se llevó a cabo de igual manera a como fueron preparados los bronceos de molibdeno  $A_x\text{MoO}_3$  ( $A = \text{Li}, \text{Na}$  y  $\text{Zn}$ ). Una vez preparados, éstos fueron analizados a través de la técnica de difracción de rayos-X en polvos.

En la figura 75 se muestran los patrones de difracción de rayos-X de dos bronceos  $\text{Li}_x\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  de composición  $x = 0.1$  y  $x = 1$ , correspondientes a dos zonas del diagrama E vs x.



**Figura 75.** Diagramas de difracción de rayos-X correspondientes a los bronceos  $\text{Li}_x\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

El análisis reveló que, a excepción de la reflexión correspondiente al portamuestras, no se presentaron reflexiones indicativas de algún arreglo cristalino, lo que lleva a suponer que la incorporación de litio no es capaz de provocar un

ordenamiento en los octaedros  $\text{MoO}_6$ , de tal manera que se sigue manteniendo el material activo amorfo. La situación anterior guarda una gran concordancia con lo observado en la curva  $E$  vs  $x$  del sistema electroquímico, ya que como se recordará, al ser el  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  un material amorfo, su curva presentó un comportamiento monótono.

### **3.8 Evaluación de las propiedades ópticas de los bronce $\text{A}_x\text{MoO}_3$**

Una de las características interesantes que presentan los bronce de óxidos de metales de transición es la posibilidad de manifestar diferentes coloraciones durante el proceso de inserción, en función de la cantidad de ion insertado y por consecuencia del estado de oxidación del metal de transición. La variación de las propiedades ópticas en función de la cantidad de ion insertado es una manifestación del electrocromismo de los óxidos de metales de transición, el cual se ha detectado para diversos óxidos [173].






Con la finalidad de conocer las propiedades ópticas de algunos bronce  $\text{A}_x\text{MoO}_3$  (  $A = \text{Li}, \text{Na}$  y  $\text{Zn}$  ), se llevó a cabo la medición de color en cada uno de ellos.

#### **3.8.1 Medición de color**

La medición de color realizada a algunos bronce  $\text{A}_x\text{MoO}_3$  se llevó a cabo utilizando como muestra estándar el  $\beta\text{-MoO}_3$ , el cual presentó a la vista un color amarillo-verdoso, y al analizarlo mostró una gran reflectancia a los rayos de luz.

El análisis de color para los broncees  $\text{Li}_x\text{MoO}_3$  reveló que éstos a la vista presentan una serie de coloraciones, las cuales se muestran en la Tabla X. En ésta se puede observar la variación en la coloración de los broncees a medida que se incrementa la cantidad de ion insertado, de tal suerte que pequeñas concentraciones de litio generan cambios drásticos en el color, pues en un intervalo de composición de  $0 \leq x < 0.5$ , se pasa de una coloración amarilla verdosa a una coloración azul oscura.

**Tabla X**  
Variación de color conforme aumenta la concentración de litio en los broncees  $\text{Li}_x\text{MoO}_3$ .

Composición ( $x$ )	Color
0	
0.04	
0.06	
0.08	
0.2	
0.5	
1.0 - 2.0	

Cabe destacar que aunque se realizó la medición de color hasta  $x = 2$ , la diferencia en la coloración desarrollada para broncees comprendidos entre el intervalo de composición  $0.08 \leq x \leq 2$  fue prácticamente insignificante.

En la figura 76 se muestran los resultados del análisis de reflectancia en función de la longitud de onda para los broncees  $\text{Li}_x\text{MoO}_3$ . Aquí se puede apreciar como los

bronces con mayor contenido en litio, al ser más oscuros, absorben más los rayos de luz presentando una menor reflectancia, mostrando una diferencia de más de 20 % entre el material de partida ( $x = 0$ ) y el bronce de composición  $x = 0.08$ . Los bronce analizados de composición  $x > 0.08$  presentaron valores de reflectancia menores al 3%, según se pudo apreciar en el diagrama.

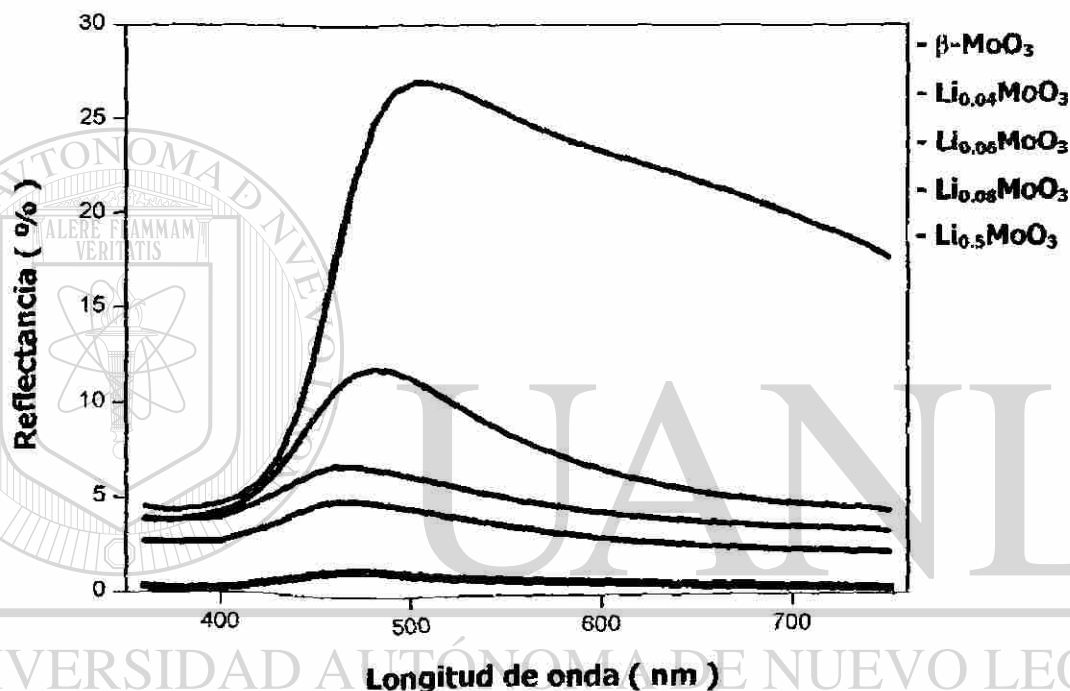







Figura 76. Reflectancia difusa de los bronce  $\text{Li}_x\text{MoO}_3$ .

El drástico cambio de color de los bronce comprendidos entre el reducido intervalo de composición  $0 \leq x < 0.08$ , potencia la capacidad de  $\beta\text{-MoO}_3$  para ser utilizado como material activo en un dispositivo electrocrómico. Así, una pequeña intensidad de corriente aplicada en un hipotético dispositivo electrocrómico construido a base de  $\beta\text{-MoO}_3$ , produciría una respuesta fácilmente legible y sobretodo rápida. Igual respuesta se obtendría en el sentido inverso, dada la reversibilidad de la inserción de litio en  $\beta\text{-MoO}_3$  en este pequeño intervalo de composición.

Por otro lado, al llevar a cabo la medición de color en algunos broncees  $\text{Na}_x\text{MoO}_3$  se encontró un resultado similar al observado en los broncees  $\text{Li}_x\text{MoO}_3$ , es decir, se observó que pequeñas concentraciones de sodio insertado, provocaron una notable variación en la coloración de estos broncees, ver Tabla XI.

**Tabla XI**  
Variación del color conforme aumenta la concentración de sodio en los broncees  $\text{Na}_x\text{MoO}_3$ .

Composición ( $x$ )	Color
0	
0.05	
0.15	
0.3	
0.54	

Aunque en este caso, el cambio en la coloración es apreciable, éste es menos marcado que en el caso del litio. Si bien los dos iones aportan la misma cantidad de electrones al óxido de metal de transición, en principio deberían presentar los mismos cambios en coloración, sin embargo se debe recordar que son sistemas diferentes y factores como la estabilidad de los broncees al ambiente, o la descomposición de los mismos con el paso del tiempo pueden ser los causantes de que no presenten una misma coloración a composiciones similares.

De igual forma a como se observó en el caso de litio, el análisis de reflectancia realizado a los bronceos  $\text{Na}_x\text{MoO}_3$  reveló que a mayor contenido en catión insertado éstos presentan una menor reflectancia, ver figura 77.

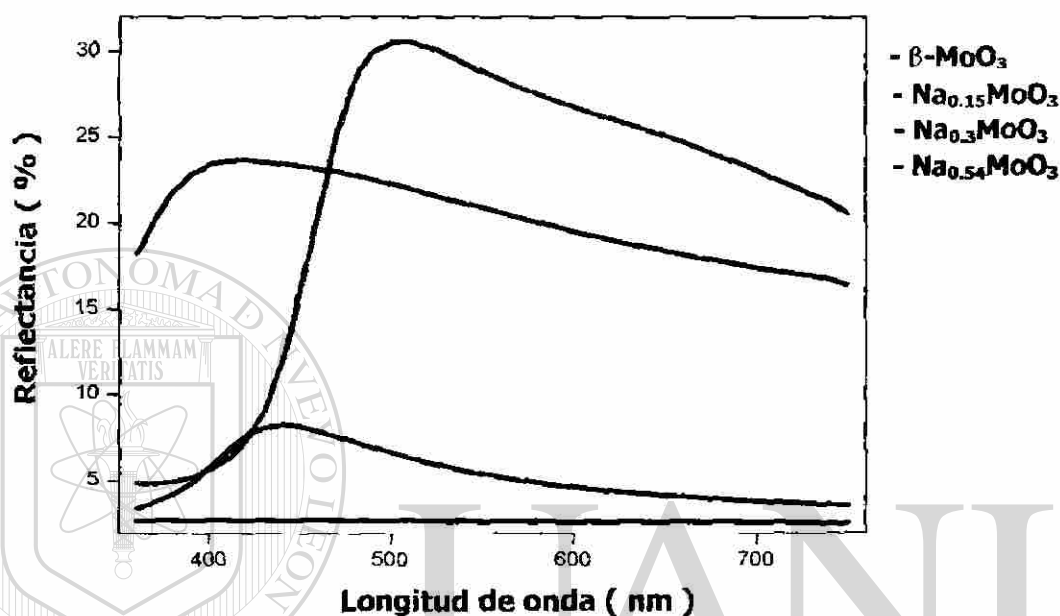








Figura 77. Reflectancia difusa de los bronceos  $\text{Na}_x\text{MoO}_3$ .

La medición de color en los bronceos  $\text{Zn}_x\text{MoO}_3$  presentó también drásticos cambios a pequeñas composiciones de zinc insertado. Puesto que la inserción de una especie divalente trae como consecuencia la introducción del doble de electrones que la especie monovalente al material anfitrión, es de esperarse cambios drásticos en el color. Así, se encontró que al analizar los bronceos pertenecientes al intervalo de composición  $0 \leq x \leq 0.04$ , se tiene un drástico cambio a pequeñas concentraciones de zinc, tal y como se observa en la Tabla XII. Cabe mencionar que el bronceo  $\text{Zn}_{0.04}\text{MoO}_3$  presentó una coloración similar a la que presentó el bronceo  $\text{Li}_{0.08}\text{MoO}_3$ , lo que es lógico pues se está introduciendo el doble de electrones a la banda de conducción, por lo que

se tiene el mismo número de electrones acomodados en la banda de conducción del metal de transición. Esta situación corrobora el hecho de que la inserción de una especie divalente provoca un mayor cambio en el color que una especie monovalente en un pequeño intervalo de composición.

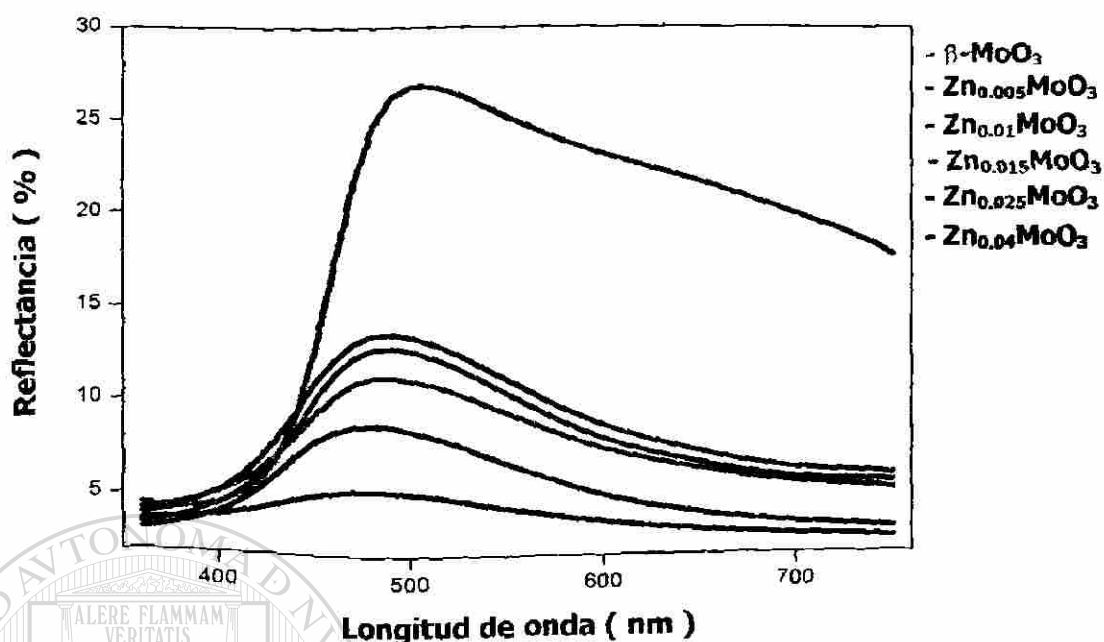
**Tabla XII**

Variación de color conforme aumenta la concentración de zinc en los bronce  $Zn_xMoO_3$ .

Composición ( $x$ )	Color
0	
0.005	
0.01	
0.015	
0.025	
0.04	

En la figura 78 se muestran los resultados obtenidos del análisis de reflectancia de cada uno de los bronce  $Zn_xMoO_3$ . En ésta se puede observar cómo el valor de reflectancia del bronce de zinc de composición  $x = 0.04$  es de aproximadamente 5%, similar a la reflectancia mostrada por el bronce de litio de composición  $x = 0.08$ , y que como se mencionó, cada uno por su parte ha introducido el mismo número de electrones a la banda de conducción del metal de transición, de ahí su similitud en la coloración a estas composiciones.





**Figura 78.** Reflectancia difusa de los bronceos  $\text{Zn}_x\text{MoO}_3$ .

A través de la medición de color de una serie de bronceos  $\text{A}_x\text{MoO}_3$  se ha observado como la inserción de una especie divalente como es el zinc, en comparación con la inserción de especies monovalentes como litio y sodio, provoca cambios importantes en las propiedades ópticas del material anfitrión ( $\beta\text{-MoO}_3$ ) a pequeñas concentraciones de catión insertado. No obstante, cabe mencionar que la inserción del mismo involucra una cinética lenta, requiriendo largos tiempos de reacción aún para composiciones pequeñas, así como la aplicación de una gran intensidad de corriente. Ante esta situación y puesto que se ha observado que la inserción de litio provoca cambios similares en las propiedades ópticas, se puede proponer para un dispositivo electrocrómico, en donde el material activo sea  $\beta\text{-MoO}_3$ , la utilización de litio como especie a insertar, pues se requeriría una pequeña intensidad de corriente para provocar una respuesta rápida, fácil de detectar y además reversible en un pequeño intervalo de composición.

### 3.9 Evaluación de las propiedades eléctricas de los bronceos $A_x\text{MoO}_3$

Una de las situaciones que frecuentemente se presentan durante el proceso de inserción electroquímica es la polarización inherente al sistema. Este hecho generalmente está asociado con las propiedades eléctricas del compuesto de inserción, el cual surge como resultado de la interacción entre la especie huésped y la especie anfitrión.

Con la finalidad de conocer las propiedades eléctricas de los bronceos  $\text{Li}_x\text{MoO}_3$ , se decidió realizar mediciones de resistividad en éstos. Para este propósito se utilizó la técnica de espectroscopía de impedancia compleja, donde las mediciones se realizaron en el modo de corriente alterna.

#### 3.9.1 Medición de resistividad

Las mediciones de resistividad fueron realizadas para varios bronceos  $\text{Li}_x\text{MoO}_3$ , los cuales fueron preparados a través de una reacción de inserción por métodos electroquímicos a temperatura ambiente con composiciones correspondientes a las diferentes zonas del diagrama E vs x de la figura 23.

Los resultados obtenidos de este análisis son mostrados en la Tabla XIII. Como puede observarse, inicialmente el  $\beta\text{-MoO}_3$  ( $x = 0$ ) presenta una alta resistividad, ocasionada por el carácter aislante que presentan algunos óxidos de metales de transición, como es el caso del molibdeno, tungsteno, etc. En este caso el material de

partida ( $\beta\text{-MoO}_3$ ) presenta un carácter aislante mayor al que presenta el  $\alpha\text{-MoO}_3$  ( $\sim 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$  vs  $\sim 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ , respectivamente) [5]. No obstante, es lógico pensar que la incorporación de litio traerá como consecuencia una disminución en la resistividad del material debido a la introducción de electrones a la banda de conducción del metal de transición. En este sentido, se puede observar cómo la incorporación de una pequeña cantidad de litio ( $x = 0.3$ ) provoca una variación en la resistividad del material de 2 órdenes de magnitud con respecto al valor inicial, confiriéndole al material propiedades de semiconductor.

**Tabla XIII**

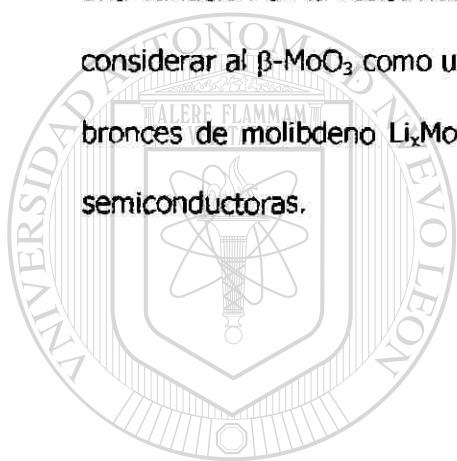
Valores de resistividad para los bronceos  $\text{Li}_x\text{MoO}_3$

Óxido	Resistividad ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )
$\beta\text{-MoO}_3$	$1.52 \times 10^6$
$\text{Li}_{0.3}\text{MoO}_3$	$5.10 \times 10^4$
$\text{Li}_{0.6}\text{MoO}_3$	$1.40 \times 10^4$
$\text{Li}_{1.8}\text{MoO}_3$	$1.10 \times 10^6$

Cabe mencionar que en el  $\alpha\text{-MoO}_3$  se presenta una situación similar, es decir, también se presenta una variación en la resistividad de 2 órdenes de magnitud al insertar 0.3 átomos de litio. Esta situación fue atribuida a la existencia de una banda donadora de  $e^-$  entre las bandas de conducción y de valencia debido a las vacancias de oxígeno en el  $\text{MoO}_3$  [201].

También pudo apreciarse cómo a medida que se va llenando la banda de conducción el material adquiere nuevamente la característica de aislante, situación que ocurre debido al exceso de electrones en esta banda. En este caso la resistividad aumentó a un valor del orden de  $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ , similar al inicial, tal y como pudo observarse para el bronce de composición  $x = 1.8$ .

Ante los resultados anteriormente descritos, en donde se observó claramente una variación en la resistividad del material debido a la incorporación de litio, se puede considerar al  $\beta\text{-MoO}_3$  como un material cerámico que muestra la posibilidad de preparar bronces de molibdeno  $\text{Li}_x\text{MoO}_3$  de composición específica que presenten propiedades semiconductoras.



# UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## CAPÍTULO 4

### CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

#### 4.1 Conclusiones



En base a los resultados anteriormente expuestos y discutidos, se puede concluir lo siguiente:

\* A partir de la deshidratación térmica de un óxido obtenido del secado a vacío de una disolución de ácido molibídico preparada por intercambio iónico, se logró la síntesis de  $\beta\text{-MoO}_3$  en forma pura, libre de  $\alpha\text{-MoO}_3$ . Sin embargo, el éxito en dicha síntesis quedó condicionada a la formación de  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  como óxido precursor.

\* Empleando una serie de técnicas analíticas, el  $\beta\text{-MoO}_3$  y su óxido precursor fueron completamente caracterizados. Encontrando que los parámetros estructurales del  $\beta\text{-MoO}_3$  fueron muy similares a los parámetros reportados para este mismo óxido obtenido bajo otros métodos de síntesis.

\* A través de las técnicas electroquímicas, se determinó que el mecanismo bajo el cual ocurre la inserción de iones mono y divalentes, como es el caso de litio, sodio y zinc, en  $\beta\text{-MoO}_3$ , es mediante la existencia de al menos dos procesos en el electrodo de inserción en cada caso, cuya naturaleza permitió asociarlos con transiciones de fase que experimenta el material anfitrión ( $\beta\text{-MoO}_3$ ).

\* Se encontró que el sistema Li /  $\text{LiPF}_6$  1 molar en EC + DMC ( 1:1 ) /  $\beta\text{-MoO}_3$  presentó los mejores parámetros electroquímicos ( 2 Li / fórmula ), en comparación a los resultados obtenidos para los sistemas Na /  $\text{NaClO}_4$  1 molar en PC /  $\beta\text{-MoO}_3$ , ( 0.65 Na / fórmula ) y Zn /  $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  0.2 molar en EC + DMSO ( 1:4 ) /  $\beta\text{-MoO}_3$ , ( 0.12 Zn / fórmula ). Situación que demuestra el efecto que tienen tanto el tamaño como la carga del ion insertado al limitar la cantidad de catión incorporado.

\* Se determinó que la inserción de litio en el hidrato precursor de  $\beta\text{-MoO}_3$ , el  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , mostró los mejores resultados electroquímicos ( 3.2 Li / fórmula ) en comparación a la inserción de sodio y zinc en este mismo óxido, incluso mejores que los obtenidos durante la inserción de litio en  $\beta\text{-MoO}_3$ . Sin embargo la diferencia presentada entre el  $\beta\text{-MoO}_3$  y su precursor es ocasionada por la presencia de los iones hidroxilo del agua en este último, los cuales reaccionan con el litio formando enlaces Li-OH. No obstante, esta situación trae como consecuencia una disminución en los parámetros electroquímicos después del primer ciclo de carga-descarga de la celda. Adicionalmente, se encontró que en este caso en particular se está ante un verdadero electrodo de disolución sólida al presentarse durante la inserción una región de disolución sólida en todo el intervalo de composición.

\* A partir del análisis de la energía libre de la reacción de inserción,  $\Delta G$ , se determinó que las transiciones de fase presentes en cada uno de los sistemas electroquímicos, no requirieron grandes energías de transformación para llevarse a cabo ( $\Delta G_{I \rightarrow II}$ ).

\* Mediante el análisis del coeficiente de difusión química,  $D_i$ , se determinó que la difusión de sodio se lleva a cabo de manera más lenta en comparación con la difusión de litio en  $\beta\text{-MoO}_3$  ( $D_{Na^+} \sim 10^{-11} \text{ cm s}^{-1}$  vs  $D_{Li^+} \sim 10^{-10} \text{ cm s}^{-1}$ , respectivamente), situación ocasionada por la diferencia de tamaño iónico entre ambos iones. Igualmente, se determinó que la difusión de litio en  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , es del orden de  $10^{-11} \text{ cm s}^{-1}$ , estando estos valores dentro del intervalo que presentan sistemas electroquímicos similares.

\* Se encontró una nueva familia de bronceos  $A_x\text{MoO}_3$  ( $A = \text{Li}, \text{Na}$  y  $\text{Zn}$ ), los cuales fueron preparados por medio de una reacción de inserción electroquímica. Además, éstos fueron caracterizados mediante difracción de rayos-X, en donde se observó que el material anfitrión experimentó cambios en su estructura cristalina. Estos cambios ocurrieron por la facilidad con que se distorsionan los octaedros  $\text{MoO}_6$  que forman parte de su enrejado cristalino y fueron provocados por la introducción de litio, sodio y zinc, dando paso, de manera general, a las siguientes transformaciones de fases: monoclinica  $\rightarrow$  ortorrómbica  $\rightarrow$  cúbica  $\rightarrow$  romboédrica-1. No obstante, estas transformaciones dependieron del ion insertado.

\* A partir de la medición de color en los bronceos  $A_x\text{MoO}_3$  (  $A = \text{Li}, \text{Na}$  y  $\text{Zn}$  ), se observó cómo pequeñas concentraciones de catión insertado provocan cambios drásticos en las propiedades ópticas del  $\beta\text{-MoO}_3$ , al variar la reflectancia en aproximadamente un 30% en un pequeño intervalo de composición.

\* A través de la medición de la resistividad en los bronceos  $\text{Li}_x\text{MoO}_3$  se observó cómo la incorporación de una pequeña cantidad de litio (  $x = 0.3$  ) provocó una variación en la resistividad del material de 2 órdenes de magnitud con respecto al valor inicial, confiriéndole al material propiedades de semiconductor.

#### 4.2 Recomendaciones

El  $\beta\text{-MoO}_3$  sintetizado en este trabajo de investigación puede ser considerado como posible candidato a ser utilizado como material activo en dispositivos de

naturaleza electroquímica ( baterías recargables ), en dispositivos de naturaleza electrocrómica ( sensores ópticos ) o como semiconductor, en base a las propiedades mostradas. No obstante es recomendable que el ion insertado sea litio para obtener la mejor eficiencia en el trabajo ha realizar.



## BIBLIOGRAFÍA

1. Desilvestro, J. And Haas, O. Metal Oxide Cathode Materials for Electrochemical Energy Storage: A Review. *Journal of the Electrochemical Society* 137, 5-22. ( 1990 ).
2. Julien, C. Solid State Batteries. The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry. Ed. by Gellings, P. J. And Bouwmeester, H. J. M. CRC Press. Inc. 371-405. ( 1997 ).
3. Interrante, V. L. And Hampden-Smith, M. J. Chemistry of Advanced Materials an Overview. Wiley-VCH, Inc. ( 1998 ).
4. Haber, J. And Serwička, E. Surface Structure and Reactivity of MoO<sub>3</sub>. *Polyhedron* 5, 107-109. ( 1986 ).
5. Julien, C. And Nazri, G. A. Materials for Electrodes: Crystalline Compounds. Solid State Batteries: Materials Design and Optimization. Kluwer Academic Publishers. 370-511. ( 1994 ).
6. Julien, C. And Nazri, G. A. Transport Properties of Lithium-Intercalated MoO<sub>3</sub>. *Solid State Ionics* 68, 111-116. ( 1994 ).
7. Julien, C., Khelifa, A., Guesdon, J. P. And Gorestein, A. Lithium Intercalation in MoO<sub>3</sub>: A Comparison Between Crystalline and Disordered Phases. *Applied Physics*. A59, 173-178. ( 1994 ).
8. Tsumura, T. And Inagaki, M. Lithium Insertion/Extraction Reaction on Crystalline MoO<sub>3</sub>. *Solid State Ionics* 104, 183-189. ( 1997 ).
9. Iriyama, Y., Abe, T., Inaba, M. And Ogumi, Z. Transmission Electron Microscopy ( TEM ) Analysis of Two-Phase Reaction in Electrochemical Lithium Insertion Within  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>. *Solid State Ionics* 135, 95-100. ( 2000 ). 25-73. SciFinder Scholar. Version 2001. American Chemical Society. ( 2001 ).
10. McCarron III, E. M.  $\beta$ -MoO<sub>3</sub>: A Metastable Analogue of WO<sub>3</sub>. *Journal of the Chemical Society: Chemical communications* 4, 336-338. ( 1986 ).
11. Caiger, N. A., Crouch-Baker, S., Dickens, P. G. And James, G. S. Preparation and Structure of Hexagonal Molybdenum Trioxide. *Journal of Solid State Chemistry* 67, 369-373. ( 1987 ).
12. Martínez-de la Cruz, A. Intercalación Electroquímica de Algunos Iones Monovalentes y Divalentes en W<sub>18</sub>O<sub>49</sub> y WO<sub>3</sub>. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid. Madrid, España. ( 1997 ).
13. Martínez-de la Cruz A., Torres-Martínez, L. M., García-Alvarado, F., Morán, E. And Alario-Franco, M. A. Formation of New Tungsten Bronces: Electrochemical Zinc Insertion in WO<sub>3</sub>. *Journal of Materials Chemistry* 8, 1805-1807. ( 1998 ).
14. Cava, R. J., Santoro, A., Murphy, D. W., Zahurak, S. M. And Roth, R. S. The Structures of the Lithium Inserted Metal Oxides Li<sub>0.2</sub>ReO<sub>3</sub> and Li<sub>0.36</sub>WO<sub>3</sub>. *Journal of Solid State Chemistry* 50, 121-128. ( 1983 ).
15. Vondrák, J. And Bludská, J. The Role of Water in Hydrogen Insertion into WO<sub>3</sub>. *Solid State Ionics* 68, 317-323. ( 1994 ).

16. Martínez-de la Cruz, A., Torres-Martínez, L. M., García-Alvarado, F., Morán, E. And Alario-Franco, M. A. Synthesis and Characterization of  $h\text{-Mg}_x\text{WO}_3$  and  $\text{Mg}_x\text{W}_{18}\text{O}_{49}$  and Their Intercalation with Lithium. *Solid State Ionics* 84, 181-188. ( 1996 ).
17. Mattson, M. S. Li Insertion Into  $\text{WO}_3$ : Introduction of a New Electrochemical Analysis Method and Comparison with Impedance Spectroscopy and The Galvanostatic Intermittent Titration Technique. *Solid State Ionics* 131, 261-273. ( 2000 ).
18. Genin, C., Driouiche, A., Gérard, B. And Figlarz, M. Hydrogen Bronzes of New Oxides of the  $\text{WO}_3\text{-MoO}_3$  System with Hexagonal, Pyrochlore and  $\text{ReO}_3$ -Type Structures. *Solid State Ionics* 53/56, 315-323. ( 1992 ).
19. Carcia, P. F. And McCarron III, E. M. Metal Oxides of Molybdenum or Molybdenum and Tungsten. United States Patents, No. 4,753,916. ( 1988 ).
20. Ganapathi, L., Ramanan, A., Gopalakrishnan, J. And Rao, C. N. R. A Study of  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$  and Their Solid Solutions Prepared by Topotactic Dehydration of the Monohydrates. *Journal of The Chemical Society: Chemical Communications* 1, 62-63. ( 1986 ).
21. Harb, F., Gérard, B., Nowogrocki, G. And Figlarz, M. Structural Filiation Between a New Hydrate  $\text{MoO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$  and A New Monoclinic Form of  $\text{MoO}_3$  Obtained by Dehydration. *Solid State Ionics* 32/33, 84-90. ( 1989 ).
22. Svensson, G. And Kihlberg, L. A Molybdenum Oxide with a Tungsten Trioxide-type Structure Obtained by Oxidation of ( Orthorhombic )  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ . *Reactivity of Solids* 3, 33-43. ( 1987 ).
23. Ferreira, F. F., Cruz, T. G. S., Fantini, M. C. A. And Gorestein, A. Lithium Insertion and Electrochromism in Polycrystalline Molybdenum Oxide Films. *Solid State Ionics* 136-137, 357-363. ( 2000 ).
24. Parise, J. B., McCarron III, E. M., Dreele, R. V. And Goldstone, J. A.  $\beta\text{-MoO}_3$  Produced From a Novel Freeze Drying Route. *Journal of Solid State Chemistry* 93, 193-201. ( 1991 ).
25. SciFinder Scholar. Version 2001 American Chemical Society. ( 2001 ).
26. Julien, C. Technological Applications of Solid State Ionics. *Materials Science and Engineering*. B6, 9-28. ( 1990 ).
27. Manthiram, A. And Kim, J. Low Temperature Synthesis of Insertion Oxides for Lithium Batteries. *Chemistry of Materials* 10, 2895-2909. ( 1998 ).
28. Katz, H., Bögel, W. And Büchel, J. P. Industrial Awareness of Lithium Batteries in the World, During the Past Two Years. *Journal of Power Sources* 72, 43-50. ( 1998 ).
29. Ehrlich, G. M. And Marsh, C. Low-Cost, Lightweight Rechargeable Lithium Ion Batteries. *Journal of Power Sources* 73, 224-228. ( 1998 ).
30. Dell, R. M. Batteries: Fifty Years of Materials Development. *Solid State Ionics* 134, 139-158. ( 2000 ).
31. Ritchie, A. G., Giwa, C. O. Lee, J. C., Bowles, P., Gilmour, A., Allan, J., Rice, D. A., Brady, F. And Tsang, S. C. E. Future Cathode Materials for Lithium Rechargeable Batteries. *Journal of Power Sources* 80, 98-102. ( 1999 ).
32. Whittingham, M. S. Insertion Electrodes as Smart Materials: The First 25 Years and Future Promises. *Solid State Ionics* 134, 169-178. ( 2000 ).

33. Jurado, J. R., Chinarro, E. And Colomer, M. T. Ceramic Conductors for Electrochemical Cell Applications: New Perspectives in Materials and Synthesis. *Solid State Ionics* 135, 365-372. ( 2000 ).
34. Rodríguez-Longoria, F. E. And Martínez-de la Cruz, A. Electrochemical Study of the Reaction of Lithium with Aurivillius and Related Phases. *Materials Research Bulletin* 36, 1195-1204. ( 2001 ).
35. Gille, G., Albrecht, S., Markscheffel, J. M., Olbrich, A. And Schruppf, F. Cathode Materials for Rechargeable Batteries-Preparation, Structure-Property Relationships and Performance. *Solid State Ionics* 148, 269-282. ( 2002 ).
36. Jukka, K. Electronic Devices. United States Patents, No. 6,543,200. ( 2002 ).
37. Lee, E. B. Cellular Phone Capable of Accomodating Electronic Device. United States Patents, No. 6,526,287. ( 2001 )
38. Tsuyoshi, A., Keizo, A. And Yoshinori, N. Electrochromic Mirror. United States Patents, No. 6,535,322. ( 2003 )
39. Masanori, R. Notebook Personal Computer Machine. United States Patents, No. 6,449,146. ( 2002 ).
40. Craig, S. Implantable Medical Device with Rechargeable Thin-Film Microbattery Power Source. United State Patent, No. 20020161404. ( 2002 ).
41. Whittingham, M. S. ; Hydrated Intercalation Complexes of the Layered Disulfides. *Materials Research Bulletin* 9, 1681-1689. ( 1974 ).
42. Whittingham, M. S. Electrical Energy Storage and Intercalation Chemistry. *Journal of the Electrochemical Society* 192, 1126-1127. ( 1976 ).
43. Whittingham, M. S. Chemistry of Intercalation Compounds: Metal Guests in Chalcogenide Hosts. *Progress in Solid State Chemistry* 12, 41-99. ( 1978 ).
44. Whittingham, M. S. Material Aspects of the New Batteries. *Materials Science in Energy Technology*. Academic Press. Inc. 455-489. ( 1979).
45. Koksang, R., Barker, J., Shi, H. And Saidi, M. Y. Cathode Materials for Lithium Rocking Batteries. *Solid State Ionics* 84, 1-21. ( 1996 ).
46. Mucha, D., Olszewski, P. K. And Napruszewska. Structural Investigation of the Pottasium Vanadomolybdate Crystal. *Journal of Solid State Chemistry* 146, 197-201. ( 1999 ).
47. Komaba, S., Kumagai, N., Kato, K. And Yashiro, H. Hydrothermal Synthesis of Hexagonal Tungsten Trioxide From  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  Solution and Electrochemical Lithium Intercalation Into the Oxide. *Solid State Ionics* 135, 193-197. ( 2000 ).
48. Mougín, O., Dubois, J. L., Mathieu, F. And Rousset, A. Metastable Hexagonal Vanadium Molybdate Study. *Journal of Solid State Chemistry* 152, 353-360. ( 2000 ).
49. Leclaire, A., Chardon, J., Provost, J. And Raveau, B. A Lead Molybdenum ( V ) Monophosphate with a Tunnel Structure:  $\text{Pb}_3(\text{MoO})_3(\text{PO}_4)_5$ . *Journal of Solid State Chemistry* 163, 308-312. ( 2002).
50. Figlarz, M. Chimie Douce. A New Route for The Preparation of New Materials: Some Examples. *Chemica Scripta* 28, 3-7. ( 1988 ).
51. Rao, C. N. R. Chemical Synthesis of Solid Inorganic Materials. *Materials Science and Engineering*. B18, 1-21. ( 1993 ).

52. Gopalakrishnan, J. Chimie Douce Approaches to The Synthesis of Metastable Oxide Materials. *Chemistry of Materials* 7, 1265-1275. (1995).
53. Whittingham, M. S. Hydrothermal Synthesis of Transition Metal Oxides Under Mild Conditions. *Current Opinion in Solid State & Materials Science* 1, 227-232. ( 1996 ).
54. Feist, T. P. And Davies, P. K. Soft Chemical Synthesis of New Compounds with the Hexagonal Molybdenum Oxide Structure. *Chemistry of Materials* 3, 1011-1012. ( 1991 ).
55. Figlarz, M. Conceptual Approach to Chimie Douce ( *Soft Chemistry* ). Chimie Douce and Phase Transition. ed. by Figlarz, M. 1-17. ( 1993 ).
56. Schleich, D. M. Chimie Douce: Low Temperature Techniques for Synthesizing Useful Compounds. *Solid State Ionics* 70/71, 407-411. ( 1994 ).
57. Whittingham, M. S., Guo, J., Chen, R., Chirayil, T., Janauer, G. And Zavalij, P. The Hydrothermal Synthesis of New Oxide Materials. *Solid State Ionics* 75, 257-268. ( 1995 ).
58. Gérard, B. And Seguin, L. The Soft Chemistry of Molybdenum and Tungsten Oxides: A Review. *Solid State Ionics* 84, 199-204. ( 1996 ).
59. Rouxel, J. And Tournoux, M. Chimie Douce with Solid Precursors, Past and Present. *Solid State Ionics* 84, 141-149. ( 1996 ).
60. Dupont, L., Larcher, D., Portemer, F. And Figlarz, M. Synthesis and Characterization of New Oxide Hydrates  $H_x(V_xMo_{1-x})O_3 \cdot 0.3H_2O$  and  $H_{0.27}(V_{0.27}W_{0.73})O_3 \cdot 1/3H_2O$ . *Journal of Solid State Chemistry* 121, 339-349. ( 1996 ).
61. Rao, C. N. R. And Gopalakrishnan, J. New Directions in Solid State Chemistry. Ed. by Cambridge Press. ( 1997 ).
62. Whittingham, M. S., Chen, R., Chirayil, T. And Zavalij, P. The Intercalation and Hydrothermal Chemistry of Solid Electrodes. *Solid State Ionics* 94, 227-238. ( 1997 ).
63. Badding, J. V., Parker, L. J. And Nesting, D. C. High Pressure Synthesis of Metastable Materials. *Journal of Solid State Chemistry* 117, 229-235. ( 1995 ).
64. Phulé, P. P., Deis, T. A. And Dindiger, D. G. Low Temperature Synthesis of Ultrafine  $LiTaO_3$  Powders. *Journal of Materials Research* 6, 1567-1573. ( 1991 ).
65. Laurelle, S. And Figlarz, M. High-Energy Milling of  $WO_3$  Oxides: Amorphization and Reaction with  $CS_2CO_2$ . *Journal of Solid State Chemistry* 111, 172-177. ( 1994 ).
66. Hu, Y. And Davies, P. K. Acid-Leaching of Sodium Brannerite: Synthesis and Structure of  $Na_{0.13}(V_{0.13}Mo_{0.87})O_3 \cdot H_2O$ . *Journal of Solid State Chemistry* 119, 176-190. ( 1995 ).
67. Zhang, F., Zavalij, P. Y. And Whittingham, M. S. Hydrothermal Synthesis of Iron and Zinc Double Vanadium Oxides Using the Tetramethyl Ammonium Ion. *Materials Research Bulletin* 32, 701-707. ( 1997 ).
68. Grenier, J. C., Doumerc, J. P., Muraoka, Y., Petit, S., Pouchard, M. And Wattiaux, A. New Synthetic Routes for Preparing Perovskites: Electrochemical Oxidation and Oxidation by  $NO_2$ . *Solid State Ionics* 108, 9-15. ( 1998 ).
69. Shuk, P. And Greenblatt, M. Hydrothermal Synthesis and Properties of Mixed Conductors Based on  $Ce_{1-x}Pr_xO_{2-x}$  Solid Solution. *Solid State Ionics* 116, 217-223. ( 1999 ).
70. Hibino, M., Han, W. And Kudo, T. Electrochemical Lithium Intercalation Into a Hexagonal  $WO_3$  Framework and Its Structural Change. *Solid State Ionics* 135, 61-69. ( 2000 ).

71. Filonenko, V. P., Grenthe, C., Nygren, M., Sundberg, M. And Zibrov, I. P. Structure and Thermal Stability of  $\text{La}_{0.10}\text{WO}_{3-y}$ ; A Hexagonal Tungsten Bronze Related Phase Formed at High Pressure. *Journal of Solid State Chemistry* 163, 84-92. ( 2002 ).
72. Chin, K., Eda, K., Sotani, N. And Whittingham, M. S. Hydrothermal Synthesis of the Blue Potassium Molybdenum Bronze,  $\text{K}_{0.28}\text{MoO}_3$ . *Journal of Solid State Chemistry* 164, 81-87. ( 2002 ).
73. Juárez-Ramírez, I. Inserción Electroquímica de Litio en la Solución Sólida  $\text{Nb}_{8-n}\text{W}_{9+n}\text{O}_{47}$  (  $1 \leq n \leq 6$  ). Tesis de Maestría. Universidad Autónoma de Nuevo León. Monterrey, N. L. México. ( 1999 ).
74. Lemons, R. A., Boyd, G. D., Phillips, J. C., And Spencer, E. G. Thin Polycrystalline Films of  $\text{Nb}_8\text{W}_9\text{O}_{47}$  as an Electrochromic Material. *Solid State Communications* 30, 73-76. ( 1979 ).
75. McCarron III, E. M. And Sleight, A. W. Oxy-Methoxy Compounds of Molybdenum ( VI ) and Their Relationship to the Selective Oxidation of Methanol over Molybdate Catalysts. *Polyhedron* 5, 129-139. ( 1986 ).
76. Murphy, D. W. Intercalation Chemistry: Useful Reactions, New Materials and Enhanced Physical Properties. *Advances in Synthesis and Reactivity of Solids* 1, 237-272. ( 1991 ).
77. Tillement, O. Solid State Ionics Electrochemical Devices. *Solid State Ionics* 68, 9-33. ( 1994 ).
78. Yebka, B., El-Farh, L., Julien, C. And Nazri, G. A. Molybdenum and Vanadium Oxide Polycrystalline Films: Properties and Application to Lithium Microbatteries. *Materials Research Society Symposium Proceedings* 548, 99-106. ( 1999 ).
79. Kalyani, P., Jagannathan, R., Gopukumar, S. And Lu, C. H. Luminescence in Some Lithiated Transition Metal Oxide Cathodes. *Journal of Power Sources* 109, 301-307. ( 2002 ).
80. Figlarz, M. New Oxides in The  $\text{WO}_3\text{-MoO}_3$  System. *Progress in Solid State Chemistry* 19, 1-46. ( 1990 ).
81. Figlarz, M., Gérard, B., Vidal, A. D., Dumont, B., Harb, F., Coucou, A. And Fievet, F. Topotaxy, Nucleation and Growth. *Solid State Ionics* 43, 143-170. ( 1990 ).
82. Chippindale, A. M., Dickens, P. G. And Powell, A. V. Insertion Compounds of Transition-Metal and Uranium Oxides. *Progress in Solid State Chemistry* 21, 133-198. ( 1991 ).
83. Guo, J., Zavalij, P. And Whittingham, M. S. Metastable Hexagonal Molybdates: Hydrothermal Preparation, Structure and Reactivity. *Journal of Solid State Chemistry* 117, 323-332. ( 1995 ).
84. Hagemuller, P. Les Brozes Oxygénés. Université de Bordeaux, France. 71-144. ( 1972 ).
85. Hagemuller, P. Tungsten Bronzes, Vanadium Bronzes and Related Compounds. University of Bordeaux, France. 541-605. ( 1972 ).
86. Greenblatt, M. Molybdenum Oxide Bronzes with Quasi-Low-Dimensional Properties. *Chemical Reviews* 88, 31-53. ( 1988 ).
87. Whittingham, M. S. Intercalation Chemistry: An Introduction. Ed. by Academic Press. Inc. 1-17. ( 1982 ).

88. McKinnon, W. R. Insertion Electrodes I: Atomic and Electronic Structure of the Host and Their Insertion Compounds. *Solid State Electrochemistry*. Ed. by Bruce, P. G. Cambridge University Press. 163-196. ( 1995 ).
89. O'Hare, D. Inorganic Intercalation Compounds. *Inorganic Materials*. Ed. by Bruce, D. W. And O'Hare, D. John Wiley & Sons Ltd. 173-253. ( 1996 ).
90. Nishizawa, M., Hashitani, R., Itoh, T., Matsue, T. And Uchida, I. Measurements of Chemical Diffusion Coefficient of Lithium Ion in Graphitized Mesocarbon Microbeads Using a Microelectrode. *Electrochemical and Solid-State Letters* 1, 10-12. ( 1998 ).
91. Endo, M., Kim, C., Nishimura, K., Fujino, T. And Miyashita, K. Recent Development of Carbon Materials for Lithium Ion Batteries. *Carbon* 38, 183-197. ( 2000 ).
92. Noel, M. And Suryanarayanan, V. Role of Carbon Host Lattice in Li-Ion Intercalation/De-Intercalation Processes. *Journal of Power Sources* 4888 in press. 1-17. ( 2002 ).
93. Koltypin, M., Cohen, Y. S., Markovsky, B., Cohen, Y. And Aurbach, D. The Study of Lithium Insertion-Deinsertion Processes Into Composite Graphite Electrodes by In Situ Atomic Force Microscopy ( AFM ). *Electrochemistry Communications* 4, 17-23. ( 2002 ).
94. Chianelli, R. R., Scanlon, J. C. And Rao, B .M. L. In Situ Studies of Electrode Reactions: The Mecanism of Lithium Intercalation in  $TiS_2$ . *Journal of Solid State Chemistry* 29, 323-337. ( 1979 ).
95. Nagaura, T. And Tozawa, K. Lithium Ion Rechargeable Battery. Sony Energytec Inc. *Progress in Batteries & Solar Cells* 9, 209-217. ( 1990 ).
96. Weppner, W. Electrode Performance. *Solid State Electrochemistry*. Ed. by Bruce, P. G. Cambridge University Press. 199-228. ( 1995 ).
97. Andriiko, A. A., Rudenok, P. V And Nyrkova, L. I. Diffusion Coefficient of  $Li^+$  in Solid-State Rechargeable Battery Materials. *Journal of Power Sources* 72, 146-149. ( 1998 ).
98. Weppner, W. And Huggins, R. A. Determination of the Kinetic Parameters of Mixed-Conducting Electrodes and Application to the System  $Li_3Sb$ . *Journal of the Electrochemical Society: Solid-State Science and Technology* 124, 1569-1578. ( 1977 ).
99. Wen, C. J., Boukamp, B. A. And Huggins, R. A. Thermodynamic and Mass Transport Properties of "LiAl". *Journal of the Electrochemical Society: Solid-State Science and Technology* 126, 2258-2266. ( 1977 ).
100. Honders, A., Kinderen, J. M. And Heeren, A. H. Bounded Diffusion in Solid Solution Electrode Powder Compacts. The Simultaneous Measurement of the Chemical Diffusion Coefficient and the Thermodynamic Factor in  $Li_xTiS_2$  and  $Li_xCoO_2$ . *Solid State Ionics* 15, 265-276. ( 1985 ).
101. Bae, J. S. And Pyun, S. Electrochemical Lithium Intercalation Into and Deintercalation from Vanadium Oxide Electrode by Using Potentiostatic Current Transient Technique. *Solid State Ionics* 90, 251-260. ( 1996 ).
102. Raistrick, I. D. And Huggins, R. A. Application of a-c Techniques to the Study of Lithium Diffusion in Tungsten Trioxide Films. *Journal of the Electrochemical Society* 127, 343-350. ( 1980 ).
103. Julien, C. And Nazri, G. A. Design and Optimization of Solid-State Batteries. *Solid State Batteries: Material Design and Optimization*. Kluwer Academic Publishers. 1-31. ( 1994 ).

104. Goodenough, J. B. General Concepts. *Lithium Ion Batteries: Fundamentals and Performance*. Ed. by Wakihara, M. And Yamamoto, O. Kodansha Ltd. Tokyo, Japan. 1-25. ( 1998 ).
105. Cairns, E. J. Requirements of Battery Systems. *Materials for Advanced Batteries*. Ed. by Murphy, D. W., Broadhead, J. And Steele, B. C. H. Plenum Press. New York. ( 1980 ).
106. Attia, A. I. The Electrochemical Society: What is Electrochemistry?. 3-5. ( 1997 ).
107. *Batteries in a Portable World: A Handbook on Rechargeable Batteries for Non-Engineers*. Ed. by Cadex Inc. Richmond, Canada. ( 1997 ).
108. Arroyo-de Dompablo, M. E. Nuevos Cátodos para Baterías Recargables. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid. Madrid, España. ( 1998 ).
109. Delmas, C., Ménétrier, M., Croguennec, L., Levasseur, S. And Prado, G. Lithium Batteries: A New Tool in Solid State Chemistry. *Journal of Inorganic Materials* 1, 11-19. ( 1999 ).
110. Vincent, C. A. Lithium Batteries: A 50-Year Perspective, 1959-2009. *Solid State Ionics* 134, 159-167. ( 2000 ).
111. Nishi, Y. Performance of The First Lithium Ion Battery and Its Process Technology. *Lithium Ion Batteries: Fundamentals and Performance*. Ed. by Wakihara, M. And Yamamoto, O. Kodansha Ltd. Tokyo, Japan. 181-198. ( 1998 ).
112. Wright, R. B., Motloch, C. G., Belt, J. R., Christophersen, J. P., Ho, C. D., Richardson, R. A. And Sutula, R. A. Calendar and Cycle-Life Studies of Advanced Technology Development Program Generation 1 Lithium-Ion Batteries. *Journal of Power Sources* 4822 in press, 1-26. ( 2002 ).
113. Scrosati, B., Panero, S., Reale, P., Satolli, D. And Aihara, Y. Investigation of New Types of Lithium-Ion Battery Materials. *Journal of Power Sources* 105, 161-168. ( 2002 ).
114. Lackner, A. M., Sherman, E., Braatz, P. O. And Margerum, J. D. High Performance Plastic Lithium-Ion Battery Cells for Hybrid Vehicles. *Journal of Power Sources* 104, 1-6. ( 2002 ).
115. Jung, D. Y., Lee, B. H. And Kim, S. W. Development of Battery Management System for Nickel-Metal Hydride Batteries in Electric Vehicle Applications. *Journal of Power Sources* 109, 1-10. ( 2002 ).
116. Corson, D. W. High Power Battery Systems for Hybrid Vehicles. *Journal of Power Sources* 105, 110-113. ( 2002 ).
117. Bernay, C., Marchand, M. And Cassir, M. Prospects of Different Fuel Cell Technologies for Vehicle Applications. *Journal of Power Sources* 108, 139-152. ( 2002 ).
118. Iemmi, G., Dilecce, B., Macerata, D. And Rena, P. Battery Requirements for 36 V Technology. *Journal of Power Sources* 105, 103-109. ( 2002 ).
119. Lee, W., Choi, D. And Sunwoo, M. Modelling and Simulation of Vehicle Electric Power System. *Journal of Power Sources* 109, 58-66. ( 2002 ).
120. Abraham, K. M., Pasquariello, D. M. And Willstaedt, E. B. Preparation and Characterization of Some Lithium Insertion Anodes for Secondary Lithium Batteries. *Journal of the Electrochemical Society* 137, 743-749. ( 1990 ).

121. García-Alvarado, F. Compuestos de Intercalación Como Sistemas de Almacenamiento de Alta Energía Específica: Baterías Recargables de Litio. Avances en Ciencia y Tecnología de Materiales. Ed. por Gil, J. M. y Martínez, F. J. R. Madrid, España. 183-205. ( 1993 ).
122. Fauteux, D. And Koksang, R. Rechargeable Lithium Battery Anodes: Alternatives to Metallic Lithium. *Journal of Applied Electrochemistry* 23, 1-10. ( 1993 ).
123. Abraham, K. M. Directions in Secondary Lithium Battery Research and Development. *Electrochimica Acta* 38,1233-1247. ( 1993 ).
124. Bruce, P. G., Armstrong, A. R., Gitzendanner, R. And Huang, H. Alternative Cathodes for Rechargeable Batteries. Abstract No. 815. ( 1996 ).
125. Zhao, X. B. And Cao, G. S. A Study of  $Zn_4Sb_3$  as a Negative Electrode for Secondary Lithium Cells. *Electrochimica Acta* 46, 891-896. ( 2001 ).
126. Stassen, I. And Hambitzer, G. Metallic Lithium Batteries for High Power Applications. *Journal of Power Sources* 105, 145-150. ( 2002 ).
127. Wachtler, M., Winter, M. And Besenhard, O. Anodic Materials for Rechargeable Li-Batteries. *Journal of Power Sources* 105, 151-160. ( 2002 ).
128. Torardi, C. C., Miao, C. R. Lewittes, Li, Z. High Lithium Capacity  $M_xV_2O_5A_y \cdot nH_2O$  for Rechargeable Batteries. *Journal of Solid State Chemistry* 163, 93-99. ( 2002 ).
129. McCarroll, W. H. And Greenblatt, M. Preparation of Lithium Molybdenum Oxide Bronzes by a Temperature Gradient Flux Growth Technique. *Journal of Solid State Chemistry* 54, 282-290. ( 1984 ).
130. Reis, K. P., Ramanan, A. And Whittingham, M. S. Synthesis of Novel Compounds with the Pyrochlore and Hexagonal Tungsten Bronze Structures. *Journal of Solid State Chemistry* 96, 31-47. ( 1992 ).
131. Portemer, F., Sundberg, M., Kihlberg, L. And Figlarz, M. Homologues of  $Mo_4O_{11}$  ( mon ) in the Mo-W-O System Prepared by Soft Chemistry. *Journal of Solid State Chemistry* 103, 403-414. ( 1993 ).
- 
132. Ayyappan, S., Subbanna, G. N. And Rao, C. N. R. Novel Metastable Structures of  $WO_3$ ,  $MoO_3$  and  $W_{1-x}Mo_xO_3$  Obtained by the Deintercalation of Layered Amine Adducts. *Chemistry European Journal* 1, 165-170. ( 1995 ).
133. Whittingham, M. S., Boylan, E., Chen, R., Chirayil, T., Zhang, F. And Zavallij, P. Y. Hydrothermal Synthesis of Novel Vanadium Oxides. *Materials Research Society Symposium Proceedings* 453, 115-120. ( 1997 ).
134. Chen, R., Zavallij, P. And Whittingham, M. S. New Manganese Oxides by Hydrothermal Reaction of Permanganates. *Materials Research Society Symposium Proceedings* 453, 653-658. ( 1997 ).
135. Martínez-Montemayor, S., Álvarez-Méndez, A., Martínez-de la Cruz, A., Fuentes, A. F. And Torres-Martínez, L. M. Lithium Insertion in Two Tetragonal Tungsten Bronze Type Phases  $M_8W_9O_{47}$  ( M = Nb o Ta ). *Journal of Materials Chemistry* 8, 2777-2782. ( 1998 ).
136. Lekshmi, I. C., Gayen, A., Prasad, V., Subramanyam, S. V. And Hegde, M. S. Structure and Electric Properties of Sodium Tungsten Bronzes Thin Films. *Materials Research Bulletin* 2072 in press. 1-9. ( 2002 ).



137. West, K., Zachau-Christiansen, B., Skaarup, S. And Jacobsen, T. Lithium Intercalation Into a Mixed Vanadium-Molybdenum Oxides. *Solid State Ionics* 53/56, 356-363. ( 1992 ).
138. Hu, Y. And Davies, P. K. Synthesis, Thermal Stability and Structure of  $(V_{0.13}Mo_{0.87})O_{2.935}$ : A New Oxide with the Open " Hexagonal  $MoO_3$  " Structure. *Journal of Solid State Chemistry* 105, 489-503. ( 1993 ).
139. Bhuvanesh, N. S. P. And Gopalakrishnan, J. Synthesis of Rutile-Related Oxides,  $LiMnO_6$  (  $M = Nb, Ta$  ) and Their Proton Derivatives. Intercalation Chemistry of Novel Bronsted Acids,  $HMMoO_6 \cdot H_2O$ . *Inorganic Chemistry* 34, 3760-3764. ( 1995 ).
140. Dupont, L. New Oxides in the  $WO_3$ ,  $MoO_3$ ,  $(W-Mo)O_3$ ,  $(V-Mo)O_3$ ,  $(V-W)O_3$  Systems. 1-7. ( 2001 ).
141. Clearfield, A. Role of Ion Exchange in Solid-State Chemistry. *Chemical Reviews* 88, 125-148. ( 1988 ).
142. Fourquet, J. L., Gillet, P. A. And Bail, L.  $Li^+/H^+$  Topotactic Exchange on  $\beta-Li_{1-x}Nb_{1-x}W_xO_3$ . *Materials Research Bulletin* 23, 1253-1260. ( 1988 ).
143. Morales, J. Síntesis de Materiales por Métodos Suaves "Chimie Douce". 691-702. ( 1991 ).
144. Hu, Y., Davies, P. K. And Feist, T. P. Formation and Ion Exchange Chemistry of New Oxides with the Hexagonal  $MoO_3$  Structure. *Solid State Ionics* 53/56, 539-545. ( 1992 ).
145. Davies, P. K. And Kagan, C. M. Ion Exchange Reactions of Potassium Brannerite,  $K_{0.8}(V_{0.8}Mo_{1.2})O_6$ . *Solid State Ionics* 53/56, 546-552. ( 1992 ).
146. Cullity, B. D. Elements of X-ray Diffraction. Adisson-Wesley Pub. Inc. ( 1978 ).
147. Ruíz-Cruz, M. D. Introducción a la Cristalografía para Químicos. Editorial Librería ÁGORA. Málaga, España. 59-86. ( 1990 ).
148. Rodríguez-Carvajal, J. AFFMA " Calcul des Distances Reticulaires Avec Tri Affinement des Parameters de Maille ". ( 1985 ).
- 
149. Edington, J. W. Electron Diffraction in the Electron Microscopy. Macmillan Press. Ltd. ( 1975 ).
150. Rainforth, W. M. Ceramic Microstructures. Chapman & Hall. ( 1994 ).
151. Haines, P. J. Thermal Methods of Analysis. Blackie Academic & Professional. ( 1995 ).
152. Skoog, D. A., Holler, F. J. And Nieman, T. A. Principios de Análisis Instrumental. McGraw-Hill. Interamericana de España. ( 1998 ).
153. Thompson, A. H. Electrochemical Potential Spectroscopy: A New Electrochemical Measurement. *Journal of the Electrochemical Society: Electrochemical Science and Technology* 126, 608-616. ( 1979 ).
154. Chabre, Y. Step Potential Electrochemical Spectroscopy of Proton Intercalation in  $\gamma/\epsilon-MnO_2$ . *Journal of the Electrochemical Society* 138, 329-330. ( 1991 ).
155. Chabre, Y., Jurado, D., Armand, M., Romanow, W. R. And Coustel, N. Electrochemical Intercalation in  $Li_xC_{60}$ . *Journal of the American Chemical Society* 114, 764-766. ( 1992 ).
156. Chabre, Y. Electrochemical Spectroscopy and In-Situ Diffraction Studies of Intercalation Compounds. NATO ASI "Chemical Physics of Intercalation II". *NATO ASI Series*. B305, 181-192. ( 1993 ).

157. Chabre, Y. And Pannetier, J. Electrochemical Spectroscopy of  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>. *Progress in Solid State Chemistry* 23, 1-130. ( 1995 ).
158. Vaughan, G. B. M., Barral, M., Pagnier, T. And Chabre, Y. Study of Thin Films of Na<sub>x</sub>C<sub>60</sub>: Electrochemical Intercalation and Physical Properties. *Synthetic Materials* 77, 7-11. ( 1996 ).
159. Sharpe, T. F., Meiburn, S. G. And Stuart, G. Preparing Spherical Metal Electrodes. *Journal of Chemical Education* 46, 103. ( 1969 ).
160. Mouget, C. And Chabre, Y. Multichannel Potentiostatic & Galvanostatic System "MacPile II". Bio-Logic. S. A. Claix, France. ( 1991 ).
161. Kaleidagraph Program 3.08. Pub. by SYNERGY SOFTWARE. ( 1996 ).
162. Crouch-Baker, S. And Dickens, P. G. Hydrogen Insertion Compounds of the Molybdc Acids. *Polyhedron* 5, 63-66. ( 1986 ).
163. Kumagai, N., Kumagai, N. And Tanno, K. Electrochemical and Structural Characteristics of Molybdc Acid as A New Cathode Material for Non-Aqueous Lithium Batteries. *Electrochimica Acta* 32, 1521-1526. ( 1987 ).
164. Kumagai, N., Kumagai, N. And Tanno, K. Electrochemical Characteristics and Structural Changes of Molybdenum Trioxide Hydrates as Cathode Materials for Lithium Batteries. *Journal of Applied Electrochemistry* 18, 857-862. ( 1988 ).
165. Kumagai, N., Kumagai, N. And Tanno, K. Electrochemical and Structural Characteristics of Tungstic Acids as Cathode Materials for Lithium Batteries. *Applied Physics. A* 49, 83-89. ( 1989 ).
166. Guzman, G., Yebka, B., Livage, J. And Julien, C. Lithium Intercalation Studies in Hydrated Molybdenum Oxides. *Solid State Ionics* 86-88, 407-413. ( 1996 ).
167. Yebka, B., Julien, C. And Nazri, G. A. Electrochemical Feature of Hydrated Molybdenum Oxides in Lithium Batteries. *Materials Research Society Symposium Proceedings* 548, 229-237. ( 1999 ).
- 
168. Yu, P., Popov, B. N., Ritter, J. A. And White, R. E. Determination of the Lithium Ion Diffusion Coefficient in Graphite. *Journal of the Electrochemical Society* 146, 8-14. ( 1999 ).
169. Tubbs, M. R. Molybdenum Trioxide Layers. Optical Properties, Color Centers, and Holographic Recording. *Physica Status Solidi. A* 21, 253-260. ( 1974 ).
170. Colton, R. J., Guzman, A. M. And Rabalais, J. W. Electrochromism in Some Thin-Film Transition-Metal Oxides Characterized by X-Ray Electron Spectroscopy. *Journal of Applied Physics* 49, 409-415. ( 1978 ).
171. Nagai, J. advances in Research and Applications of Electrochromic Smart Windows. *Solid State Ionics* 40/41, 383-387. ( 1990 ).
172. Thomas, G. R. And Owen, J. R. Rare Earth Oxides in Electrochromic Windows. *Solid State Ionics* 53/56, 513-519. ( 1992 ).
173. Granqvist, C. G. Electrochromism and Electrochromic Devices. The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry. Ed. by Gellings, P. J. And Bouwmeester, H. J. M. 587-612. ( 1997 ).
174. Miyata, N. And Akiyoshi, S. Preparation and Electrochromic Properties of RF-Sputtered Molybdenum Oxide Films. *Journal of Applied Physics* 58, 1651-1655. ( 1985 ).

175. Carcia, P.F. And McCarron III, E. M. Synthesis and Properties of Thin Polymorphs of Molybdenum Trioxide. *Thin Solid Films* 155, 53-63. ( 1987 ).
176. Hinokuma, K., Ogasawara, K., Kishimoto, A., Takano, S. And Kudo, T. Electrochromism of Spin-Coated  $\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  Thin Films From Peroxo-Polymolybdate. *Solid State Ionics* 53/56, 507-512. ( 1992 ).
177. Hinokuma, K., Kishimoto, A. And Kudo, T. Coloration Dynamics of Spin-Coated  $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ : Electrochromic Films Fabricated from Peroxo-Polymolybdate Solution. *Journal of the Electrochemical Society* 141, 876-879. ( 1994 ).
178. Macdonald, J. R. Impedance Spectroscopy. Ed. by Macdonald, J. R. John Wiley & Sons. Inc. ( 1987 ).
179. Irving, J. T., Sinclair, D. And West, A. R. Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy. *Advanced Materials* 2, 132-138. ( 1990 ).
180. Smart, L. And Moore, E. Solid State Electrochemistry. Chapman & Hall. ( 1992 ).
181. Tera, A. H. Electrolitos Sólidos: Características, Aplicaciones y una Técnica de Análisis. *Revista Mexicana de Física* 38, 677-689. ( 1992 ).
182. Varez, A. Conductores Iónicos de Litio Basados en Superconductores de Alta Temperatura. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid. Madrid, España. ( 1995 ).
183. Baker, B., Feist, T. P. And McCarron, E. M. Soft Chemical Synthesis of a High-Pressure Phase of Molybdenum Trioxide:  $\text{MoO}_3$ -II. *Journal of Solid State Chemistry* 119, 199-202. ( 1995 ).
184. Nazri, G. A. And Julien, C. Heat-Treatment Studies of Molybdenum Oxide-Monohydrate. *Solid State Ionics* 80, 271-275. ( 1995 ).
185. Kuzmin, A. And Purans, J. Dehydration of the Molybdenum Trioxide Hydrates  $\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ : In Situ X-Ray Absorption Spectroscopy Study at the Mo K Edge. *Journal of Physics: Condensed Matter* 12, 1959-1970. ( 2000 ).
186. Ressler, T., Jentoft, R. E., Wienold, J., Günter, M. M. And Timpe, O. In Situ XAS and XRD Studies on the Formation of Mo Suboxides during Reduction of  $\text{MoO}_3$ . *Journal of Physics Chemistry*. B104, 6360-6370. ( 2000 ).
187. Shannon, R. D. And Prewitt, C. T. Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides. *Acta Crystallographica*. B25, 925-946. ( 1969 ).
188. Shannon, R. D. And Prewitt, C. T. Revised Values of Effective Ionic Radii. *Acta Crystallographica*. B26: 1046-1048. ( 1970 ).
189. Brown, B. W. And Banks, E. The Sodium Bronzes. *Journal of the American Chemical Society* 76, 963-966. ( 1954 ).
190. Whittingham, M. S. And Huggins, R. A. Transport Properties of Inorganic Bronzes. Fast Ion Transport in Solids. Ed. by Van Gool, W. North-Holland. Amsterdam. 645-652. ( 1973 ).
191. Pouchard, M., Chaminade, J. P., Doumerc, J. P. And Hagenmuller, P. Cobalt and Nickel Tungsten Bronzes. *Materials Research Bulletin* 7, 223-231 ( 1972 ).
192. McColm, I. J., Tilley, R. J. D., Barton, C. P. M. And Greenwood, N. N. Evidence for the Existence of Iron Tungsten Bronzes. *Journal of Solid State Chemistry* 16, 265-270. ( 1976 ).

193. Ekstrom, T. And Tilley, R. J. D. Phase Relations in the Dioxide-Trioxide Region of Some 3D Transition-Metal-Tungsten-Oxygen Ternary Systems. *Journal of Solid State Chemistry* 22, 331-340. ( 1977 ).
194. Ekstrom, T. And Tilley, R. J. D. A Series of Lead Tungsten Bronzes. *Journal of Solid State Chemistry* 24, 209-218. ( 1978 ).
195. Yebka, B. And Julien, C. Lithium Intercalation in  $\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . *Ionics* 2 ( 3-4 ), 196-200. ( 1996 ).
196. Julien, C. And Nazri, G. A. Materials for Electrodes: Amorphous and Thin-Films. *Solid State Batteries: Materials Design and Optimization*. Kluwer Academic Publishers. 513-573. ( 1994 ).
197. Xu, J. J., Kinsler, A. J., Owens, B. B. And Smyrl, W. H. Amorphous Manganese Dioxide: A High Capacity Lithium Intercalation Host. *Electrochemical and Solid State Letters* 1, 1-3. ( 1998 ).
198. Sánchez, L., Tirado, J. L., Pérez-Vicente, C. And Jumas, J. C. Electrochemical Lithium and Sodium Intercalation Into  $\text{TaFe}_{1.25}\text{Te}_3$ . *Journal of Solid State Electrochemistry* 2, 328-333. ( 1998 ).
199. Cava, R. J., Santoro, A., Murphy, D. W., Zahurak, S. And Roth, R. S. The Structures of Lithium-Inserted Metal Oxides:  $\text{LiReO}_3$  and  $\text{Li}_2\text{ReO}_3$ . *Journal of Solid State Chemistry* 42, 251-262. ( 1982 ).
200. Cheng, K. H. And Whittingham, M. S. Lithium Incorporation in Tungsten Oxides. *Solid State Ionics* 1, 151-161. ( 1980 ).
201. Simmons, J. G. And Nadkarni, G. S. Electrical Properties of Evaporated Molybdenum Oxide Films. *Journal of Applied Physics* 41, 545-551. ( 1970 ).

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



## APÉNDICE A

### Técnicas electroquímicas

#### a) Valoración galvanostática intermitente ( G I T T )

La Valoración galvanostática intermitente es una técnica que se desarrolló en 1977 por Weppner y Huggins [98]. Se basa en imponer pequeños pulsos de intensidad de corriente constante ( $I$ ) a un sistema electroquímico por un determinado intervalo de tiempo ( $t$ ). Al momento de aplicar una cierta intensidad de corriente se establece un flujo constante de la especie electroactiva en la interfase electrodo-electrolito. El potencial del electrodo tenderá a disminuir ( o aumentar dependiendo del signo de la corriente ) durante determinado tiempo ( $t_1$ ) hasta alcanzar un valor de potencial final ( $E_f$ ). Durante este tiempo ( $t_1$ ), la concentración de la especie electroactiva aumentará en la interfase electrodo-electrolito. Una vez transcurrido el tiempo ( $t_1$ ), el paso de la corriente será interrumpido y la composición en el electrodo tenderá a homogeneizarse. La especie electroactiva difundirá hacia el seno del electrodo distribuyéndose en forma homogénea hasta alcanzar así el estado de equilibrio. Cuando el tiempo de relajación ( $t_2$ ) sea suficiente para lograr que las concentraciones se igualen, entonces se podrá decir que el sistema ha alcanzado el equilibrio y por lo tanto se puede aplicar un nuevo pulso de intensidad de corriente.

Su utilización permite la determinación de la energía libre de reacción ( $\Delta G$ ) y el coeficiente de difusión química ( $D$ ) de la especie electroactiva, parámetros termodinámico y cinético, respectivamente. Sin embargo, tiene la desventaja de presentar la posible sobre-reducción ocasionada por la gran distribución de la densidad de corriente debido a la dispersión del tamaño de grano, la geometría de la celda, etc.

#### **b) Valoración potencioestática intermitente ( P I T T )**

La Valoración potencioestática intermitente es una técnica que fue desarrollada por Wen [99] en 1979, y renombrada por Thompson [153] en ese mismo año como *espectroscopía electroquímica de potencial* debido a la sistematización de la misma. Consiste en imponer pequeños pasos de potencial a un sistema electroquímico por determinado tiempo ( $t_1$ ), permitiendo que la corriente decaiga hasta valores muy pequeños en cada uno de los niveles de potencial, obteniendo así condiciones de *equilibrio* termodinámico. Inicialmente, la celda está en equilibrio, esto es, la concentración inicial ( $C_0$ ) de la especie electroactiva es uniforme en todo el electrodo y corresponde con el potencial de equilibrio ( $E_0$ ). Si se aplica un paso de potencial, la concentración de la especie electroactiva en la interfase electrodo-electrolito cambia abruptamente desde un valor inicial ( $C_0$ ) hasta un nuevo valor de concentración ( $C_1$ ), el cual corresponde a un nuevo valor de potencial ( $E_1$ ). En el electrodo se crea un gradiente de concentración hacia el interior del mismo de tal manera que la concentración dentro del electrodo tiende a ser homogénea a medida que transcurre el tiempo. Es decir, se produce la difusión de la especie electroactiva hasta que se alcance una composición homogénea en todo el electrodo.

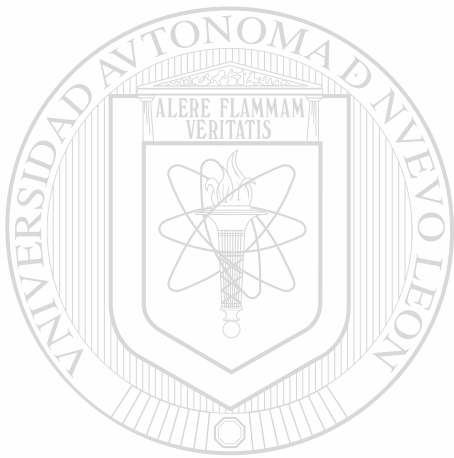
Analizando los diagramas de  $E$  vs  $I$  en condiciones de equilibrio o analizando la capacidad incremental en función del potencial ( $-\partial E/\partial x$  vs  $E$ ) o de la composición ( $-\partial E/\partial x$  vs  $x$ ), se puede obtener información sobre la cinética de los procesos de óxido-reducción que ocurren en el electrodo. Además, al emplear esta técnica se evita la presencia de reacciones laterales con sólo mantener el potencial dentro del intervalo de estabilidad de una determinada fase. Sin embargo tiene la desventaja de presentar una caída óhmica del potencial, la cual no puede eliminarse fácilmente [157].

### c) **Espectroscopía electroquímica por pasos de potencial (SPEC'S)**

La Espectroscopía electroquímica por pasos de potencial es el nombre con que, en 1991, Chabre y Mouguet [154] llamaron a la sistematización de la denominada espectroscopía electroquímica de potencial. Esta técnica fue desarrollada para investigar los procesos de óxido-reducción que suceden en un electrodo de inserción de

manera lenta. Consiste en aplicar pequeños barridos de potencial ( $\Delta E$ ) paso a paso a un sistema electroquímico, observando pequeños incrementos de carga ( $\Delta Q$ ) en función del tiempo ( $t$ ). Estos datos son registrados para cada paso de potencial en un microprocesador multicanal *MacPile*<sup>TM</sup> que opera de manera independiente en modos galvanostático o potencioestático. La utilización de este sistema en los materiales sólidos es de gran importancia pues con el procesamiento de los datos, los cuales son adquiridos de manera continua durante varios meses, se puede conocer la naturaleza de los procesos existentes en el electrodo, a través de los diferentes diagramas electroquímicos,  $I$  vs  $E$ ,  $I$  vs  $t$  y  $-\partial E/\partial x$  vs  $E$ . En este sentido, los procesos de inserción que suceden en un electrodo surgen como respuesta a la aparición de

transiciones de fase que experimenta el sistema, las cuales pueden ser continuas o de primer orden, y que son detectadas por la presencia de máximos de reducción en el diagrama,  $E$  vs  $I$ , o bien por una divergencia en la capacidad incremental,  $-\partial E/\partial x$ . Básicamente, las transiciones continuas se dan entre disoluciones sólidas y ocurren a una determinada composición, mientras que las transiciones de primer orden ocurren por la coexistencia de dos fases distintas en un determinado potencial [157].



# UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



## APÉNDICE B

### Determinación del coeficiente de difusión, $D$

Uno de los parámetros cinéticos más importantes dentro de las reacciones de inserción es el coeficiente de difusión química,  $D$ , al ser éste el responsable de la velocidad con que se lleva a cabo la reacción. En este sentido, el conocer el valor de  $D$  es de suma importancia, ya que al ser la reacción de inserción el principio físico bajo el cual opera una batería recargable, es importante saber la rapidez con la que puede ser insertada-desinsertada una especie, y por lo tanto qué tan rápido puede ser aprovechada la energía generada en un dispositivo de naturaleza electroquímica [97].

Generalmente, durante una reacción de inserción realizada en modos galvanostático o potencioestático, a medida que aumenta la cantidad de ion insertado

( especie electroactiva ) en la superficie del electrodo se tendrá una mayor concentración que en el interior del mismo. No obstante, si se deja que el sistema se relaje entonces las concentraciones tenderán a igualarse, de tal forma que el gradiente de concentración generado inicialmente entre la superficie del electrodo y el interior del mismo será mínimo o nulo. Lo anterior se da como consecuencia de la difusión de la especie electroactiva a través del electrodo, y su velocidad está determinada por el coeficiente de difusión química,  $D$ .

El proceso de difusión química en los sólidos se describe a través de la ecuación diferencial de la segunda ley de Fick:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} \quad (9)$$

Donde  $x$  se refiere a la distancia entre la interfase electrodo-electrolito, mientras que  $C_A$  es la concentración local, y  $D$  es el coeficiente de difusión química de la especie electroactiva, el cual debido a los valores tan pequeños que presenta suele expresarse normalmente en  $\text{cm}^2\text{-s}^{-1}$ .

Para cada paso de potencial ( $\Delta E$ ) y una vez alcanzado el equilibrio, el cambio en la composición ( $x$ ) estará directamente relacionado con el gradiente de concentración a través de la siguiente ecuación:

$$\Delta x = V_M (C_s - C_o) = Q / Z_A F n_B \quad (10)$$

Donde  $V_M$  indica el volumen molar del electrodo, por su parte ( $C_s - C_o$ ) representa el gradiente de concentración electrodo-interfase,  $Q$  es la carga total transferida durante cada paso de potencial,  $Z_A$  es la carga efectiva de la especie insertada, y  $n_B$  es el número de moles del óxido.

La corriente eléctrica en función del tiempo,  $I(t)$ , relacionada al gradiente de concentración ( $C_s - C_o$ ) del electrodo-interfase, viene determinado por la ecuación:

$$I(t) = -Z_A F S D \left( \frac{\partial C_A}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (11)$$

Donde S representa el área seccional entre el electrodo-interfase.

Finalmente, las expresiones de corriente-tiempo que están relacionadas con el gradiente de concentración electrodo-interfase, pueden re-escribirse como:

$$I(t) = (Q D^{1/2} / L \pi^{1/2}) (1 / t^{1/2}), \text{ siempre y cuando } t \ll L^2 / D \quad (12)$$

y

$$I(t) = (2Q D / L^2) \exp(-\pi^2 D t / 4L^2), \text{ siempre y cuando } t \gg L^2 / D \quad (13)$$

Donde  $L = V_M n_B / S$ .

Para cada paso de potencial ( $\Delta E$ ), la carga ( $Q$ ), puede ser determinada a través de la evaluación del área bajo la curva I-t, y asumiendo que las partículas del sólido son esféricas, L puede ser determinado a través de la siguiente ecuación:

$$L = V_M n_B / S = (n^{4/3} \pi r^3) / (n 4 \pi r^2) = r / 3 \quad (14)$$

Finalmente, aplicando la ecuación de aproximación de tiempos cortos,  $t \ll L^2 / D$ , D puede determinarse a través de la pendiente de la recta obtenida de la gráfica  $I(t)$  vs  $1/t$ . Mientras que para tiempos largos,  $t \gg L^2 / D$ , D puede determinarse a través de la pendiente de la recta de la gráfica  $\ln(I)$  vs  $t$  si no se conoce ( $C_s - C_o$ ) o si se conoce éste, entonces a través del corte con el eje  $\ln(I)$  [99].

# RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

Isaías Juárez Ramírez

Candidato para el Grado de  
Doctor en Ciencias con Orientación en Ingeniería Cerámica

Tesis: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE  $\beta$ -MoO<sub>3</sub> OBTENIDO VÍA QUÍMICA  
SUAVE Y EVALUACIÓN DE SUS PROPIEDADES ELECTROQUÍMICAS  
COMO ELECTRODO DE INSERCIÓN

Campo de Estudio: Materiales Cerámicos

Biografía:

Datos Personales: Nacido en Celaya, Guanajuato, el 20 de Noviembre  
de 1973, hijo de Isaías Juárez Hernández y María Guadalupe Ramírez  
Rivera.

Educación: Egresado de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad  
Autónoma de Nuevo León, grados obtenidos: Licenciado en Química  
Industrial en 1997, Maestro en Ciencias con Orientación en Ingeniería  
Cerámica en 1999.

Experiencia Profesional: Ingeniero en el área de Control de Calidad en *National  
Starch and Chemical, S. A.* Enero 1996–Abril 1997. Ingeniero en el área  
de Soporte Técnico e Investigación y Desarrollo en *COMISA, S. A.* Abril  
1997–Septiembre 1997. Ingeniero de proceso y materiales en *STEWART*  
Octubre 2003–Abril 2004.

