

# 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 ( $\text{MoO}_3$ ): fase estable ( $\alpha\text{-MoO}_3$ ) y fases metaestables ( $\beta\text{-MoO}_3$  y  $\text{h-MoO}_3$ ).

En particular, el  $\beta\text{-MoO}_3$  presenta una estructura cristalina similar a la que exhibe el  $\text{m-WO}_3$ , la cual consiste en un arreglo tridimensional de octaedros  $\text{WO}_6$  unidos por sus vértices formando una red de túneles interconectados entre sí, y que está relacionada a la estructura tipo  $\text{ReO}_3$ . En particular, el  $\text{m-WO}_3$  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 bronces  $\text{A}_x\text{WO}_3$  ( $\text{A} = \text{H}, \text{Li}, \text{Na}, \text{etc.}$ ) [12-17]. Tomando en cuenta tales antecedentes, se ha planteado en este trabajo de investigación llevar a cabo la síntesis de  $\beta\text{-MoO}_3$  a través de métodos de química suave, mediante la deshidratación térmica de un óxido obtenido del secado a vacío de una disolución de ácido 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 hidrotermal, 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> )
$\beta$ -MoO <sub>3</sub>					
McCarron [24]	7.122	5.374	5.565	91.88	212.9
Harb [21]	7.118	5.366	5.568	91.99	212.6
Kihlberg [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 molíbdico 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 bronce  $\text{A}_x\text{MoO}_3$  (  $\text{A} = \text{Li}, \text{Na}$  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 hidrotermal, 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].

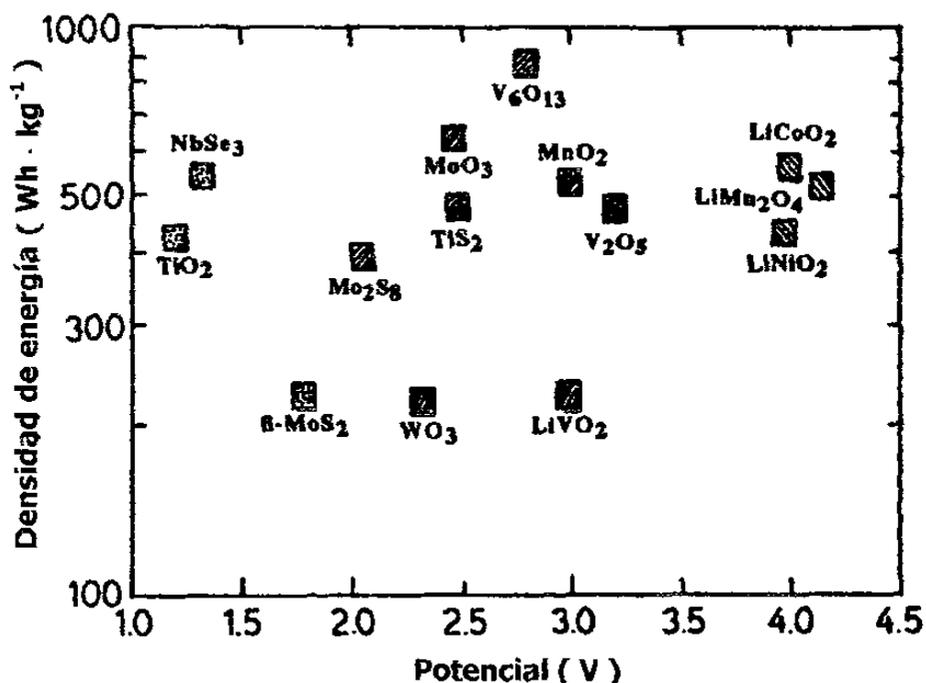
Las reacciones de inserción han ocurrido desde siempre en la naturaleza, dada la intercalación de agua en arcillas. Fue en el año 600-700 a. c., cuando los chinos hicieron uso de este fenómeno por primera vez, sin saberlo, al producir porcelana con minerales alcalinos intercalados. No fue sino hasta el año de 1840 cuando Schafhäütl 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 primera 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].

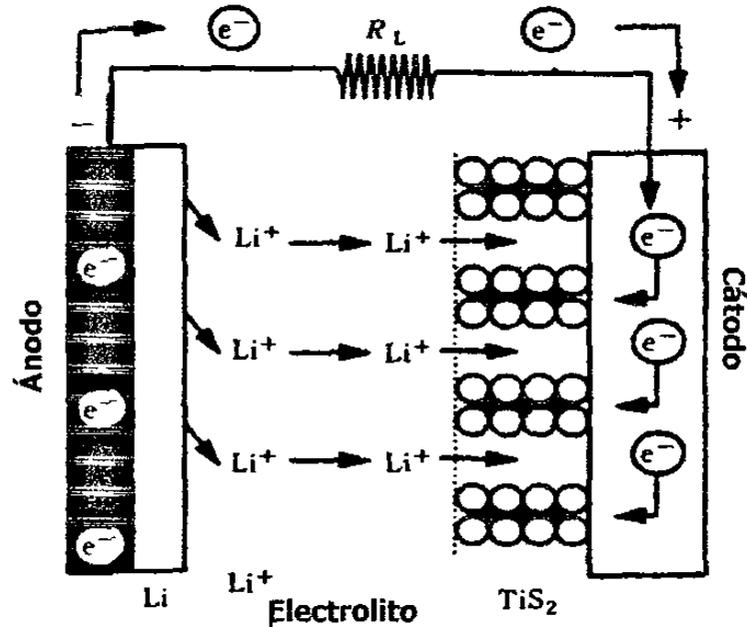
En general, los estudios acerca de la cinética de un sistema de inserción han sido posibles gracias al desarrollo de técnicas electroquímicas, tanto en modo galvanostático como en modo potencioestático, las cuales fueron introducidas por Weppner [98] y Wen [99], respectivamente. Los primeros estudios 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 (  $F = 96487 \text{ C} / \text{mol} \cdot \text{electrón}$  ) y  $W_t$  es el peso del material activo (  $\text{mg}$  ). Aunque el empleo de  $F$  involucra que las dimensiones de la capacidad específica estén dadas en Coulombios (  $\text{C}$  ), la  $C_{esp}$  suele expresarse normalmente en Amperio-hora / kilogramo (  $\text{Ah}\cdot\text{kg}^{-1}$  ), pues  $1 \text{ Coulombio} = 1 \text{ Amperio}\cdot\text{segundo}$ .

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 Julio = 1 Vatio-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:

$$E_{\text{esp}} = \left( \frac{nzF}{W_t} \right) \int_{x_0}^{x_1} V_{\text{cel}}(x) dx \quad (5)$$

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
		100	150	Mo <sub>6</sub> O <sub>8</sub>	C
Estados Unidos	Eveready	180	100	TiS <sub>2</sub>	C + M
Unidos	Honeywell	175	50	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	M
	AT & T	200	350	NbS <sub>3</sub>	E
	Grace	230	100	TiS <sub>2</sub>	----
	Valence Tech.	----	200	V <sub>6</sub> O <sub>13</sub>	C + M

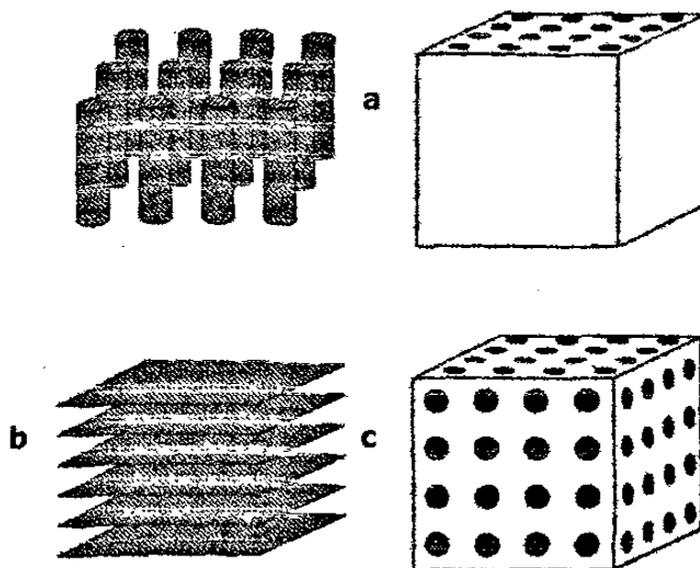
M = militar, C = comercial, E = espacial, I y D = investigación y desarrollo.

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 (  $A = \text{Li, Na y Zn}$  ) / 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 (  $E \text{ vs } x$  ), corriente-potencial (  $I \text{ vs } E$  ), corriente-tiempo (  $I \text{ vs } t$  ) y capacidad incremental-composición (  $-\partial x / \partial E \text{ vs } x$  ).
- \* Sintetizar, aislar y caracterizar nuevos bronces  $A_x\text{MoO}_3$  (  $A = \text{Li, Na y Zn}$  ).
- \* Evaluar las propiedades ópticas ( color ) y eléctricas ( resistividad ) de los bronces  $A_x\text{MoO}_3$  (  $A = \text{Li, Na y Zn}$  ).



## **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.

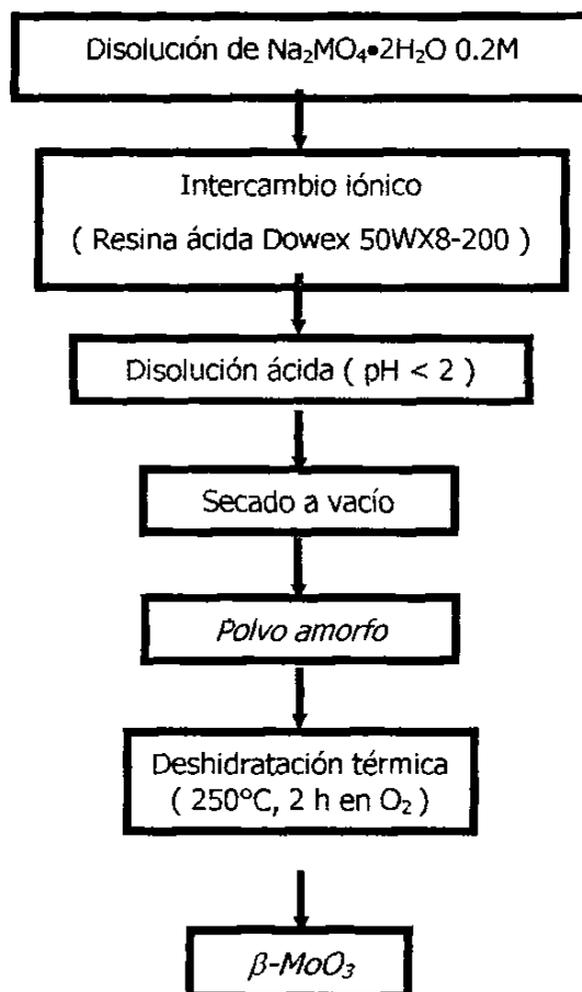
El no poder obtener  $\beta$ - $\text{MoO}_3$  en forma pura ha limitado la realización de estudios acerca de sus propiedades. Es por ello que el presente trabajo de investigación está enfocado a la síntesis de  $\beta$ - $\text{MoO}_3$ , y posteriormente la evaluación de sus propiedades electroquímicas 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  $\beta\text{-MoO}_3$ . 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  $\beta\text{-MoO}_3$  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  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [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™*, posteriormente dicha disolución fue colocada en un matraz, el cual fue herméticamente cerrado y conectado a una bomba de alto vacío *Leybol TRIVAC E™* 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™* 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  $\beta$ -MoO<sub>3</sub> vía química suave.

## 2.2 Caracterización

La caracterización de  $\beta$ -MoO<sub>3</sub> 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™* 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™*. 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™*. 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.

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**

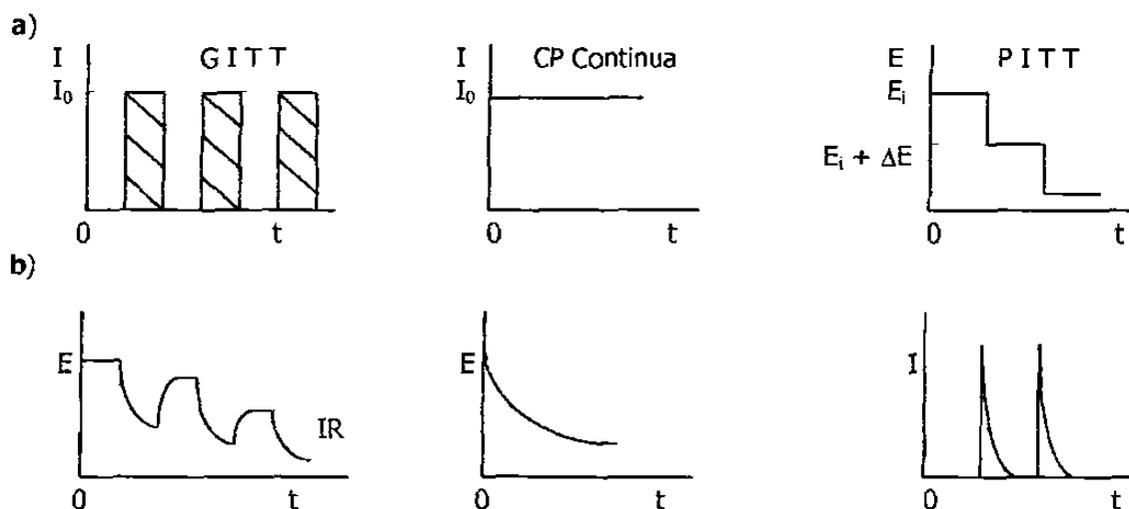
A través de la espectroscopía de infrarrojo se logró detectar la presencia de las bandas de absorción correspondientes a los enlaces de los elementos presentes en la muestra [152]. El análisis fue realizado a temperatura ambiente en un equipo *Perkin-Elmer FTIR Spectrometer Paragon 1000 PC™* en un intervalo 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.



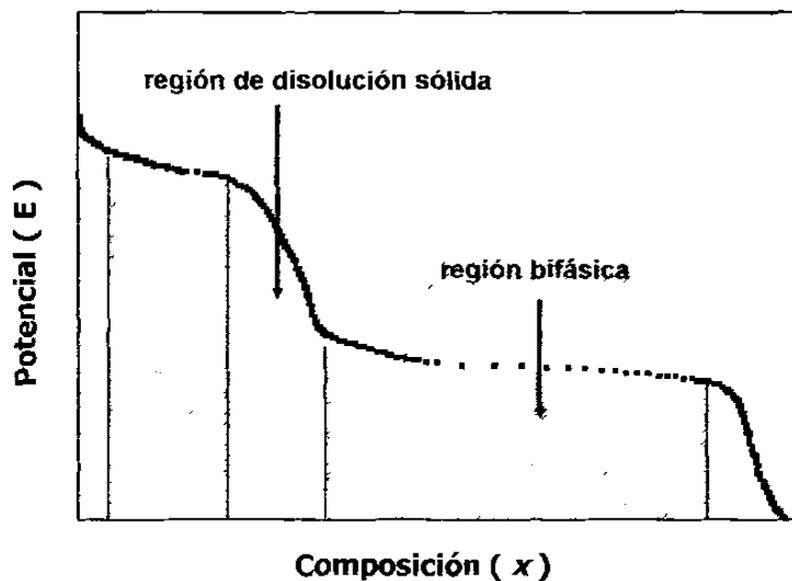
**Figura 6.** Esquema electroquímico donde se ha representado en a) aplicación de una variable controlada, corriente o voltaje y b) respuesta del sistema a esta variable.

### 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

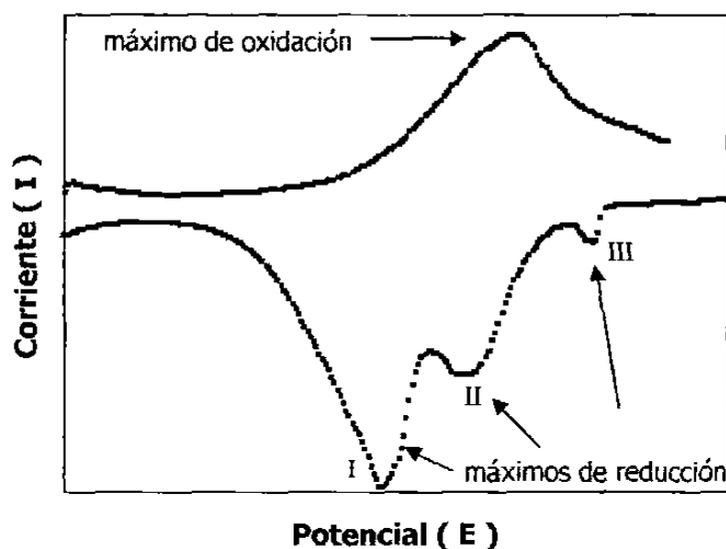
(  $-\partial\chi/\partial E$  vs  $x$ , o  $-\partial\chi/\partial E$  vs  $E$  ) y corriente-tiempo (  $I$  vs  $t$  ) bajo los cuales se ha logrado obtener informaciones cinética y termodinámica de los sistemas de inserción.

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  $x$  ).

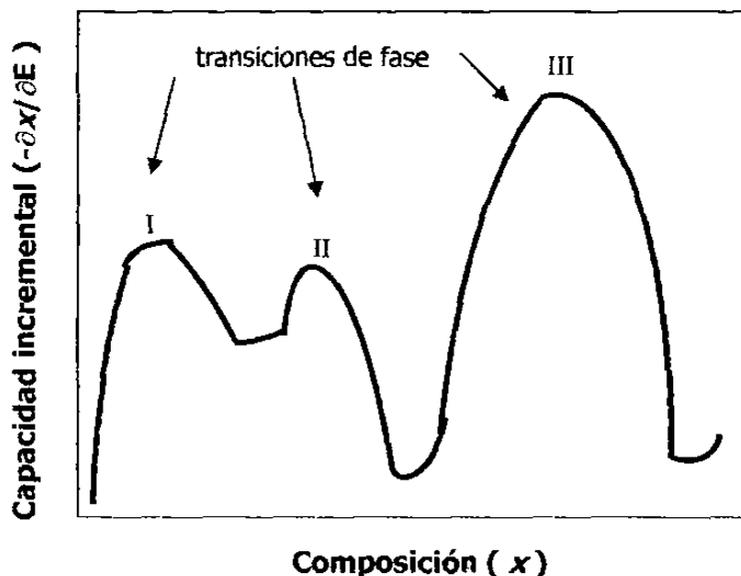
Por otro lado, en el diagrama corriente-potencial (  $I$  vs  $E$  ) se observa más claramente la existencia de procesos, ya que los cambios de pendiente detectados en la curva  $E$  vs  $x$  se manifiestan como picos ( máximos de reducción u oxidación ) [153] en este diagrama, ver figura 8. Además, 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 (  $-\partial x/\partial E$  ) 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.



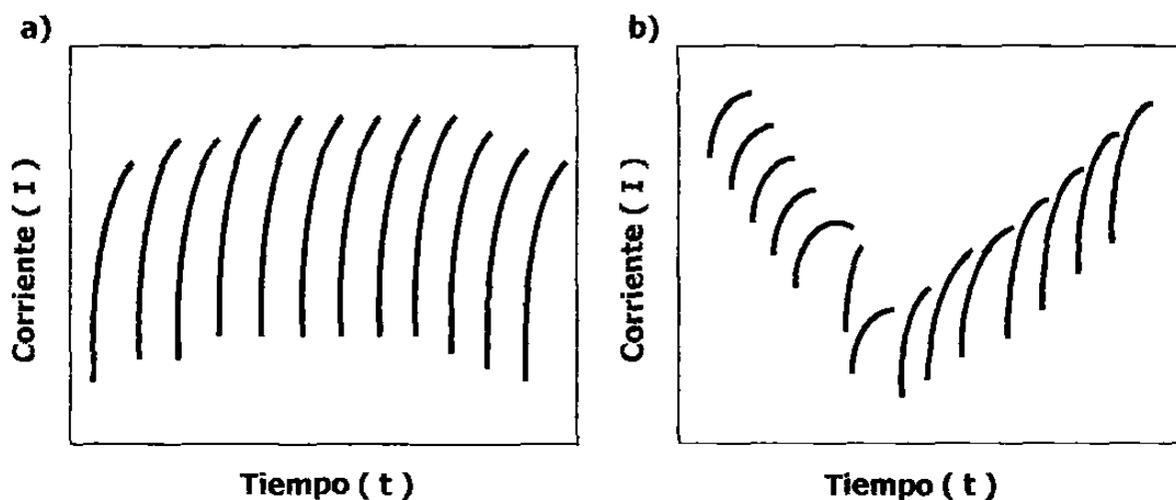
**Figura 9.** Diagrama capacidad incremental-composición  $(-\partial x/\partial E \text{ vs } x)$ .

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.

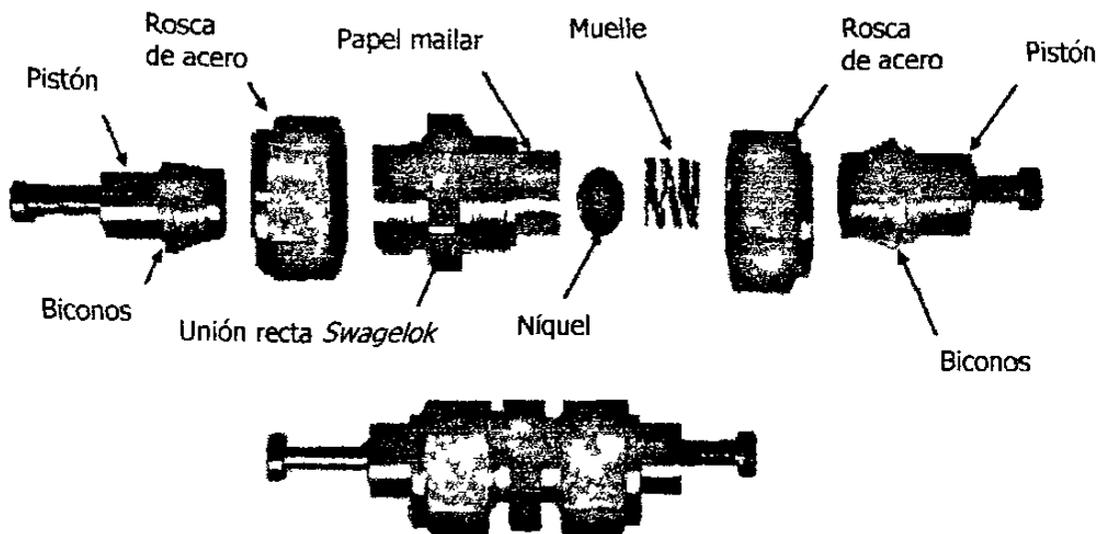
### **2.3.2 Inserción electroquímica de litio, sodio y zinc en $\beta$ -MoO<sub>3</sub>**

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.

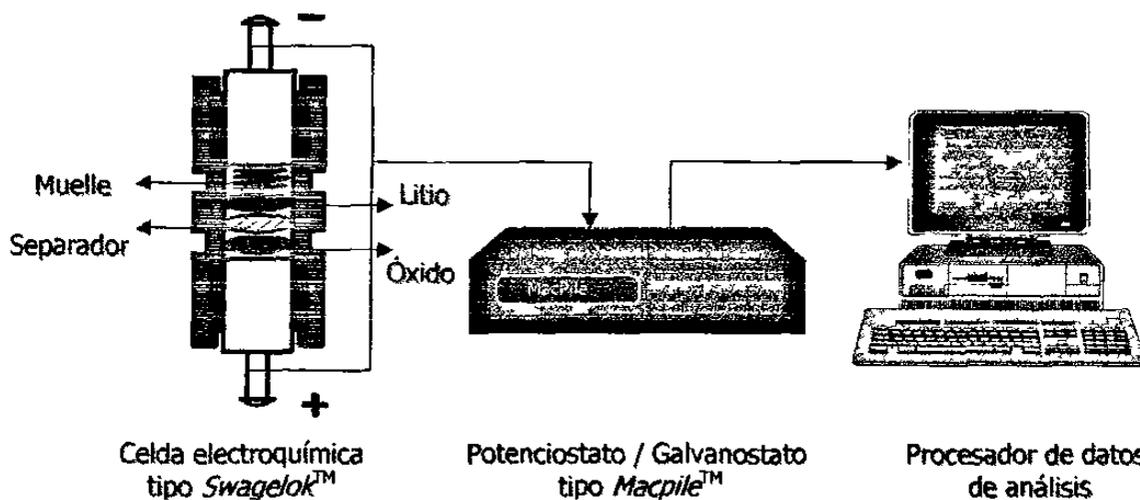
Las celdas electroquímicas fueron descargadas a distintos valores de potencial entre 1.0 y 0.01 V. Se aplicaron densidades de corriente del orden de  $\pm 80$ ,  $\pm 150$  y  $\pm 400$   $\mu$ A  $\cdot$  cm<sup>-2</sup> bajo condiciones galvanostáticas, en donde se registró la variación del potencial 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.

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 potenciostato / 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  $xA + M \longrightarrow A_xM$ , 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.

## 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.

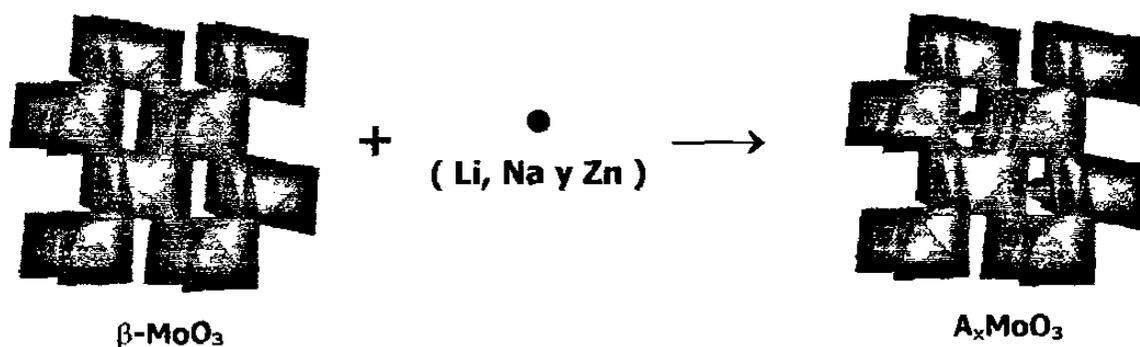
## **2.6 Síntesis de nuevos bronceos $A_x\text{MoO}_3$ ( A = Li, Na y Zn )**

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 bronceos $A_x\text{MoO}_3$

La medición de las propiedades eléctricas de los bronceos  $A_x\text{MoO}_3$  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*<sup>TM</sup>, 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*<sup>TM</sup> 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.