

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON  
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



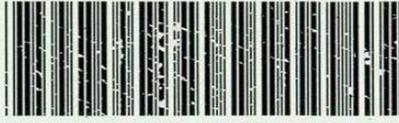
SINTESIS Y CARACTERIZACION DE  $\beta$ -MoO<sub>3</sub> OBTENIDO  
VIA QUIMICA SUAVE Y EVALUACION DE SUS  
PROPIEDADES ELECTROQUIMICAS COMO  
ELECTRODO DE INSERCION

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



1020150098

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

Por:

ISAÍAS JUÁREZ RAMÍREZ

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

Junio, 2004

9

z

J



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

---

---

---

---

---

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, Ariyn 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, Lalo, 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 microscopia electrónica de barrido. A Luis Rendón Vásquez del Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México por los análisis de microscopia 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 microscopia electrónica de barrido.

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: Isaiás

*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.

## 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 $A.MoO_3$ ( $A = Li, Na$ y $Zn$ ) . . . . .	50
2.6.1 Condiciones experimentales . . . . .	51
2.7 Evaluación de las propiedades ópticas de los bronceos $A_2MoO_3$ . . . . .	53
2.8 Evaluación de las propiedades eléctricas de los bronceos $A.MoO_3$ . . . . .	53
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN. . . . .	57
3.1 Síntesis . . . . .	57
3.2 Caracterización. . . . .	58
3.2.1 Análisis de difracción de rayos-X del <i>polvo amorfo</i> . . . . .	59
3.2.2 Análisis de dispersión de energía del <i>polvo amorfo</i> . . . . .	60
3.2.3 Análisis de infrarrojo del <i>polvo amorfo</i> . . . . .	62
3.2.4 Análisis térmico simultáneo del <i>polvo amorfo</i> . . . . .	64
3.2.5 Análisis de difracción de rayos-X de $\beta-MoO_3$ . . . . .	67
3.2.6 Análisis de difracción de electrones de $\beta-MoO$ . . . . .	69
3.2.7 Análisis de dispersión de energía de $\beta-MoO_3$ . . . . .	71
3.2.8 Análisis de infrarrojo de $\beta-MoO_3$ . . . . .	72
3.3 Inserción electroquímica en $\beta-MoO_3$ . . . . .	73
3.3.1 Inserción de litio en $\beta-MoO_3$ . . . . .	74
3.3.2 Inserción de sodio en $\beta-MoO_3$ . . . . .	90
3.3.3 Inserción de zinc en $\beta-MoO_3$ . . . . .	101
3.4 Inserción electroquímica en $MoO_3 \cdot 2H_2O$ . . . . .	108
3.4.1 Inserción de litio en $MoO_3 \cdot 2H_2O$ . . . . .	109
3.4.2 Inserción de sodio en $MoO_3 \cdot 2H_2O$ . . . . .	119
3.4.3 Inserción de zinc en $MoO_3 \cdot 2H_2O$ . . . . .	122
3.5 Termodinámica de las reacciones de inserción. . . . .	124
3.5.1 Determinación de la energía libre, $\Delta G$ , en los sistemas $A$ ( $A = Li, Na$ y $Zn$ ) / electrolito / $M$ ( $M = \beta-MoO_3$ y $MoO_3 \cdot 2H_2O$ ) . . . . .	124

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

## 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 molibdico. . . . .	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
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>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 . . . . .	102
44. Diagrama E vs x obtenido durante la carga-descarga de dos celdas 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 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>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 . . . . .	106
46. Diagrama obtenido de la 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> 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>3</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
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>2</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

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

## 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
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 bronces Li <sub>x</sub> MoO <sub>3</sub> . . . . .	151
XI.	Variación de color conforme aumenta la concentración de sodio en los bronces Na <sub>x</sub> MoO <sub>3</sub> . . . . .	153
XII.	Variación de color conforme aumenta la concentración de zinc en los bronces Zn <sub>x</sub> MoO <sub>3</sub> . . . . .	155
XIII.	Valores de resistividad para los bronces Li <sub>x</sub> MoO <sub>3</sub> . .	158