

## CAPÍTULO 3

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Síntesis

En el presente trabajo de investigación se llevó a cabo la síntesis de  $\beta$ - $\text{MoO}_3$ , el cual es un polimorfo del trióxido de molibdeno ( $\text{MoO}_3$ ) obtenido bajo condiciones moderadas de reacción. La síntesis de  $\beta$ - $\text{MoO}_3$  involucró primeramente la obtención de un material precursor, el cual resultó ser amorfo a la difracción de rayos-X. Posteriormente, al ser calentado el precursor a una temperatura de  $250^\circ\text{C}$  bajo atmósfera de oxígeno, dio origen a la formación de  $\beta$ - $\text{MoO}_3$ .

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

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

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

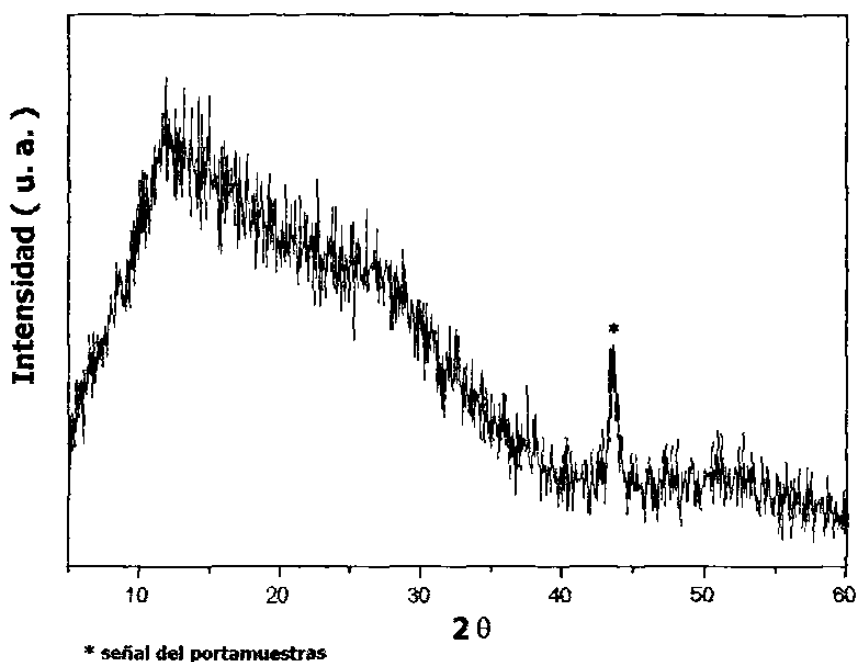
Finalmente, se obtuvo un polvo de color amarillo-verdoso, el cual fue almacenado dentro de una caja seca *MBraun*<sup>TM</sup> bajo atmósfera de argón para su posterior caracterización.

### **3.2 Caracterización**

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

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

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



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

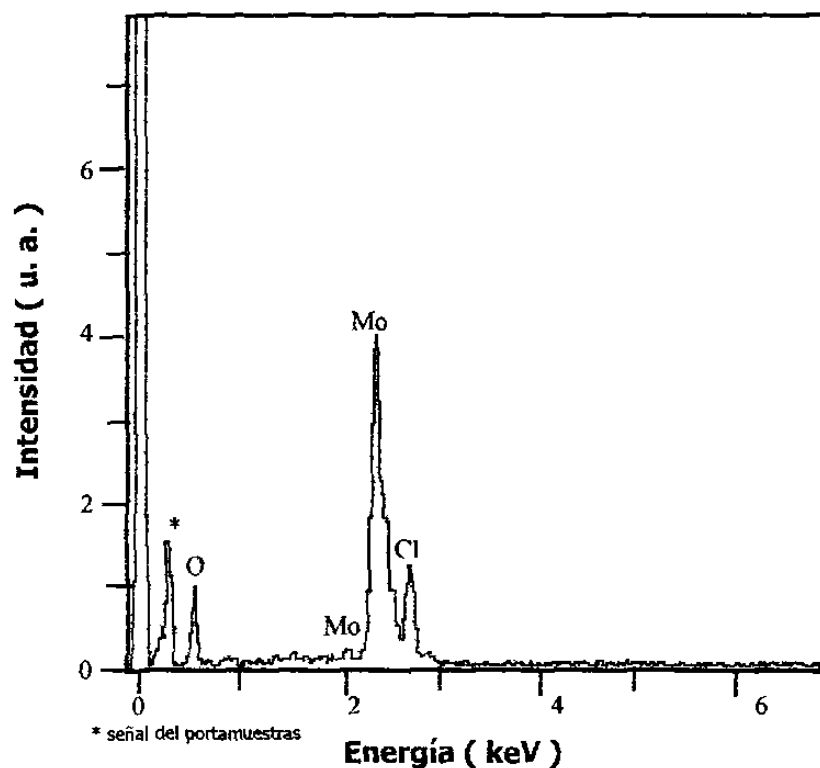
Esta situación se presenta debido a las condiciones moderadas empleadas para la obtención de  $\beta\text{-MoO}_3$ , pues bajo estas condiciones, se tiene muy poca movilidad de

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

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

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

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



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

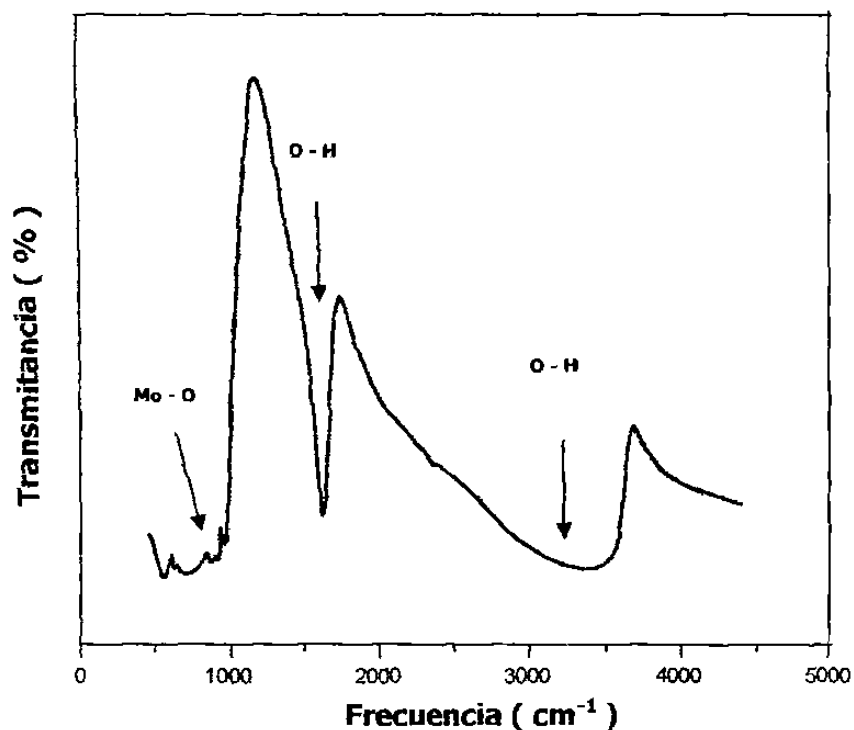
No obstante, el aspecto más interesante a destacar en este análisis es la ausencia del pico correspondiente a la señal de sodio, elemento que podría estar presente debido a un ineficiente intercambio iónico durante la etapa de síntesis de  $\beta\text{-MoO}_3$ . Lo anterior permite concluir que el intercambio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

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

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

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

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



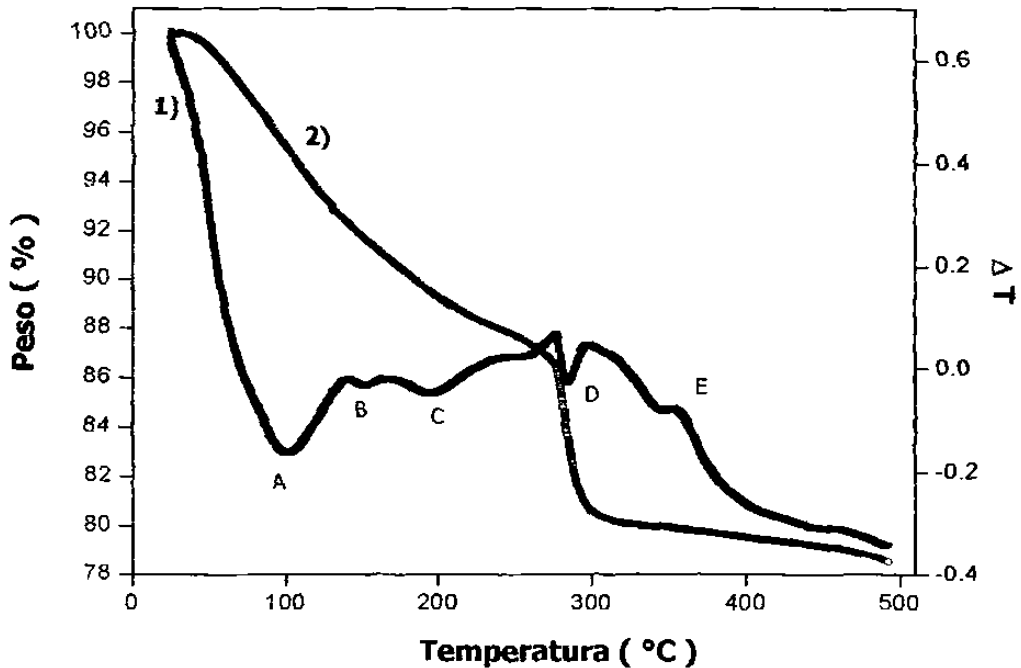
**Figura 16.** Espectro de infrarrojo del *polvo amorfo*.

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

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

### 3.2.4 Análisis térmico simultáneo del *polvo amorfo*

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



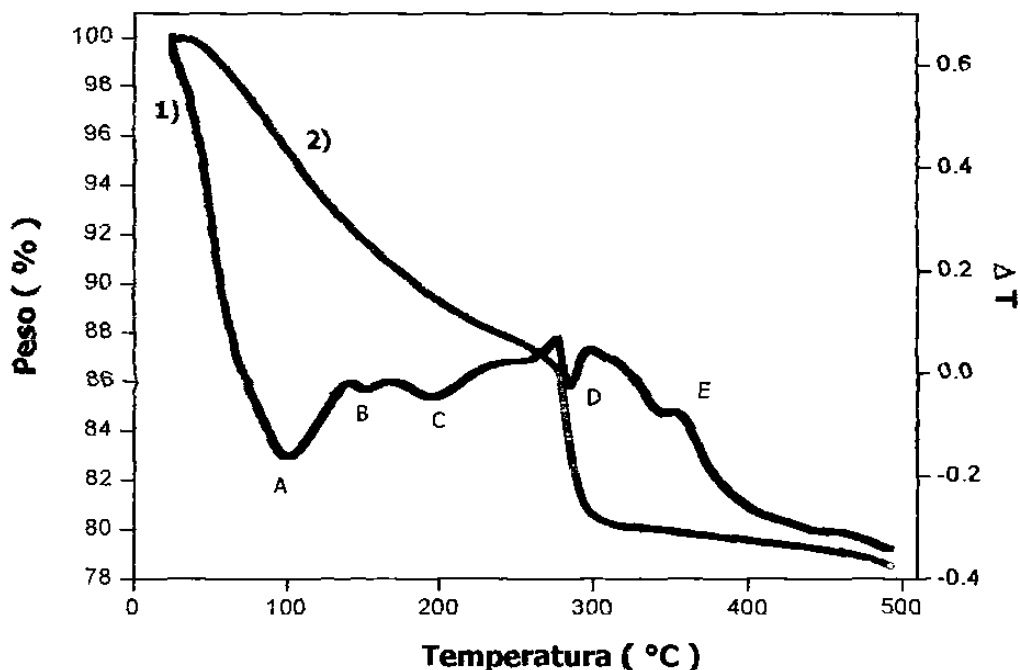
**Figura 17.** Análisis térmico del *polvo amorfo*. 1) DTA y 2) TG.

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



### 3.2.4 Análisis térmico simultáneo del polvo amorfo

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



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

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

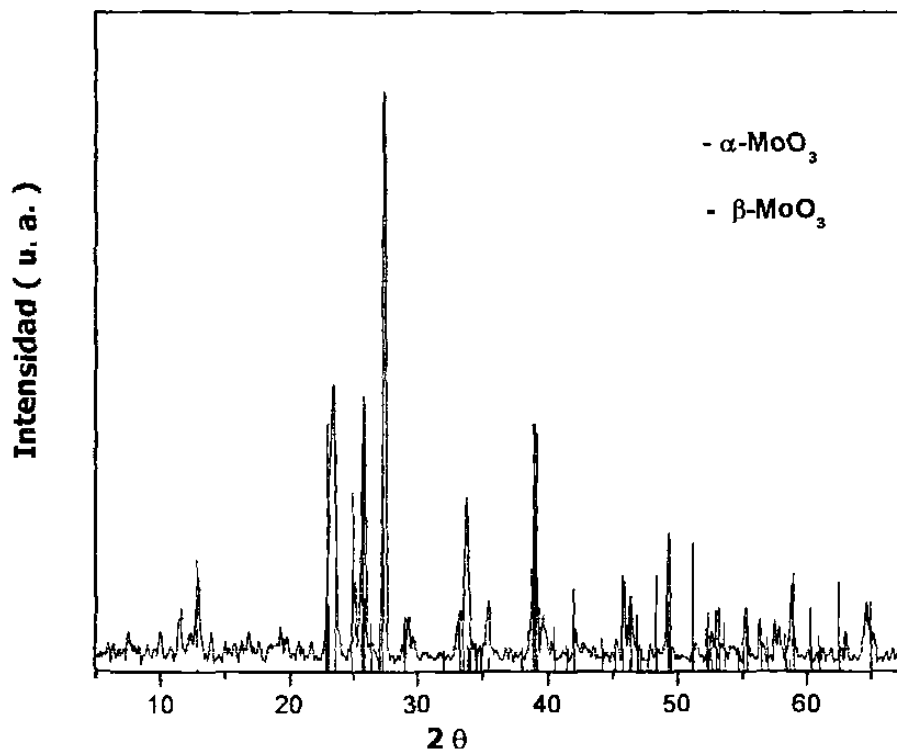
análisis térmico reveló la presencia de varios procesos endotérmicos, se consideró que éstos están relacionados con las reacciones de deshidratación que sufre el *polvo amorfo* antes de dar paso a la formación de  $\beta\text{-MoO}_3$ . De hecho, es común que durante la formación de óxidos de metales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

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

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

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

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

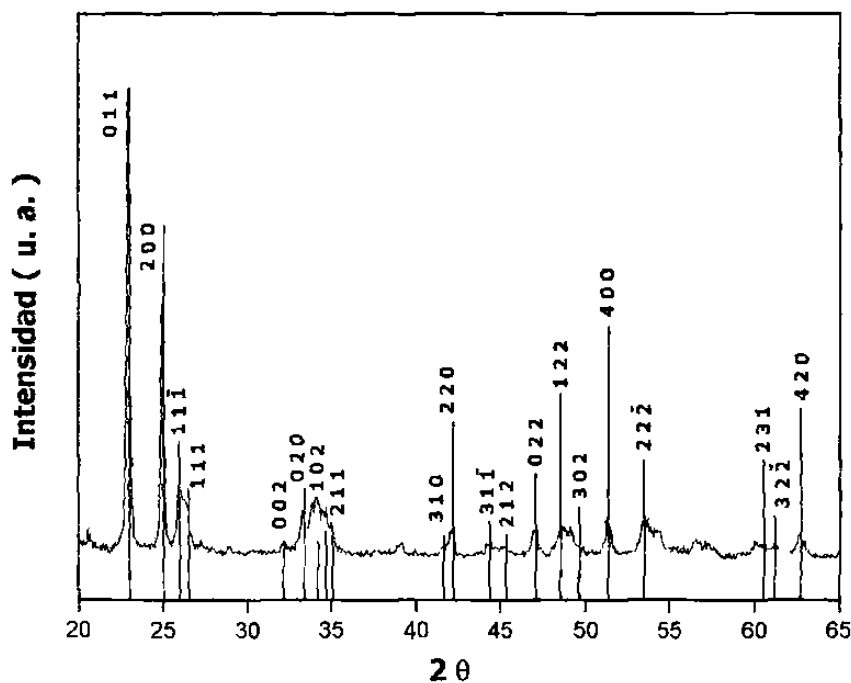


**Figura 18.** Diagrama de difracción de rayos-X que muestra la mezcla de  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> y  $\beta$ -MoO<sub>3</sub>, ambos polimorfos del trióxido de molibdeno ( MoO<sub>3</sub> ).

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

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

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



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

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

**Tabla III**

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

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

\* Óxido sintetizado en este trabajo

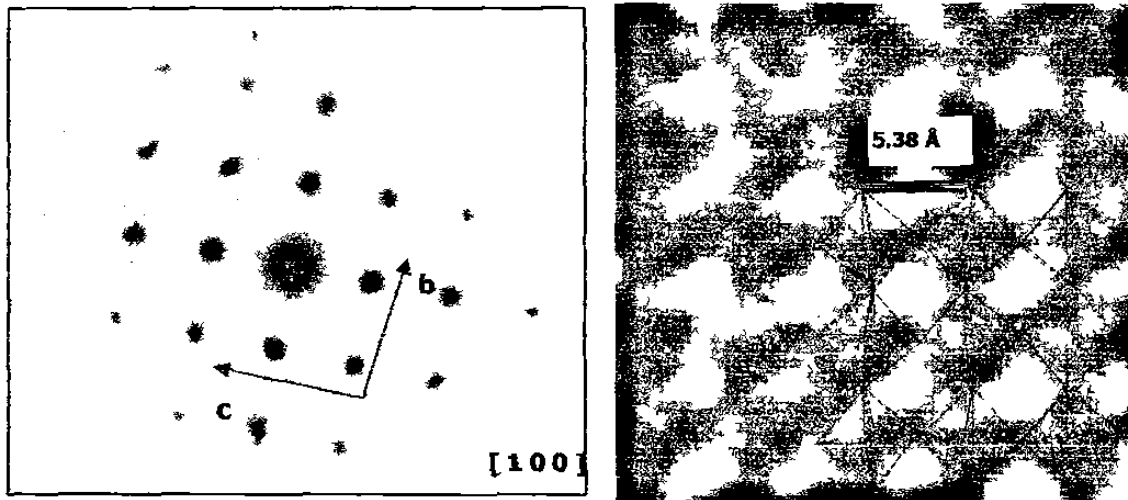
En la tabla anterior se puede observar que los datos obtenidos presentan una gran concordancia con los datos reportados en la bibliografía para el  $\beta$ -MoO<sub>3</sub>, sintetizado por otros métodos.

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

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

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

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

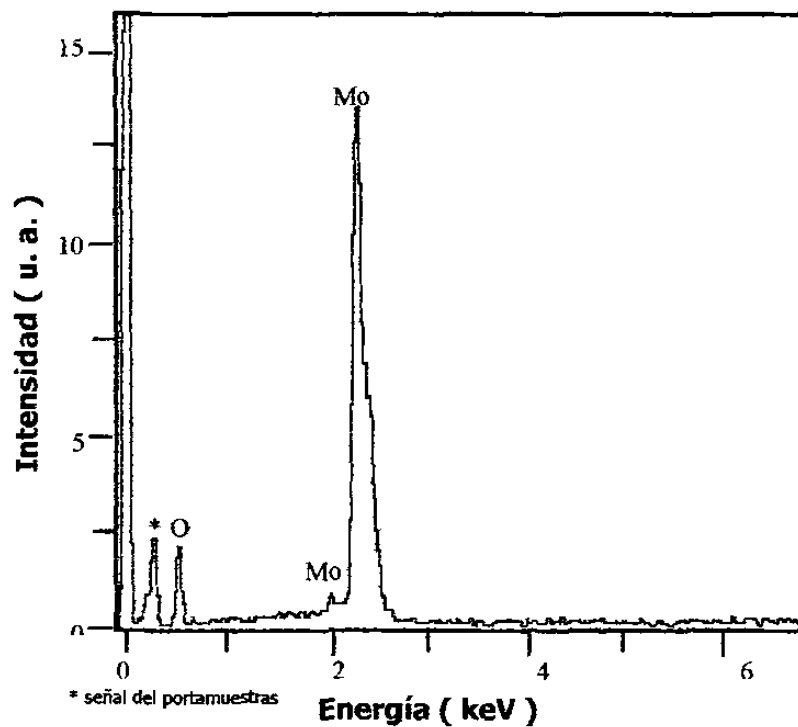


**Figura 20.** Diagrama de difracción de electrones y su correspondiente imagen tomada en el eje de zona [ 1 0 0 ].

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

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

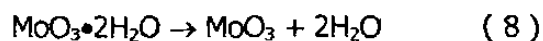
A diferencia de lo observado anteriormente en el *polvo amorfo*, el análisis elemental realizado mediante la técnica de dispersión de energía de  $\beta$ -MoO<sub>3</sub> reveló tan sólo la presencia de los picos asociados al molibdeno y al oxígeno, tal y como puede observarse en la figura 21. Lo anterior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



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

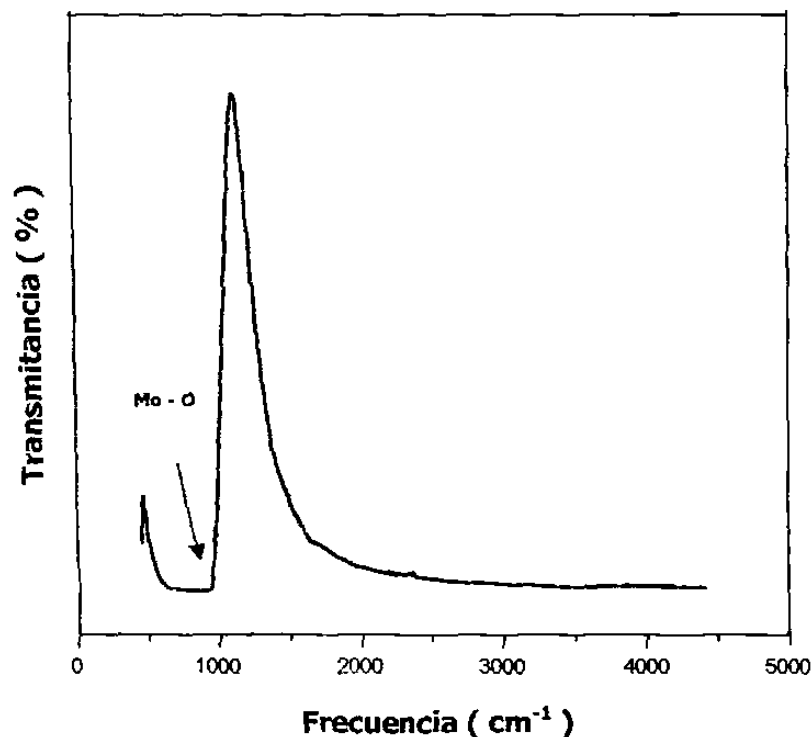


Aunque los análisis de difracción de rayos-X, difracción de electrones y dispersión de energía, arrojaron información valiosa acerca de la naturaleza estructural y elemental de  $\beta\text{-MoO}_3$ , se consideró necesario llevar a cabo un análisis de infrarrojo para determinar si ocurrió totalmente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



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

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



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

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

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

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

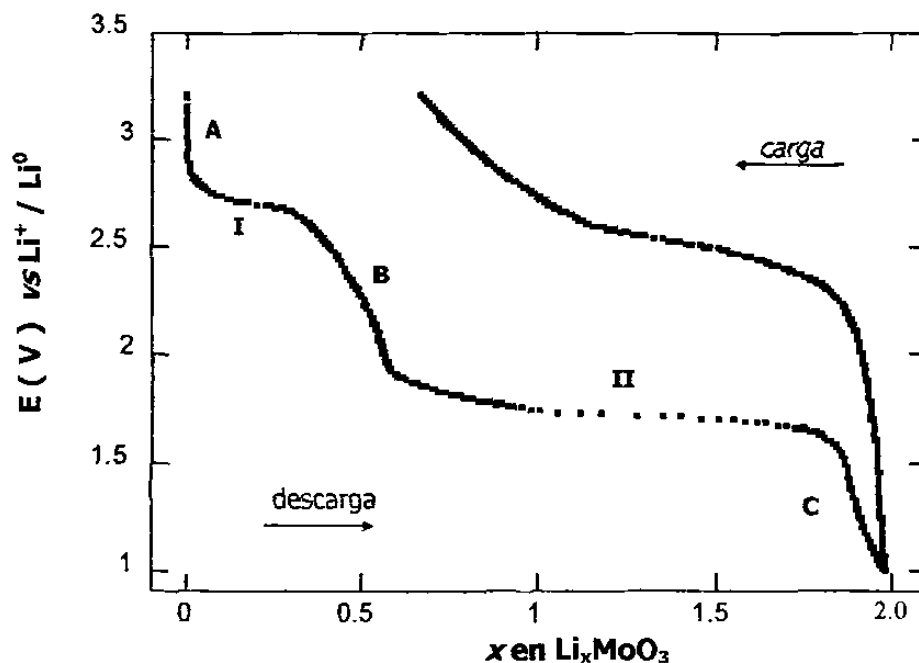
celdas electroquímicas se llevó a cabo tanto en modo galvanostático como en modo potenciostático en un potenciostato / galvanostato tipo *MacPile*<sup>TM</sup> bajo condiciones de reacción controladas. Inicialmente, la mayoría de las celdas electroquímicas presentaron potenciales de circuito abierto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

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

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

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

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



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

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

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

**Tabla IV**

Parámetros electroquímicos de los óxidos de MoO<sub>3</sub> ( α-MoO<sub>3</sub> y β-MoO<sub>3</sub> ) y m-WO<sub>3</sub> probados como electrodos en celdas electroquímicas.

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

\* Resultados obtenidos en este trabajo

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

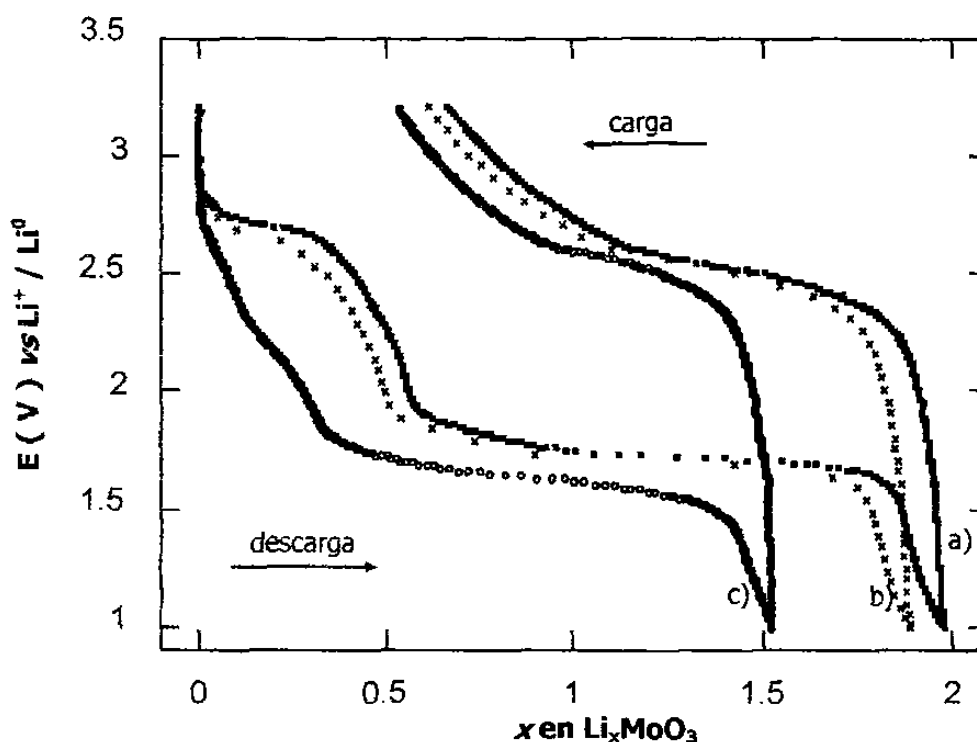
con  $m\text{-WO}_3$ . Esta situación es interesante considerando la posible aplicación de este óxido como material activo en dispositivos de naturaleza electroquímica ( baterías recargables de litio ).

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

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

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

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



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

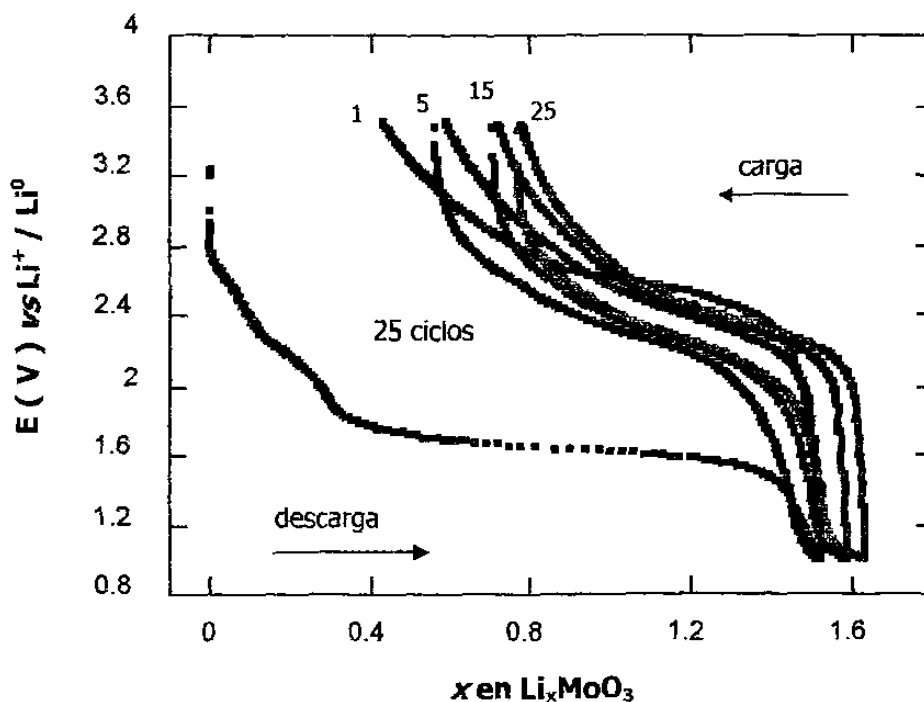
Esta situación se presenta porque, al aumentar la densidad de corriente se concentra una gran cantidad de litio en la superficie del electrodo. Debido al gradiente de concentración generado, el cual comienza a difundir hacia el interior del electrodo hasta que las concentraciones del catión en la superficie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

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

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

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



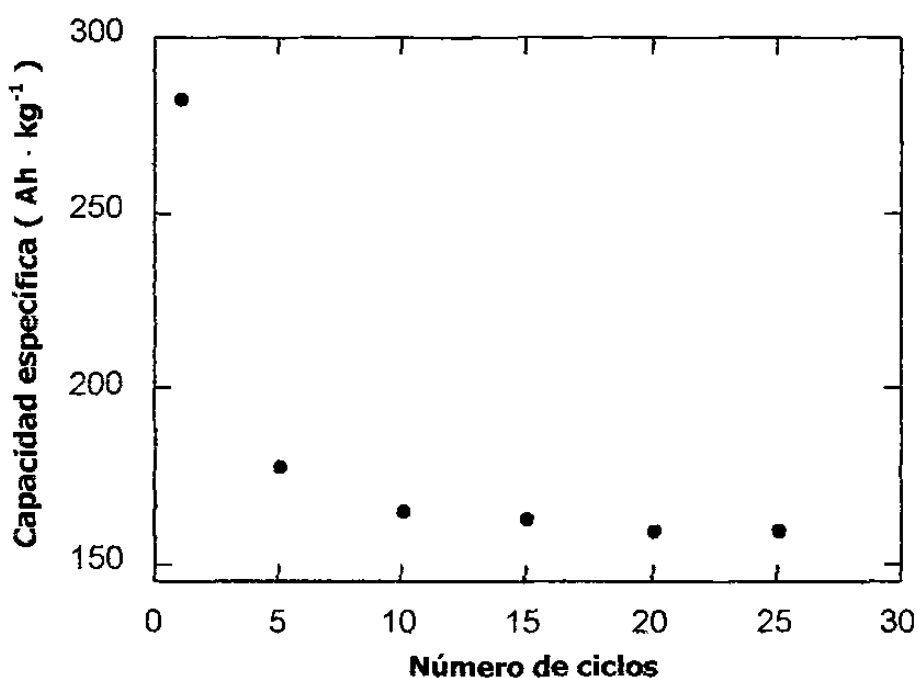


**Figura 25.** Diagrama  $E$  vs  $x$  obtenido del ciclado de una celda de configuración  $\text{Li} / \text{LiPF}_6$  1 molar en  $\text{EC} + \text{DMC}$  (1:1) /  $\beta\text{-MoO}_3$ . Densidad de corriente aplicada de  $\pm 400 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

Se pudo observar que al ser descargada la celda bajo estas condiciones, alcanza una composición máxima de 1.6 átomos de litio / fórmula, lo que equivale al 75% de la cantidad insertada bajo una densidad de corriente de  $\pm 80 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$  para este mismo sistema. Después de 25 ciclos la curva de carga-descarga mantuvo sus características peculiares, observándose la eliminación de gran parte de la histéresis presente entre las curvas de carga-descarga luego del primer ciclo. La presencia de histéresis es indicativo de la existencia de regiones bifásicas y se da como consecuencia del movimiento de la interfase. Esta situación refuerza el hecho de que el material anfitrión está experimentando un reordenamiento en los octaedros  $\text{MoO}_6$  de su enrejado cristalino durante la primera introducción de litio, situación que contribuye a que el

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

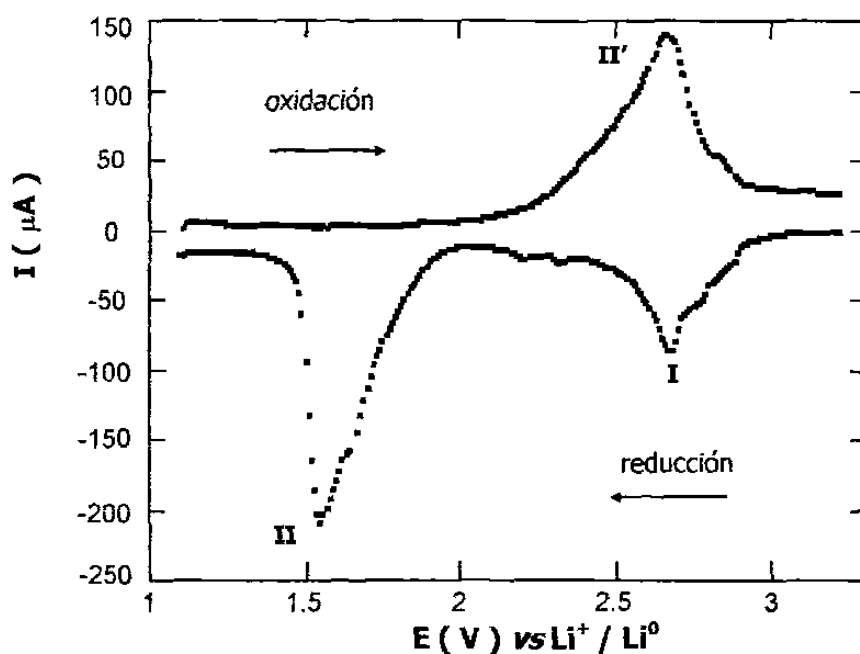
En la figura 26 se puede observar cómo el sistema, al ser capaz de insertar litio de manera reversible, después de 25 ciclos aún sigue manteniendo una buena capacidad específica.



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

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

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

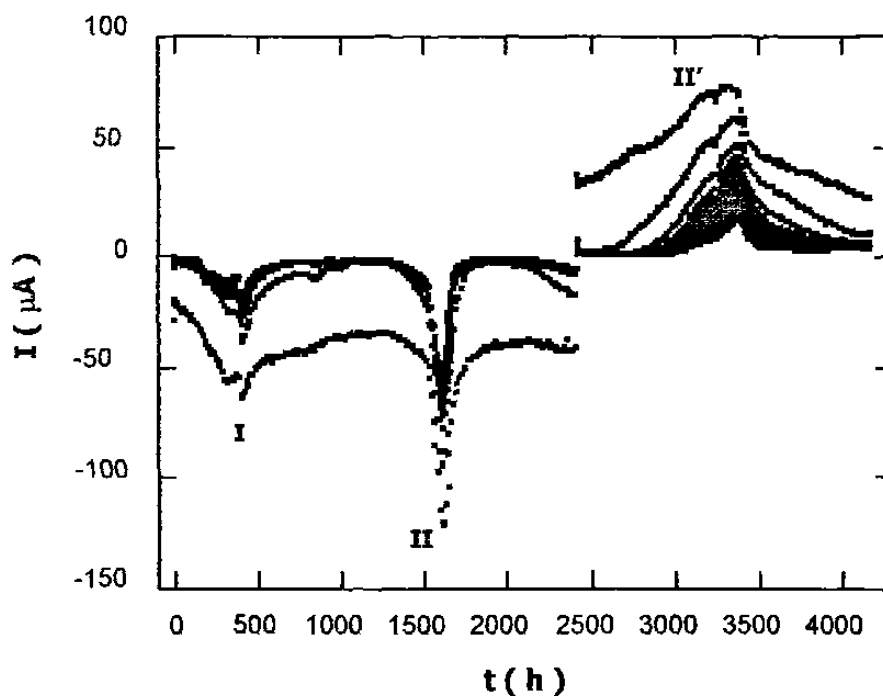


**Figura 27.** Diagrama  $I$  vs  $E$  obtenido de la carga-descarga de una celda de configuración  $\text{Li} / \text{LiPF}_6$  1 molar en  $\text{EC} + \text{DMC}$  ( 1:1 ) /  $\beta\text{-MoO}_3$ . Velocidad de barrido aplicada de  $\pm 10 \text{ mV} / 2 \text{ h}$ .

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

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

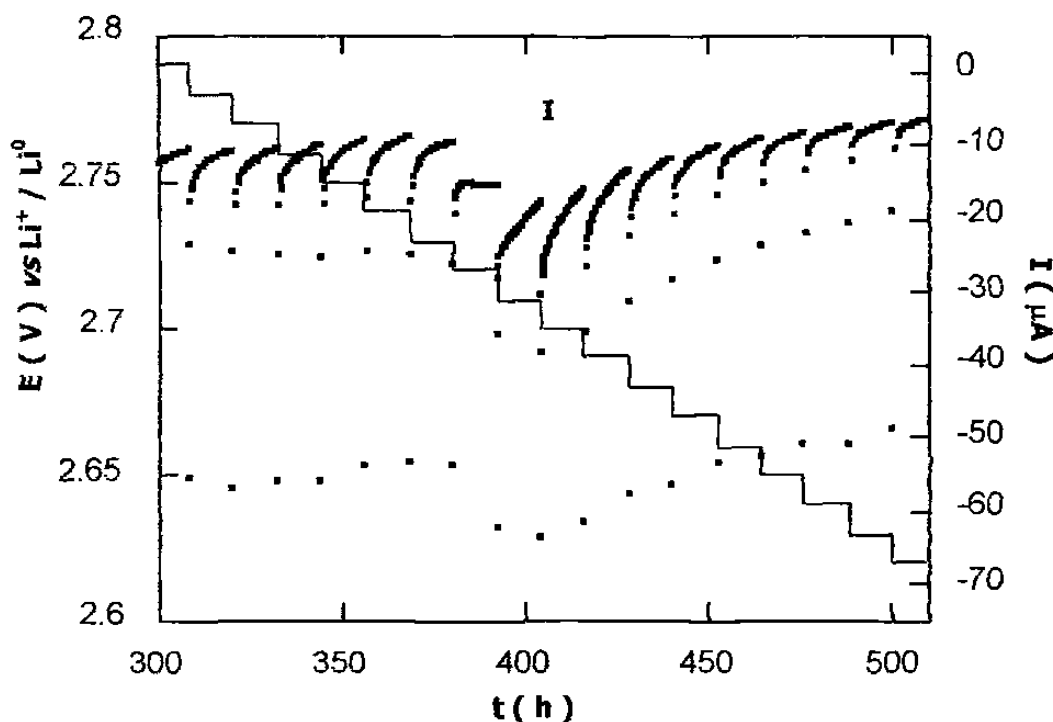
En el diagrama I vs t de la figura 28 se muestra de manera general el comportamiento electroquímico de las curvas de relajación I-t para el sistema Li /  $\text{LiPF}_6$  1 molar en EC + DMC ( 1:1 ) /  $\beta\text{-MoO}_3$  durante el primer ciclo de carga-descarga. En este diagrama se observa la variación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



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

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

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

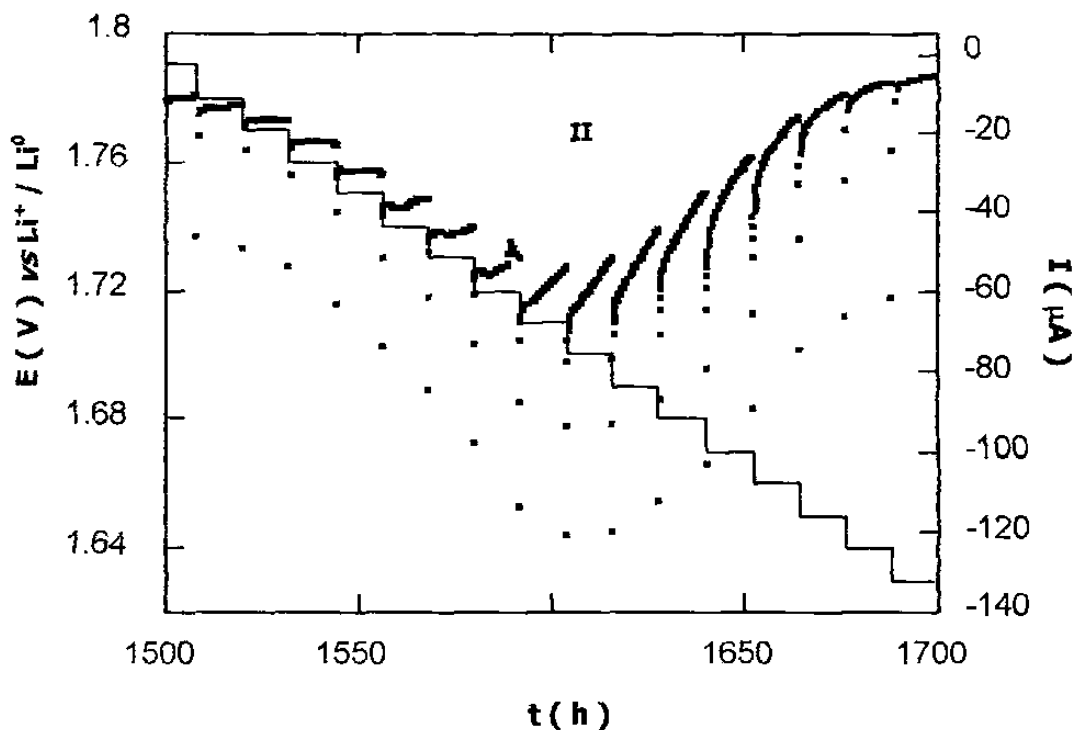


**Figura 29.** Parte del diagrama correspondiente a la zona vecina al máximo de reducción I del sistema Li / LiPF<sub>6</sub> 1 molar en EC + DMC ( 1:1 ) / β-MoO<sub>3</sub>. Velocidad de barrido aplicada de ± 10 mV / 12 h.

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

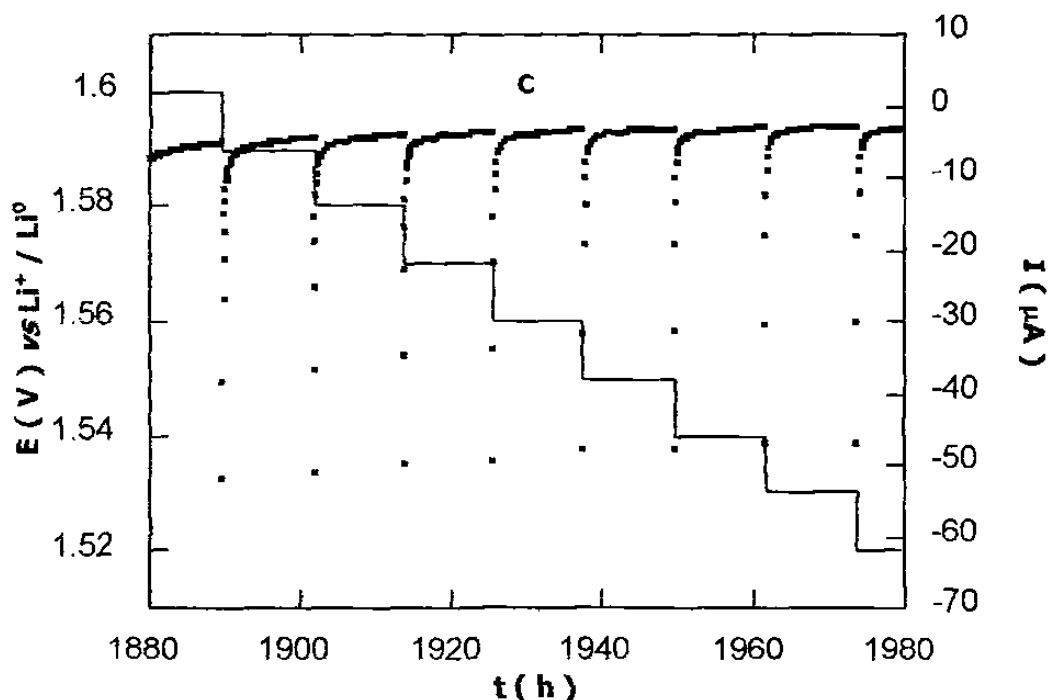
La situación anterior provoca que durante la relajación de las curvas I-t no se alcance el equilibrio ( $I \neq 0$ ) en esta zona. De hecho es notorio que aún y cuando se aplicaron pequeños pasos de potencial a velocidades más lentas, estas curvas de relajación no llegaron a alcanzar el equilibrio (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

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



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

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

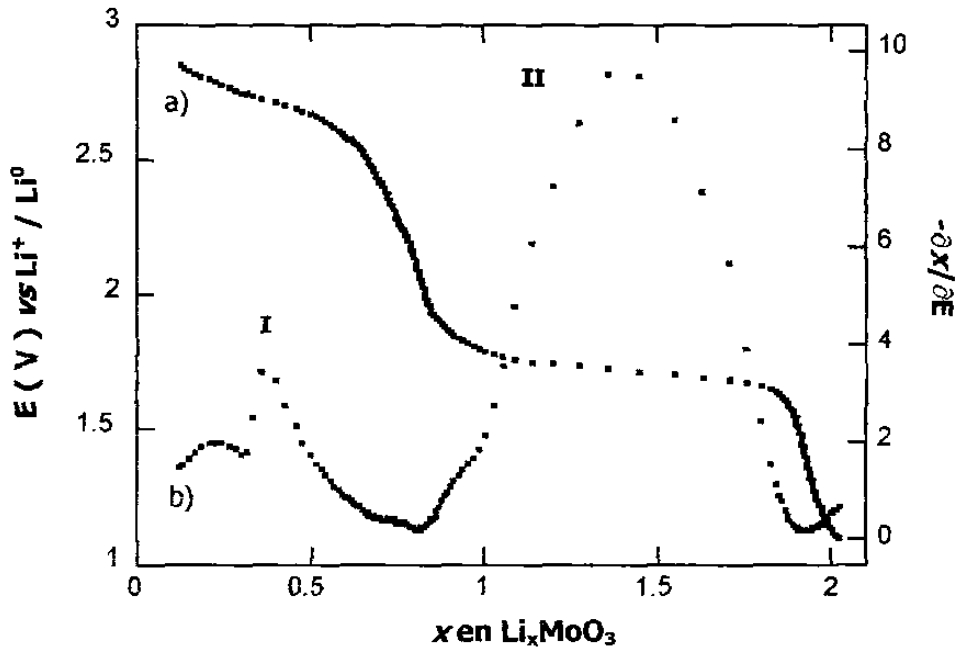


**Figura 31.** Parte del diagrama correspondiente a la zona vecina a la región C del sistema Li / LIPF<sub>6</sub> 1 molar en EC + DMC ( 1:1 ) / β-MoO<sub>3</sub>. Velocidad de barrido aplicada de ± 10 mV / 12 h.

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

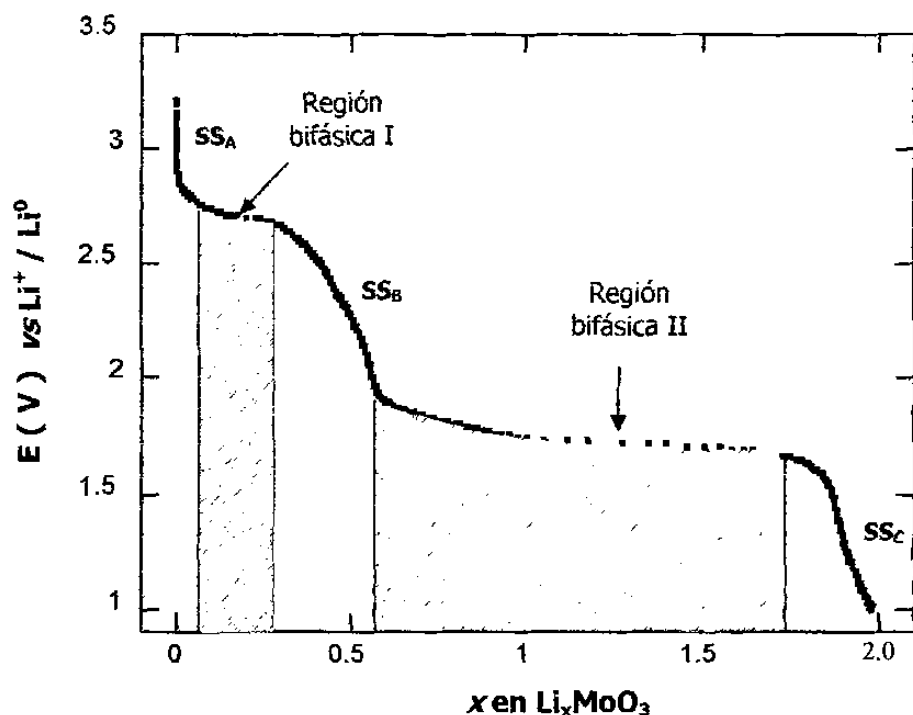


sistema tiende a ordenarse formando fases definidas, manifestándose en el diagrama como picos agudos completamente definidos [12].



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

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



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

En la Tabla V se muestran los límites de composición aproximados para cada una de las regiones de disolución sólida detectadas en el sistema Li / LiPF<sub>6</sub> 1 molar en EC + DMC ( 1:1 ) / β-MoO<sub>3</sub>.

**Tabla 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 ) / β-MoO<sub>3</sub>.

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

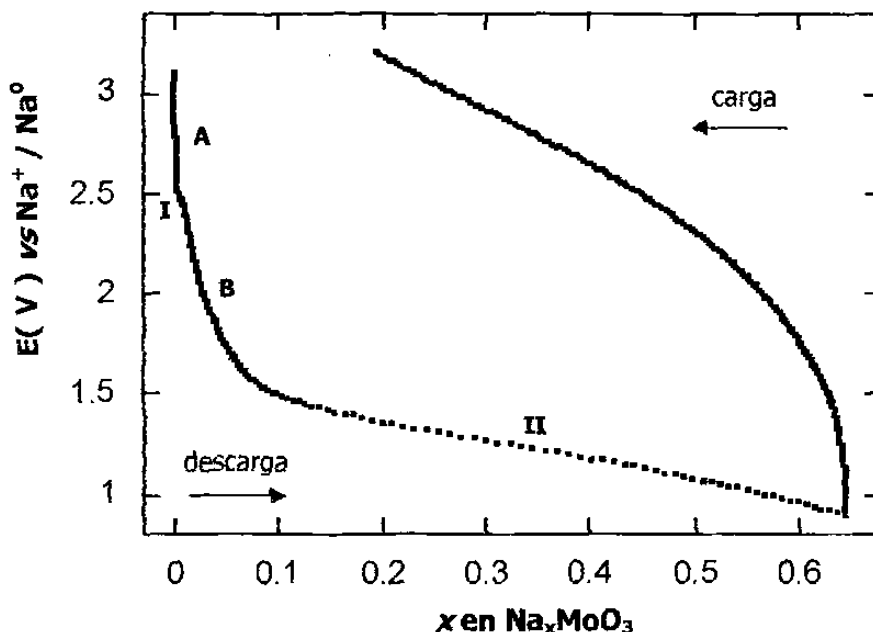
### 3.3.2 Inserción de sodio en $\beta$ -MoO<sub>3</sub>

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

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

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

menos dos caídas de potencial ( A y B ), así como también la presencia de dos regiones de potencial semiconstante en I (  $\sim 2.5 \text{ V vs Na}^+ / \text{Na}^0$  ) y en II (  $\sim 1.3 \text{ V vs Na}^+ / \text{Na}^0$  ).



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

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

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

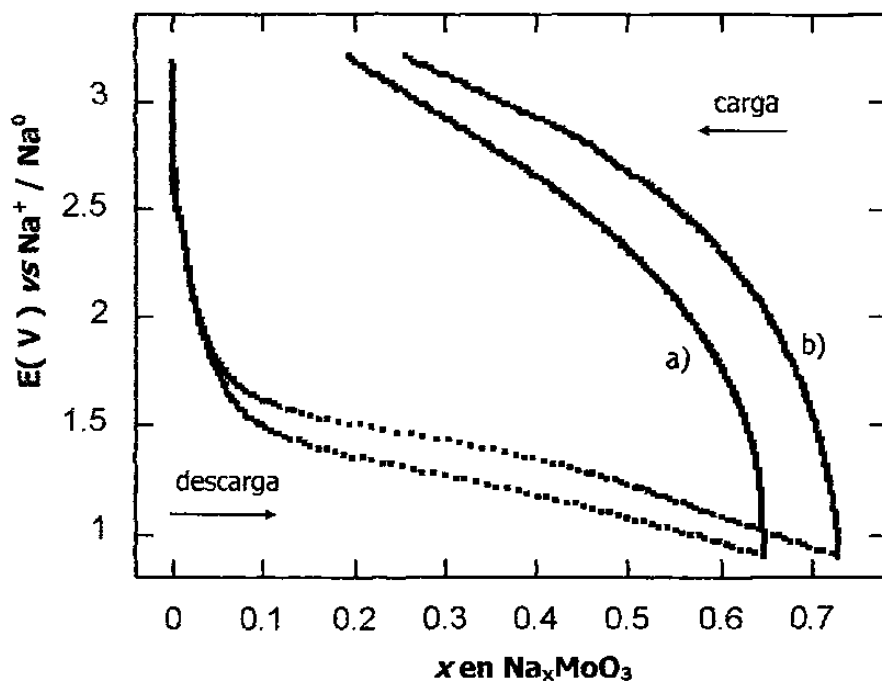
valores del Coeficiente de Difusión de sodio de  $10^{-15} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  para su difusión dentro del enrejado cristalino de diversos óxidos [190].

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

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

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

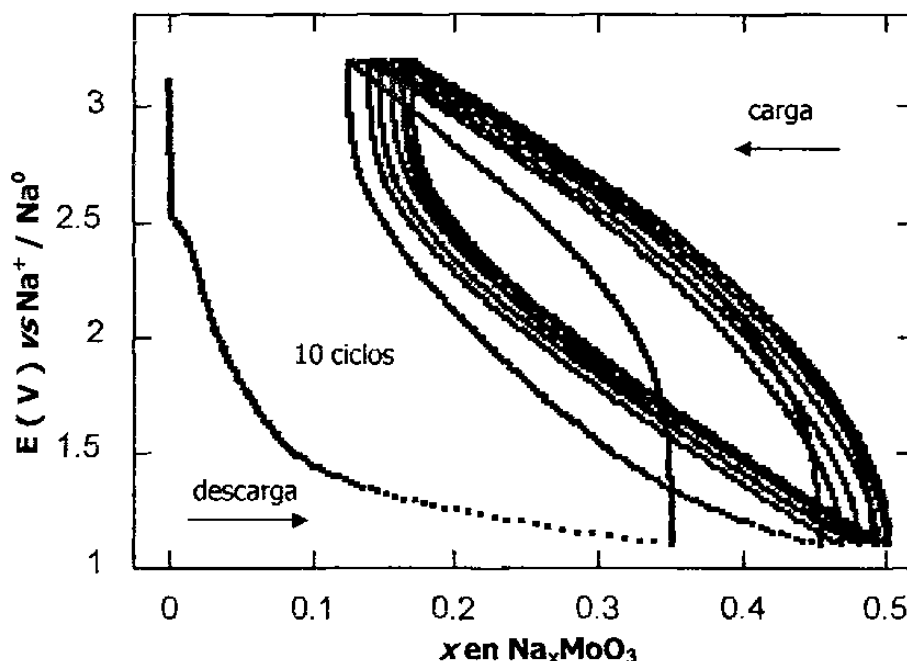
cual es lógico debido a que estamos insertando un ion de gran tamaño. Por lo anterior es probable que la estructura de  $\beta\text{-MoO}_3$  haya sufrido alguna modificación, provocando problemas en la movilidad del sodio dentro de la estructura cristalina y con ello la dificultad de ser extraído por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



**Figura 35.** Diagrama  $E$  vs  $x$  de dos celdas  $\text{Na} / \text{NaClO}_4$  1 molar en  $\text{PC} / \beta\text{-MoO}_3$  descargadas hasta  $0.9 \text{ V vs Na}^+ / \text{Na}^0$ . Velocidad de barrido aplicada de a)  $\pm 10 \text{ mV} / 2 \text{ h}$  y b)  $\pm 10 \text{ mV} / 12 \text{ h}$ .

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

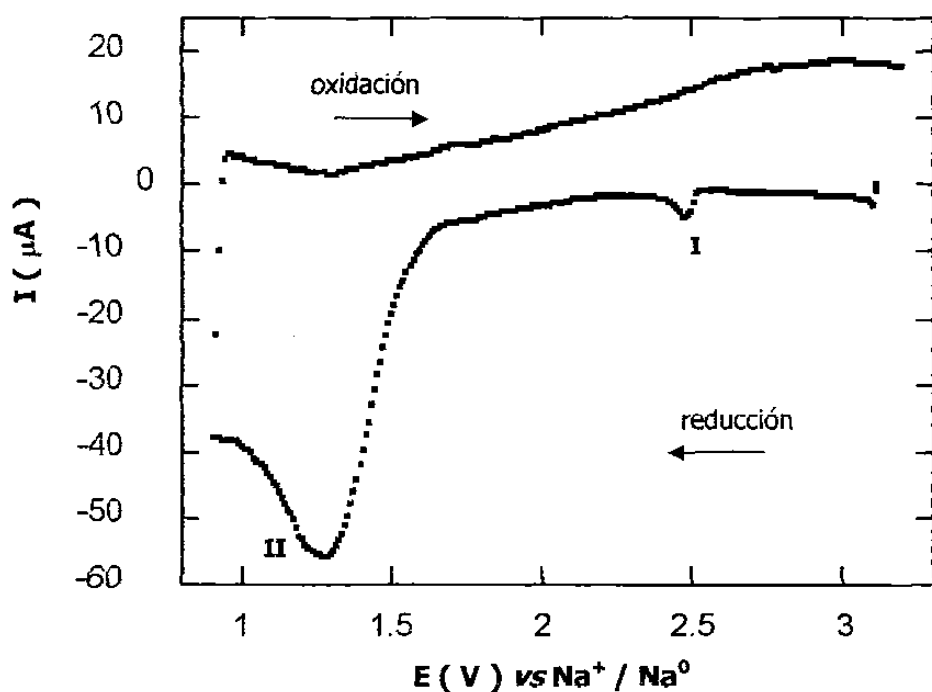
constante, es decir, después del primer ciclo las curvas de carga-descarga de los ciclos subsecuentes presentan un comportamiento electroquímico más parecido entre sí, que el que presentan las curvas durante el primer ciclo. Aunque se pudo observar que durante el primer ciclo las curvas de carga-descarga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



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

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

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

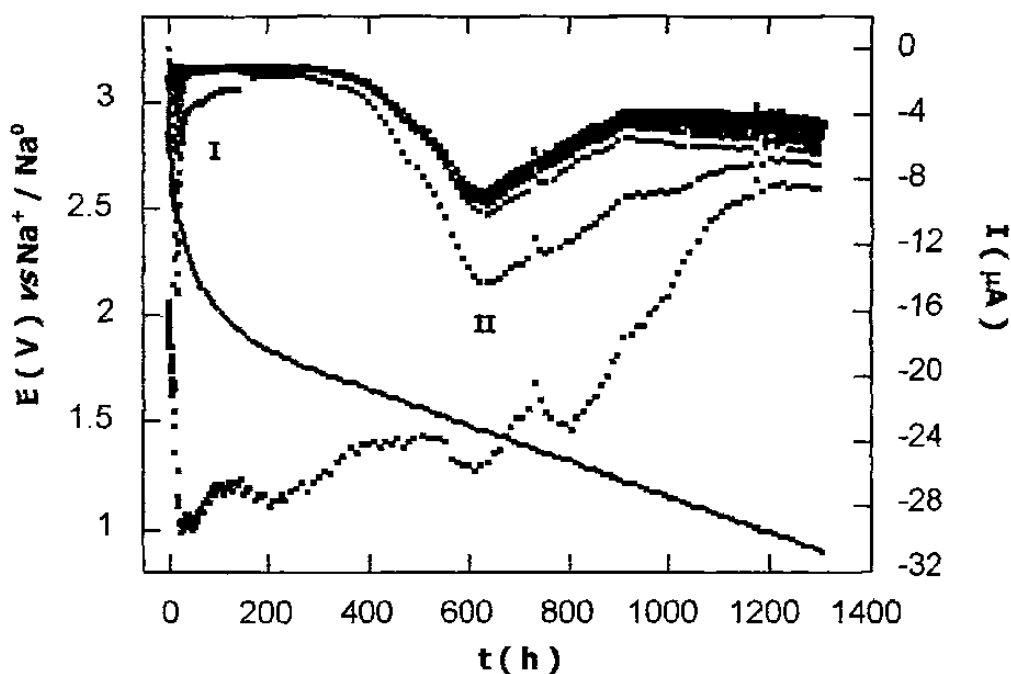


**Figura 37.** Diagrama I vs E de una celda de configuración Na / NaClO<sub>4</sub> 1 molar en PC / β-MoO<sub>3</sub>. Velocidad de barrido aplicada de + 10 mV / 1 h.

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



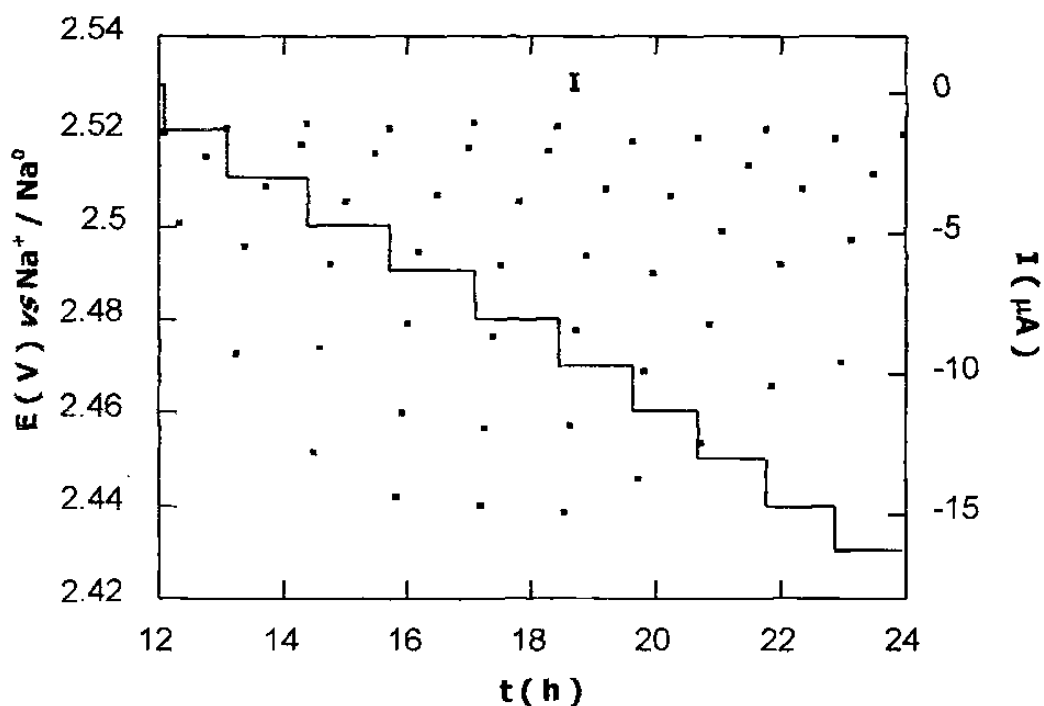
En el diagrama de la figura 38 se muestran de manera general las curvas de relajación I-t para cada paso de potencial. En ésta se puede apreciar la presencia de dos máximos de reducción ( I y II ), los cuales en base a los cambios de corriente que presentan, se podría aventurar a asociarlos con una transición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



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

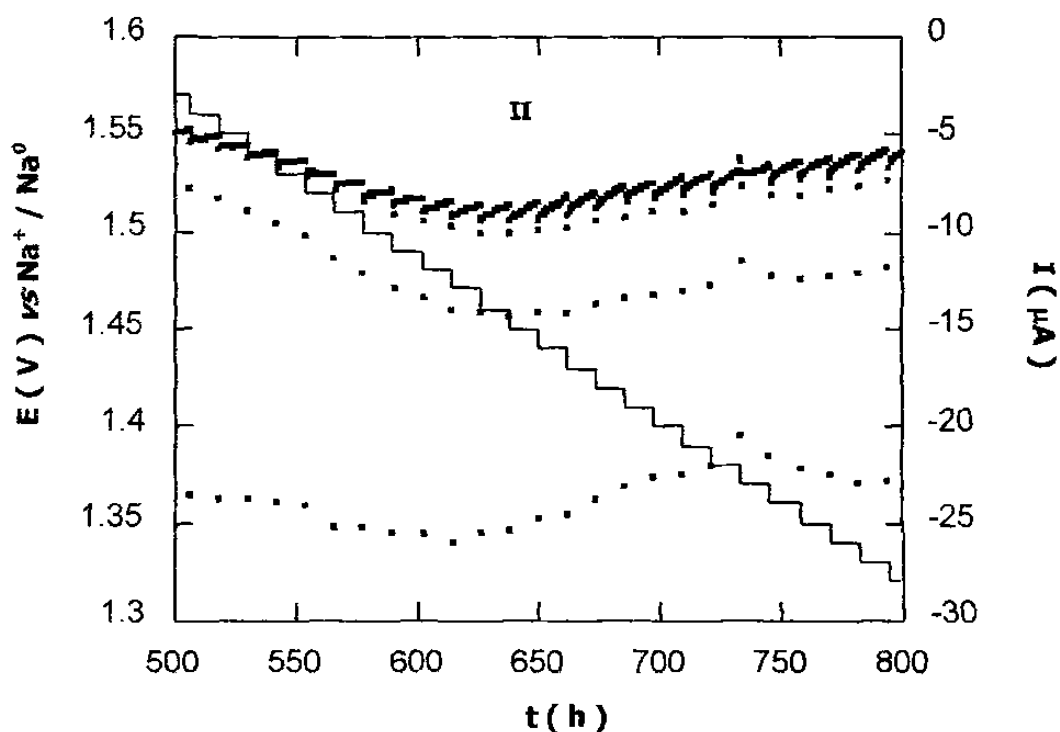
El análisis de las curvas de relajación I-t de la zona vecina al máximo de reducción I reveló que a ambos lados de éste, las curvas siguen un comportamiento parecido, es decir, en cada paso de potencial, al relajarse el sistema, la variación de la intensidad de corriente con el tiempo es similar, característico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

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



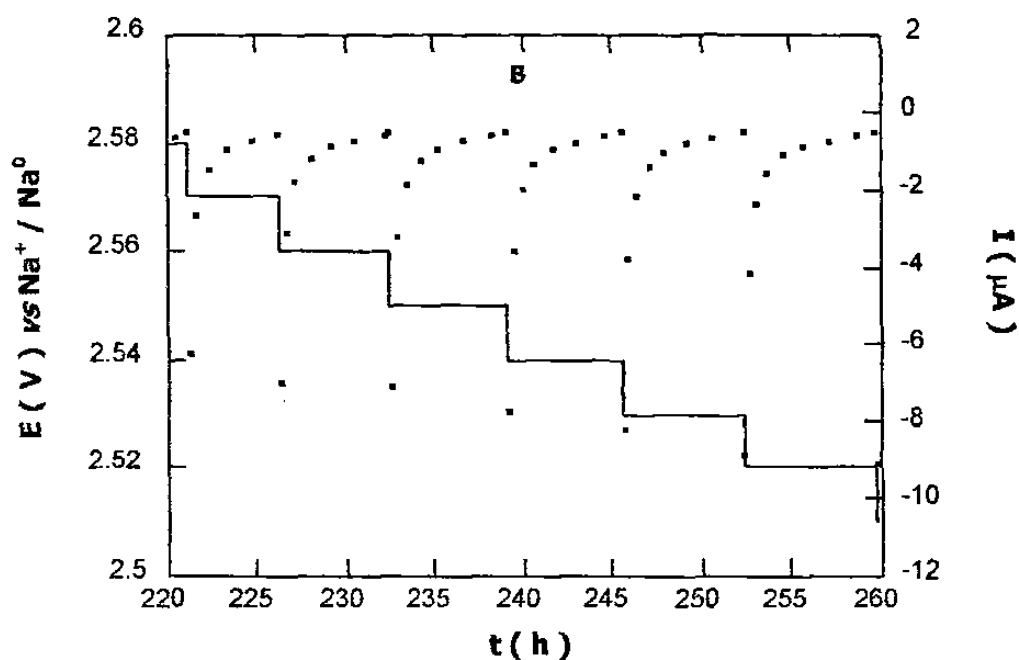
**Figura 39.** Zona del diagrama correspondiente al máximo I del sistema Na /  $\text{NaClO}_4$  1 molar en PC /  $\beta\text{-MoO}_3$ . Velocidad de barrido aplicada de  $\pm 10$  mV / 12 h.

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



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

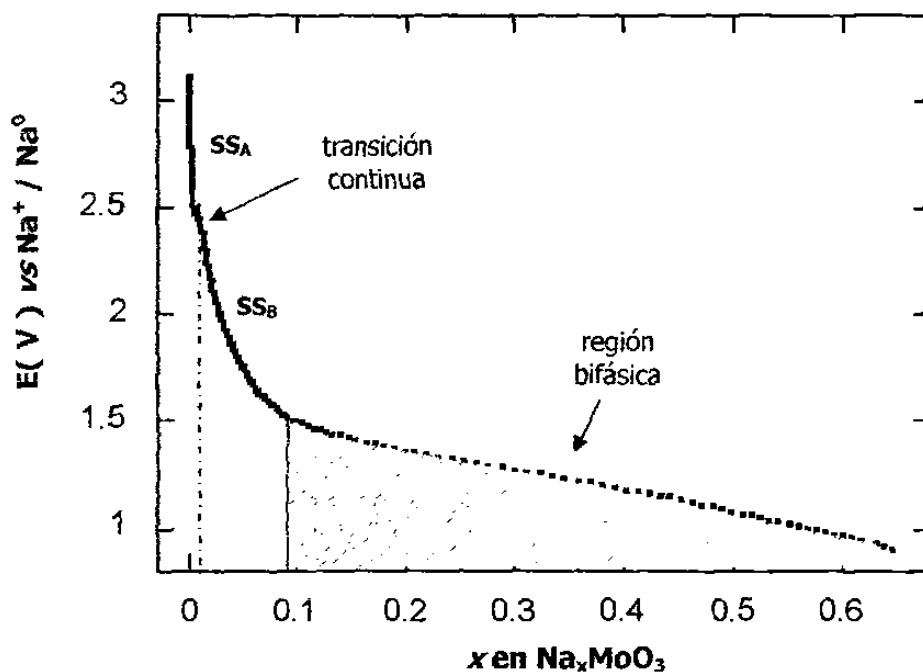
En la figura 41 se muestran las curvas I-t de la región marcada como B en la figura 34, la relajación de las curvas mostró un comportamiento similar de éstas entre sí para cada paso de potencial, manteniéndose el sistema muy próximo al equilibrio ( $I \approx 0$ ). Puesto que se observó un comportamiento similar en ambas regiones, A y B, se confirma que éstas corresponden igualmente a regiones monofásicas.



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

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

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



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

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

**Tabla VI**

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

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

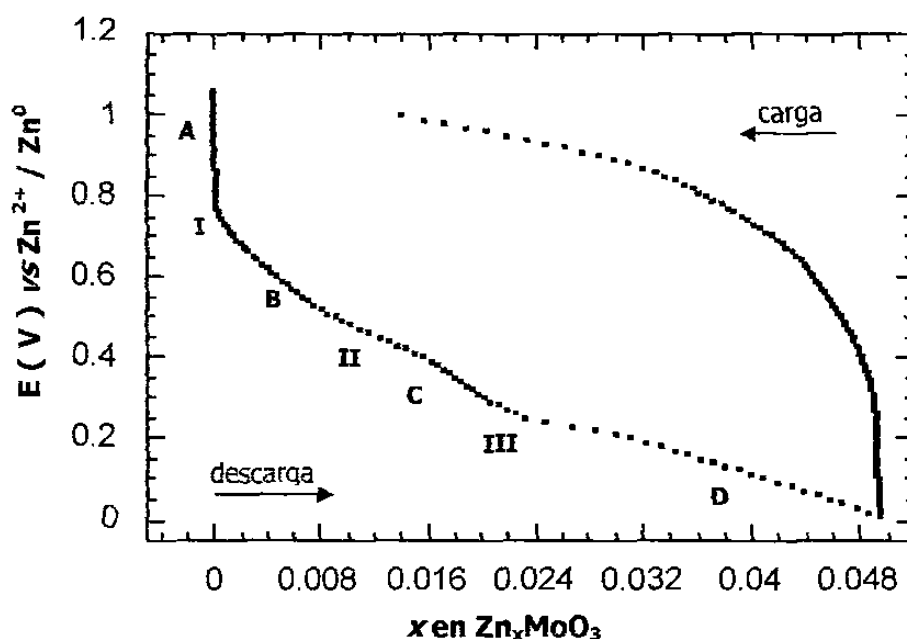
### 3.3.3 Inserción de zinc en $\beta\text{-MoO}_3$

A continuación se describen los resultados obtenidos durante la inserción electroquímica de zinc en  $\beta\text{-MoO}_3$ . La elección del zinc se ha hecho considerando que éste presenta un tamaño de ion similar al de litio (  $\text{Li}^+ = 0.76 \text{ \AA}$ ,  $\text{Zn}^{2+} = 0.74 \text{ \AA}$  ) [187-188], lo cual permitirá evaluar el efecto de la carga sobre el proceso de inserción. Cabe recordar que anteriormente se ha observado el efecto que presenta el tamaño del ion insertado al utilizar al sodio, el cual es un ion de mayor tamaño que el litio (  $\text{Na}^+ = 1.02 \text{ \AA}$  ).

Aunque el tamaño del zinc es pequeño, su carga divalente hace suponer una lenta difusión a través del enrejado cristalino del material anfitrión (  $\beta\text{-MoO}_3$  ). Por tal motivo, en el presente trabajo los experimentos electroquímicos fueron realizados bajo condiciones extremadamente lentas de reacción.

La inserción de zinc se llevó a cabo utilizando  $\beta\text{-MoO}_3$  como material activo en una celda electroquímica tipo *Swagelok*<sup>TM</sup> de configuración  $\text{Zn} / \text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  0.2 molar en EC + DMSO ( 1:4 ) /  $\beta\text{-MoO}_3$ . Las condiciones utilizadas en este caso fueron descritas en el capítulo anterior de este trabajo. En la figura 43 se muestra la variación del potencial en función de la composición,  $E$  vs  $x$ , de una celda descargada a 0.01 V vs  $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}^0$ . En ésta se puede apreciar cómo el sistema sufre una disminución gradual del potencial a medida que se incrementa la cantidad de zinc insertado. Igualmente, se observa que durante la descarga ocurren una serie de procesos en el electrodo, los cuales son evidenciados como caídas de potencial ( A, B, C y D ) separados por

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



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

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

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

**Tabla VII**  
Bronces con iones divalentes

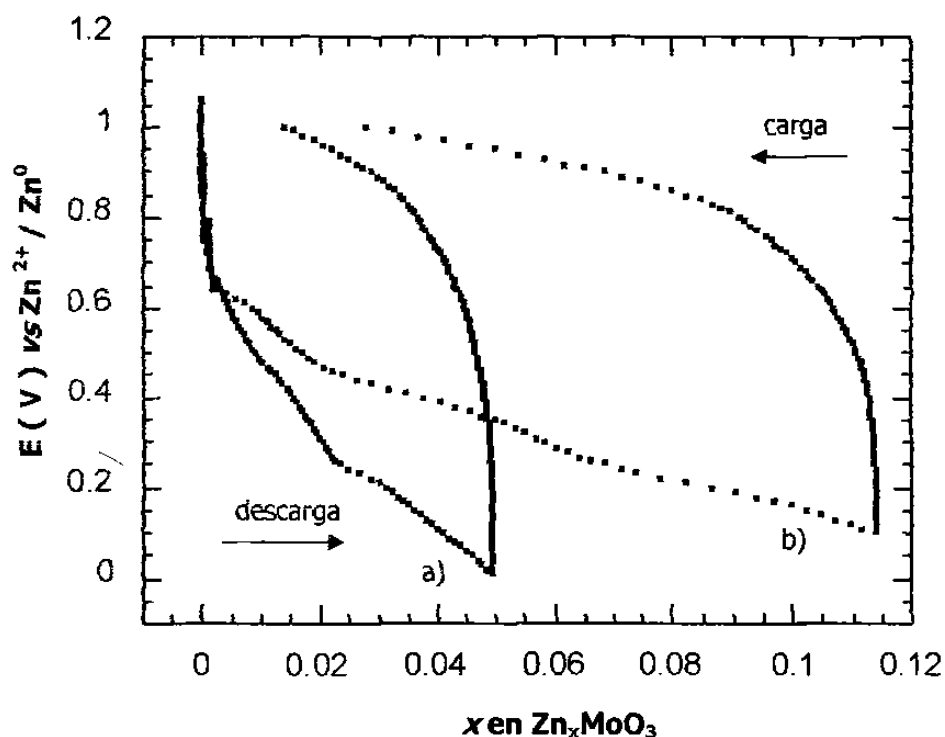
<b>Bronce</b>	<b><math>x</math></b>	<b>Método de síntesis</b>
$Ni_xWO_3$ [191-193]	0.035	Cerámico tradicional
$Co_xWO_3$ [191-193]	0.035	Cerámico tradicional
$Fe_xWO_3$ [192-193]	0.03	Cerámico tradicional
$Mn_xWO_3$ [193]	0.03	Cerámico tradicional
$Zn_xWO_3$ [12]	0.3	Reacción de inserción
* $Zn_xMoO_3$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

\* Este trabajo

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



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



**Figura 44.** Diagrama  $E$  vs  $x$  obtenido durante la carga-descarga de dos celdas  $Zn / Zn(CF_3SO_3)_2$  0.2 molar en  $EC + DMSO ( 1:4 ) / \beta-MoO_3$ . Velocidad de barrido aplicada de a)  $\pm 10$  mV / 6 h y b)  $\pm 10$  mV / 12 h.

La diferencia existente entre ambas curvas surge como resultado de la lenta cinética que presenta el sistema, pues al permitir la relajación del sistema se logra una difusión más completa del ion a través del enrejado cristalino de  $\beta-MoO_3$ , además, este hecho trae como consecuencia una disminución en la polarización entre las curvas de carga-descarga.

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

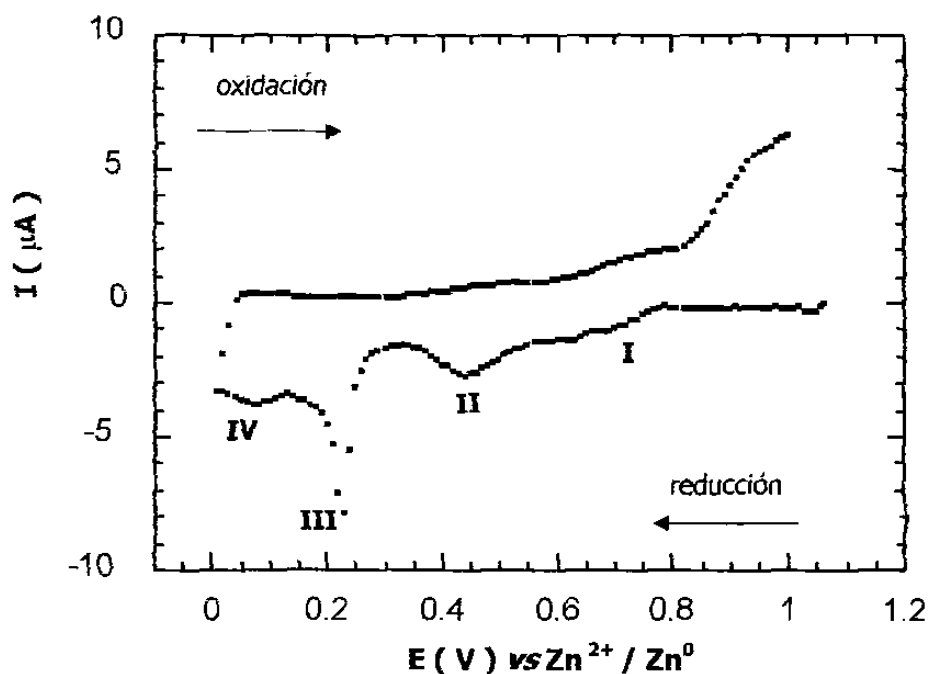
En vista de que la curva de carga presenta un comportamiento completamente diferente al mostrado por la curva de descarga, es probable que los procesos detectados en el electrodo no sean reversibles. Para analizar con mayor detalle lo anterior, se ha llevado a cabo el análisis del sistema a través del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

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

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

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

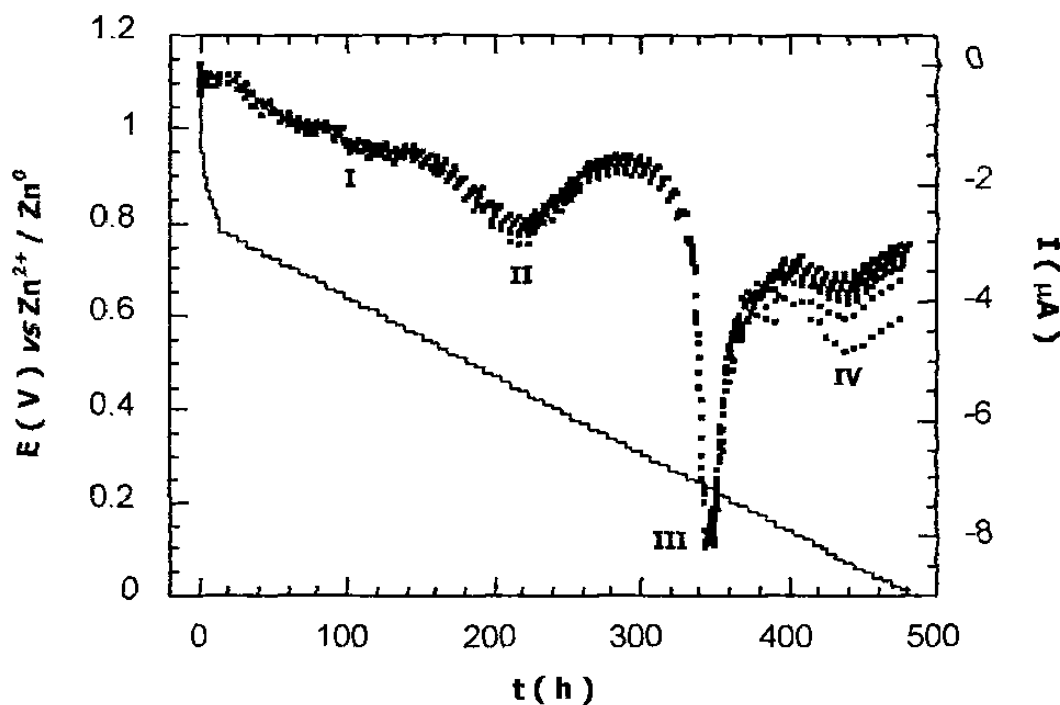
En el diagrama de la figura 45 se puede observar que durante el proceso de reducción se tiene la presencia de cuatro máximos, mientras que durante la oxidación no se observó máximo alguno. Lo anterior confirma que los procesos que suceden en el electrodo de inserción son irreversibles. De acuerdo con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



**Figura 45.** Diagrama  $I$  vs  $E$  obtenido de la carga-descarga de una celda  $Zn / Zn(CF_3SO_3)_2$  0.2 molar en EC + DMSO ( 1:4 ) /  $\beta$ - $MoO_3$ . Velocidad de barrido aplicada de  $\pm 10$  mV / 6 h.

Una vez determinados los procesos que ocurren en el electrodo de inserción, el siguiente paso consistió en determinar la naturaleza de los mismos. Para este propósito, se llevó a cabo la descarga de una celda de configuración  $Zn / Zn(CF_3SO_3)_2$  0.2 molar en EC + DMSO ( 1:4 ) /  $\beta$ - $MoO_3$  aplicando una velocidad de barrido de potencial de  $\pm 10$  mV cada 12 h. En la figura 46 se muestran de manera general las curvas de relajación  $I$ - $t$  para este sistema. En este caso se observa que los máximos detectados se mantienen alejados del equilibrio (  $I \neq 0$  ). Si bien es cierto que pudieran aplicarse condiciones más lentas para lograr el equilibrio, dichas condiciones serían poco prácticas, pues se requerirían largos tiempos de reacción para que esto ocurriera. Además, es importante mencionar que al mantener el experimento por largos tiempos de reacción ( *i. e.* meses ), se produce la corrosión del zinc, así como la descomposición del material activo de la celda electroquímica, ocasionando la falla de

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



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

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

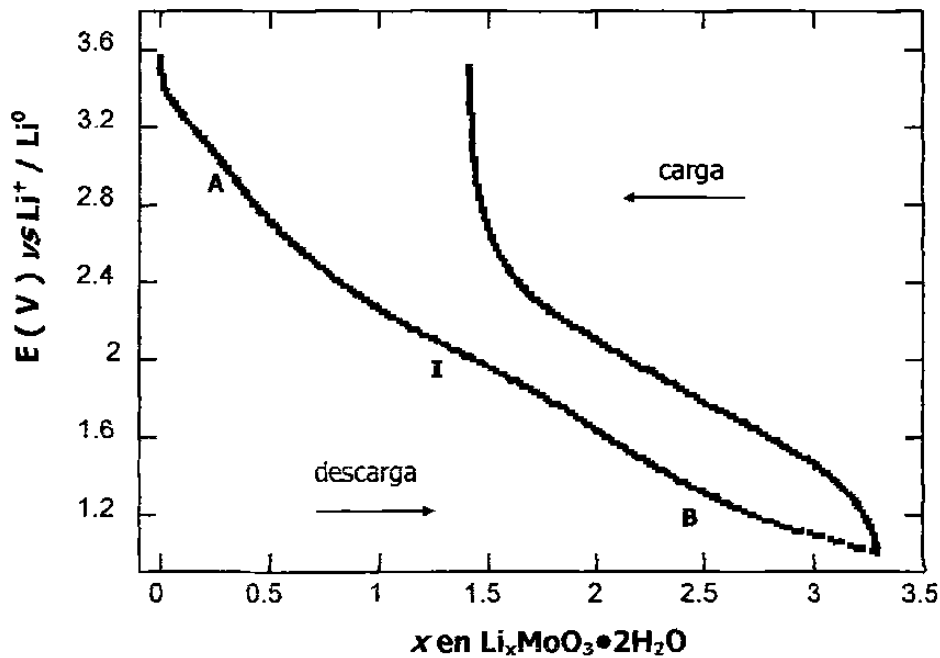
información hasta aquí obtenida se puede inferir que al menos tres de los cuatro procesos detectados corresponderían a transiciones de primer orden ( I, II y III ), mientras que el cuarto y último proceso ( IV ) podría estar asociado a una transición continua de fases. Por lo anterior, el mecanismo de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

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

La inserción electroquímica de iones en materiales amorfos ha llamado la atención en los últimos años debido a que éstos presentan regularmente mejores propiedades electroquímicas que sus homólogos cristalinos. En este sentido y dado que el hidrato de molibdeno precursor de  $\beta\text{-MoO}_3$  es un material amorfo, se consideró de interés llevar a cabo la inserción electroquímica de iones como litio, sodio y zinc en él. De hecho, se han encontrado reportes en bibliografía acerca de la inserción electroquímica de litio en varios hidratos de molibdeno,  $\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (  $0 < n < 2$  ), los cuales son de naturaleza cristalina [166-167, 195-196]. Éstos, presentan una estructura formada por láminas de octaedros  $\text{MoO}_6$  unidos por sus vértices, lo que provee buena conductividad electrónica y una alta movilidad del litio entre las láminas. De acuerdo con lo anterior, es de esperarse que el hidrato obtenido en este trabajo también experimente reacciones de inserción. Así, una vez caracterizado el hidrato, éste fue utilizado como material activo en varias celdas electroquímicas de configuración A( Li, Na y Zn ) / electrolito /  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Las celdas fueron descargadas a distintas condiciones experimentales en modos galvanostático y potencioestático.

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

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



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

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

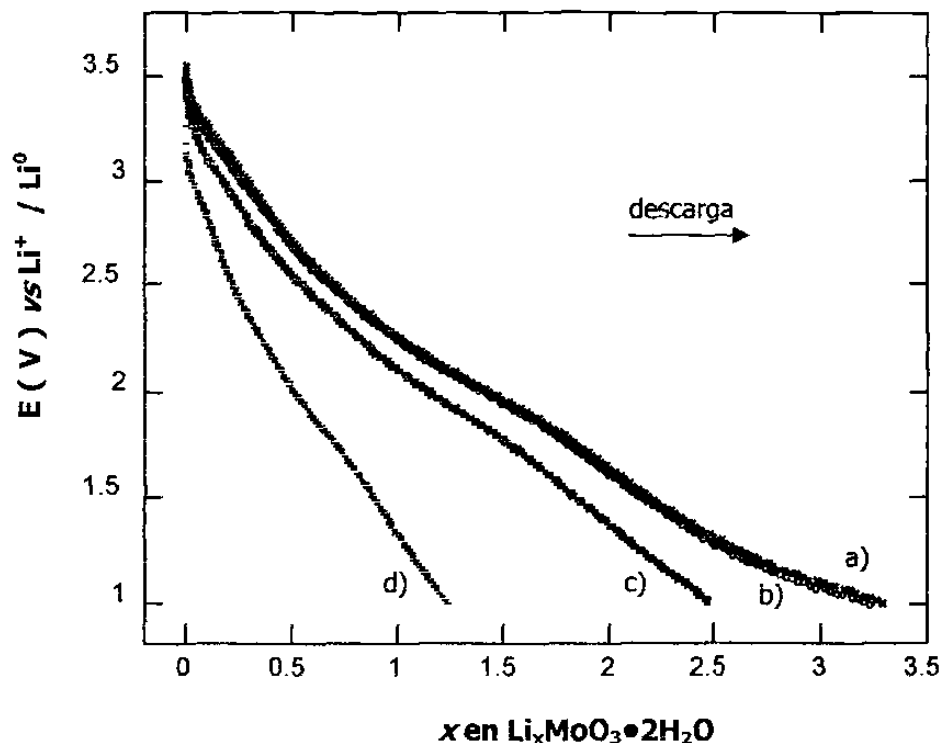
La cantidad máxima insertada en este sistema durante el primer ciclo de carga-descarga fue de 3.2 átomos de litio / fórmula, cantidad equivalente a una capacidad específica de celda de  $490 \text{ Ah} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Esta capacidad resultó ser 20% mayor a la que presentó su homólogo cristalino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



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

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

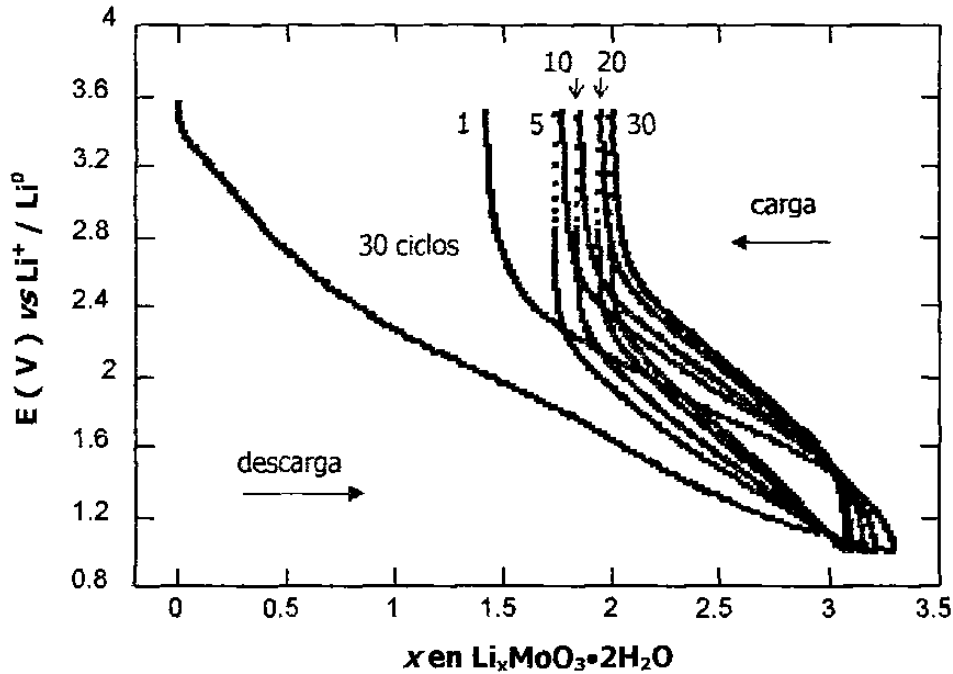
la celda fue de  $x = 1.3$  ( d ), cantidad que correspondió al 40% de la cantidad máxima insertada para una densidad de corriente de  $\pm 80 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$  ( a ).



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

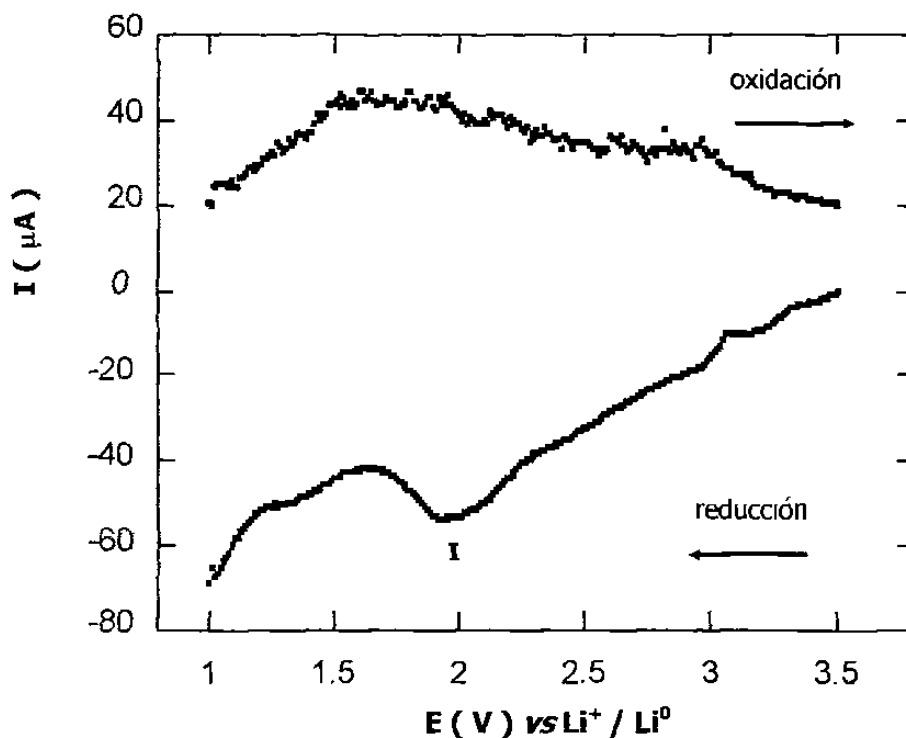
A pesar de las condiciones drásticas utilizadas (  $+ 400 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$  ) la capacidad específica del sistema mostró un valor de  $200 \text{ Ah} \cdot \text{kg}^{-1}$ , capacidad similar a la obtenida por una celda descargada a  $\pm 80 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$  después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

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



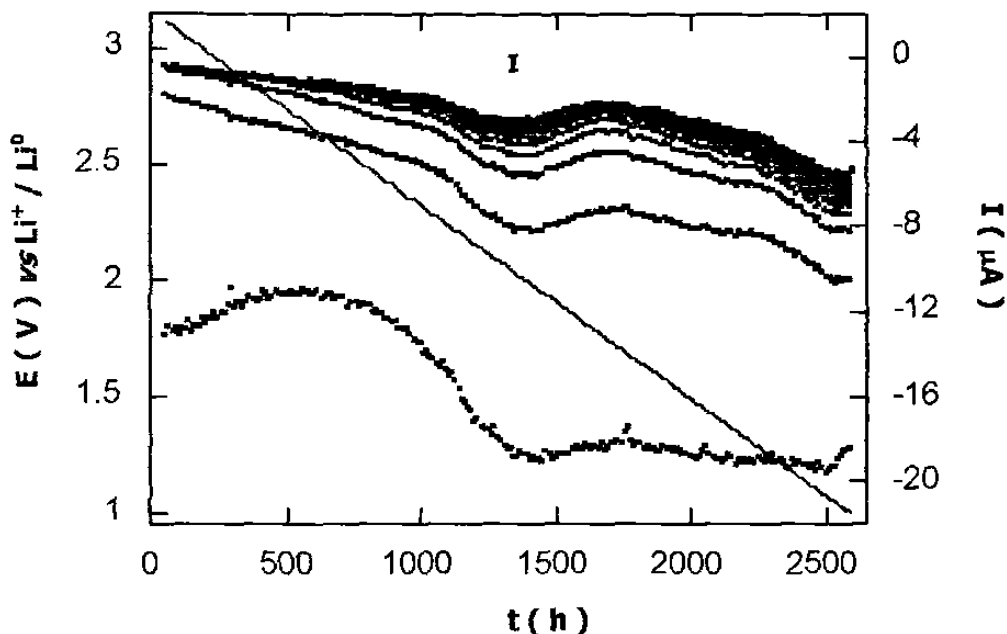
**Figura 49.** Diagrama  $E$  vs  $x$  que muestra hasta 30 ciclos de carga-descarga de una celda de configuración  $\text{Li} / \text{LiPF}_6$  1 molar en  $\text{EC} + \text{DMC}$  ( 1:1 ) /  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Densidad de corriente aplicada de  $\pm 80 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

En un experimento realizado bajo condiciones potencioestáticas, en el cual se llevó a cabo la descarga de una celda  $\text{Li} / \text{LiPF}_6$  1 molar en  $\text{EC} + \text{DMC}$  ( 1:1 ) /  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a  $1.0 \text{ V vs Li}^+ / \text{Li}^0$ , se detectó a través del diagrama  $I$  vs  $E$  la presencia de un máximo ( marcado como I ) durante el proceso de reducción, ver figura 50. De acuerdo con el potencial al que aparece éste ha sido asociado con el suave cambio de pendiente observado en la figura 47. Asimismo, se observó que durante el proceso de oxidación el sistema no mostró la presencia de algún máximo, lo que confirma que el proceso que sucede en el electrodo de inserción no es reversible.



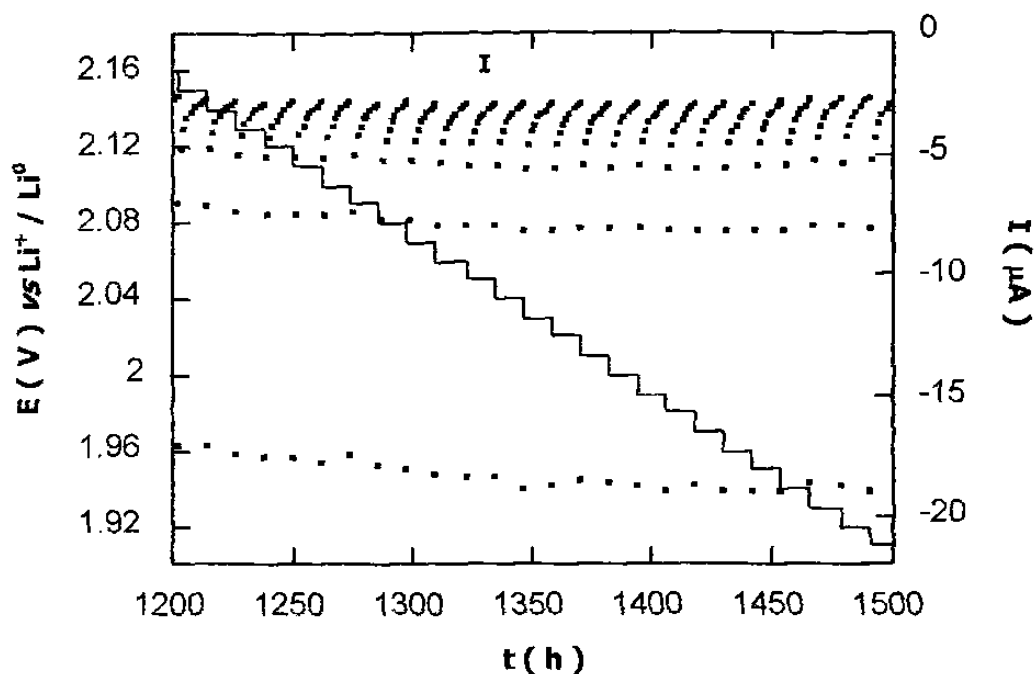
**Figura 50.** Diagrama  $I$  vs  $E$  obtenido de una celda de configuración  $\text{Li} / \text{LiPF}_6$  1 molar en  $\text{EC} + \text{DMC} (1:1) / \text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Velocidad de barrido aplicada de  $\pm 10 \text{ mV} / 2 \text{ h}$ .

A fin de determinar la naturaleza del proceso detectado en el electrodo de inserción, se llevó a cabo la descarga de una celda de configuración  $\text{Li} / \text{LiPF}_6$  1 molar en  $\text{EC} + \text{DMC} (1:1) / \text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a  $1.0 \text{ V vs Li}^+ / \text{Li}^0$  aplicando una velocidad de barrido de  $\pm 10 \text{ mV}$  cada  $12 \text{ h}$ . En el diagrama de la figura 51 se muestra de manera general el comportamiento electroquímico de las curvas de relajación  $I-t$  para este sistema. En éste se puede apreciar la presencia del máximo de reducción  $I$ , donde se nota claramente como el sistema se encuentra alejado del equilibrio ( $I \neq 0$ ). Sin embargo, la aplicación de condiciones más lentas reacción, permite que el sistema alcance el equilibrio en cada paso de potencial.



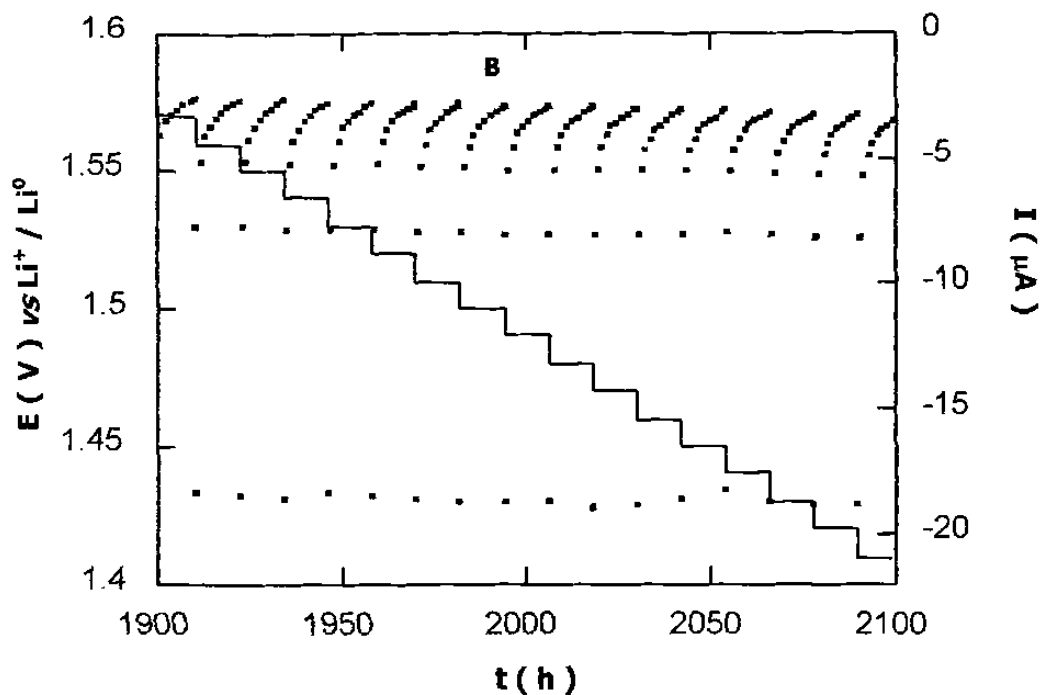
**Figura 51.** Diagrama obtenido de la descarga de una celda  $\text{Li} / \text{LiPF}_6$  1 molar en  $\text{EC} + \text{DMC}$  (1:1) /  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Velocidad de barrido aplicada de  $\pm 10 \text{ mV} / 12 \text{ h}$ .

El análisis de las curvas I-t pertenecientes a la zona vecina al máximo de reducción I reveló que éstas presentan una relajación similar antes y después del máximo para cada paso de potencial, situación que es típica de una transición continua de fases, ver figura 52. En este caso también puede observarse cómo el sistema se mantiene próximo al equilibrio en cada paso de potencial. En vista de que este sistema experimenta una transición continua de fases, se puede suponer que las regiones A y B corresponden a regiones de disolución sólida, proponiendo que se está ante un sistema que se presenta como una región de disolución sólida en todo el intervalo de composición, es decir un verdadero electrodo de disolución sólida.



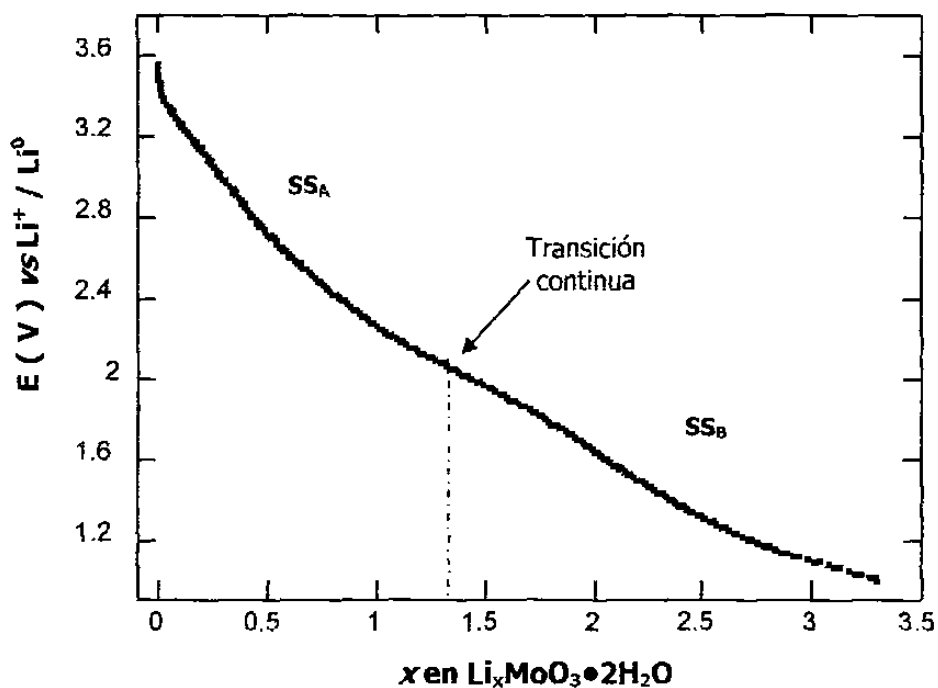
**Figura 52.** Porción del diagrama correspondiente a la zona vecina al máximo de reducción I del sistema Li / LiPF<sub>6</sub> 1 molar en EC + DMC ( 1:1 ) / MoO<sub>3</sub>•2H<sub>2</sub>O.

El análisis de las curvas de relajación I-t correspondientes a las zonas A y B, reveló que éstas presentan un comportamiento similar al anteriormente descrito, ver figura 53. Esta situación confirmó el hecho de que ambas regiones corresponden a regiones monofásicas, donde la difusión del ion litio es quien gobierna la reacción de inserción.



**Figura 53.** Porción del diagrama correspondiente a la región B del sistema Li / LiPF<sub>6</sub> 1 molar en EC + DMC ( 1:1 ) / MoO<sub>3</sub>•2H<sub>2</sub>O.

En base a la información electroquímica se llevó a cabo la construcción de un diagrama de fases potencial-composición, en el cual se representó las dos regiones de disolución sólida separadas por una transición continua, ver figura 54.



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

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

**Tabla VIII**

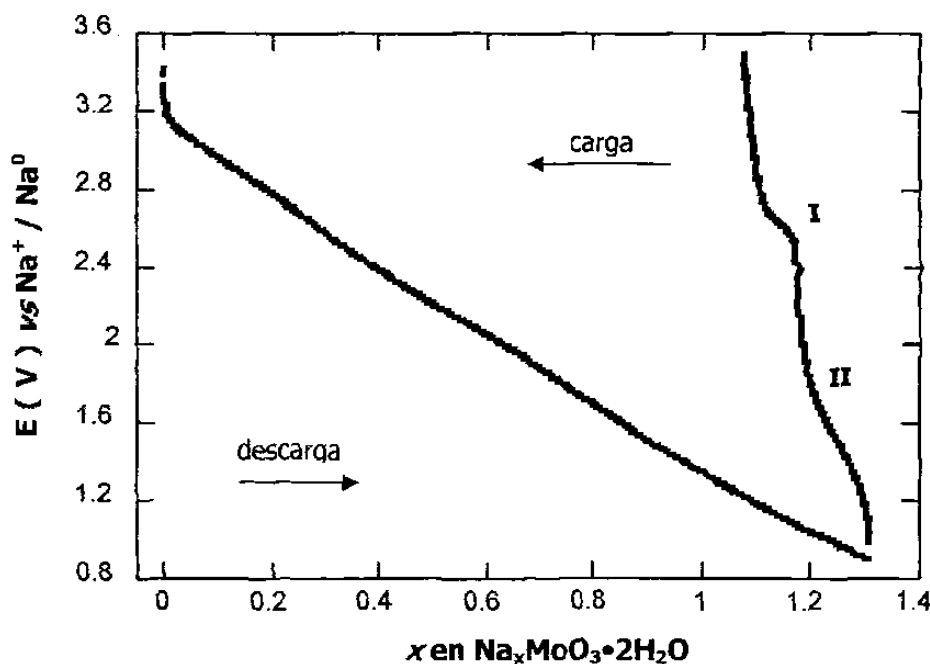
Límites de composición de las regiones de disolución sólida detectadas en el sistema Li / LiPF<sub>6</sub> 1 molar en EC + DMC ( 1:1 ) / MoO<sub>3</sub>•2H<sub>2</sub>O.

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



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

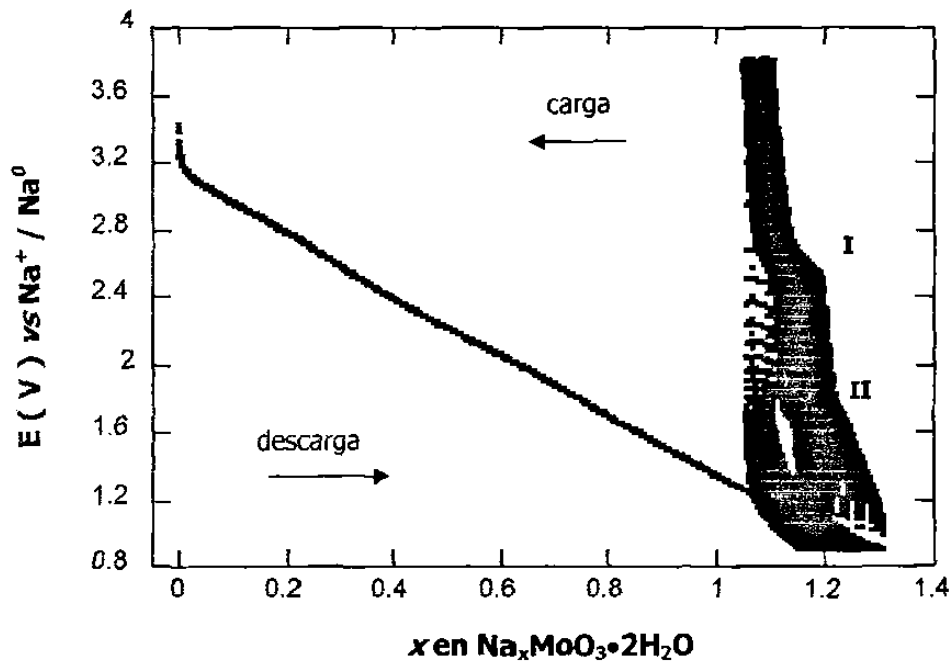
Buscando complementar la información acerca del comportamiento electroquímico de  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ante el proceso de inserción de iones monovalentes, se decidió llevar a cabo la inserción de sodio. Para este propósito, se llevó a cabo la carga-descarga de una serie de celdas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



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

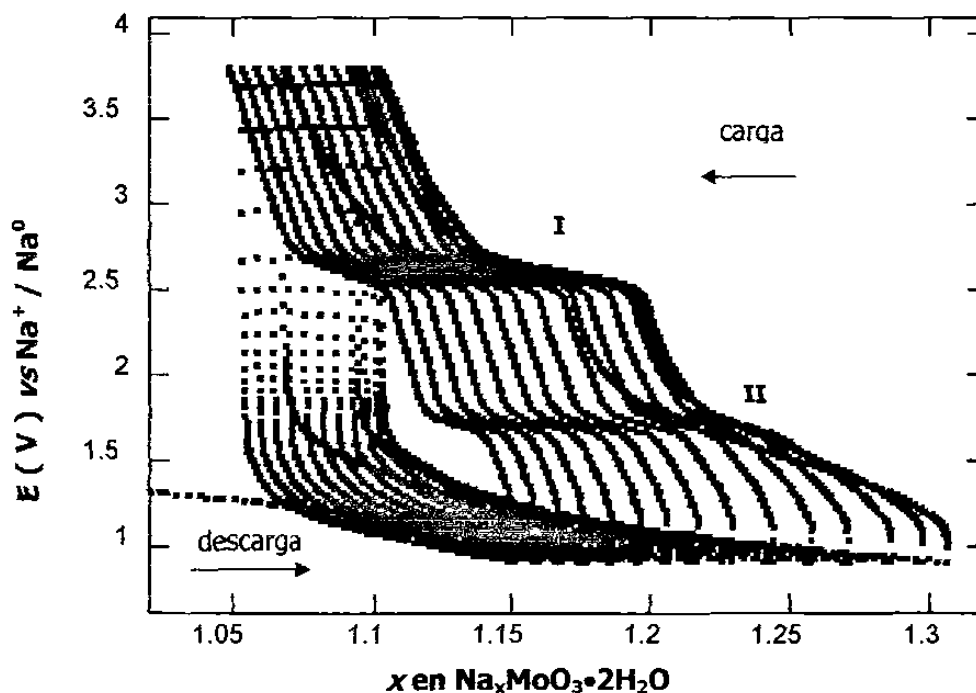
En este sistema la cantidad máxima insertada de sodio fue de 1.3 átomos de sodio / fórmula, sin embargo el sistema se mostró incapaz de extraer completamente todo el sodio incorporado durante el primer ciclo de carga-descarga, pues no pudo recuperarse el 85% de la cantidad insertada inicialmente.

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



**Figura 56.** Diagrama E vs x donde se muestran 15 ciclos de carga-descarga para el sistema Na / 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>.

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



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

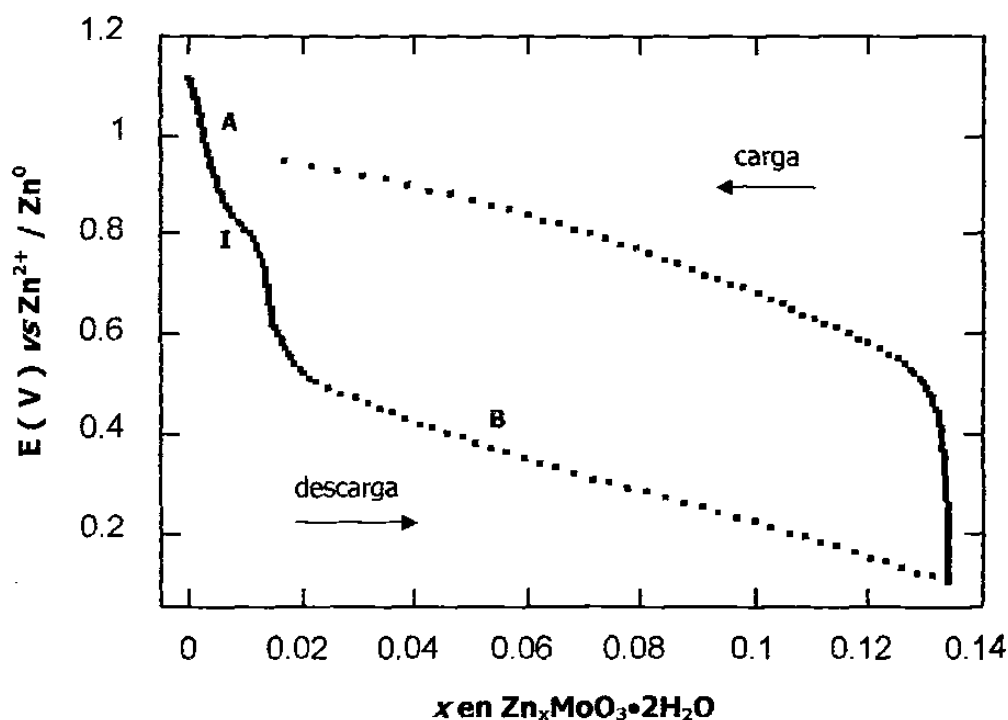
Cabe mencionar que si bien este sistema mostró una capacidad específica de  $190 \text{ Ah} \cdot \text{kg}^{-1}$ , ésta no pudo compararse con la de su homólogo cristalino debido a que no se han encontrado reportes en la bibliografía. Sin embargo, este valor es 40%

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

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

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

La inserción de zinc se llevó a cabo a través de la descarga de una celda de configuración Zn / Zn(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0.2 molar en EC + DMSO ( 1:4 ) / MoO<sub>3</sub>•2H<sub>2</sub>O, la cual presentó un voltaje de salida de 1.1 V. Considerando la lenta difusión del zinc, la celda fue descargada a ± 10 mV / 6 h. El diagrama E vs x de una celda Zn / Zn(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0.2 molar en EC + DMSO ( 1:4 ) / MoO<sub>3</sub>•2H<sub>2</sub>O descargada a 0.01 V vs Zn<sup>2+</sup> / Zn<sup>0</sup> reveló la presencia de una caída abrupta de potencial A, una región de potencial constante ( I, ~ 0.8 V vs Zn<sup>2+</sup> / Zn<sup>0</sup> ) y por último una región de potencial semi-constante B, ver figura 58. En este caso, la máxima composición alcanzada fue de 0.13 átomos de zinc / fórmula, cantidad similar a la obtenida durante la inserción de zinc en β-MoO<sub>3</sub>.



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

En este caso, al igual que en la inserción de sodio en  $\beta$ - $MoO_3$ , el empleo de condiciones lentas de reacción imposibilitó recopilar la información necesaria para determinar la naturaleza de los procesos detectados en el electrodo para este sistema.

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

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

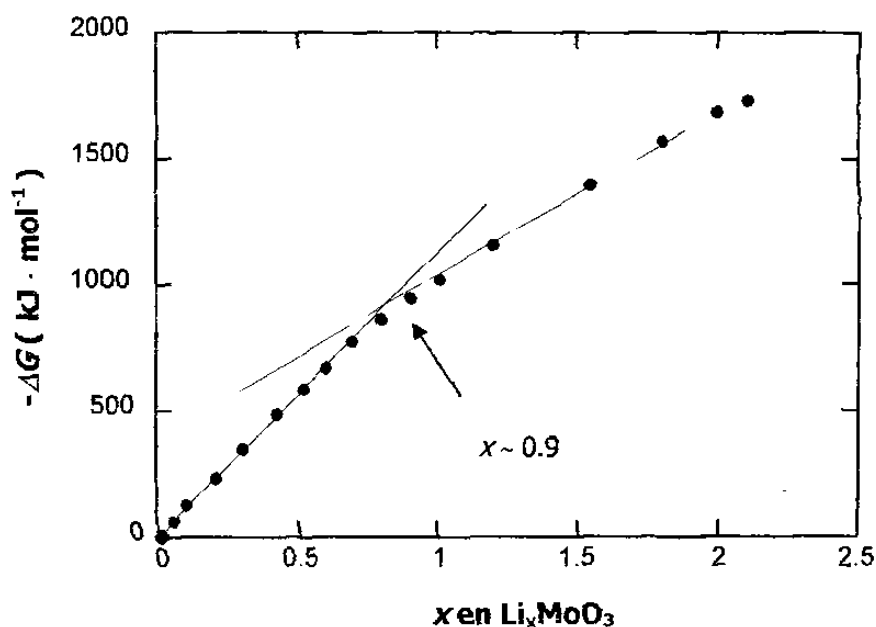
### **3.5 Termodinámica de las reacciones de inserción**

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

#### **3.5.1 Determinación de la energía libre, $\Delta G$ , en los sistemas $A$ ( $A = \text{Li, Na y Zn}$ ) / electrolito / $M$ ( $M = \beta\text{-MoO}_3$ y $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )**

La determinación del  $\Delta G$  para el sistema  $\text{Li} / \text{LiPF}_6$  1 molar en  $\text{EC} + \text{DMC}$  ( 1:1 ) /  $\beta\text{-MoO}_3$  se llevó a cabo a través de la descarga de una celda hasta 1.0 V vs  $\text{Li}^+ / \text{Li}^0$ , donde se aplicó una velocidad de barrido de  $\pm 10$  mV cada 12 h.

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

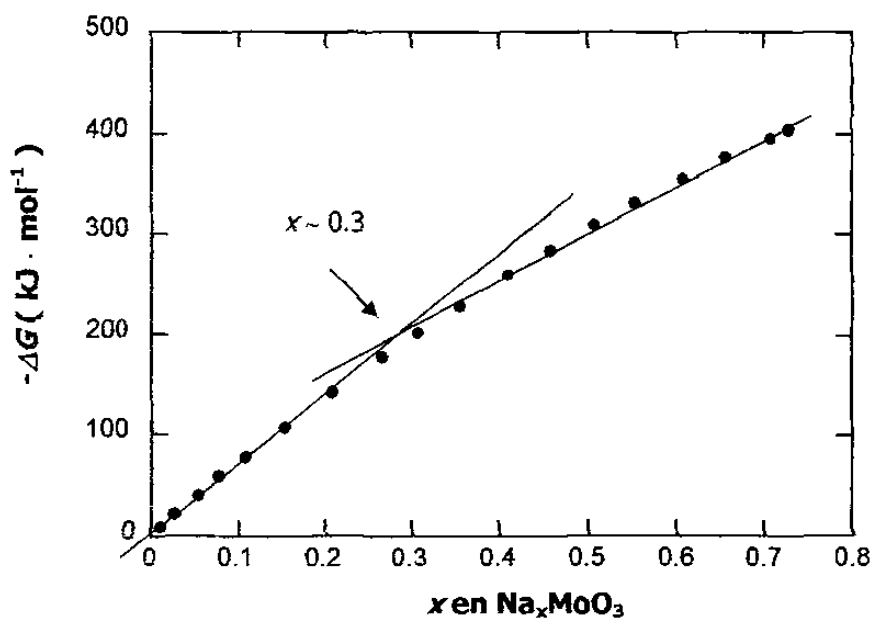


**Figura 59.** Variación de la energía libre de reacción en función de la composición (  $\Delta G$  vs  $x$  ) del sistema Li /  $\text{LiPF}_6$  1 molar en EC + DMC ( 1:1 ) /  $\beta\text{-MoO}_3$ .

Cabe recordar que en el diagrama E vs  $x$  del sistema Li /  $\text{LiPF}_6$  1 molar en EC + DMC ( 1:1 ) /  $\beta\text{-MoO}_3$  fueron detectados dos procesos ( I y II ), sin embargo, en este caso la curva  $\Delta G$  vs  $x$  no mostró alguna característica que permitiera relacionar a ésta con el proceso I, lo cual debería ocurrir para una composición cercana a  $x = 0.3$ . Este hecho pudo deberse a que la energía involucrada fue tan pequeña que el sistema no

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

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

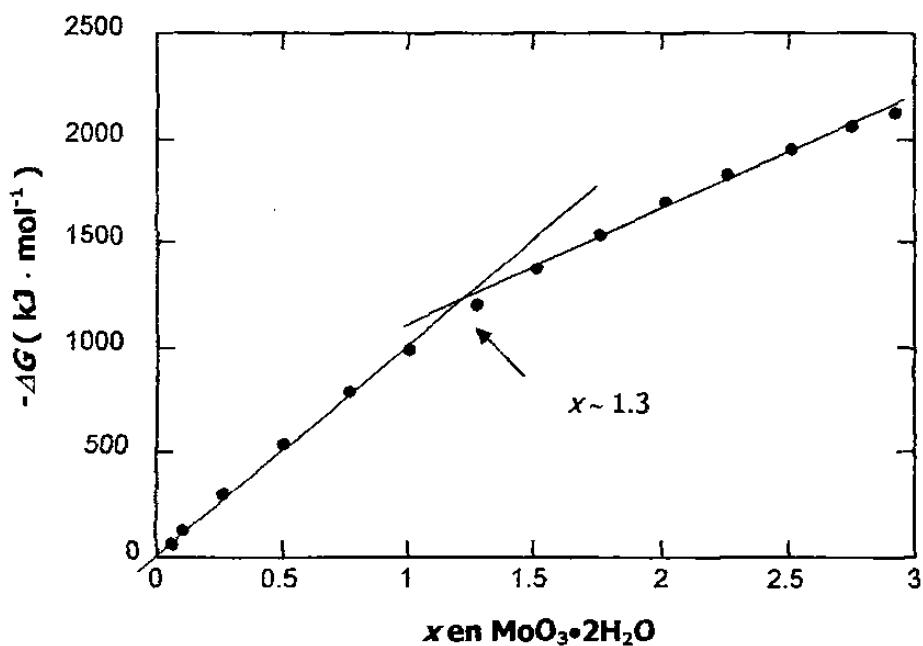


**Figura 60.** Variación de la energía libre de reacción en función de la composición ( $\Delta G$  *vs*  $x$ ) del sistema Na / NaClO<sub>4</sub> 1 molar en PC /  $\beta$ -MoO<sub>3</sub>.



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

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



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

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

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

### **3.6 Cinética de las reacciones de inserción**

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

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

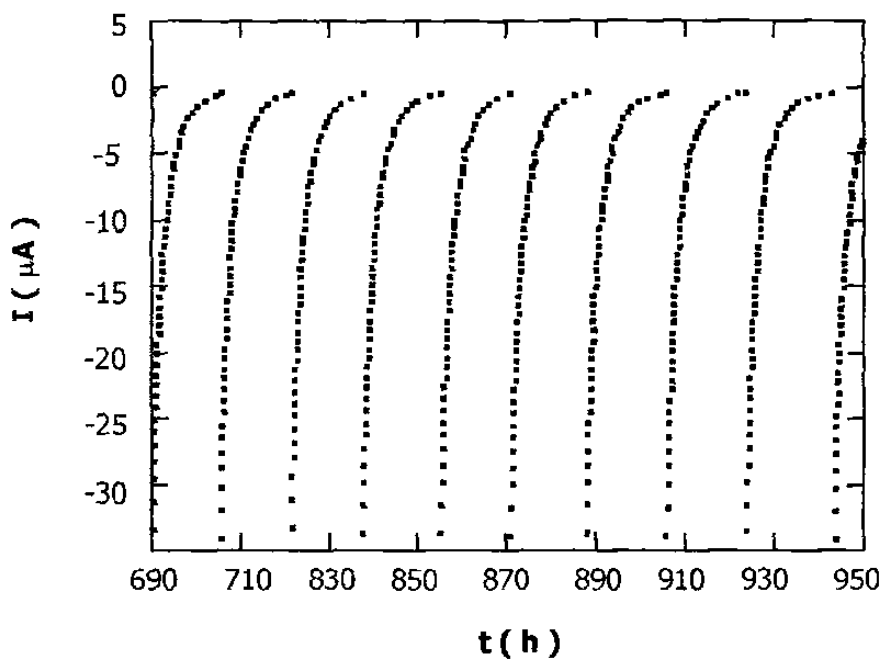
factor  $L$  estaría relacionado con el tamaño de partícula, a través del radio de la misma, esto es,  $L = r / 3$ .

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

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

La evaluación de  $D$  en cada uno de los sistemas electroquímicos se realizó a partir del análisis de los datos obtenidos de la descarga de una celda electroquímica bajo condiciones lentas de reacción aplicando una velocidad de barrido de  $\pm 10$  mV cada 12 h. Los datos fueron recopilados en un sistema multicanal potenciostato / galvanostato tipo *MacPile*<sup>TM</sup>, donde se evaluó la carga (  $Q$  ) que pasa por el sistema al aplicar pequeños pasos de potencial. Dada la resolución del *MacPile*<sup>TM</sup>, una de las ventajas que presenta es que se pueden obtener una gran cantidad de puntos en cada paso de potencial, permitiendo tener datos más precisos para llevar a cabo una buena evaluación. Cabe mencionar que el análisis se realizó en aquellas zonas donde el sistema se comportó de manera homogénea, es decir, donde se detectó la presencia de una sola fase.

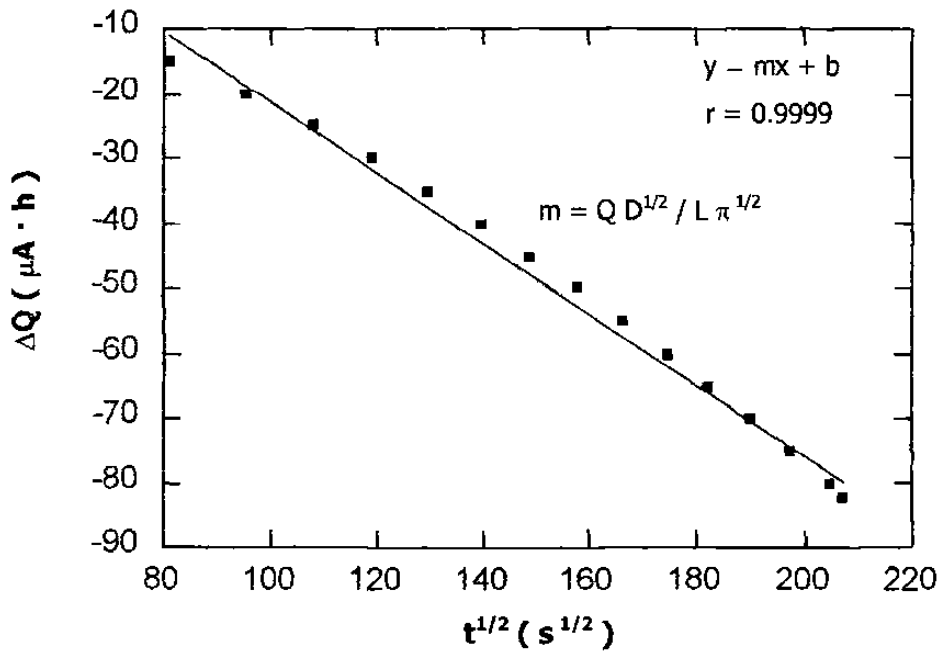
En la figura 62 se observan las curvas de relajación I-t de una de las regiones donde se evaluó el coeficiente de difusión química, en donde se puede apreciar como para cada paso de potencial se alcanza el equilibrio ( $I = 0$ ).



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

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

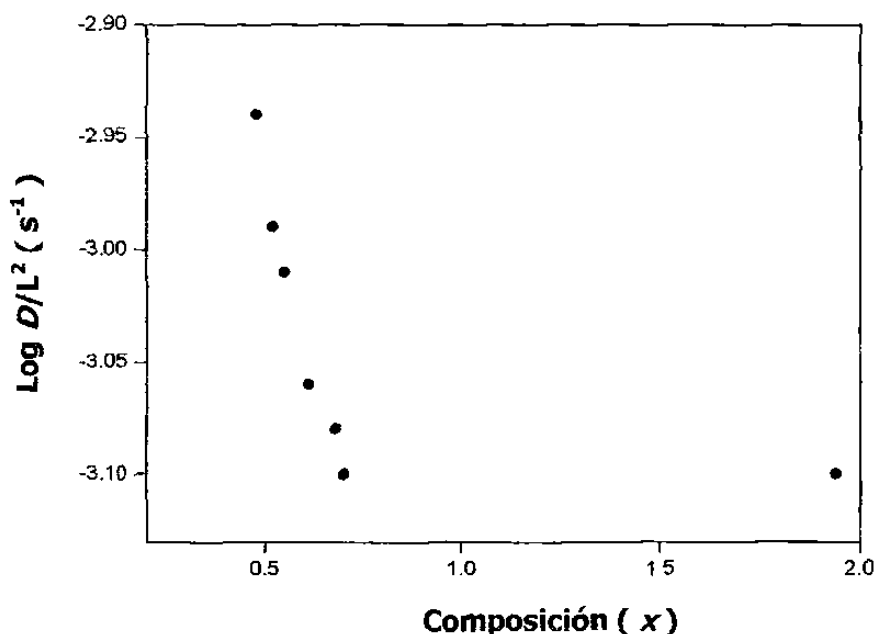
Una vez realizada la descarga de las celdas electroquímicas, la determinación de  $D$  se realizó aplicando la aproximación de los tiempos cortos, utilizando para ello la pendiente de la recta  $\Delta Q$  vs  $t^{1/2}$  y la carga total ( $Q_t$ ) que circuló por el sistema durante todo el paso de potencial,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



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

En la figura 64 se muestra la variación de  $D / L^2$  en función de la composición,  $x$ , para el sistema Li / LiPF<sub>6</sub> 1 molar en EC + DMC ( 1:1 ) / β-MoO<sub>3</sub>. En ésta se puede apreciar como a medida que se incrementa el contenido en litio la difusión del mismo disminuye de forma gradual, situación que ocurre debido a la dificultad para acomodar

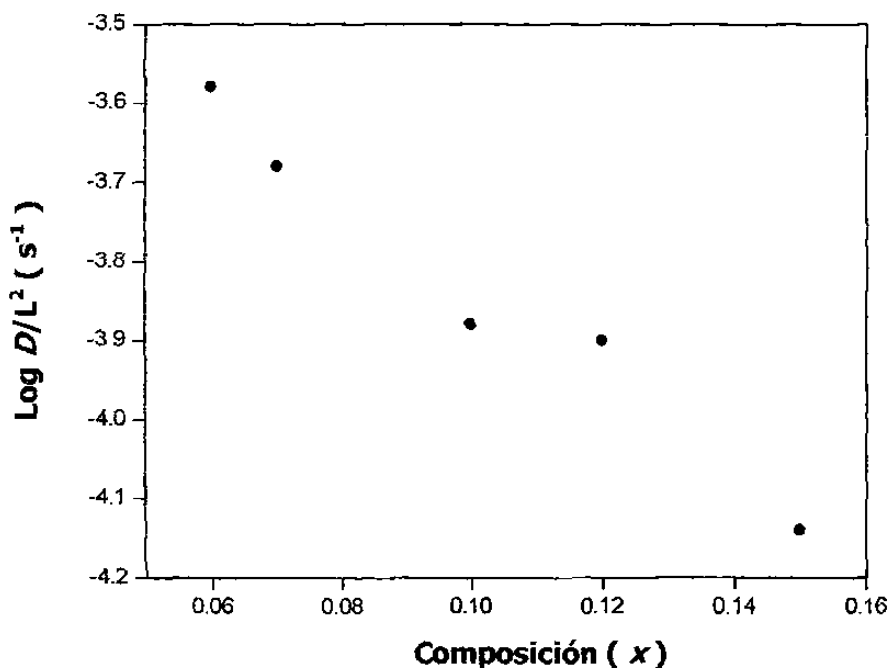
cada vez más litio dentro del enrejado cristalino de  $\beta\text{-MoO}_3$ , sin embargo al acomodar aproximadamente 0.7 átomos de litio el coeficiente de difusión se mantiene constante hasta alcanzar una composición de  $x \sim 2$ , sin embargo la cantidad de datos recolectados no fue suficiente para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



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

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

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



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

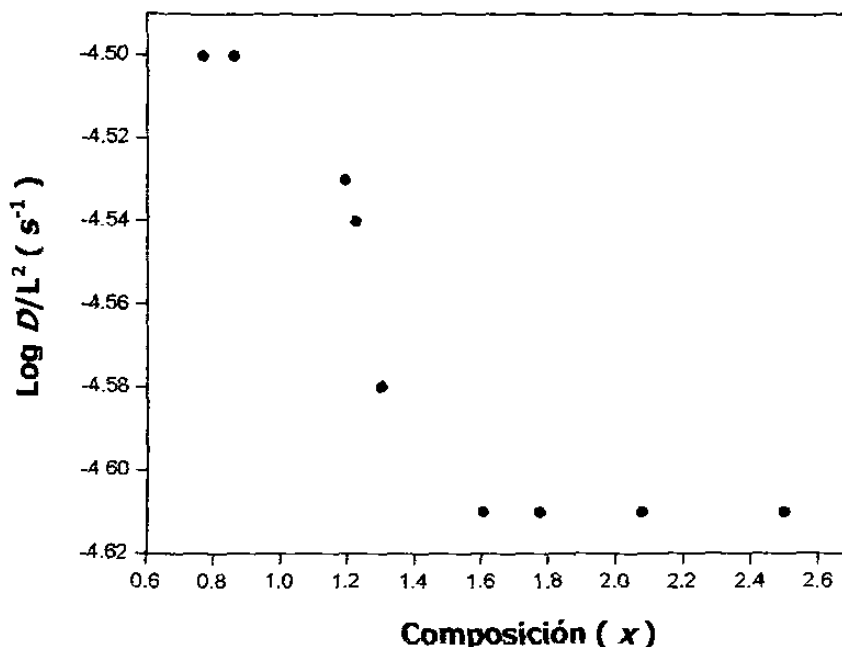
En este caso los valores de  $D/L^2$  son del orden de  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , sin embargo, haciendo la misma consideración que en el caso anterior, el valor de  $D$  sería del orden de  $10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Esta situación no es de extrañarse puesto que el sodio presenta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

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

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

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





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

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

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

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

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

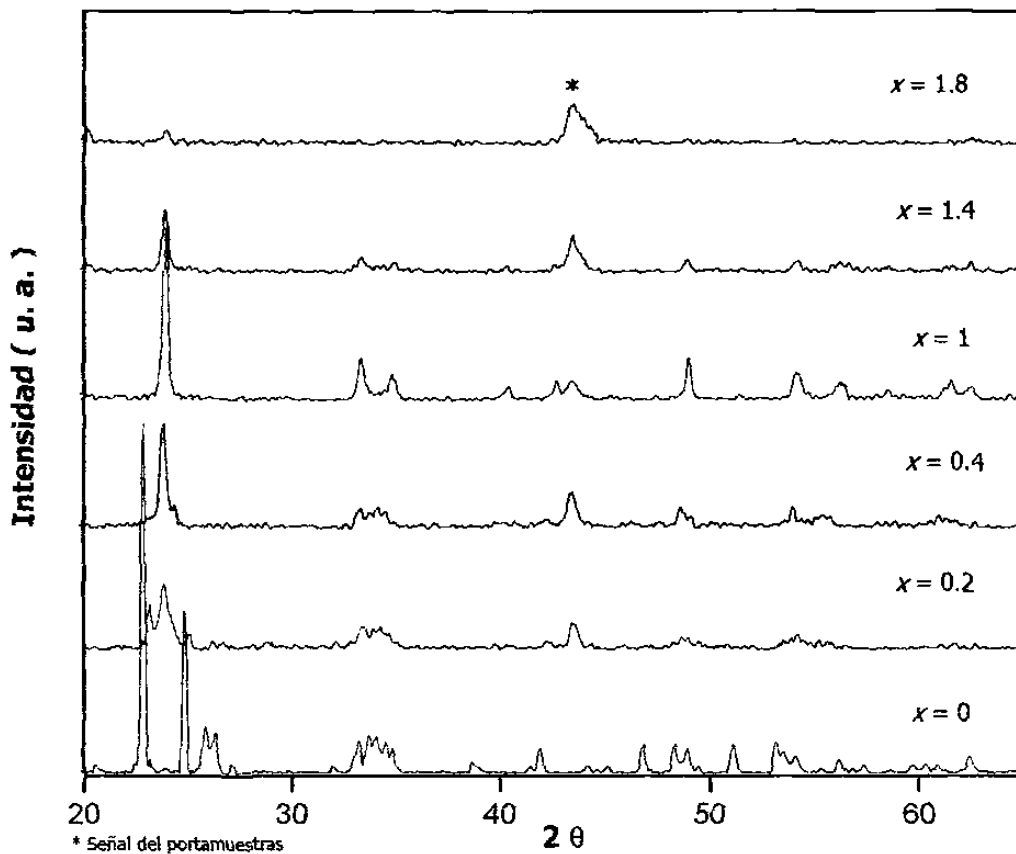
La preparación de los bronce  $\text{A}_x\text{MoO}_3$  se llevó a cabo mediante la reacción de inserción de litio, sodio y zinc en  $\beta\text{-MoO}_3$  por medio de métodos electroquímicos. Así, una vez preparados y aislados, estos bronce fueron caracterizados a través de la técnica de difracción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

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

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

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

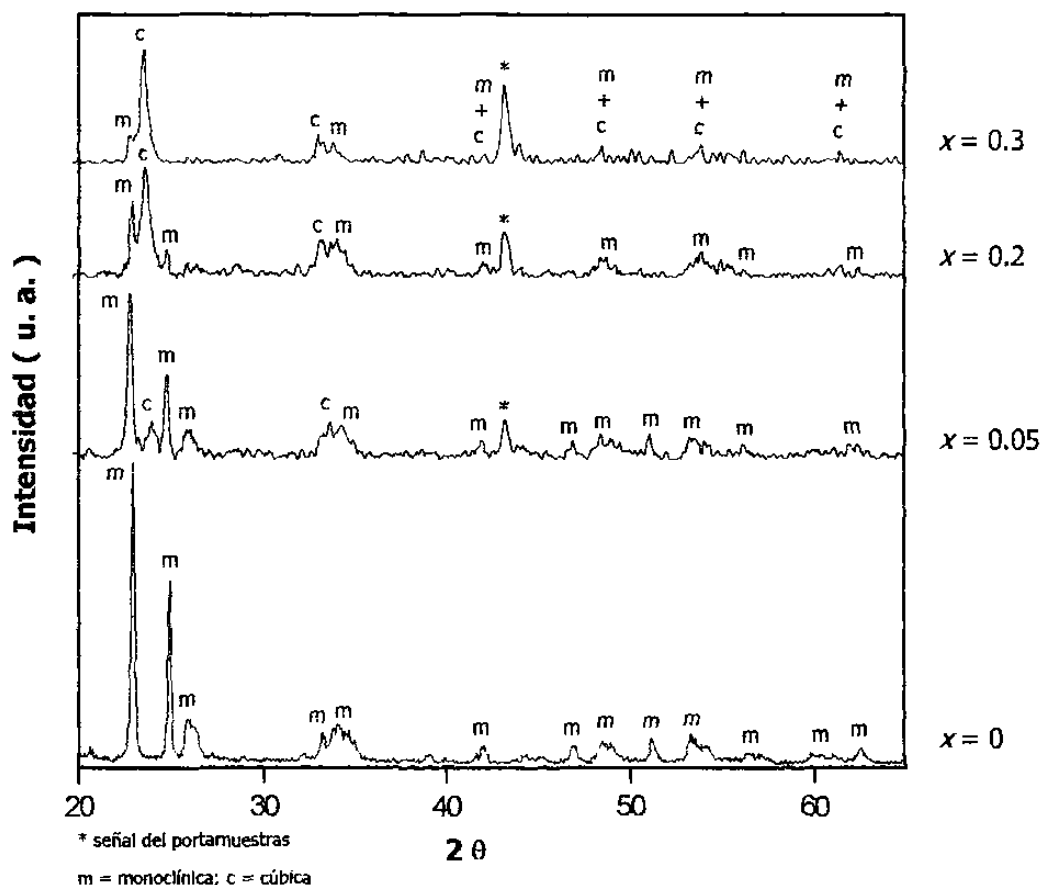
En la figura 67 se muestran los diagramas de difracción de rayos-X obtenidos del análisis de algunos bronces  $\text{Li}_x\text{MoO}_3$  en donde se puede observar como a medida que se incrementa el contenido en litio, el material anfitrión experimenta importantes cambios estructurales, los cuales se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



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

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

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



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

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

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

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

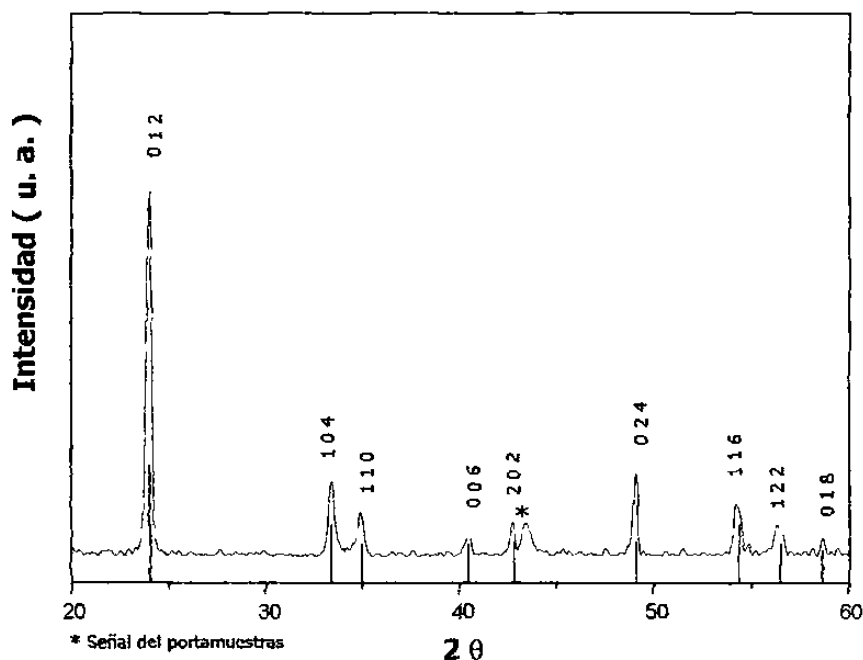
**Tabla IX**

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

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

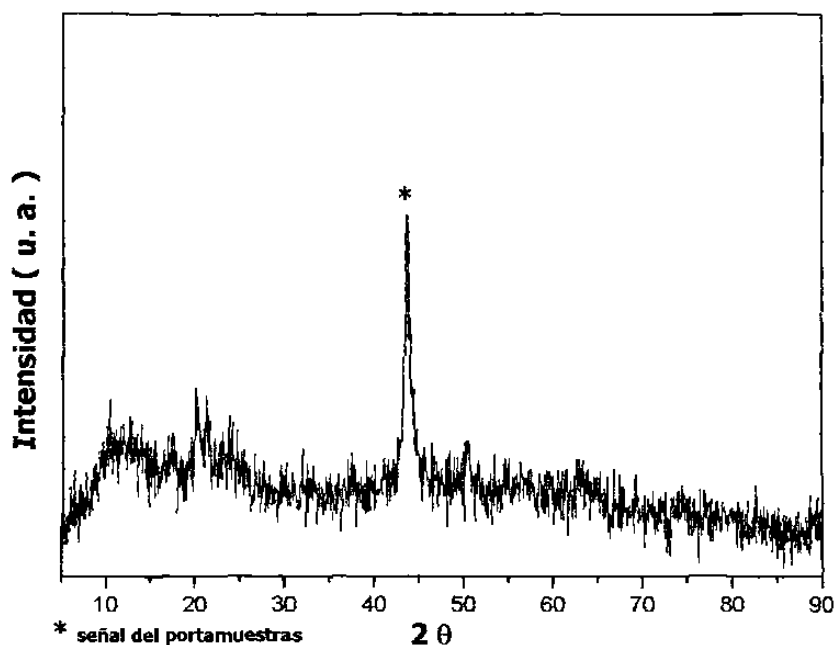
\* Bronce sintetizado en este trabajo

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



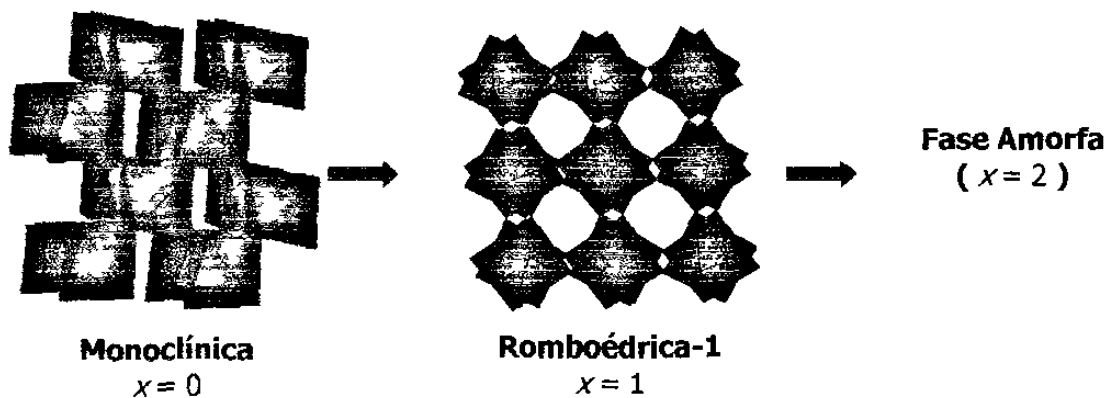
**Figura 69.** Diagrama de difracción de rayos-X correspondiente al bronce  $\text{LiMoO}_3$ .

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



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

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



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



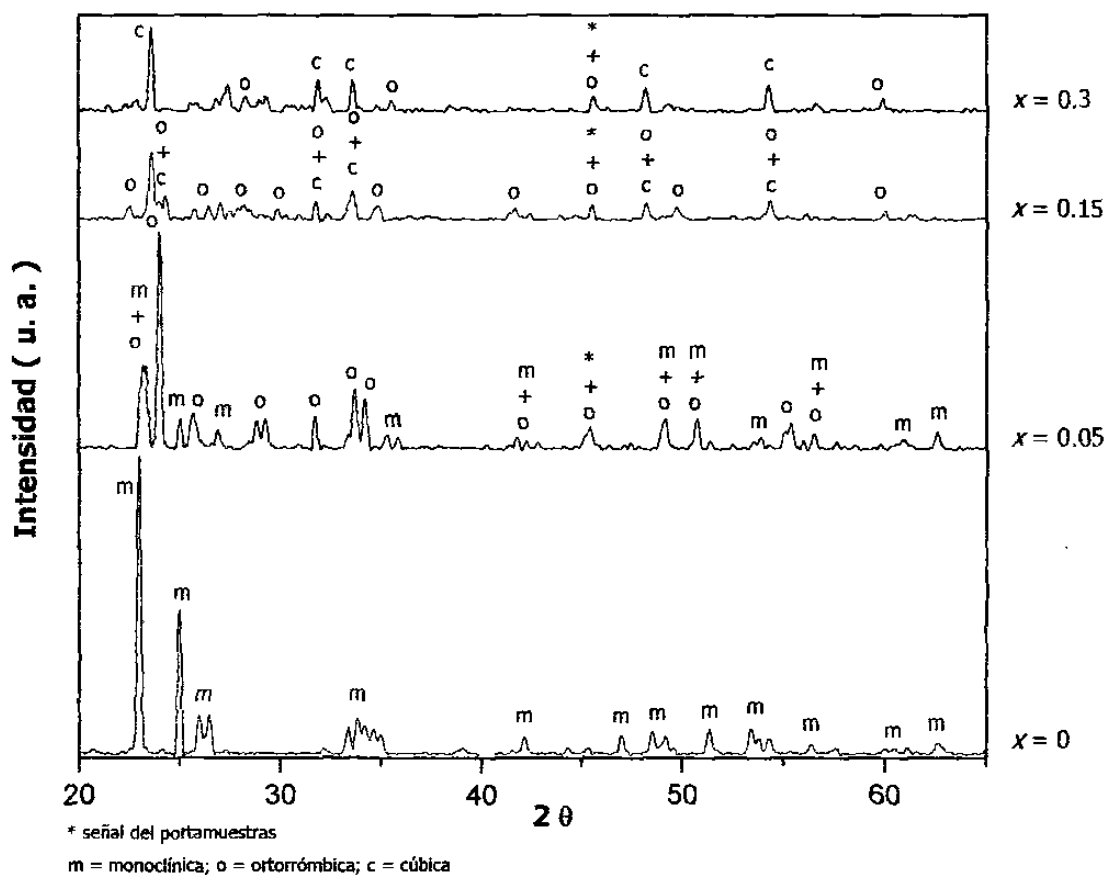
### 3.7.2 Bronces $\text{Na}_x\text{MoO}_3$

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

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

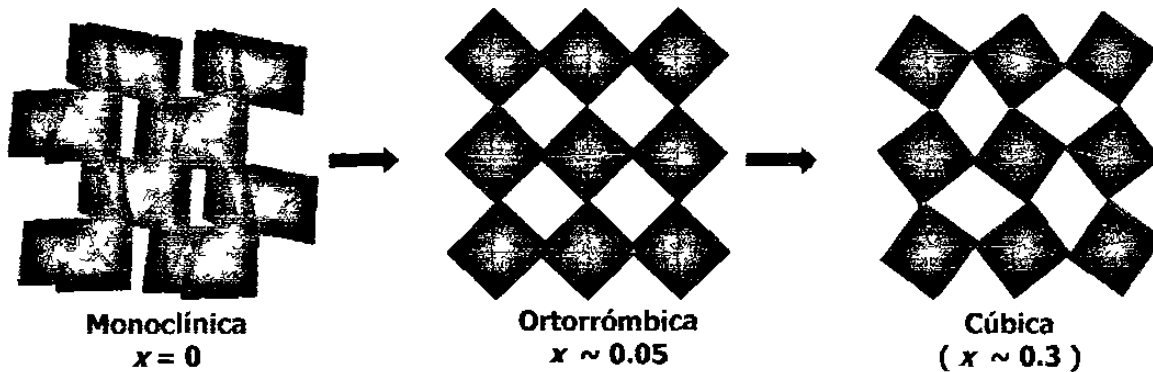
En la figura 72 se muestran los diagramas de difracción de rayos-X de varios bronces  $\text{Na}_x\text{MoO}_3$ . En éstos se puede apreciar como a medida que se incrementa la cantidad de sodio van apareciendo nuevas reflexiones, mientras que algunas de las existentes van disminuyendo su intensidad hasta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

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



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

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



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

Cabe mencionar que aún y cuando fueron detectados cambios estructurales en el material de partida ( $\beta\text{-MoO}_3$ ) durante el proceso de inserción de sodio y que se preparó una gran cantidad de bronces  $\text{Na}_x\text{MoO}_3$  en todo el intervalo de composición, no fue posible obtener alguno de éstos en forma pura, ya que en todos los diagramas de difracción de rayos-X se detectó la presencia de más de una fase. Esta situación se atribuyó, de acuerdo al tipo de estructuras detectadas, a que sólo se requirió de una pequeña torsión de los octaedros  $\text{MoO}_6$  para cambiar de un tipo de simetría a otro, lo que provocó que se tuviera una mezcla de fases en todo los casos.

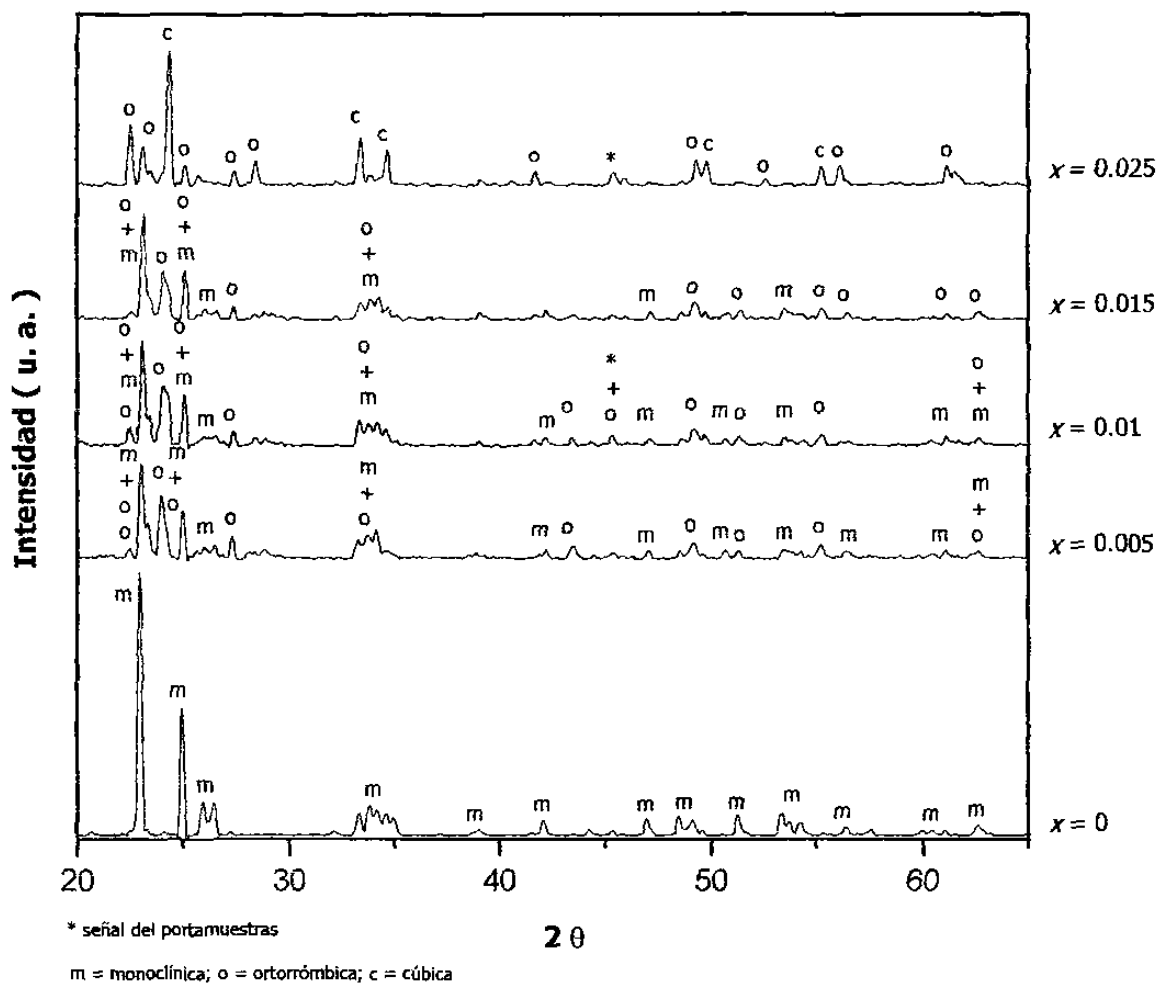
### 3.7.3 Bronces $\text{Zn}_x\text{MoO}_3$

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

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

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

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



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

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

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

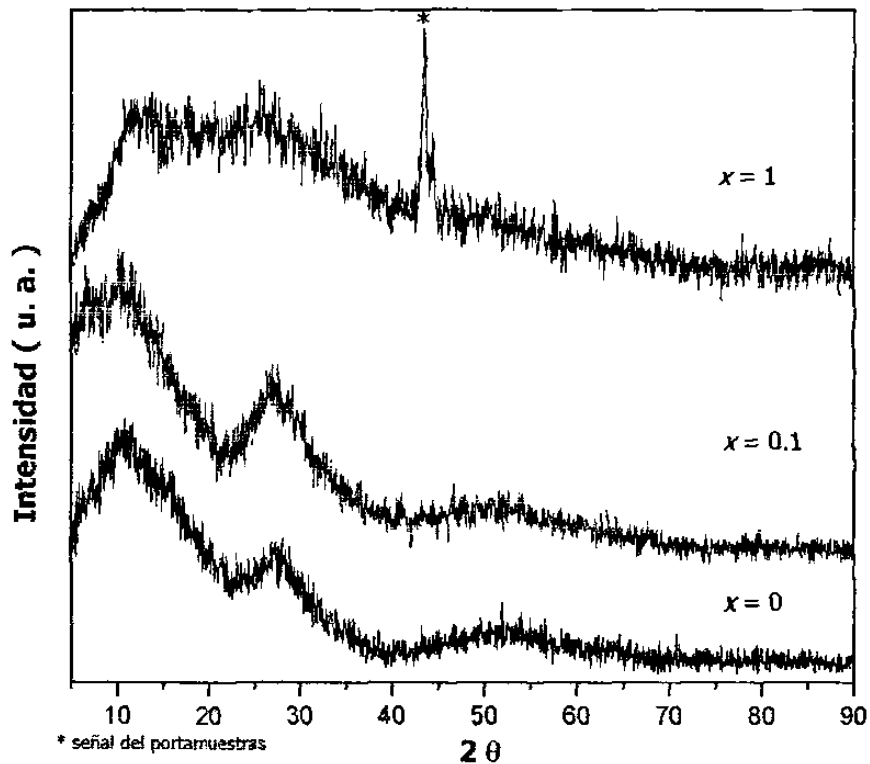
Es importante mencionar que las transformaciones estructurales observadas en los bronceos  $A_x\text{MoO}_3$ , guardan una estrecha relación con los procesos electroquímicos detectados en el electrodo durante la inserción tanto de litio, sodio y zinc en  $\beta\text{-MoO}_3$ , los cuales fueron analizados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

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

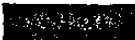
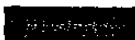





#### **3.8.1 Medición de color**

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



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

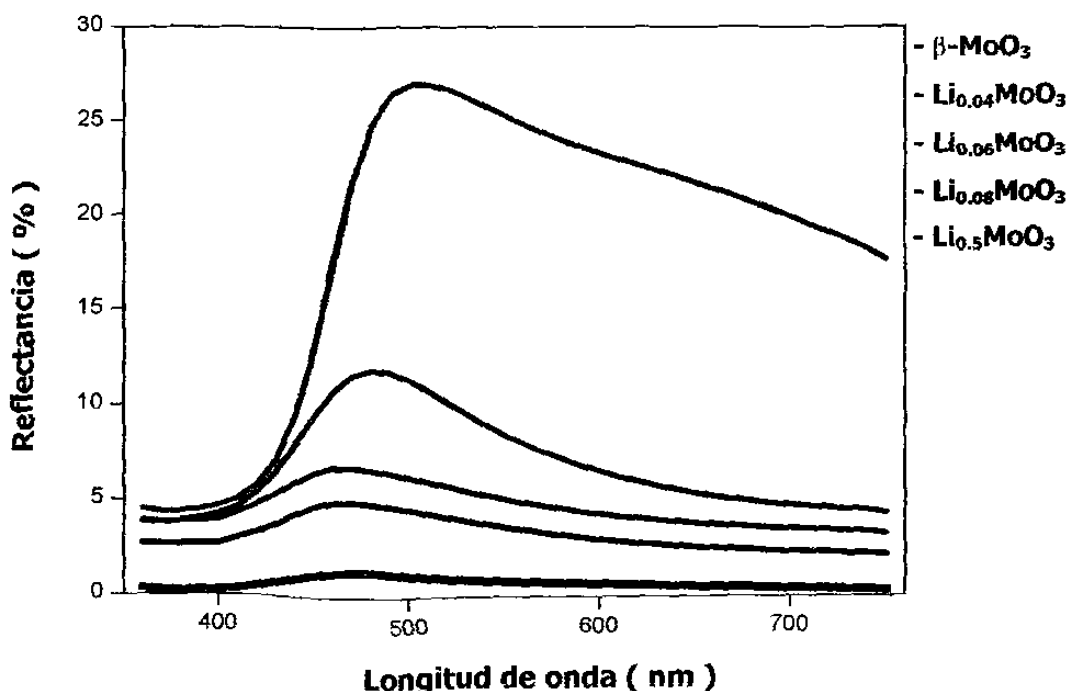
**Tabla X**  
Variación de color conforme aumenta la concentración de litio en los broncees  $\text{Li}_x\text{MoO}_3$ .

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

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

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

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








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

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

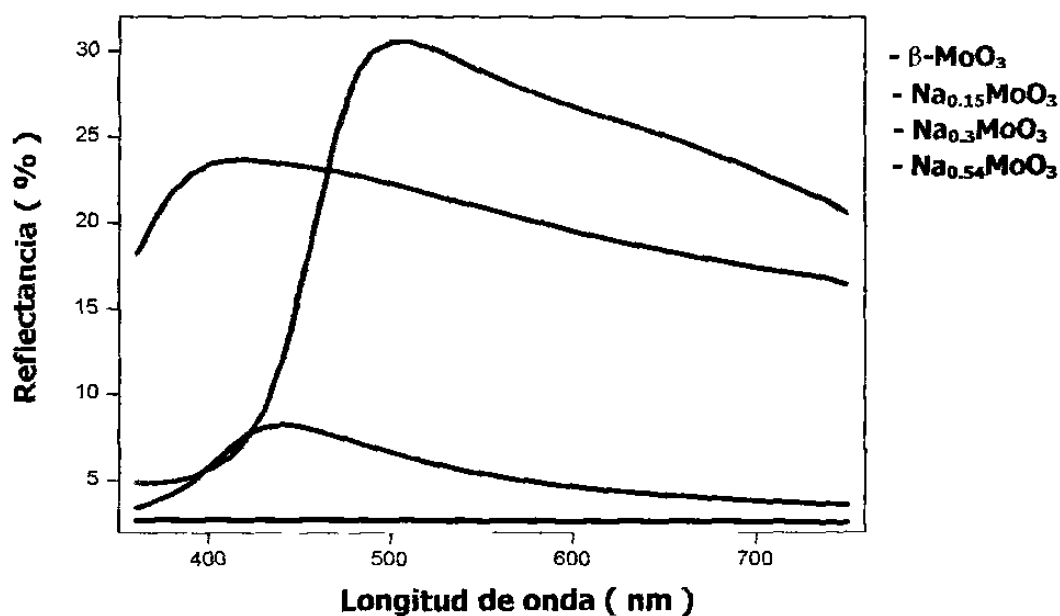
Por otro lado, al llevar a cabo la medición de color en algunos bronceos  $\text{Na}_x\text{MoO}_3$  se encontró un resultado similar al observado en los bronceos  $\text{Li}_x\text{MoO}_3$ , es decir, se observó que pequeñas concentraciones de sodio insertado, provocaron una notable variación en la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

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

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

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

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









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

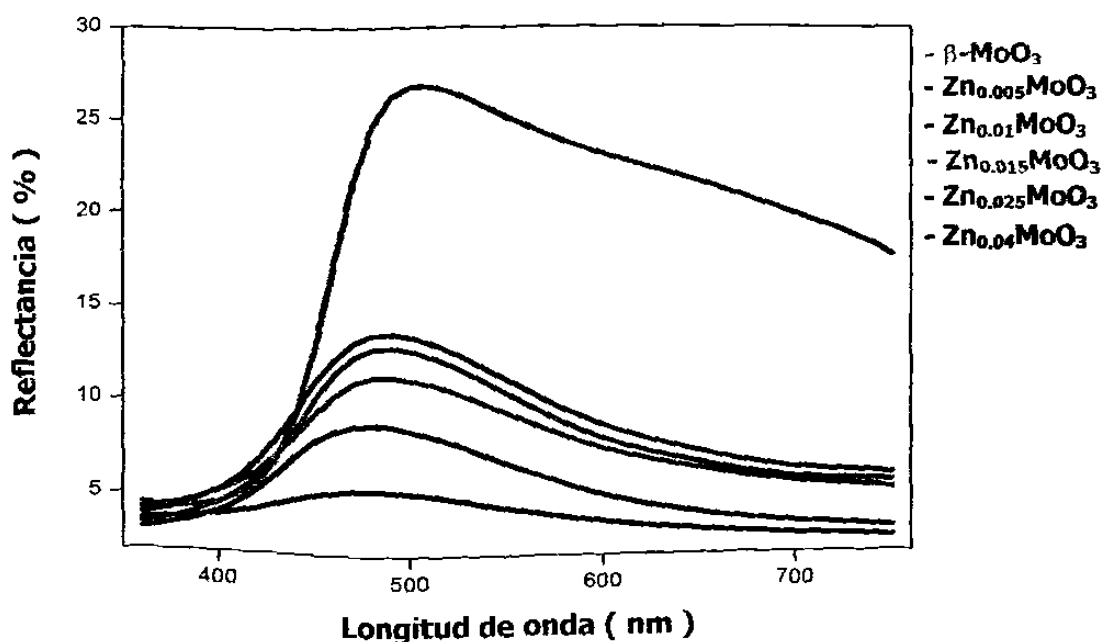
La medición de color en los bronceos  $\text{Zn}_x\text{MoO}_3$  presentó también drásticos cambios a pequeñas composiciones de zinc insertado. Puesto que la inserción de una especie divalente trae como consecuencia la introducción del doble de electrones que la especie monovalente al material anfitrión,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

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

**Tabla XII**  
Variación de color conforme aumenta la concentración de zinc en los broncees  $Zn_xMoO_3$ .

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

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



**Figura 78.** Reflectancia difusa de los bronceos  $Zn_xMoO_3$ .

A través de la medición de color de una serie de bronceos  $A_xMoO_3$  se ha observado como la inserción de una especie divalente como es el zinc, en comparación con la inserción de especies monovalentes como litio y sodio, provoca cambios importantes en las propiedades ópticas del material anfitrión ( $\beta-MoO_3$ ) a pequeñas concentraciones de catión insertado. No obstante, cabe mencionar que la inserción del mismo involucra una cinética lenta, requiriendo largos tiempos de reacción aún para composiciones pequeñas, así como la aplicación de una gran intensidad de corriente. Ante esta situación y puesto que se ha observado que la inserción de litio provoca cambios similares en las propiedades ópticas, se puede proponer para un dispositivo electrocrómico, en donde el material activo sea  $\beta-MoO_3$ , la utilización de litio como especie a insertar, pues se requeriría una pequeña intensidad de corriente para provocar una respuesta rápida, fácil de detectar y además reversible en un pequeño intervalo de composición.

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

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

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

#### **3.9.1 Medición de resistividad**

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

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

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

**Tabla XIII**

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

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

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



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

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