

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1 Conclusiones

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

- * A partir de la deshidratación térmica de un óxido obtenido del secado a vacío de una disolución de ácido molíbdico preparada por intercambio iónico, se logró la síntesis de β - MoO_3 en forma pura, libre de α - MoO_3 . Sin embargo, el éxito en dicha síntesis quedó condicionada a la formación de $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ como óxido precursor.

- * Empleando una serie de técnicas analíticas, el β - MoO_3 y su óxido precursor fueron completamente caracterizados. Encontrando que los parámetros estructurales del β - MoO_3 fueron muy similares a los parámetros reportados para este mismo óxido obtenido bajo otros métodos de síntesis.

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

* Se encontró que el sistema Li / LiPF_6 1 molar en EC + DMC (1:1) / $\beta\text{-MoO}_3$ presentó los mejores parámetros electroquímicos (2 Li / fórmula), en comparación a los resultados obtenidos para los sistemas Na / NaClO_4 1 molar en PC / $\beta\text{-MoO}_3$, (0.65 Na / fórmula) y Zn / $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 0.2 molar en EC + DMSO (1:4) / $\beta\text{-MoO}_3$, (0.12 Zn / fórmula). Situación que demuestra el efecto que tienen tanto el tamaño como la carga del ion insertado al limitar la cantidad de catión incorporado.

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

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

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

* Se encontró una nueva familia de bronce $A_x\text{MoO}_3$ ($A = \text{Li}, \text{Na}$ y Zn), los cuales fueron preparados por medio de una reacción de inserción electroquímica. Además, éstos fueron caracterizados mediante difracción de rayos-X, en donde se observó que el material anfitrión experimentó cambios en su estructura cristalina. Estos cambios ocurrieron por la facilidad con que se distorsionan los octaedros MoO_6 que forman parte de su enrejado cristalino y fueron provocados por la introducción de litio, sodio y zinc, dando paso, de manera general, a las siguientes transformaciones de fases: monoclinica \rightarrow ortorrómbica \rightarrow cúbica \rightarrow romboédrica-1. No obstante, estas transformaciones dependieron del ion insertado.

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

* A través de la medición de la resistividad en los bronces Li_xMoO_3 se observó cómo la incorporación de una pequeña cantidad de litio ($x = 0.3$) provocó una variación en la resistividad del material de 2 órdenes de magnitud con respecto al valor inicial, confiriéndole al material propiedades de semiconductor.

4.2 Recomendaciones

El $\beta\text{-MoO}_3$ sintetizado en este trabajo de investigación puede ser considerado como posible candidato a ser utilizado como material activo en dispositivos de naturaleza electroquímica (baterías recargables), en dispositivos de naturaleza electrocrómica (sensores ópticos) o como semiconductor, en base a las propiedades mostradas. No obstante es recomendable que el ion insertado sea litio para obtener la mejor eficiencia en el trabajo a realizar.

BIBLIOGRAFÍA

1. Desilvestro, J. And Haas, O. Metal Oxide Cathode Materials for Electrochemical Energy Storage: A Review. *Journal of the Electrochemical Society* 137, 5-22. (1990).
2. Julien, C. Solid State Batteries. The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry. Ed. by Gellings, P. J. And Bouwmeester, H. J. M. CRC Press. Inc. 371-405. (1997).
3. Interrante, V. L. And Hampden-Smith, M. J. Chemistry of Advanced Materials an Overview. Wiley-VCH, Inc. (1998).
4. Haber, J. And Serwicka, E. Surface Structure and Reactivity of MoO₃. *Polyhedron* 5, 107-109. (1986).
5. Julien, C. And Nazri, G. A. Materials for Electrodes: Crystalline Compounds. Solid State Batteries: Materials Design and Optimization. Kluwer Academic Publishers. 370-511. (1994).
6. Julien, C. And Nazri, G. A. Transport Properties of Lithium-Intercalated MoO₃. *Solid State Ionics* 68, 111-116. (1994).
7. Julien, C., Khelifa, A., Guesdon, J. P. And Gorestein, A. Lithium Intercalation in MoO₃: A Comparison Between Crystalline and Disordered Phases. *Applied Physics*. A59, 173-178. (1994).
8. Tsumura, T. And Inagaki, M. Lithium Insertion/Extraction Reaction on Crystalline MoO₃. *Solid State Ionics* 104, 183-189. (1997).
9. Iriyama, Y., Abe, T., Inaba, M. And Ogumi, Z. Transmission Electrón Microscopy (TEM) Analysis of Two-Phase Reaction in Electrochemical Lithium Insertion Within α -MoO₃. *Solid State Ionics* 135, 95-100. (2000).25-73. SciFinder Scholar. Version 2001. American Chemical Society. (2001).
10. McCarron III, E. M. β -MoO₃: A Metastable Analogue of WO₃. *Journal of the Chemical Society: Chemical communications* 4, 336-338. (1986).
11. Caiger, N. A., Crouch-Baker, S., Dickens, P. G. And James, G. S. Preparation and Structure of Hexagonal Molybdenum Trioxide. *Journal of Solid State Chemistry* 67, 369-373. (1987).
12. Martínez-de la Cruz, A. Intercalación Electroquímica de Algunos Iones Monovalentes y Divalentes en W₁₈O₄₉ y WO₃. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid. Madrid, España. (1997).
13. Martínez-de la Cruz A., Torres-Martínez, L. M., García-Alvarado, F., Morán, E. And Alario-Franco, M. A. Formation of New Tungsten Bronces: Electrochemical Zinc Insertion in WO₃. *Journal of Materials Chemistry* 8, 1805-1807. (1998).
14. Cava, R. J., Santoro, A., Murphy, D. W., Zahurak, S. M. And Roth, R. S. The Structures of the Lithium Inserted Metal Oxides Li_{0.2}ReO₃ and Li_{0.36}WO₃. *Journal of Solid State Chemistry* 50, 121-128. (1983).
15. Vondrák, J. And Bludská, J. The Role of Water in Hydrogen Insertion into WO₃. *Solid State Ionics* 68, 317-323. (1994).

16. Martínez-de la Cruz, A., Torres-Martínez, L. M., García-Alvarado, F., Morán, E. And Alario-Franco, M. A. Synthesis and Characterization of $h\text{-Mg}_x\text{WO}_3$ and $\text{Mg}_x\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ and Their Intercalation with Lithium. *Solid State Ionics* 84, 181-188. (1996).
17. Mattson, M. S. Li Insertion Into WO_3 : Introduction of a New Electrochemical Analysis Method and Comparison with Impedance Spectroscopy and The Galvanostatic Intermittent Titration Technique. *Solid State Ionics* 131, 261-273. (2000).
18. Genin, C., Driouiche, A., Gérard, B. And Figlarz, M. Hydrogen Bronzes of New Oxides of the $\text{WO}_3\text{-MoO}_3$ System with Hexagonal, Pyrochlore and ReO_3 -Type Structures. *Solid State Ionics* 53/56, 315-323. (1992).
19. Carcia, P. F. And McCarron III, E. M. Metal Oxides of Molybdenum or Molybdenum and Tungsten. United States Patents, No. 4,753,916. (1988).
20. Ganapathi, L., Ramanan, A., Gopalakrishnan, J. And Rao, C. N. R. A Study of MoO_3 , WO_3 and Their Solid Solutions Prepared by Topotactic Dehydration of the Monohydrates. *Journal of The Chemical Society: Chemical Communications* 1, 62-63. (1986).
21. Harb, F., Gérard, B., Nowogrocki, G. And Figlarz, M. Structural Filiation Between a New Hydrate $\text{MoO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ and A New Monoclinic Form of MoO_3 Obtained by Dehydration. *Solid State Ionics* 32/33, 84-90. (1989).
22. Svensson, G. And Kihlberg, L. A Molybdenum Oxide with a Tungsten Trioxide-type Structure Obtained by Oxidation of (Orthorhombic) Mo_4O_{11} . *Reactivity of Solids* 3, 33-43. (1987).
23. Ferreira, F. F., Cruz, T. G. S., Fantini, M. C. A. And Gorestein, A. Lithium Insertion and Electrochromism in Polycrystalline Molybdenum Oxide Films. *Solid State Ionics* 136-137, 357-363. (2000).
24. Parise, J. B., McCarron III, E. M., Dreele, R. V. And Goldstone, J. A. $\beta\text{-MoO}_3$ Produced From a Novel Freeze Drying Route. *Journal of Solid State Chemistry* 93, 193-201. (1991).
25. SciFinder Scholar. Version 2001 American Chemical Society. (2001).
26. Julien, C. Technological Applications of Solid State Ionics. *Materials Science and Engineering*. B6, 9-28. (1990).
27. Manthiram, A. And Kim, J. Low Temperature Synthesis of Insertion Oxides for Lithium Batteries. *Chemistry of Materials* 10, 2895-2909. (1998).
28. Katz, H., Bögel, W. And Büchel, J. P. Industrial Awareness of Lithium Batteries in the World, During the Past Two Years. *Journal of Power Sources* 72, 43-50. (1998).
29. Ehrlich, G. M. And Marsh, C. Low-Cost, Lightweight Rechargeable Lithium Ion Batteries. *Journal of Power Sources* 73, 224-228. (1998).
30. Dell, R. M. Batteries: Fifty Years of Materials Development. *Solid State Ionics* 134, 139-158. (2000).
31. Ritchie, A. G., Giwa, C. O. Lee, J. C., Bowles, P., Gilmour, A., Allan, J., Rice, D. A., Brady, F. And Tsang, S. C. E. Future Cathode Materials for Lithium Rechargeable Batteries. *Journal of Power Sources* 80, 98-102. (1999).
32. Whittingham, M. S. Insertion Electrodes as Smart Materials: The First 25 Years and Future Promises. *Solid State Ionics* 134, 169-178. (2000).

33. Jurado, J. R., Chinarro, E. And Colomer, M. T. Ceramic Conductors for Electrochemical Cell Applications: New Perspectives in Materials and Synthesis. *Solid State Ionics* 135, 365-372. (2000).
34. Rodríguez-Longoria, F. E. And Martínez-de la Cruz, A. Electrochemical Study of the Reaction of Lithium with Aurivillius and Related Phases. *Materials Research Bulletin* 36, 1195-1204. (2001).
35. Gille, G., Albrecht, S., Markscheffel, J. M., Olbrich, A. And Schruppf, F. Cathode Materials for Rechargeable Batteries-Preparation, Structure-Property Relationships and Performance. *Solid State Ionics* 148, 269-282. (2002).
36. Jukka, K. Electronic Devices. United States Patents, No. 6,543,200. (2002).
37. Lee, E. B. Cellular Phone Capable of Accomodating Electronic Device. United States Patents, No. 6,526,287. (2001)
38. Tsuyoshi, A., Keizo, A. And Yoshinori, N. Electrochromic Mirror. United States Patents, No. 6,535,322. (2003)
39. Masanori, R. Notebook Personal Computer Machine. United States Patents, No. 6,449,146. (2002).
40. Craig, S. Implantable Medical Device with Rechargeable Thin-Film Microbattery Power Source. United State Patent, No. 20020161404. (2002).
41. Whittingham, M. S. ; Hydrated Intercalation Complexes of the Layered Disulfides. *Materials Research Bulletin* 9, 1681-1689. (1974).
42. Whittingham, M. S. Electrical Energy Storage and Intercalation Chemistry. *Journal of the Electrochemical Society* 192, 1126-1127. (1976).
43. Whittingham, M. S. Chemistry of Intercalation Compounds: Metal Guests in Chalcogenide Hosts. *Progress in Solid State Chemistry* 12, 41-99. (1978).
44. Whittingham, M. S. Material Aspects of the New Batteries. *Materials Science in Energy Technology*. Academic Press. Inc. 455-489. (1979).
45. Koksbang, R., Barker, J., Shi, H. And Saidi, M. Y. Cathode Materials for Lithium Rocking Batteries. *Solid State Ionics* 84, 1-21. (1996).
46. Mucha, D., Olszewski, P. K. And Napruszewska. Structural Investigation of the Pottasium Vanadomolybdate Crystal. *Journal of Solid State Chemistry* 146, 197-201. (1999).
47. Komaba, S., Kumagai, N., Kato, K. And Yashiro, H. Hydrothermal Synthesis of Hexagonal Tungsten Trioxide From Li_2WO_4 Solution and Electrochemical Lithium Intercalation Into the Oxide. *Solid State Ionics* 135, 193-197. (2000).
48. Mougín, O., Dubois, J. L., Mathieu, F. And Rousset, A. Metastable Hexagonal Vanadium Molybdate Study. *Journal of Solid State Chemistry* 152, 353-360. (2000).
49. Leclaire, A., Chardon, J., Provost, J. And Raveau, B. A Lead Molybdenum (V) Monophosphate with a Tunnel Structure: $\text{Pb}_3(\text{MoO})_3(\text{PO}_4)_5$. *Journal of Solid State Chemistry* 163, 308-312. (2002).
50. Figlarz, M. Chimie Douce. A New Route for The Preparation of New Materials: Some Examples. *Chemica Scripta* 28, 3-7. (1988).
51. Rao, C. N. R. Chemical Synthesis of Solid Inorganic Materials. *Materials Science and Engineering*. B18, 1-21. (1993).

52. Gopalakrishnan, J. Chimie Douce Approaches to The Synthesis of Metastable Oxide Materials. *Chemistry of Materials* 7, 1265-1275. (1995).
53. Whittingham, M. S. Hydrothermal Synthesis of Transition Metal Oxides Under Mild Conditions. *Current Opinion in Solid State & Materials Science* 1, 227-232. (1996).
54. Feist, T. P. And Davies, P. K. Soft Chemical Synthesis of New Compounds with the Hexagonal Molybdenum Oxide Structure. *Chemistry of Materials* 3, 1011-1012. (1991).
55. Figlarz, M. Conceptual Approach to Chimie Douce (*Soft Chemistry*). Chimie Douce and Phase Transition. ed. by Figlarz, M. 1-17. (1993).
56. Schleich, D. M. Chimie Douce: Low Temperature Techniques for Synthesizing Useful Compounds. *Solid State Ionics* 70/71, 407-411. (1994).
57. Whittingham, M. S., Guo, J., Chen, R., Chirayil, T., Janauer, G. And Zavalij, P. The Hydrothermal Synthesis of New Oxide Materials. *Solid State Ionics* 75, 257-268. (1995).
58. Gérard, B. And Seguin, L. The Soft Chemistry of Molybdenum and Tungsten Oxides: A Review. *Solid State Ionics* 84, 199-204. (1996).
59. Rouxel, J. And Tournoux, M. Chimie Douce with Solid Precursors, Past and Present. *Solid State Ionics* 84, 141-149. (1996).
60. Dupont, L., Larcher, D., Portemer, F. And Figlarz, M. Synthesis and Characterization of New Oxide Hydrates $H_x(V_xMo_{1-x})O_3 \cdot 0.3H_2O$ and $H_{0.27}(V_{0.27}W_{0.73})O_3 \cdot 1/3H_2O$. *Journal of Solid State Chemistry* 121, 339-349. (1996).
61. Rao, C. N. R. And Gopalakrishnan, J. New Directions in Solid State Chemistry. Ed. by Cambridge Press. (1997).
62. Whittingham, M. S., Chen, R., Chirayil, T. And Zavalij, P. The Intercalation and Hydrothermal Chemistry of Solid Electrodes. *Solid State Ionics* 94, 227-238. (1997).
63. Badding, J. V., Parker, L. J. And Nesting, D. C. High Pressure Synthesis of Metastable Materials. *Journal of Solid State Chemistry* 117, 229-235. (1995).
64. Phulé, P. P., Deis, T. A. And Dindiger, D. G. Low Temperature Synthesis of Ultrafine $LiTaO_3$ Powders. *Journal of Materials Research* 6, 1567-1573. (1991).
65. Laurelle, S. And Figlarz, M. High-Energy Milling of WO_3 Oxides: Amorphization and Reaction with Cs_2CO_3 . *Journal of Solid State Chemistry* 111, 172-177. (1994).
66. Hu, Y. And Davies, P. K. Acid-Leaching of Sodium Brannerite: Synthesis and Structure of $Na_{0.13}(V_{0.13}Mo_{0.87})O_3 \cdot H_2O$. *Journal of Solid State Chemistry* 119, 176-190. (1995).
67. Zhang, F., Zavalij, P. Y. And Whittingham, M. S. Hydrothermal Synthesis of Iron and Zinc Double Vanadium Oxides Using the Tetramethyl Ammonium Ion. *Materials Research Bulletin* 32, 701-707. (1997).
68. Grenier, J. C., Doumerc, J. P., Muraoka, Y., Petit, S., Pouchard, M. And Wattiaux, A. New Synthetic Routes for Preparing Perovskites: Electrochemical Oxidation and Oxidation by NO_2 . *Solid State Ionics* 108, 9-15. (1998).
69. Shuk, P. And Greenblatt, M. Hydrothermal Synthesis and Properties of Mixed Conductors Based on $Ce_{1-x}Pr_xO_{2-\delta}$ Solid Solution. *Solid State Ionics* 116, 217-223. (1999).
70. Hibino, M., Han, W. And Kudo, T. Electrochemical Lithium Intercalation Into a Hexagonal WO_3 Framework and Its Structural Change. *Solid State Ionics* 135, 61-69. (2000).

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

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

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

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

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

157. Chabre, Y. And Pannetier, J. Electrochemical Spectroscopy of γ -MnO₂. *Progress in Solid State Chemistry* 23, 1-130. (1995).
158. Vaughan, G. B. M., Barral, M., Pagnier, T. And Chabre, Y. Study of Thin Films of Na_xC₆₀: Electrochemical Intercalation and Physical Properties. *Synthetic Materials* 77, 7-11. (1996).
159. Sharpe, T. F., Meiburh, S. G. And Stuart, G. Preparing Spherical Metal Electrodes. *Journal of Chemical Education* 46, 103. (1969).
160. Mouget, C. And Chabre, Y. Multichannel Potentiostatic & Galvanostatic System "MacPile II". Bio-Logic. S. A. Claix, France. (1991).
161. Kaleidagraph Program 3.08. Pub. by SYNERGY SOFTWARE. (1996).
162. Crouch-Baker, S. And Dickens, P. G. Hydrogen Insertion Compounds of the Molybdc Acids. *Polyhedron* 5, 63-66. (1986).
163. Kumagai, N., Kumagai, N. And Tanno, K. Electrochemical and Structural Characteristics of Molybdc Acid as A New Cathode Material for Non-Aqueous Lithium Batteries. *Electrochimica Acta* 32, 1521-1526. (1987).
164. Kumagai, N., Kumagai, N. And Tanno, K. Electrochemical Characteristics and Structural Changes of Molybdenum Trioxide Hydrates as Cathode Materials for Lithium Batteries. *Journal of Applied Electrochemistry* 18, 857-862. (1988).
165. Kumagai, N., Kumagai, N. And Tanno, K. Electrochemical and Structural Characteristics of Tungstic Acids as Cathode Materials for Lithium Batteries. *Applied Physics. A* 49, 83-89. (1989).
166. Guzman, G., Yebka, B., Livage, J. And Julien, C. Lithium Intercalation Studies in Hydrated Molybdenum Oxides. *Solid State Ionics* 86-88, 407-413. (1996).
167. Yebka, B., Julien, C. And Nazri, G. A. Electrochemical Feature of Hydrated Molybdenum Oxides in Lithium Batteries. *Materials Research Society Symposium Proceedings* 548, 229-237. (1999).
168. Yu, P., Popov, B. N., Ritter, J. A. And White, R. E. Determination of the Lithium Ion Diffusion Coefficient in Graphite. *Journal of the Electrochemical Society* 146, 8-14. (1999).
169. Tubbs, M. R. Molybdenum Trioxide Layers. Optical Properties, Color Centers, and Holographic Recording. *Physica Status Solidi. A* 21, 253-260. (1974).
170. Colton, R. J., Guzman, A. M. And Rabalais, J. W. Electrochromism in Some Thin-Film Transition-Metal Oxides Characterized by X-Ray Electron Spectroscopy. *Journal of Applied Physics* 49, 409-415. (1978).
171. Nagai, J. advances in Research and Applications of Electrochromic Smart Windows. *Solid State Ionics* 40/41, 383-387. (1990).
172. Thomas, G. R. And Owen, J. R. Rare Earth Oxides in Electrochromic Windows. *Solid State Ionics* 53/56, 513-519. (1992).
173. Granqvist, C. G. Electrochromism and Electrochromic Devices. The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry. Ed. by Gellings, P. J. And Bouwmeester, H. J. M. 587-612. (1997).
174. Miyata, N. And Akiyoshi, S. Preparation and Electrochromic Properties of RF-Sputtered Molybdenum Oxide Films. *Journal of Applied Physics* 58, 1651-1655. (1985).

175. Carcia, P.F. And McCarron III, E. M. Synthesis and Properties of Thin Polymorphs of Molybdenum Trioxide. *Thin Solid Films* 155, 53-63. (1987).
176. Hinokuma, K., Ogasawara, K., Kishimoto, A., Takano, S. And Kudo, T. Electrochromism of Spin-Coated $\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ Thin Films From Peroxo-Polymolybdate. *Solid State Ionics* 53/56, 507-512. (1992).
177. Hinokuma, K., Kishimoto, A. And Kudo, T. Coloration Dynamics of Spin-Coated $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$: Electrochromic Films Fabricated from Peroxo-Polymolybdate Solution. *Journal of the Electrochemical Society* 141, 876-879. (1994).
178. Macdonald, J. R. Impedance Spectroscopy. Ed. by Macdonald, J. R. John Wiley & Sons. Inc. (1987).
179. Irving, J. T., Sinclair, D. And West, A. R. Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy. *Advanced Materials* 2, 132-138. (1990).
180. Smart, L. And Moore, E. Solid State Electrochemistry. Chapman & Hall. (1992).
181. Tera, A. H. Electrolitos Sólidos: Características, Aplicaciones y una Técnica de Análisis. *Revista Mexicana de Física* 38, 677-689. (1992).
182. Varez, A. Conductores Iónicos de Litio Basados en Superconductores de Alta Temperatura. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid. Madrid, España. (1995).
183. Baker, B., Feist, T. P. And McCarron, E. M. Soft Chemical Synthesis of a High-Pressure Phase of Molybdenum Trioxide: MoO_3 -II. *Journal of Solid State Chemistry* 119, 199-202. (1995).
184. Nazri, G. A. And Julien, C. Heat-Treatment Studies of Molybdenum Oxide-Monohydrate. *Solid State Ionics* 80, 271-275. (1995).
185. Kuzmin, A. And Purans, J. Dehydration of the Molybdenum Trioxide Hydrates $\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$: In Situ X-Ray Absorption Spectroscopy Study at the Mo K Edge. *Journal of Physics: Condensed Matter* 12, 1959-1970. (2000).
186. Ressler, T., Jentoft, R. E., Wienold, J., Günter, M. M. And Timpe, O. In Situ XAS and XRD Studies on the Formation of Mo Suboxides during Reduction of MoO_3 . *Journal of Physics Chemistry*. B104, 6360-6370. (2000).
187. Shannon, R. D. And Prewitt, C. T. Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides. *Acta Crystallographica*. B25, 925-946. (1969).
188. Shannon, R. D. And Prewitt, C. T. Revised Values of Effective Ionic Radii. *Acta Crystallographica*. B26: 1046-1048. (1970).
189. Brown, B. W. And Banks, E. The Sodium Bronzes. *Journal of the American Chemical Society* 76, 963-966. (1954).
190. Whittingham, M. S. And Huggins, R. A. Transport Properties of Inorganic Bronzes. Fast Ion Transport in Solids. Ed. by Van Gool, W. North-Holland. Amsterdam. 645-652. (1973).
191. Pouchard, M., Chaminade, J. P., Doumerc, J. P. And Hagenmuller, P. Cobalt and Nickel Tungsten Bronzes. *Materials Research Bulletin* 7, 223-231 (1972).
192. McCollm, I. J., Tilley, R. J. D., Barton, C. P. M. And Greenwood, N. N. Evidence for the Existence of Iron Tungsten Bronzes. *Journal of Solid State Chemistry* 16, 265-270. (1976).

193. Ekstrom, T. And Tilley, R. J. D. Phase Relations in the Dioxide-Trioxide Region of Some 3D Transition-Metal-Tungsten-Oxygen Ternary Systems. *Journal of Solid State Chemistry* 22, 331-340. (1977).
194. Ekstrom, T. And Tilley, R. J. D. A Series of Lead Tungsten Bronzes. *Journal of Solid State Chemistry* 24, 209-218. (1978).
195. Yebka, B. And Julien, C. Lithium Intercalation in $\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. *Ionics* 2 (3-4), 196-200. (1996).
196. Julien, C. And Nazri, G. A. Materials for Electrodes: Amorphous and Thin-Films. *Solid State Batteries: Materials Design and Optimization*. Kluwer Academic Publishers. 513-573. (1994).
197. Xu, J. J., Kinser, A. J., Owens, B. B. And Smyrl, W. H. Amorphous Manganese Dioxide: A High Capacity Lithium Intercalation Host. *Electrochemical and Solid State Letters* 1, 1-3. (1998).
198. Sánchez, L., Tirado, J. L., Pérez-Vicente, C. And Jumas, J. C. Electrochemical Lithium and Sodium Intercalation Into $\text{TaFe}_{1.25}\text{Te}_3$. *Journal of Solid State Electrochemistry* 2, 328-333. (1998).
199. Cava, R. J., Santoro, A., Murphy, D. W., Zahurak, S. And Roth, R. S. The Structures of Lithium-Inserted Metal Oxides: LiReO_3 and Li_2ReO_3 . *Journal of Solid State Chemistry* 42, 251-262. (1982).
200. Cheng, K. H. And Whittingham, M. S. Lithium Incorporation in Tungsten Oxides. *Solid State Ionics* 1, 151-161. (1980).
201. Simmons, J. G. And Nadkarni, G. S. Electrical Properties of Evaporated Molybdenum Oxide Films. *Journal of Applied Physics* 41, 545-551. (1970).

APÉNDICE A

Técnicas electroquímicas

a) Valoración galvanostática intermitente (G I T T)

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

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

b) Valoración potencioestática intermitente (P I T T)

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

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

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

La Espectroscopía electroquímica por pasos de potencial es el nombre con que, en 1991, Chabre y Mouguet [154] llamaron a la sistematización de la denominada espectroscopía electroquímica de potencial. Esta técnica fue desarrollada para investigar los procesos de óxido-reducción que suceden en un electrodo de inserción de manera lenta. Consiste en aplicar pequeños barridos de potencial (ΔE) paso a paso a un sistema electroquímico, observando pequeños incrementos de carga (ΔQ) en función del tiempo (t). Estos datos son registrados para cada paso de potencial en un microprocesador multicanal *MacPile*TM que opera de manera independiente en modos galvanostático o potencioestático. La utilización de este sistema en los materiales sólidos es de gran importancia pues con el procesamiento de los datos, los cuales son adquiridos de manera continua durante varios meses, se puede conocer la naturaleza de los procesos existentes en el electrodo, a través de los diferentes diagramas electroquímicos, I vs E , I vs t y $-\partial E/\partial x$ vs E . En este sentido, los procesos de inserción que suceden en un electrodo surgen como respuesta a la aparición de

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

APÉNDICE B

Determinación del coeficiente de difusión, D

Uno de los parámetros cinéticos más importantes dentro de las reacciones de inserción es el coeficiente de difusión química, D , al ser éste el responsable de la velocidad con que se lleva a cabo la reacción. En este sentido, el conocer el valor de D es de suma importancia, ya que al ser la reacción de inserción el principio físico bajo el cual opera una batería recargable, es importante saber la rapidez con la que puede ser insertada-desinsertada una especie, y por lo tanto qué tan rápido puede ser aprovechada la energía generada en un dispositivo de naturaleza electroquímica [97]. Generalmente, durante una reacción de inserción realizada en modos galvanostático o potencioestático, a medida que aumenta la cantidad de ion insertado (especie electroactiva) en la superficie del electrodo se tendrá una mayor concentración que en el interior del mismo. No obstante, si se deja que el sistema se relaje entonces las concentraciones tenderán a igualarse, de tal forma que el gradiente de concentración generado inicialmente entre la superficie del electrodo y el interior del mismo será mínimo o nulo. Lo anterior se da como consecuencia de la difusión de la especie electroactiva a través del electrodo, y su velocidad está determinada por el coeficiente de difusión química, D .

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

$$\partial C_A / \partial t = D \partial^2 C_A / \partial x^2 \quad (9)$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

y

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

Donde $L = V_M n_B / S$.

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

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

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

RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

Isaías Juárez Ramírez

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

Tesis: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE β -MoO₃ OBTENIDO VÍA QUÍMICA
SUAVE Y EVALUACIÓN DE SUS PROPIEDADES ELECTROQUÍMICAS
COMO ELECTRODO DE INSERCIÓN

Campo de Estudio: Materiales Cerámicos

Biografía:

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

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

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

