

**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS**



**"QUIMICA SUAVE EN EL TRIOXIDO DE  
MOLIBDENO ( $M_6O_3$ ):  
INSERCIÓN DE LITIO, SODIO Y MAGNESIO"**

**POR  
JOSE GABRIEL ROSADO RUBIO**

**COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRIA EN CIENCIAS QUIMICAS  
CON ESPECIALIDAD EN QUIMICA ANALITICA**

**MAYO DE 1996**

EM

OD73

R6

C.1



1080074547



# UANL

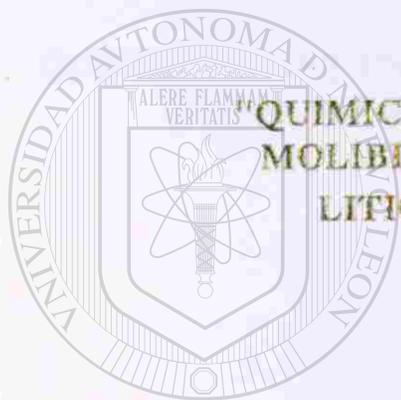
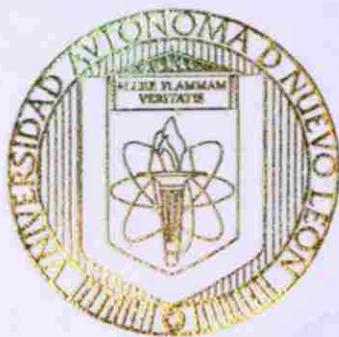
---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON  
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



"QUIMICA SUAVE EN EL TRIOXIDO DE  
MOLIBDENO ( $MoO_3$ ): INSERCIÓN DE  
LITIO, SODIO Y MANGNESIO"

UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

POR

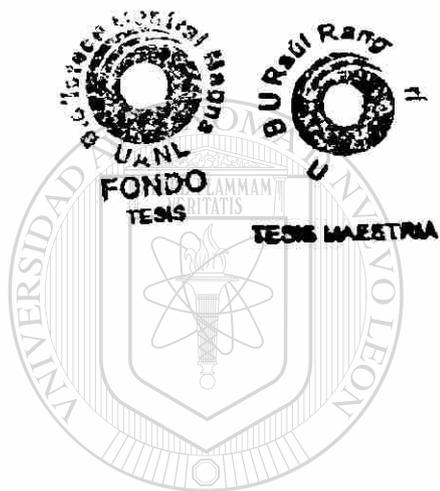
JOSE GABRIEL ROSADO RUBIO

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

COMO REQUISITO PARCIAL  
PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRIA EN CIENCIAS QUIMICAS CON  
ESPECIALIDAD EN QUIMICA ANALITICA

MAYO DE 1996

TM  
QD73  
R6



# UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**“QUÍMICA SUAVE EN EL TRIÓXIDO DE MOLIBDENO ( $\text{MoO}_3$ ):  
INSERCIÓN DE LITIO, SODIO Y MAGNESIO”**

**POR**

**UANL**

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

**JOSÉ GABRIEL ROSADO RUBIO**

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRÍA EN CIENCIAS QUÍMICAS CON ESPECIALIDAD EN  
QUÍMICA ANALÍTICA**

**MAYO, 1996**

**“ QUÍMICA SUAVE EN EL TRIÓXIDO DE MOLIBDENO ( $\text{MoO}_3$ ):  
INSERCIÓN DE LITIO, SODIO Y MAGNESIO”**

**Aprobación de la Tesis:**

*Leticia M. Torres*

**DRA. LETICIA M. TORRES GUERRA  
ASESOR Y DIRECTOR DE TESIS**

*Antonio Fernández Fuentes*

**DR. ANTONIO FERNÁNDEZ FUENTES  
CO-ASESOR Y SINODAL**

*Luis Carlos Torres González*

**DR. LUIS CARLOS TORRES GONZÁLEZ**

**REVISOR Y SINODAL**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

**M.C. ALEJANDRO GARCÍA GARCÍA**

**REVISOR Y SINODAL**

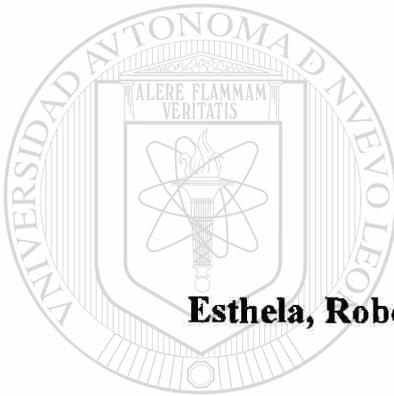
*Martha A. Suárez Herrera*

**M.C. MARTHA A. SUÁREZ HERRERA  
COORDINADORA DE LA ESCUELA DE GRADUADOS EN  
CIENCIAS**

**A MIS PADRES:**

**Obet Rosado Castillo**

**Socorro Rubio de R.**



**A MIS HERMANOS:**

**Esthela, Roberto, Lupita, Patricia, Salvador y Oswaldo**

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

**A MIS HIJAS:**

**Mis dos más importantes motivos que me impulsan a ser un mejor hombre cada día; SONIA GABRIELA y mi pequeña VALENTINA DEL CARMEN, por quienes le agradezco a Dios Nuestro Señor el haberme regalado el don de ser padre.**

# AGRADECIMIENTOS

**Quiero expresar mis más profundo agradecimiento a todas y cada una de las personas que de alguna manera contribuyeron para que este trabajo haya sido posible.**

**A mis padres Socorro y Obet que tanto amo, les agradezco que siempre me han dado su amor y comprensión en todo momento de mi vida, y que nunca me han dejado solo cuando más he necesitado una palabra de aliento.**

**A mi asesora, ejemplo vivo de empeño y amor a la ciencia, la Dra. Leticia M. Torres Guerra, le agradezco su importante apoyo recibido durante todo el tiempo que estuve en su estupendo grupo de investigación.**

---

**A mi co-asesor Dr. Antonio Fernández Fuentes, que con su paciencia, dedicación y profesionalismo me permitiera terminar esta tesis.**

**A todo el personal del CIDEMAC, en especial al Dr. Luis Carlos Torres quien aportó importantes sugerencias que me sirvieron de mucho en la presentación de esta tesis. Para Azael, Anabel, Jorge, Normis, Lorena, Alejandra y la maestra Esthelita, mi agradecimiento por su valiosa ayuda durante el desarrollo de la parte experimental de mi trabajo de investigación, y por su linda amistad.**

**Agradezco a las autoridades de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Autónoma de Yucatán que me hayan brindado un voto de confianza y apoyo para alcanzar una meta más en mi vida. En especial, a mi actual Director y amigo Ing. Jorge Lechuga Andrade a quien le agradezco que no haya escatimado esfuerzos para darme las facilidades necesarias que hicieron posible concluir esta tesis.**

**También quiero expresar mi más sincero agradecimiento a las autoridades y personal de la Facultad de Ciencias Químicas de la UANL por haberme hecho sentir como en casa durante todo el tiempo que permanecí en ella.**

**Agradezco también a todas las personas que tuvieron la gentileza de compartir sus vastos conocimientos conmigo durante mi estancia en la Universidad Complutense de Madrid (España) y en la Universidad de Aberdeen (Escocia). Especialmente al Dr. Flaviano García Alvarado, Dr. Alois Khun, Dr. Miguel Ángel Alario, Dr. Emilio Morán, Prof. Anthony R. West y al Dr. Mohammad Jerrow.**

**Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por su apoyo a través de los proyectos: Ref. 1488-E9207, Ref. 476100-5-4917E y Ref. DO603-N9201.**

# ÍNDICE GENERAL

Pág.

## RESUMEN

vii

## CAPÍTULO I

### I. INTRODUCCIÓN

I.1 Generalidades .....	1
I.2 Sistemas de inserción / intercalación .....	2
I.3 Mecanismo general y métodos de inserción .....	4
I.3.1 Inserción por el método químico .....	5
I.3.1.1 Ventajas y desventajas de la inserción por el método químico.....	6
I.3.2 Inserción por el método electroquímico .....	7
I.3.2.1 Ventajas y desventajas del método electroquímico .....	9
I.4 Clasificación general de estructuras anfitrión .....	10
I.5 Importancia de las reacciones de inserción .....	13

## CAPÍTULO II

### II. ANTECEDENTES

II.1 Aspectos fundamentales .....	14
II.2 Inserción en óxidos inorgánicos .....	14
II.3 Óxidos con estructura laminar .....	15

II.3.1 Estructura del MoO <sub>3</sub> .....	16
II.4 Compuestos de inserción derivados del MoO <sub>3</sub> .....	18
II.5 Objetivos .....	21

## **CAPÍTULO III**

### **III. METODOLOGÍA**

III.1 Pretratamiento y adecuación de reactivos .....	22
III.2 Caracterización del material anfitrión .....	23
III.3 Síntesis por métodos suaves	
III.3.1 Método electroquímico .....	24
III.3.2 Método químico .....	32
III.4 Análisis Térmico diferencial (ATG/ATD) .....	34
III.5 Análisis Termofractométrico .....	35
III.6 Análisis de propiedades eléctricas .....	35

## **CAPÍTULO IV**

### **IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES**

IV.1 Inserción electroquímica .....	37
IV.2 Inserción química .....	45
IV.3 Análisis térmico de las fases obtenidas .....	54
IV.4 Evaluación de la conductividad eléctrica .....	63

## **CAPÍTULO V**

<b>V. CONCLUSIONES</b> .....	69
<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	71

# ÍNDICE DE TABLAS

Pág.

**TABLA 1.** Pretratamientos para la adecuación de reactivos ..... 22

**TABLA 2.** Comparación de las distancias interplanares de las reflexiones  
experimentales y las reportadas con valores de intensidad y  $h k l$  .. 47

**TABLA 3.** Resultados del cálculo de parámetros de celda utilizando el  
programa AFFMA ..... 53

**TABLA 4.** Valores de conductividad del  $\text{MoO}_3$  a distintas temperaturas . 64

**TABLA 5.** Valores de conductividad del  $\text{Li}_{1.5}\text{MoO}_3$  a distintas temperaturas  
..... 67

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

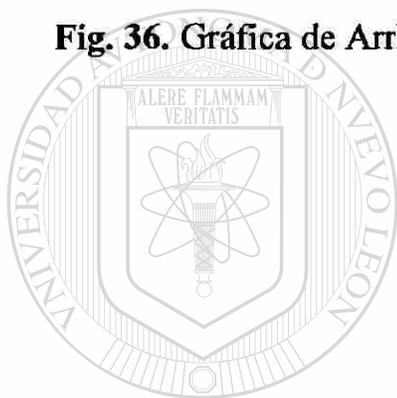
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

# ÍNDICE DE FIGURAS

	pág.
<b>Fig. 1.</b> Componentes activos de una celda electroquímica .....	7
<b>Fig. 2.</b> Representación geométrica del rutilo, y la estructura del rutilo ilustrando los canales disponibles para la incorporación del huésped....	11
<b>Fig. 3.</b> Trióxido de molibdeno visto a través del plano [0 0 1] .....	12
<b>Fig. 4.</b> Esquema de la estructura del $TiS_3$ .....	12
<b>Fig. 5.</b> Estructuras poliédricas monolaminares del $MoO_3$ , consideradas edi- ficadas en coordinación octaédrica y tetraédrica .....	16
<b>Fig. 6.</b> Estructura del $MoO_3$ en representación esquemática laminar, y en arreglo del $MoO_6$ octaédrico compartiendo vértices y aristas .....	17
<b>Fig. 7.</b> Sistema para alto vacío y atmósferas controladas.....	23
<b>Fig. 8.</b> Difractómetro de rayos-x en polvos de doble goniómetro con cáma- ra de alta temperatura, Siemens D-5000 .....	24
<b>Fig. 9.</b> Sistema multicanal potenciostato-galvanostato tipo MacPile .....	25
<b>Fig. 10.</b> Componentes de una celda Swagelok .....	27
<b>Fig. 11.</b> Caja seca Mbraun, para trabajos en ausencia de humedad y con- servación de materiales sensibles al oxígeno .....	28
<b>Fig. 12.</b> Celda electroquímica para análisis de rayos-x in situ .....	30
<b>Fig. 13.</b> Analizador de impedancias Hewlett Packard conectado al porta- muestra conteniendo el material para analizar, y horno para las medicio- a temperaturas elevadas .....	36
<b>Fig. 14.</b> Patrón de difracción del $MoO_3$ utilizado como material anfitrión.	37
<b>Fig. 15.</b> Gráfica de voltaje frente a cantidad de litio insertado en el $MoO_3$	

en condiciones GITT .....	39
<b>Fig. 16. Gráfica de intensidad frente a voltaje obtenida en un experimento PITT .....</b>	<b>40</b>
<b>Fig. 17. Gráfica de voltaje frente a composición. Cronopotenciometría del sistema Li/MoO<sub>3</sub> .....</b>	<b>41</b>
<b>Fig. 18. Difractogramas obtenidos por rayos-x in situ .....</b>	<b>42</b>
<b>Fig. 19. Gráfica de voltaje frente a cantidad de sodio insertado en el MoO<sub>3</sub> en condiciones GITT .....</b>	<b>43</b>
<b>Fig. 20. Gráfica de intensidad frente a voltaje obtenida en un experimento PITT para el sistema Na/MoO<sub>3</sub> .....</b>	<b>44</b>
<b>Fig. 21. Gráfica de voltaje frente a composición de un experimento cronopotenciométrico del sistema Na/MoO<sub>3</sub> .....</b>	<b>44</b>
<b>Fig. 22. Difractogramas obtenidos por rayos-x en polvos del material anfitrión y compuestos de inserción de litio .....</b>	<b>46</b>
<b>Fig. 23. Difractogramas obtenidos del MoO<sub>3</sub> sin litiar y MoO<sub>3</sub> extraído de Li<sub>0.5</sub>MoO<sub>3</sub> y Li<sub>1.5</sub>MoO<sub>3</sub> .....</b>	<b>48</b>
<b>Fig. 24. Difractogramas que muestran la formación de mezclas de fases .</b>	<b>51</b>
<b>Fig. 25. Difractogramas obtenidos del Mg<sub>0.06</sub>MoO<sub>3</sub> y el MoO<sub>3</sub> obtenido por extracción oxidativa del Mg<sub>0.06</sub>MoO<sub>3</sub> .....</b>	<b>52</b>
<b>Fig. 26. Gráficas de ATG/ATD del MoO<sub>3</sub>, material anfitrión .....</b>	<b>54</b>
<b>Fig. 27. Gráficas de ATG y ATD del Li<sub>0.5</sub>MoO<sub>3</sub> .....</b>	<b>56</b>
<b>Fig. 28. Gráficas de ATG y ATD del Li<sub>1.5</sub>MoO<sub>3</sub> .....</b>	<b>57</b>
<b>Fig. 29. Gráficas de ATG y ADT del compuesto Mg<sub>0.06</sub>MoO<sub>3</sub> .....</b>	<b>58</b>
<b>Fig. 30. Termodifractogramas del Li<sub>0.5</sub>MoO<sub>3</sub> obtenidos a diferentes temperaturas .....</b>	<b>60</b>

<b>Fig. 31.</b> Termodifractogramas del $\text{Li}_{1.5}\text{MoO}_3$ obtenidos a diferentes temperaturas .....	61
<b>Fig. 32.</b> Termodifractogramas del $\text{Mg}_{0.06}\text{MoO}_3$ obtenidos a diferentes temperaturas .....	62
<b>Fig. 33.</b> Gráficas de conductividad para el $\text{MoO}_3$ empleado como material anfitrión .....	63
<b>Fig. 34.</b> Gráfica de Arrhenius para el $\text{MoO}_3$ .....	65
<b>Fig. 35.</b> Gráfica de conductividad para el $\text{Li}_{1.5}\text{MoO}_3$ obtenido por inserción química .....	66
<b>Fig. 36.</b> Gráfica de Arrhenius para el $\text{Li}_{1.5}\text{MoO}_3$ .....	68

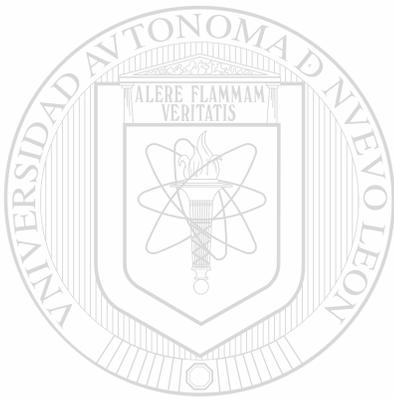


UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



**RESUMEN**

UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

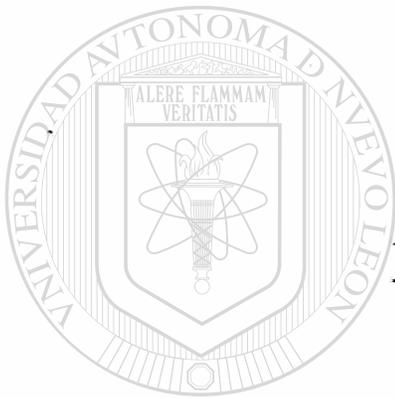
## RESUMEN

En este trabajo se presenta el estudio de la obtención por métodos suaves: Inserción electroquímica y vía química, así como de las propiedades de diversos bronce de molibdeno. El material utilizado como sustrato anfitrión fue el  $\text{MoO}_3$  (Molibdita, *syn*) y los iones huésped insertados fueron el Li, Na y Mg.

En la inserción electroquímica de litio se establecieron los límites de composición de al menos dos regiones de solución sólida;  $\text{Li}_{0.2}\text{MoO}_3$  -  $\text{Li}_{0.6}\text{MoO}_3$  y  $\text{Li}_{1.4}\text{MoO}_3$  -  $\text{Li}_{1.6}\text{MoO}_3$ . Los análisis por rayos-x in situ revelaron que el  $\text{MoO}_3$  sufre pérdida de cristalinidad durante el proceso de inserción. En la inserción electroquímica de sodio se estableció la formación de una región de solución sólida con límites aproximados de composición de  $\text{Na}_{0.35}\text{MoO}_3$  -  $\text{Na}_{0.8}\text{MoO}_3$ . Estos sistemas ( Li/ $\text{MoO}_3$  y Na/ $\text{MoO}_3$  ) mostraron ser irreversibles con pérdidas de capacidad de las celdas del 21 y 87% respectivamente durante el primer ciclo de carga-descarga.

Mediante reacciones de inserción por el método químico se obtuvieron los compuestos de fórmula  $\text{Li}_{0.5}\text{MoO}_3$ ,  $\text{Li}_{1.5}\text{MoO}_3$  y  $\text{Mg}_{0.06}\text{MoO}_3$ . Los análisis térmicos de estos bronce en el intervalo de temperaturas de 25 a 500°C revelaron pérdidas de peso de alrededor del 3%. Además, durante dichos análisis el termograma del compuesto  $\text{Li}_{0.5}\text{MoO}_3$  mostró la formación de un pico exotérmico que se le atribuye a la recristalización de un compuesto metaestable de fórmula  $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ .

Las medidas de conductividad eléctrica a diferentes temperaturas del  $\text{MoO}_3$  y el  $\text{Li}_{1.5}\text{MoO}_3$  permitieron el cálculo de la energía de activación para los procesos que estos compuestos presentan, las cuales fueron de 0.1856 eV y 0.2543 eV respectivamente.



# **CAPÍTULO I**

## **INTRODUCCIÓN**

UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

# I. INTRODUCCIÓN

## I.1 GENERALIDADES

Los diversos aspectos y posibilidades que encierran las propiedades físicas y químicas de los sistemas de inserción y/o intercalación, y las reacciones químicas que en ellos se producen, han permitido hoy día, contar con nuevas áreas de oportunidad en la ciencia de los materiales. La síntesis de nuevos compuestos con aplicación en áreas como superconductividad, electrodos de alta densidad de energía para baterías de estado sólido, dispositivos electrocrómicos, sensores electroquímicos sólidos (potenciométricos y amperométricos), y en sistemas catalíticos, entre otros<sup>1,2</sup> se ha convertido en una prioridad en muchos laboratorios alrededor del mundo.

El campo de la química de estado sólido es multidisciplinario por naturaleza. Químicos, físicos, electroquímicos, e ingenieros, están involucrados en el desarrollo de la investigación en esta área de la ciencia que representa uno de los más grandes logros científicos de la segunda mitad del siglo XX, si se tiene en cuenta que a principios de siglo, el desarrollo de la ciencia de materiales era bastante incipiente.

Como ejemplo de lo anterior, se puede mencionar que durante los últimos diez años se han descubierto nuevos materiales y se han empleado técnicas cada vez más poderosas para la caracterización y optimización de la conducción iónica en sólidos. Así mismo, se han establecido los principios fundamentales y las aproximaciones aplicables a la predicción del comportamiento físico y químico en sistemas-modelo de reacción, como por ejemplo en sistemas de inserción/intercalación<sup>3-5</sup>.

El auge de la química de estado sólido en la ciencia de los materiales se debe en parte a la necesidad de resolver la problemática existente alrededor de la producción, almacenamiento y utilización de energía. En concreto, la posibilidad de almacenar

cantidades mayores de energía utilizable en contenedores de volumen más pequeño que los convencionales (por ejemplo, en baterías de estado sólido secundarias o recargables), podría permitir el uso de fuentes de energía no tradicional de conveniencia práctica y económica. Es en esta área precisamente en donde las reacciones de inserción/intercalación han encontrado una amplia aplicación, que sin embargo, no es exclusiva. También se han aplicado por ejemplo para la fabricación de dispositivos de memoria de alta conductividad iónica y electrónica como los desarrollados en 1980 por Ikeda y Tada para la compañía electrónica Sanyo, en Japón<sup>5</sup>.

## **I.2 SISTEMAS DE INSERCIÓN / INTERCALACIÓN**

En oposición a las rutas de síntesis clásicas en estado sólido que usan altas temperaturas y que algunos autores designan como “química dura” (hard chemistry), se introdujo en los años setenta el concepto de “química suave” (soft chemistry o *chemie douce*). Este término fue propuesto por Rouxel y Livage para definir una serie de métodos de preparación que se llevan a cabo en condiciones suaves de presión y temperatura. Algunos de estos métodos son los siguientes<sup>6</sup>:

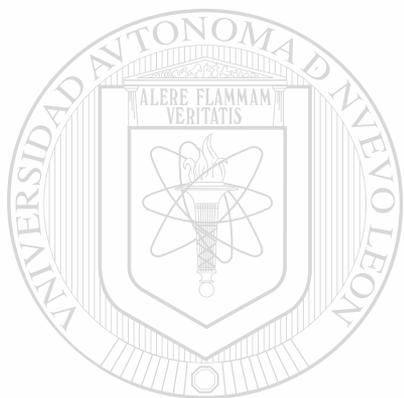
- Intercalación-inserción/desintercalación-desinserción
- Deshidratación-deshidroxilación
- Hidrólisis
- Cambio catiónico
- Redox (reducción-oxidación)

Así como combinaciones de dos o más de estos procesos

Las reacciones de inserción/intercalación involucran una estructura relativamente rígida, que representa al sustrato también llamado anfitrión y un agente intercalante o

sustancia huésped que puede ser insertado, o intercalado, en la estructura de la especie anfitrión en condiciones suaves de reacción. Los nuevos compuestos que se obtienen son a menudo metaestables.

Las reacciones que rigen el comportamiento de un sistema electroquímico en una celda, pueden clasificarse como sigue:



UANL

Dentro de una definición estricta, el término intercalación se refiere a un anfitrión bidimensional con una estructura laminar. Dicho término proviene del francés *intercaler* que significa “poner entre capas”, aunque actualmente el término se aplica para el caso de materiales tanto monodimensionales como bidimensionales y tridimensionales que se comportan de una manera similar. Es por ello que el término inserción es algunas veces empleado para evitar esa ambigüedad<sup>7</sup>.

La característica esencialmente importante de cualquier sistema en que esté involucrada una reacción del tipo huésped-anfitrión es que el producto tenga una relación topotáctica respecto a la estructura del anfitrión. Es decir, deberá existir una relación estructural entre los reactivos y los productos de la reacción, lo que equivale a afirmar que deben ser procesos reversibles. La especie huésped puede ser iónica ( $\text{Li}^+$ ,

Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>++</sup>, Zn<sup>++</sup>, etc.), o molecular (H<sub>2</sub>O, derivados de amina, etc.), en tanto que la especie anfitrión deberá poseer una estructura abierta con huecos interconectados para que el huésped pueda difundir al interior de la red.

### I.3 MECANISMO GENERAL Y MÉTODOS DE INSERCIÓN

Las reacciones de inserción transcurren generalmente a través de un mecanismo de oxidación-reducción (redox), y pueden representarse en forma simplificada por la siguiente ecuación:



en donde M representa a la especie huésped que ocupa sitios vacantes ( $\square$ ) disponibles del sólido anfitrión A. La carga del ion es compensada por la adquisición simultánea de una cantidad equivalente de electrones ( $xe^-$ ) en la banda de conducción del sólido A.

El proceso de inserción puede llevarse a cabo ya sea por métodos químicos, o por métodos electroquímicos, pudiendo emplearse para el primer caso diferentes reactivos organometálicos que contengan a la especie huésped a insertar. En el método electroquímico el sólido anfitrión (A) actúa como electrodo positivo en una celda, diseñada de tal manera que el huésped (M), actúe como electrodo negativo<sup>8</sup>. En este caso, cada electrodo puede funcionar como ánodo o cátodo, dependiendo de la dirección de la reacción electroquímica que se esté llevando a cabo.

### 1.3.1 INSERCIÓN POR EL MÉTODO QUÍMICO

La obtención de bronce a partir de metales alcalinos y anfitriones sólidos fue originalmente realizada por reacción directa del huésped con el anfitrión a temperaturas elevadas empleando para ello las técnicas convencionales de estado sólido. También se llevaron a cabo tratando el sustrato anfitrión con soluciones de metales alcalinos disueltos en amoníaco líquido<sup>9</sup>. Sin embargo, estos dos últimos métodos presentan diversas desventajas, particularmente para la inserción de litio, puesto que el tratamiento térmico enérgico puede conducir a la descomposición de los reactivos, a la reacción de los metales alcalinos con el material de los contenedores, o a la inserción únicamente parcial del huésped. Además, los productos de la reacción con amoníaco líquido usualmente presentan amonio incorporado en sus estructuras en un fenómeno conocido como co-intercalación. El mismo amonio insertado impide la inserción completa del metal alcalino, o huésped deseado<sup>10</sup>.

En la inserción por el método químico, que en los últimos años se ha aplicado con buenos resultados, se utilizan diversos agentes que pueden ser clasificados en los siguientes grupos:

- a) Metales
- b) Reactivos organometálicos
- c) Sales de metales alcalinos

Los compuestos organometálicos más empleados en química suave para efectuar este tipo de reacciones son; la benzofenona de sodio o potasio, naftaluros de metales alcalinos (litio, sodio y potasio) en tetrahidrofurano (THF) y algunos reactivos de Grignard (RMgBr, RMgI) en éter etílico<sup>11</sup>. También se han empleado<sup>12</sup> ioduros metálicos (LiI, NaI, KI) disueltos en acetonitrilo y, recientemente, disoluciones no acuosas de tetrahidruros de litio y aluminio y reactivos tetrahidroboraados de litio y sodio<sup>6</sup>, así como el diterbutilmagnesio disuelto en heptano<sup>13</sup>.

De todos los reactivos para inserción mencionados, se puede asegurar que los más usados en estas reacciones heterogéneas son los organolitios, y en particular el n-butillitio. Este reactivo disuelto en hexano sirve como un excelente agente para efectuar reacciones de inserción/intercalación de litio bajo condiciones suaves de reacción en muy variados sustratos, tales como los dicalcogenuros laminares del grupo IVB y VB. Se obtienen productos estequiométricos no contaminados y de alta cristalinidad, posibilitando con ello la cuantificación de litio incorporado, ya sea por titulación de alícuotas del líquido sobrenadante o por exámenes espectrométricos<sup>9,14</sup>.

La precaución básica que debe tenerse en cuenta al llevar a cabo las reacciones con este reactivo es la de realizar todas las operaciones experimentales en atmósfera inerte. Esto es necesario debido a que el n-butillitio es altamente reactivo y pirofórico, en tanto que muchos de los productos obtenidos son generalmente inestables en contacto con la atmósfera.

En la reacción química de inserción llevada a cabo usando n-butillitio como agente intercalante, el principal producto secundario formado es el octano, el cual resulta de la siguiente reacción general:



### **I.3.1.1 VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LA INSERCIÓN POR EL MÉTODO QUÍMICO**

La inserción por el método químico tiene como ventaja respecto al método electroquímico, que permite obtener grandes volúmenes de producto de elevada pureza para llevar a cabo su caracterización y la determinación de sus propiedades.

Uno de los principales inconvenientes de este método es la dificultad existente para controlar el avance de la reacción, y por tanto la estequiometría de los productos obtenidos. Ello dificulta la obtención de fases intermedias de composición deseada. Además, la cuantificación del porcentaje de la especie insertada es por lo regular muy laboriosa, y el monitoreo de la cantidad del ion que se esté insertando durante el proceso de la reacción es extremadamente difícil.

### 1.3.2 INSERCIÓN POR EL MÉTODO ELECTROQUÍMICO

La inserción por este método se lleva a cabo en una celda electroquímica, la cual deberá estar constituida por un ánodo, un cátodo y un electrolito. Estos elementos son los componentes activos necesarios para este tipo de dispositivos (Fig. 1).

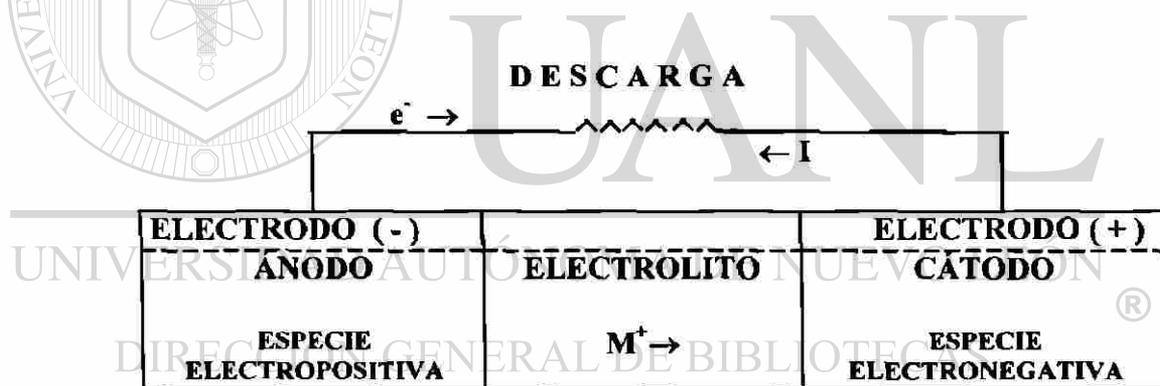


Figura 1. Componentes activos de una celda electroquímica, en donde  $M^+$  representa a la especie iónica migrando a través del electrolito hacia el cátodo.

Si un metal alcalino, o cualquier otro metal electropositivo, se usa como ánodo, el sistema requerirá un medio no acuoso que actúe como electrolito.

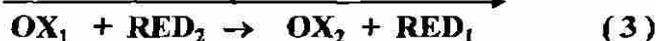
Las reacciones de inserción, bajo este esquema, son realizadas típicamente por descarga de una celda con la siguiente configuración:

### $M(s) / M^+(\text{solvente no acuoso}) / A(s)$

Durante el proceso de reducción el material anfitrión, en su forma oxidada en una celda electroquímica, actúa como cátodo, y la especie huésped en forma metálica, lo hará como ánodo.

La composición de un electrolito orgánico no acuoso para celdas con metales alcalinos juega un papel importante en la determinación de su ciclo de vida, funcionamiento en el intervalo de temperaturas de operación, y almacenamiento. Se han reportado numerosos estudios y revisiones respecto a la conductividad y propiedades de hasta 150 diferentes tipos de electrolitos no acuosos<sup>15</sup>. Para fines prácticos se usan normalmente soluciones de sales que contienen al huésped, como por ejemplo  $M(\text{ClO}_4)_n$ , y  $\text{MAF}_6$ ,  $\text{MI}$ , o también el  $\text{MBH}_4$ , en solventes orgánicos. Entre los solventes mas usados se encuentran el dimetilsulfóxido (DMSO), carbonato de propileno (PC), carbonato de etileno (EC), y dietoxietano (DEE), entre muchos otros<sup>16</sup>.

La etapa fundamental de las reacciones redox que se producen en estos sistemas es el intercambio de uno o más electrones entre la especie anfitrión (3a) y huésped (3b). La reacción global se representa en la ecuación (3).



donde  $\text{OX}_1$ ,  $\text{RED}_1$  y  $\text{OX}_2$ ,  $\text{RED}_2$ , representan las formas oxidada y reducida del anfitrión y del huésped respectivamente.

La importancia de una reacción redox, en el contexto presente, está en el hecho de que se puede hacer que la transferencia de electrones del reductor al oxidante tenga

lugar en un par de electrodos conectados mediante un conjunto externo de circuitos. En el ánodo, la especie huésped transfiere uno o más electrones al circuito externo mientras que, para mantener un equilibrio eléctrico total, un número igual de iones positivos deberá abandonar el ánodo y fluir a través del electrolito hasta alcanzar la frontera del cátodo insertándose en la estructura anfitrión. Se producen pues simultáneamente dos procesos: la reducción del material anfitrión y la inserción de la especie huésped. Este sistema constituye un circuito eléctrico completo, y el alcance del proceso redox puede ser comprobado, o controlado, por medio de operaciones realizadas sobre la parte externa del circuito<sup>17</sup>.

En la mayoría de los experimentos electroquímicos se utiliza un dispositivo externo (en nuestro caso el sistema multicanal potencioestático-galvanostático tipo MacPile II) con el fin de controlar el flujo de los electrones entre los electrodos. En este caso, los electrones se pueden mover en la dirección espontánea o ser forzados a moverse en la opuesta. Incluso es posible hacer que se muevan rápidamente en direcciones alternas, de manera que el ánodo y el cátodo se intercambien periódicamente. Debido a esto, a veces se establece una distinción entre las celdas galvánicas, en las que la reacción ocurre espontáneamente, y las electrolíticas, en las que se invierte la dirección de la reacción. Esto no es una clasificación particularmente provechosa, al menos para lo que interesa, ya que una celda dada puede ser operada en ambas direcciones.

### **I.3.2.1 VENTAJAS Y DESVENTAJAS DEL MÉTODO ELECTROQUÍMICO**

El método electroquímico presenta algunas ventajas sobre el método químico tales como:

\* El potencial redox, la velocidad de inserción y la estequiometría de la reacción pueden ser controlados durante la etapa de descarga permitiendo preparar y aislar fases intermedias<sup>18</sup>.

\* Variando el diseño de la celda electroquímica para permitir, una vez conectada al potencióstato-galvanostato, su incorporación a un difractómetro de rayos-x es posible investigar in situ (durante el proceso redox) los cambios estructurales que se producen en el material anfitrión. Esta técnica ha sido aplicada para el estudio de los bronceos de fórmula  $\text{Li}_x\text{MoO}_2$ <sup>19</sup> y  $\text{Li}_x\text{WO}_2$ <sup>20</sup>, con muy buenos resultados.

El diseño de los diferentes tipos de celdas, empleadas en este trabajo, se describen detalladamente en la parte experimental de esta presentación.

Entre las principales desventajas del método electroquímico se puede señalar que no resulta adecuado para la preparación rutinaria de producto ya que normalmente solo se pueden preparar cantidades muy limitadas de material activo. Además, cuando el material activo es un conductor electrónico deficiente es necesario adicionar cantidades variables de carbón conductor, el cual no solo contribuirá a incrementar la conductividad del material activo, sino también a que la reacción electroquímica sea más uniforme. También resulta necesario la adición de un agente aglutinante para compactar esta mezcla. Tanto el carbón conductor como el agente aglutinante son difíciles de separar una vez concluido el experimento.

## **I.4 CLASIFICACIÓN GENERAL DE ESTRUCTURAS ANFITRIÓN**

Los sitios disponibles para los iones o moléculas huésped dependen de la estructura que el material anfitrión presente, y una estructura dada, podrá contener diferentes tipos de posiciones. Los radios iónicos reportados en la literatura para las diferentes especies químicas junto con el tamaño de los espacios disponibles en la

estructura de los anfitrión serán determinantes para saber “a priori” si es posible, o no, efectuar la reacción de inserción<sup>21</sup>.

Atendiendo a la dimensionalidad de los enlaces químicos, e independientemente de la composición química, las estructuras o redes, susceptibles de ser usadas como material anfitrión en reacciones de inserción se pueden dividir, según Schollhorn<sup>22</sup>, en los siguientes grupos:

1.- Sistemas 3D (tridimensionales). Las estructuras de este tipo de sistemas presentan canales vacíos aislados o interconectados de posiciones reticulares libres que comparten caras o aristas de poliedros. Ejemplos de estos sistemas son; el rutilo (Fig. 2), el  $\text{MoO}_2$ , las fases de Chevrel, las perovskitas, y las espinelas, entre otros.

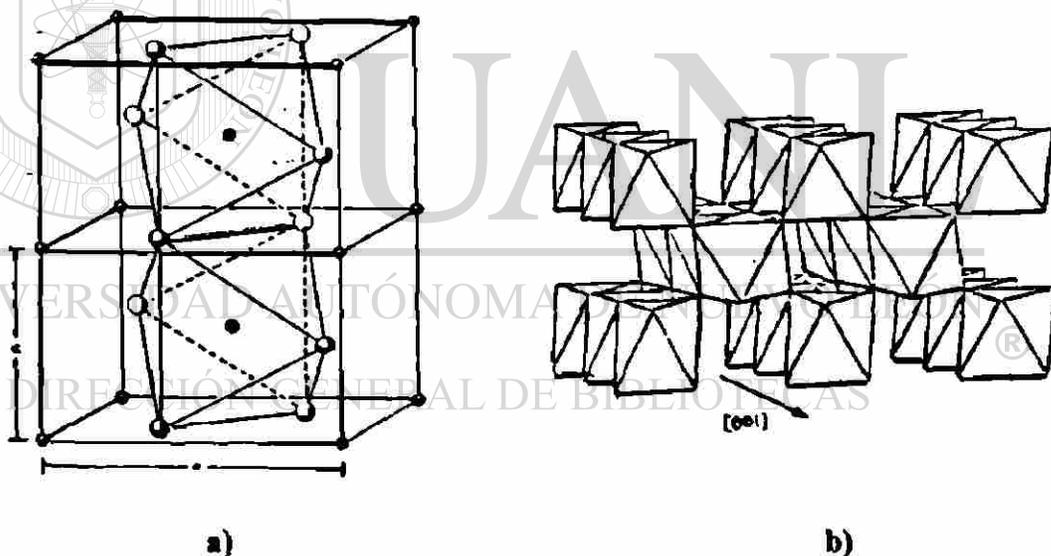
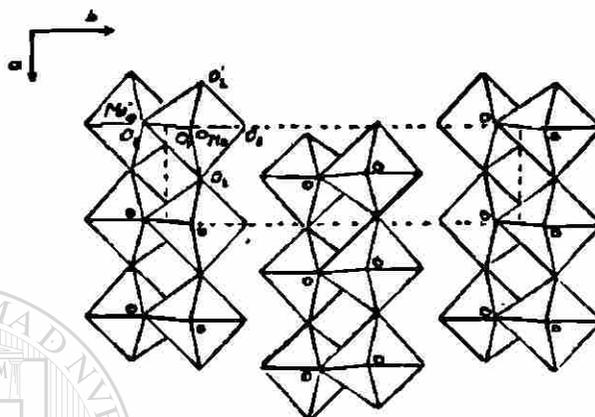


Figura 2. a) Representación geométrica de la estructura del rutilo, b) estructura del rutilo ilustrando los canales disponibles para la incorporación del huésped.

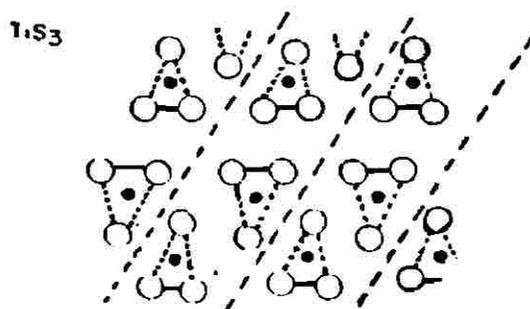
2.- Sistemas 2D (bidimensionales). Estos sistemas poseen unidades laminares neutras como elemento matriz. Los huecos de Van der Waals entre las láminas

proporciona un ordenamiento plano e infinito de posiciones reticulares vacantes, las cuales permiten un amplio margen de composición de especies intercaladas. Como ejemplo de compuestos que presentan este tipo de estructuras se encuentran;  $\text{MoO}_3$  (Fig. 3), los tricalcogenuros y fosfortricalcogenuros de metales de transición, el grafito, el  $\text{V}_2\text{O}_5$ , etc.



**Figura 3. Trióxido de molibdeno visto a través del plano [ 001]  
La celda unidad se indica por las líneas punteadas**

3.- Sistemas 1D (monodimensionales). Sus unidades estructurales son de tipo concatenada, unidas por fuerzas de Van der Waals, con posiciones intersticiales vacías útiles para ion huésped. Algunos ejemplos de esta clase compuestos son; tricalcogenuros metálicos como el  $\text{MoS}_3$ , el  $\text{TiS}_3$  (Fig. 4), etc.



**Figura 4. Esquema de la estructura del  $\text{TiS}_3$ , en donde los círculos vacíos representan al S y los rellenos al Ti.**

En los sistemas mono- y bidimensionales el proceso de inserción suele ser reversible, lo que explica que estos sólidos de baja dimensionalidad sean ampliamente estudiados como cátodos en el diseño de nuevas baterías recargables.

## **I.5 IMPORTANCIA DE LAS REACCIONES DE INSERCIÓN.**

La importancia de las reacciones de inserción se ha incrementado en los últimos tiempos por varias razones entre las que se pueden mencionar las siguientes.

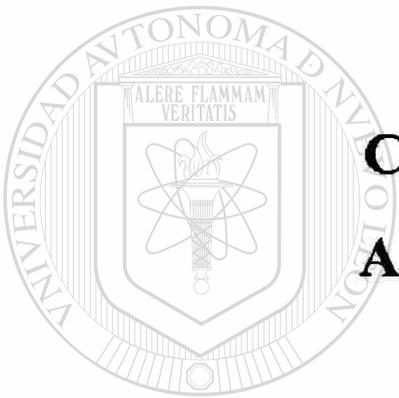
\* Existe interés en estudiar las propiedades físicas y químicas de sistemas de baja dimensionalidad.

\* La inserción de iones o moléculas en el material anfitrión puede modificar sus propiedades físicas y químicas de forma controlada.

\* Los sistemas bidimensionales permiten contar con buenos modelos de superficies.

\* Las reacciones ocurren a temperaturas inusualmente bajas (por lo regular a temperatura ambiente o ligeramente superiores), si se compara con otras reacciones de sólidos.

\* Las reacciones de inserción son por lo general fácilmente reversibles dependiendo de la dimensionalidad estructural del sólido.



# **CAPÍTULO II**

## **ANTECEDENTES**

UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## II. ANTECEDENTES

### II.1 ASPECTOS FUNDAMENTALES

El trabajo que se presenta en esta tesis fue desarrollado totalmente en el CIDEMAC (Centro de Investigación y Desarrollo de Materiales Cerámicos). En su contenido, se aborda el estudio de las reacciones de inserción de iones litio, sodio y magnesio en el trióxido de molibdeno, y los productos obtenidos.

Aun cuando en parte de la bibliografía consultada<sup>11,23-28,45-50</sup> se encontraron reportados algunos estudios de inserción de litio en el  $\text{MoO}_3$ , se pudo evidenciar la falta de información sobre aspectos estructurales correspondientes a los productos de estas reacciones y al comportamiento del  $\text{MoO}_3$  durante la etapa de carga de las celdas electroquímicas. Tampoco se encontraron estudios potencioestáticos y de rayos-x in situ. Además, dichas publicaciones no contenían la descripción de las reacciones de inserción electroquímica de sodio, ni suficientes datos sobre la inserción de magnesio en el  $\text{MoO}_3$ .

Por lo anterior, creemos que los estudios realizados en esta tesis podrán contribuir al esclarecimiento de la fenomenología de las reacciones de inserción en óxidos metálicos de estructura laminar bidimensional.

### II.2 INSERCIÓN EN ÓXIDOS INORGÁNICOS

Por regla general los óxidos inorgánicos se caracterizan por la alta polarización del enlace M-O. Sin embargo, únicamente el elemento metálico es reducido durante el proceso de inserción u oxidado en la reacción inversa o de desinserción. Esta es una de las principales diferencias con respecto a los calcogenuros para los cuales, en algunos casos, los aniones juegan un papel importante en los procesos redox<sup>29</sup>. De acuerdo a la

naturaleza de la fase de partida dos tipos de procesos son posibles; (i) la inserción en el óxido  $AO_n$ , o (ii) la desinserción a partir de  $M_mAO_n$ , que representa a las fases ya insertadas previamente sintetizadas a temperatura elevada.

Como consecuencia del carácter esencialmente iónico de la reacción de inserción, existen fuertes repulsiones electrostáticas entre los iones intercalados,  $M^+$ , y los cationes propios del sustrato, lo cual resulta en una redistribución de carga. De la misma forma, pueden presentarse rearrreglos estructurales mínimos o significativos en el material anfitrión, los cuales pueden ser reversibles o irreversibles. En algunos casos particulares, los cambios estructurales irreversibles resultan en nuevos materiales con diferentes propiedades físicas y químicas<sup>30</sup>.

Los óxidos de metales de transición existen con una amplia variedad de estructuras, básicamente laminares y tridimensionales. Estos compuestos han llamado fuertemente la atención por largo tiempo<sup>31</sup>. A diferencia de los dicalcogenuros, el número de óxidos bidimensionales laminares con enlaces de Van der Waals, útiles como cátodos, es pequeño. Entre los mejores ejemplos de estos compuestos se cuentan al  $MoO_3$ <sup>32,33</sup>,  $Mo_{18}O_{52}$ <sup>34</sup>,  $Li_xCoO_2$ <sup>35</sup>.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

### II.3 ÓXIDOS CON ESTRUCTURA LAMINAR

Los procesos de inserción en estructura laminar no parece ser tan simple como aquellos reportados para muchos dicalcogenuros<sup>36</sup>. Primero, la separación interlaminar es mayor que la reportada en el caso de los dicalcogenuros. Segundo, la estructura laminar tiende a manifestar diversos grados de reorganización, como muestran los análisis por difracción de rayos-x en la inserción del  $MoO_3$ .

### II.3.1 ESTRUCTURA DEL $\text{MoO}_3$

El  $\text{MoO}_3$  es uno de los pocos óxidos metálicos que adoptan estructura laminar basada en un arreglo octaédrico de  $\text{MoO}_6$  que comparten vértices<sup>5</sup>. Su estructura fue determinada en 1931 por Brakken<sup>37</sup>, e independientemente por Wooster<sup>38</sup>. También fue investigada por Anderson y Magnéli<sup>39</sup> usando métodos de transformada de Fourier, y por Kihlberg<sup>40</sup>, empleando el refinamiento de parámetros de celda por mínimos cuadrados.

La estructura del  $\text{MoO}_3$  representa un estado de transición de coordinación octaédrica (Fig. 5a) y tetraédrica (Fig. 5b), aunque usualmente se le considera octaédrica<sup>5</sup>. La coordinación tetraédrica se explica por la posible compartición de dos oxígenos de los vértices de un  $\text{MoO}_4$ , tomado como el centro de coordinación, con otros dos  $\text{MoO}_4$  vecinos, también de disposición tetraédrica. Esta distribución permiten la formación de cadenas ordenadas en dirección del eje cristalográfico c.

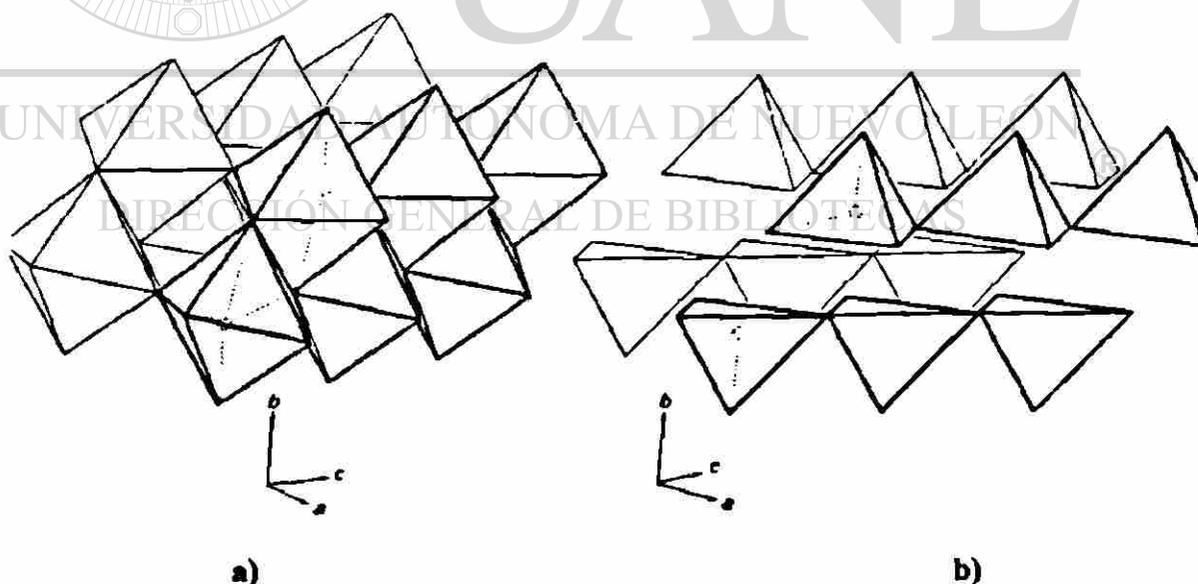


Figura 5. Estructuras monolaminares poliédricas del  $\text{MoO}_3$ , consideradas edificadas en coordinación (a) octaédrica,  $\text{MoO}_6$ , y (b) tetraédrica,  $\text{MoO}_4$ .

Los cristales de  $\text{MoO}_3$  usualmente crecen en forma de agujas con la orientación del eje de las mismas en dirección del eje c de las coordenadas.

Aunque la coordinación octaédrica del Mo en el  $\text{MoO}_3$  parece ser la más común, la coordinación tetraédrica se presenta frecuentemente en compuestos oxigenados de molibdeno, por ejemplo, en los anhídridos orto- y dimolibdatos, y en algunos óxidos reducidos de molibdeno<sup>41</sup>.

El trióxido de molibdeno laminar tiene una estructura ortorrómbica, la cual se conforma por apilamientos de láminas paralelas al plano (010) unidas por fuerzas de Van der Waals (Fig. 6). Cada lámina está construida sobre octaedros  $\text{MoO}_6$  en la dirección del plano (001) con aristas comunes, de tal manera que forman columnas en zigzag en el plano (010) y se conectan con otras columnas en dirección (100) compartiendo sus vértices.

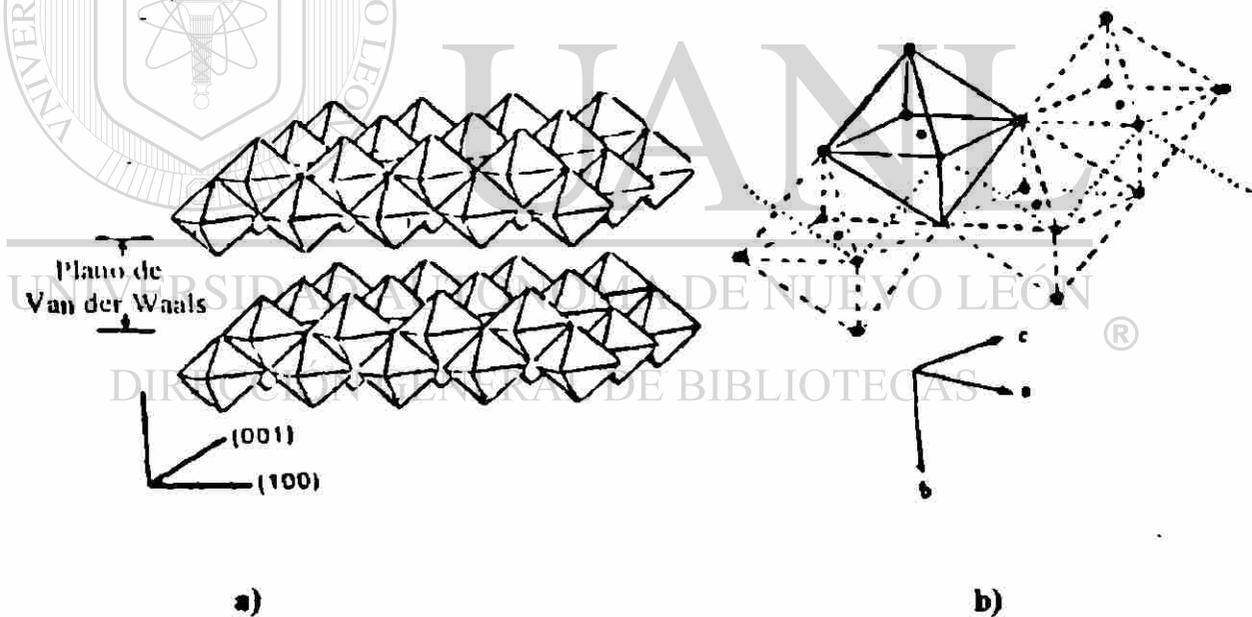


Figura 6. Estructura del  $\text{MoO}_3$ , en (a) representación esquemática laminar, y en (b) arreglo del  $\text{MoO}_4$  octaédrico compartiendo vértices y lados.

Además de las consideraciones anteriores, es importante señalar que se encuentran reportados<sup>42,43</sup> diversos polimorfos de fórmula  $\text{MoO}_3$ , tales como;  $\alpha$ -óxido de molibdeno,  $\beta$ -óxido de molibdeno,  $\epsilon$ -óxido de molibdeno, y molibdita, syn.

## II.4 COMPUESTOS DE INSERCIÓN DERIVADOS DEL $\text{MoO}_3$

El interés por el estudio de las reacciones de inserción en el  $\text{MoO}_3$  surge por, (i) la existencia de fases ortorrómbicas ( $\alpha$ - $\text{MoO}_3$ ) con estructura laminar bidimensional, (ii) su alta actividad electroquímica, y (iii) su estabilidad a condiciones normales. Como prueba de ello, a continuación se presentan algunos comentarios sobre estudios de este material hecho por diversos investigadores, consultados en la bibliografía, y además un resumen de los aspectos mas relevantes que muestran una clara discrepancia en los resultados que en estos trabajos se han reportado.

Glemser y colaboradores<sup>31</sup> han reportado que la reducción del  $\text{MoO}_3$  en medio ácido acuoso, o con hidrógeno gaseoso, permite la formación de una serie de compuestos de inserción de fórmula  $\text{MoO}_{3-x}(\text{OH})$  y  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  (donde  $0.5 < x < 2.0$ ). Los patrones de difracción de rayos-x de las fases reducidas obtenidas mostraron similitudes con los del  $\text{MoO}_3$  de partida. Lo cual sugiere que la inserción de hidrógeno en el material anfitrión ( $\text{MoO}_3$ ) ocurre a través de una reacción topotáctica.

Campella y Pistoia<sup>44</sup> demostraron por primera vez la utilidad del  $\text{MoO}_3$  como cátodo en celdas electroquímicas con ánodo de litio metálico. En contraste con los sistemas  $\text{H}/\text{MoO}_3$ , estos investigadores no detallaron un estudio sistemático de la estructura y termoquímica del sistema  $\text{Li}/\text{MoO}_3$ .

Dampier F.W.<sup>28</sup> realizó estudios sobre la capacidad de descarga del sistema  $\text{Li}/\text{MoO}_3$  en celdas electroquímicas probando la efectividad de dos disolventes diferentes, una mezcla de THF-DME y el PC. Estas pruebas las realizó después de haber

almacenado las celdas por espacio de doce meses, concluyendo que la mezcla THF-DME resulta ser mejor disolvente para el  $\text{LiClO}_4$ , electrolito utilizado para la configuración de la celda. El mencionado disolvente permite además una mejor difusión de las especies disociadas, comparado con el PC. Sin embargo, en ese estudio no se menciona la reversibilidad de la reacción ni las características estructurales de los productos.

Diversos compuestos de fórmula  $\text{Li}_x\text{MoO}_3$  han sido preparados tanto por reacción del n-butillitio con  $\text{MoO}_3$ , en donde el valor máximo obtenido para x fue de 1.55<sup>45</sup>, como por reacciones de extracción oxidativa de litio a partir del  $\text{Li}_2\text{MoO}_3$  preparado por reacción de estado sólido<sup>46,47</sup>. Los compuestos resultantes de estos dos métodos químicos mostraron características estructurales diferentes.

Otros trabajos sobre el  $\text{MoO}_3$ , como material anfitrión para la inserción de litio, han sido reportados por Bensenhard, et al<sup>48,49</sup>, Nazri y Julien<sup>50</sup>, y recientemente por Yebka y Julien<sup>23</sup>. Además, para este mismo anfitrión se han reportado<sup>51</sup> estudios de inserción de magnesio por vía química y electroquímica, los cuales tampoco detallan los aspectos estructurales de los productos obtenidos.

## UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

Entre las principales discrepancias encontradas en los estudios publicados, respecto a las reacciones de inserción en el trióxido de molibdeno, destacan las siguientes: se ha reportado<sup>50</sup> que el sistema  $\text{Li}/\text{MoO}_3$  presenta reacciones redox reversibles para la inserción de 1.55 litios por átomo de molibdeno, mientras que en otros trabajos<sup>25,31</sup> se dice que la inserción de 1.5 litios en el  $\text{MoO}_3$  causa cambios irreversibles en la estructura del anfitrión y que el  $\text{MoO}_3$  sufre degradación estructural a inserciones mayores de 1.5 Li con formación de compuestos aun no identificados.

De igual manera, para el estudio electroquímico de la celda de configuración  $\text{Li(s)} / \text{solvente no acuoso} / \text{MoO}_3$  se han reportado dos diferentes voltajes de circuito abierto<sup>44,50</sup>, uno que corresponde a 2.8 V, y el otro a 3.2 V.

Aunque se ha reportado que el sistema  $\text{Li}/\text{MoO}_3$  exhibe alta conductividad electrónica y posiblemente alta movilidad de litio, aun a temperatura ambiente, con una densidad de energía teórica de  $745 \text{ W h Kg}^{-1}$ , estos experimentos<sup>50</sup> parten de la premisa de que el  $\text{MoO}_3$  puro presenta un comportamiento de semiconductor, en oposición a otros trabajos<sup>53</sup> en donde se señala que este mismo material es un aislante eléctrico.

Los bronceos de molibdeno-litio ( $\text{Li}_{0.5}\text{MoO}_3$ ) obtenidos por desinserción a través de una extracción oxidativa en el  $\text{Li}_2\text{MoO}_3$ , tienen estructuras muy diferentes al  $\text{MoO}_3$ <sup>46, 47</sup>, aunque se asegura que las reacciones de desinserción mantienen en alto grado la estructura original del material anfitrión<sup>6</sup>, e incluso, se han encontrado al menos dos fases estructuralmente diferentes al  $\text{MoO}_3$  anfitrión en los productos de la descarga en celdas del sistema  $\text{Li}/\text{MoO}_3$ , las cuales aun no han sido caracterizadas<sup>27</sup>.

Otros trabajos de la bibliografía consultada<sup>51</sup> indican que la inserción química y electroquímica de magnesio en el  $\text{MoO}_3$  permite la obtención de bronceos con un límite de 0.5 magnesios por átomo de molibdeno, lo cual en la práctica no parece ser congruente.

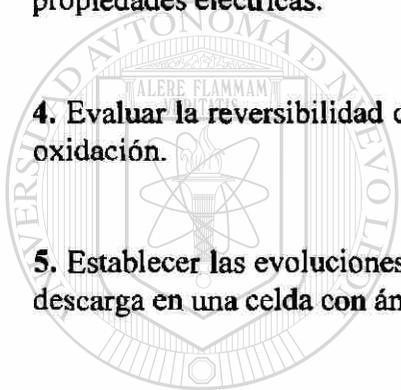
---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## II.5 OBJETIVOS

1. Obtener por inserción química bronces de molibdeno de fórmula  $Mg_xMoO_3$  y determinar sus parámetros de celda, y estabilidad térmica.
2. Insertar por métodos electroquímicos litio y sodio en el  $MoO_3$  y establecer los límites de composición de las diferentes regiones de solución sólida.
3. Obtener por métodos químicos algunas composiciones litiadas, incluidas en las regiones de solución sólida detectadas en los experimentos electroquímicos, y medir sus propiedades eléctricas.
4. Evaluar la reversibilidad de celdas configuradas con ánodo de litio para la reducción-oxidación.
5. Establecer las evoluciones estructurales del trióxido de molibdeno durante la etapa de descarga en una celda con ánodo de litio, empleando difracción de rayos-x in situ.

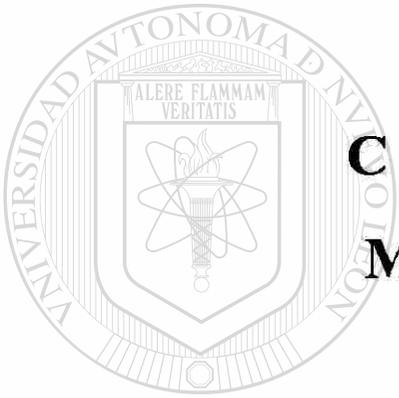


UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



# **CAPÍTULO III**

## **METODOLOGÍA**

UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

### III. METODOLOGÍA

#### III.1 PRETRATAMIENTO Y ADECUACIÓN DE REACTIVOS

La mayoría de los reactivos utilizados durante el desarrollo de este trabajo fueron sometidos a pretratamientos ( ver Tabla 1) con el fin de purificarlos y/o adecuarlos a los experimentos correspondientes. Durante los pretratamientos se trabajó a distintas temperaturas, en atmósfera abierta o con flujos de gas inerte (nitrógeno o argón), y también en condiciones de vacío. El equipo empleado para controlar el flujo de gases y permitir condiciones en alto vacío fue diseñado en el CIDEMAC (Fig.7). Este equipo está conectado a una bomba (Precision Scientific DD300) con capacidad para generar hasta  $10^{-4}$  atm de vacío.

**TABLA 1. Pretratamientos para la adecuación de reactivos.**

REACTIVO	DESCRIPCIÓN	TEMP. °C	TIEMPO hrs	MEDIO	PROCESO
MoO <sub>3</sub>	Molibdita syn, 99.5%, Aldrich	400	5	Atmósfera abierta	Secado en horno
MgO	97%, Aldrich	400	5	Atmósfera abierta	Secado en horno
Mo	Molibdeno metálico 99% Aldrich	400	12	Al vacío ( $10^{-2}$ atm)	Secado en horno
KCl	Fisher Chemical	140	2	Atmósfera abierta	Secado en estufa
NaClO <sub>4</sub>	99% Aldrich	120	72	Al vacío ( $10^{-2}$ atm)	Secado en horno horizontal
LiClO <sub>4</sub>	99% Aldrich	160	72	Al vacío ( $10^{-2}$ atm.)	Secado en horno horizontal
PC	Carbonato de propi- leno, 99% Aldrich	140	---	Argón	Destilación fraccionada
DEE	Dietoxietano	120	---	Argón	Destilación Fraccionada
CE	Carbonato de etileno	118	---	Vacío	Destilación fraccionada

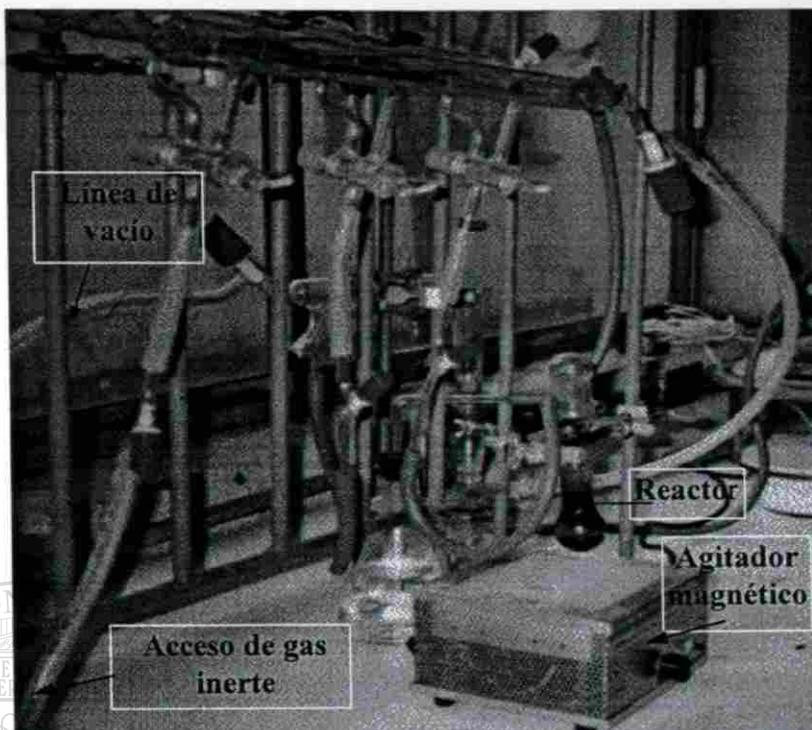


Figura 7. Sistema para alto vacío y atmósferas controladas.  
(Depto. Inserción Quím., CIDEMAC)

### III.2 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL ANFITRIÓN

Después de haber sometido al  $\text{MoO}_3$  al pretratamiento que se describe en la Tabla 1, dicho reactivo se mezcló en un mortero de ágata con KCl (como estándar interno) en relación aproximada de 5:1 p/p. La mezcla se homogeneizó vigorosamente adicionando acetona, hasta evaporación del solvente, procediéndose a continuación a caracterizarla por difracción de rayos-x en polvos. Este producto sería el empleado posteriormente como material anfitrión. El equipo utilizado para este análisis fue un difractómetro automático de doble goniómetro Siemens D-5000 con radiación  $K\alpha$  del cobre ( $\lambda = 1.5418\text{\AA}$ ) y filtro de níquel (Fig. 8). El tamaño de paso de goniómetro empleado en estos experimentos fue de  $0.03^\circ/15.0\text{ s}$  y los datos fueron tomados en un intervalo de  $2\theta$  de  $10$  a  $75^\circ$ .

Los patrones de difracción obtenidos se compararon con los reportados en la bibliografía<sup>43</sup> calculándose los parámetros de celda utilizando el programa AFFMA<sup>52</sup>.

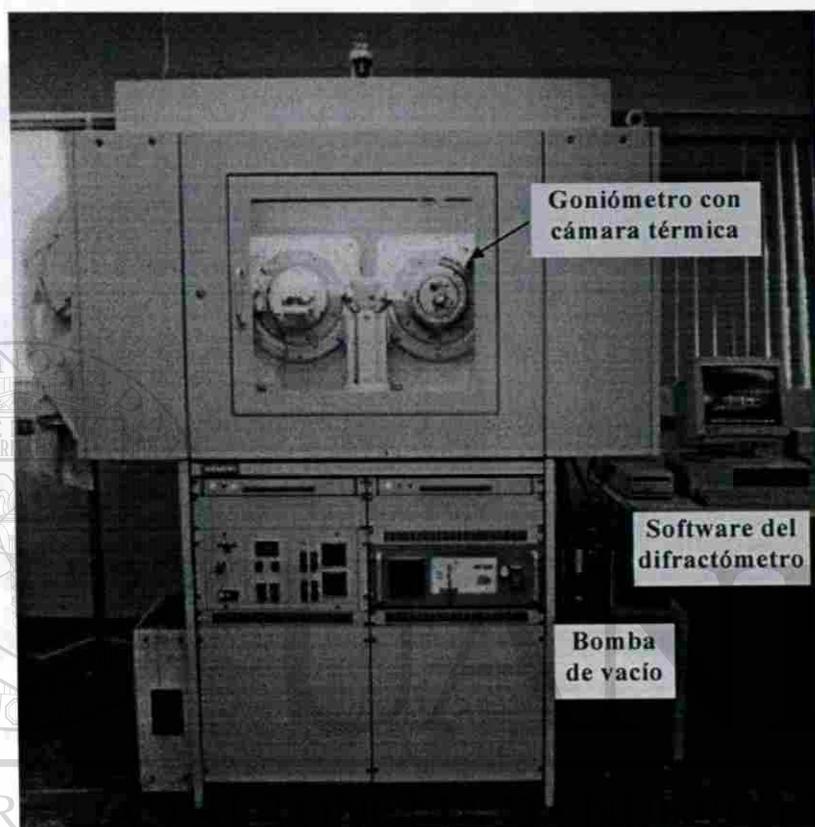


Figura 8. Difractómetro de rayos-x en polvos de doble goniómetro con cámara de alta temperatura, Siemens D-5000.

### III.3 SÍNTESIS POR MÉTODOS SUAVES

#### III.3.1 MÉTODO ELECTROQUÍMICO

Para llevar a cabo esta parte de la investigación se utilizó un sistema multicanal controlado por un potencióstato-galvanostato tipo MacPile II, conectado a una

computadora Macintosh (Fig. 9). Los experimentos se realizaron tanto en condiciones galvanostáticas como potenciostáticas.



**Figura 9.** Sistema multicanal potenciostato-galvanostato tipo MacPile (Depto. Electroquím., CIDEMAC).

## UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

Los experimentos galvanostáticos consisten en aplicar una corriente constante por un tiempo determinado a una celda electroquímica y registrar el potencial que se genera en el sistema en estudio. Estos experimentos se llevaron a cabo en dos modalidades:

a) *Voltaje de Circuito Abierto (OCV, Open Circuit Voltage)* llamado también *Técnica de Valoración Galvanostática Intermitente (GITT, Galvanostatic Intermittent Titration Technique)*. En esta técnica se hace pasar una intensidad de corriente por pulsos al sistema y se permite su relajación hasta que alcance su potencial de equilibrio, lo cual contribuye a la difusión de los iones hacia el interior de la estructura del anfitrión evitando, hasta cierto punto, que el sistema se polarice.

b) Modo *Cronopotenciométrico*. Técnica en la que se hace pasar una intensidad de corriente continua al sistema, y a diferencia del modo en OCV no se permite su relajación, registrándose los cambios de potencial que se producen en la celda.

Los experimentos potencioestáticos, también llamados Técnicas de Valoración Potencioestática Intermitente (PITT, Potentiostatic Intermittent Titration Technique), consisten en aplicar un barrido de potencial al sistema electroquímico y las cantidades de corriente que se generan son registradas durante las etapas de reducción y oxidación correspondientes.

En estos experimentos electroquímicos, el cátodo o electrodo de trabajo de las celdas se preparó mezclando en diferentes proporciones el material activo ( $\text{MoO}_3$ ), carbón conductor y un aglutinante. En el transcurso de este estudio se usaron dos aglutinantes diferentes: EPDT (etilénpropilendienterpolímero) y teflón (politetrafluoroetileno). Estas variaciones en la preparación del cátodo fueron debidas al uso de celdas electroquímicas diferentes: la celda tipo Swagelok (Fig. 10), que requiere de un cátodo en forma de pastilla, y la celda para análisis por difracción de rayos-x "in situ" (Fig. 12), en cuyo caso el cátodo se dispone en forma de película sobre una ventana de berilio.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS  
**MONTAJE DE LA CELDA TIPO SWAGELOK**

La preparación del cátodo en forma de pastilla para el montaje de la celda Swagelok (Fig. 10), se llevó a cabo mezclando al trióxido de molibdeno (material activo) con carbón conductor y EPDT (0.5% P/V en ciclohexano) en proporción de 89:10:1, respectivamente. Con la mezcla ya homogeneizada y evaporado el solvente, se procedió a preparar pastillas de 7 mm de diámetro en una prensa neumática (marca Imperial Press, M2000) aplicando 3 ton de presión. Luego, estas pastillas se

introdujeron en una estufa eléctrica a 100°C por espacio de 2 hrs para eliminar el solvente que hubiera quedado sin evaporarse. La composición final del cátodo se mantuvo entre los límites de 15 a 40 mg en peso de material activo para la configuración de los sistemas estudiados (Li / 1 M LiClO<sub>4</sub> en DEE:CE (50:50) / MoO<sub>3</sub>, y el Na / 1 M NaClO<sub>4</sub> en PC / MoO<sub>3</sub>).

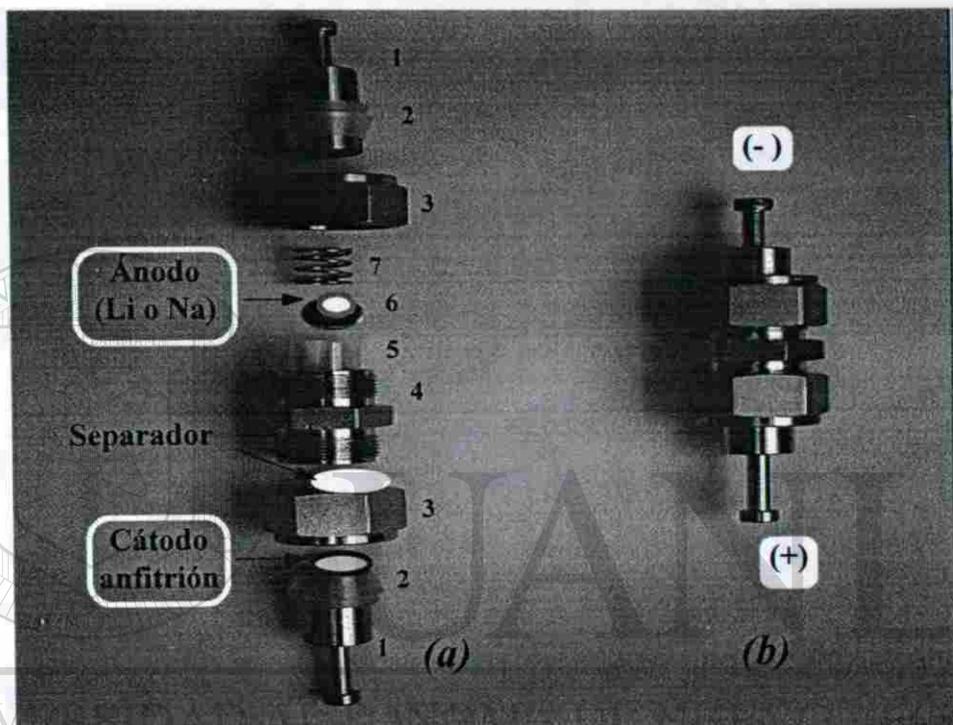
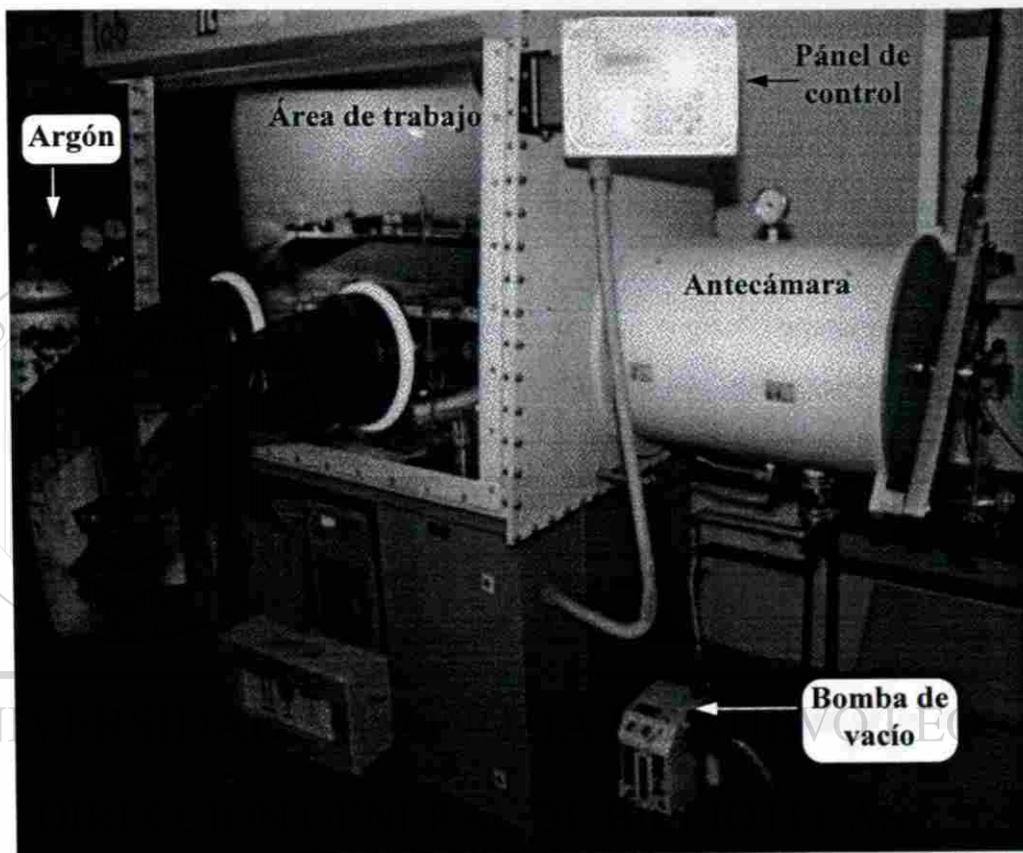


Figura 10. (a) Componentes de una celda Swagelok; 1) pistones, 2) ferules, 3) tuercas 4) cilindro, 5) aislante, 6) disco de níquel, 7) muelle. (b) Celda Swagelok ensamblada

El procedimiento general llevado a cabo para la preparación de las celdas Swagelok consistió en añadir a la celda una pastilla (cátodo) previamente pesada, encima de la cual se colocaron 2 piezas de fibra de vidrio # 25 (Aldrich) como separadores; luego se asentó sobre los separadores un pequeño disco de litio o sodio metálico (el ánodo) para posteriormente colocar un disco de níquel y verter 10 gotas del electrolito correspondiente, y por último, se procedió a cerrar la celda. El electrolito utilizado para la celda con ánodo de litio fue perclorato de litio en dietoxietano-carbonato de etileno (50:50), y para la celda con ánodo de sodio fue el perclorato de sodio en carbonato de propileno.

La preparación de los electrolitos y el ensamblaje de las celdas se llevo a cabo en una caja seca (Fig.11) debido a la sensibilidad de los reactivos empleados: litio y sodio pueden reaccionar violentamente en presencia de humedad. La caja seca (Labmaster 130, Mbraun < 1 ppm de H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>) fue operada con flujos de argón de alta pureza durante todo el procedimiento descrito.



**Figura 11. Caja seca Mbraun, para trabajos en ausencia de humedad y conservación de materiales sensibles al oxígeno (CIDEMAC).**

Una vez concluida la preparación, de las celdas electroquímicas se sacaron de la caja seca y se conectaron al sistema multicanal para realizar los experimentos, tanto galvanostáticos como potencióstáticos.

En los estudios en OCV de las celdas configuradas con ánodo de litio y sodio se programó un intervalo de potencial de trabajo de 3 a 1 V.

Para la aplicación del método cronopotenciométrico se programaron dos distintos intervalos de potencial. En el caso de la celda con ánodo de litio, el equipo se programó para cinco ciclos completos de oxidación-reducción desde potenciales de 3.1 a 2 V. En tanto que el ciclado de la celda con ánodo de sodio fue estudiado entre los potenciales de 3 a 1 V.

Además de las técnicas ya mencionadas, también se realizaron experimentos por el método potencioestático, para ello se trabajó en el intervalo de potenciales de 3 a 1 V.

## **MONTAJE DE LA CELDA PARA RAYOS-X “IN SITU”**

El cátodo de la celda para rayos-x in situ se preparó mezclando al  $\text{MoO}_3$  con carbón conductor y teflón (politetrafluoroetileno) en proporciones de 80:10:10, respectivamente. Después de pesar exactamente estos materiales se introdujeron en un matraz bola de 25 ml previamente tarado, adicionándose a esta mezcla 10 ml de acetona comercial y un agitador. Dicha mezcla se mantuvo en agitación constante durante ocho horas.

Al término de la agitación se tomaron pequeñas porciones de la mezcla, con ayuda de un gotero, y se vertieron en la superficie de la ventana de berilio previamente tarada. La ventana de berilio (ver Fig. 12) es un importante componente de la celda, ya que al ser transparente a los rayos-x permite la irradiación de la muestra que se analiza. Esta celda electroquímica fue diseñada en el CIDEMAC con el propósito de realizar estudios de rayos-x in situ.

Una vez alcanzado el peso adecuado de la mezcla depositada sobre la ventana de berilio, el cual no debe ser mayor de 6 mg, se llevó a una estufa eléctrica para un tratamiento a  $100^\circ\text{C}$  por 2 horas con el fin de eliminar el solvente remanente.

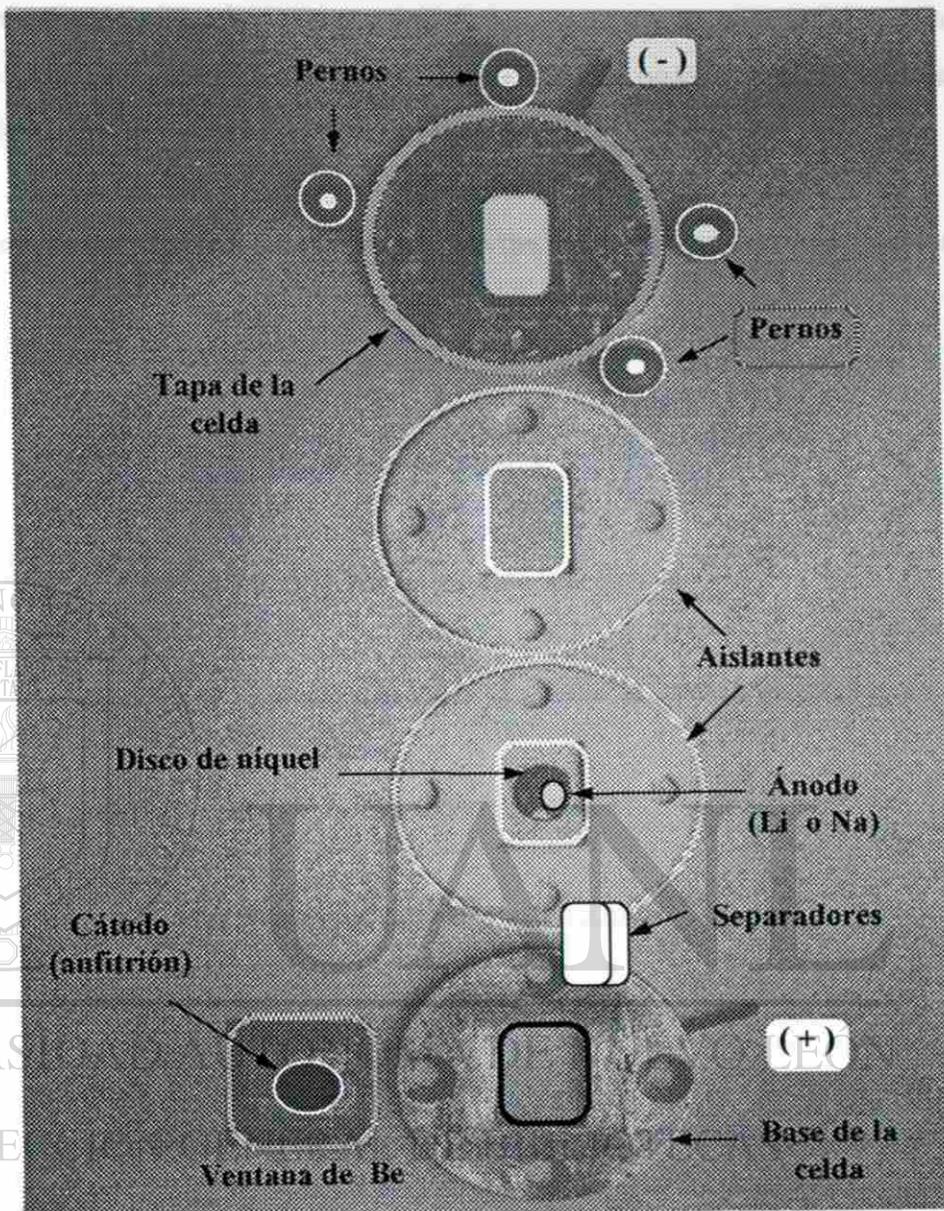


Figura 12. Celda electroquímica para análisis de rayos-x in situ. (diseñada en el laboratorio de electroquímica del CIDEMAC).

A diferencia de la celda Swagelok, la celda para rayos-x in situ no utiliza un muelle para mantener a presión los componentes internos, en lugar de ello se emplean cuatro pernos de nailon que mantienen juntas, y a cierta presión, la tapa y la base de esta última.

Después de ensamblar la celda se sacó de la caja seca y se conectó al sistema multicanal, el cual fue programado de tal forma que se pudo coordinar con las operaciones del difractor previamente elegidas.

La duración del experimento electroquímico fue calculado en base a la siguiente ecuación:

$$\# \text{ hrs} = \# \text{ de Meq} \times \frac{26811}{I} \quad (4)$$

en donde  $\# \text{ hrs}$  = duración en horas del experimento.

$\# \text{ de Meq}$  = miliequivalentes del material activo contenido en el cátodo.

26811 = factor de Faraday en unidades  $\frac{\mu\text{A hr}}{\text{Meq}}$

$I$  = intensidad de corriente en  $\mu\text{A}$

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

El difractor se programó para irradiar la muestra durante los intervalos de tiempo en el cual el sistema electroquímico se encontraba en relajación. Los datos fueron recogidos para un tiempo de paso de goniómetro de 4.0 s y un tamaño de paso de 0.05° en el intervalo de  $2\theta$  de 10 a 60°. La duración del experimento fue de 15 horas, y fue corrido únicamente para la etapa de reducción de la celda.

### III.3.2 MÉTODO QUÍMICO

#### A. INSERCIÓN DE MAGNESIO Y LITIO EN EL $\text{MoO}_3$

Para realizar la inserción de magnesio en el  $\text{MoO}_3$  se hizo reaccionar este material por el método químico con un exceso (10ml) de dierbutilmagnesio 1M en heptano. Este agente, o reactivo intercalante, es incoloro o ligeramente amarillo cuando es puro y se caracteriza por su elevada reactividad a la humedad. Debido a esto, todas las reacciones de inserción se prepararon bajo condiciones de vacío y/o con flujos de gas inerte (nitrógeno o argón).

La preparación del compuesto de inserción se llevo a cabo colocando 0.5 g de  $\text{MoO}_3$  en un reactor con juntas esmeriladas 24/40, se le agregó un agitador y se conectó al sistema de vacío (Fig. 7) por 4 horas para eliminar la humedad. Transcurrido este tiempo, se hizo fluir gas argón en el reactor por aproximadamente 30 s, inmediatamente después se adicionaron 10 ml de dierbutilmagnesio.

La mezcla reactiva se preparó a temperatura ambiente y se dejó en agitación constante por espacio de 7 días para permitir que la reacción alcanzara su equilibrio. Una vez transcurrido este tiempo la suspensión se dejó sedimentar por 2 horas, extrayéndose a continuación el líquido sobrenadante con una jeringa hipodérmica con aguja de acero inoxidable de 20 cm de largo. El sólido que quedó en el reactor se lavó en tres ocasiones con hexano seco para eliminar el dierbutilmagnesio que no hubiera reaccionado. Posteriormente el reactor se volvió a conectar al sistema de vacío con el fin de evaporar cualquier vestigio del agente intercalante que hubiera quedado en la superficie del sólido. Por último, el reactor se saturó con gas argón par evitar la descomposición del producto obtenido.

El bronce obtenido se caracterizó por difracción de rayos-x en polvos adicionando KCl como estándar interno. Los parámetros de celda de este producto se calcularon procesando los datos de los difractogramas con el programa AFFMA.

Para la inserción de litio se siguió un procedimiento similar al anterior, pero en este caso se prepararon dos mezclas reactivas con distinta relación estequiométrica. En una de las preparaciones a 0.5 g de  $\text{MoO}_3$  se le adicionó un exceso del agente intercalante n-butillitio 1.6 M en hexano, y en la otra preparación se agregó la cantidad necesaria de n-butillitio para mantener la estequiometría de los reactivos con el fin de obtener el bronce deseado.

Ambos productos de inserción de litio fueron caracterizados por difracción de rayos-x en polvos, y al igual como se hiciera con los bronce de magnesio, se calcularon los parámetros de celda de los correspondientes bronce de litio.

Además de los análisis difractométricos efectuados a los bronce obtenidos, también se les realizó estudios termodifractométricos. Para estos análisis se utilizó el goniómetro con cámara de temperatura y en condiciones de vacío del mismo difractómetro. Las rampas de temperatura programadas para obtener los termodifractogramas fueron; 30, 100, 290, 350, 400, y 500°C, respectivamente. Los datos fueron recogidos para un tamaño de paso de goniómetro de 0.03° con un tiempo de paso de 2.0 s en el intervalo para  $2\theta$  de 10 a 65°.

## **B. REACCIONES DE DESINSERCIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE MAGNESIO Y LITIO**

La extracción, o desinserción, del magnesio y litio de los bronce obtenidos se logró mediante el empleo de  $\text{HNO}_3$  como agente oxidante energético. Para ello, en un

matraz bola de 25 ml se colocó una cantidad previamente pesada del bronce y luego se le adicionó 15 ml del agente oxidante. La muestra se puso a reflujo durante 3 horas para permitir que la extracción sea lo más completa posible. Pasado este tiempo, en un matraz aforado de 100 ml se filtró el líquido sobrenadante y se aforó con agua destilada. Posteriormente se hicieron las diluciones necesarias para obtener concentraciones de 1.5 ppm de litio y magnesio, respectivamente.

Una vez preparadas las soluciones problema y los estándares respectivos, se procedió al análisis cuantitativo del litio y magnesio extraídos. Estos análisis se llevaron a cabo en un espectrofotómetro para absorción atómica (Varian SpectraAA-5) empleando lámparas de cátodo hueco como fuente emisora para cada ion. La preparación de los estándares para la curva de calibración de cada analito, se hizo siguiendo el método sugerido en el manual del equipo utilizado.

### **III. 4 ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL (ATG/ATD)**

Este tipo de análisis permite monitorear el comportamiento de diversos compuestos frente a variaciones de temperatura. Tanto el  $\text{MoO}_3$  (anfitrión) como los productos obtenidos a partir de la inserción por el método químico fueron analizados por este método. El equipo empleado para ello fue un Analizador Térmico Diferencial (DTA-TGA) marca TA Instruments modelo SDT-2960.

Para estos análisis se pesaron 10 mg aproximadamente de cada muestra, las cuales se pusieron en crisoles de platino de 3 mm de diámetro por 6 mm de largo para luego colocarlas en la termobalanza del equipo. Las condiciones de los experimentos se establecieron para obtener datos de estabilidad estructural en el intervalo de temperaturas de 30 a 500°C. El equipo se programó para incrementar la temperatura 5°C  $\text{min}^{-1}$ , y las isoterms (30, 100, 290, 400 y 500°C) se mantuvieron durante 30 min. Los

experimentos se realizaron en atmósfera de nitrógeno y se utilizó alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) como material de referencia.

### **III. 5 ANÁLISIS TERMODIFRACTOMÉTRICO**

Para llevar a cabo los análisis termodifractométricos de los materiales de inserción se utilizó el goniómetro con cámara de temperatura. Las condiciones de operación del equipo fueron programadas para que las muestras analizadas permanecieran durante una hora y media en cada temperatura elegida. En total se obtuvieron 7 difractogramas de las muestras insertadas para monitorear los cambios en sus patrones de difracción y evaluar sus evoluciones estructurales. Las temperaturas de este experimento fueron elegidas en base a los resultados obtenidos en los análisis termogravimétricos y térmico diferenciales realizados. Dichas temperaturas fueron las siguientes; a)  $T^\circ$  ambiente, b)  $100^\circ\text{C}$ , c)  $290^\circ\text{C}$ , d)  $350^\circ\text{C}$ , e)  $400^\circ\text{C}$ , f)  $500^\circ\text{C}$ , y g) a  $T^\circ$  ambiente después de enfriada la muestra.

El tamaño de paso de goniómetro empleado fue de  $0.03^\circ$ , con un tiempo de paso de goniómetro de 2 s, y los datos fueron tomados en un intervalo de  $2\theta$  de  $10$  a  $65^\circ$ . El tiempo de irradiación de las muestras para cada temperatura fue de  $1^{\text{h}}$  aproximadamente.

### **III.6 ANÁLISIS DE PROPIEDADES ELÉCTRICAS**

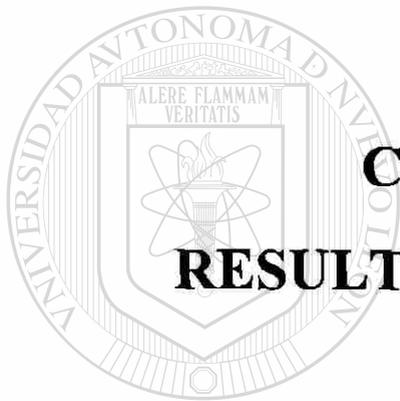
Tanto al  $\text{MoO}_3$  como al compuesto de inserción con la mayor cantidad de huésped insertado se les realizó medidas de conductividad por la técnica de espectroscopía de impedancia. Para esto, se hicieron pastillas de 7 mm de diámetro con un espesor variable (de 0.15 a 0.35 mm). Estas pastillas fueron colocadas en una estufa

eléctrica a 150°C por 8 días. Posteriormente cada una de ellas fue cubierta con una fina capa de pintura de plata por ambas caras, con el objeto de que ésta actúe como electrodo bloqueante. Después, las pastillas se ajustaron al portamuestras y se introdujeron en un horno tubular a 200°C por 4 horas para secar la pintura. Cuando ésta hubo secado, el portamuestras se conectó a las terminales de un analizador de impedancias (Fig. 13) marca Hewlett Packard modelo HP4284A (20 Hz - 1 MHz) y a un tanque de argón para realizar las mediciones en atmósfera inerte.



**Figura 13.** Analizador de Impedancias Hewlett Packard conectado al portamuestra conteniendo el material para analizar, y horno tubular para las mediciones a temperaturas elevadas.

Las mediciones eléctricas se realizaron a temperaturas desde -150 hasta 170°C, y los intervalos de frecuencias experimentales fueron de 20 Hz a 1 MHz. La señal de entrada aplicada para la recogida de datos de conductancia y capacitancia en paralelo, al material de prueba, se estableció en un voltaje de 200 mV. Por medio de una computadora se controló las operaciones del analizador de impedancias, se obtuvieron los datos correspondientes, y se hicieron los cálculos respectivos para posteriormente ser analizados.



# **CAPÍTULO IV**

## **RESULTADOS Y DISCUSIONES**

UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES

### IV.1 INSERCIÓN ELECTROQUÍMICA

Los datos del análisis por difracción de rayos-x en polvos realizado al reactivo usado como material de partida en este estudio fueron indexados en base a una celda ortorrómbica similar a la descrita en la literatura para el polimorfo Molibdita, *syn*<sup>54</sup>.

En la Figura 14 se muestra el patrón de difracción de rayos-x del  $\text{MoO}_3$  con los valores de  $h k l$  asignados a las principales reflexiones. Además, en este mismo difractograma se señalan las reflexiones correspondientes al KCl utilizado como estándar interno para este análisis.

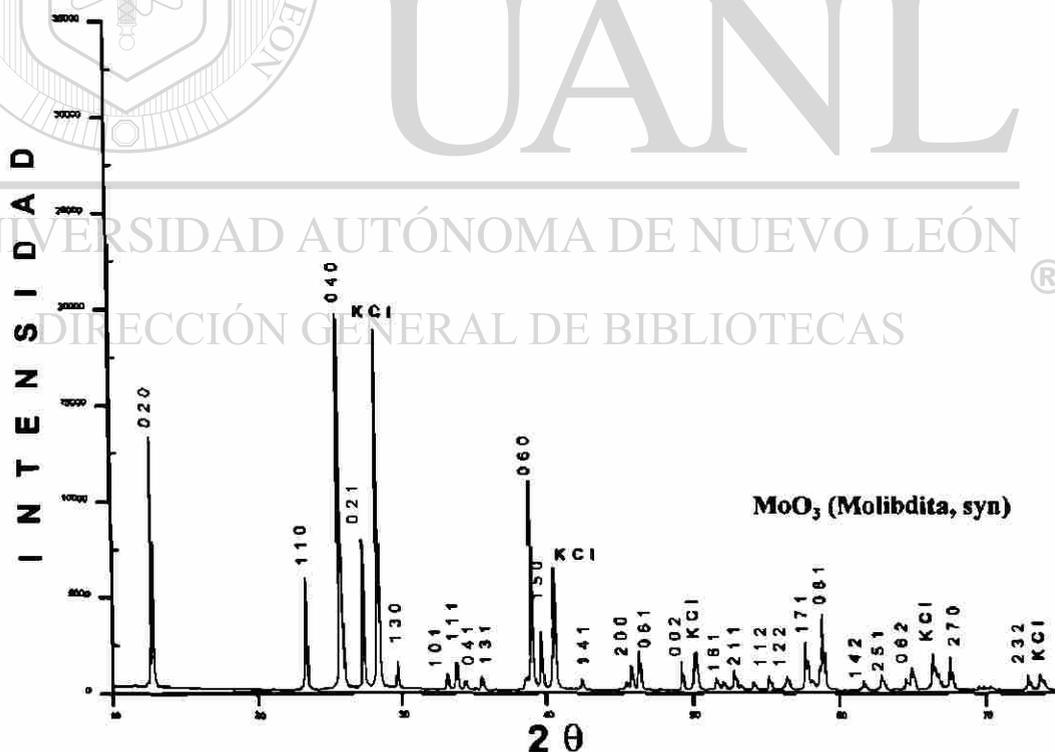


Figura 14. Patrón de difracción del  $\text{MoO}_3$  utilizado como material anfitrión.

## A. INSERCIÓN DE LITIO

La inserción electroquímica de litio en el  $\text{MoO}_3$  se llevó a cabo en experimentos galvanostáticos y potenciostáticos, en una celda con la siguiente configuración:

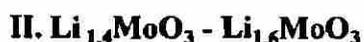
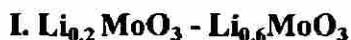


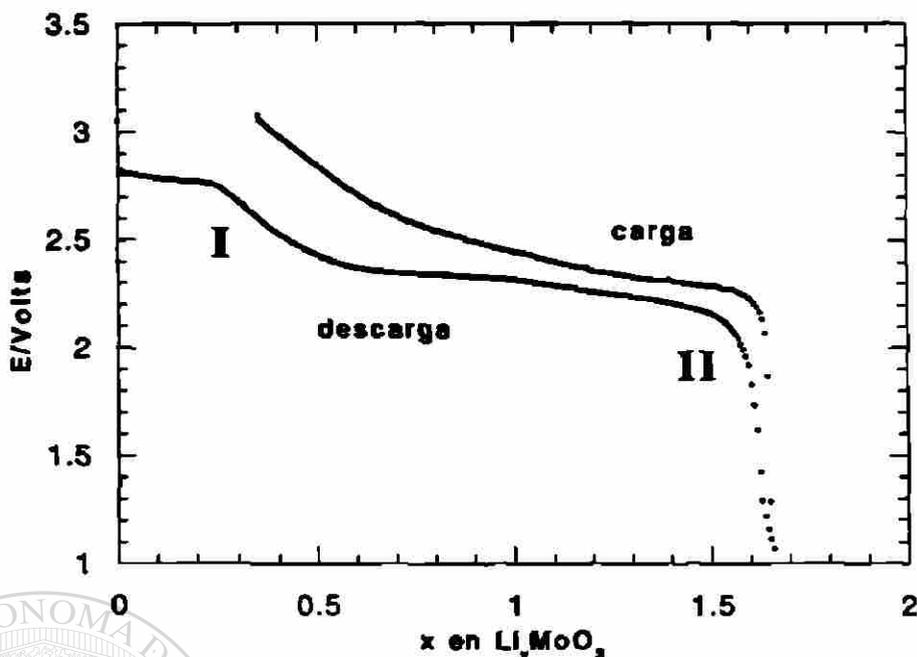
En la Figura 15 se muestra la evolución del voltaje frente a la cantidad de litio insertado en el  $\text{MoO}_3$  durante la etapa de descarga de la celda en un experimento GITT. Este experimento, correspondiente a un ciclo completo de carga-descarga, se realizó en el intervalo de potencial de 3.1 a 1 V.

En la etapa de descarga destaca la formación de al menos dos regiones de solución sólida, las cuales son fácilmente observables debido a que en ellas se producen dos importantes cambios en los valores de potencial para pequeños incrementos en la cantidad de litio insertada. Estas regiones se señalan en la gráfica como I y II respectivamente.

También es posible observar una meseta en la que el potencial se mantiene casi constante en un voltaje medio de aproximadamente 2.35 V. En esta meseta se puede considerar la existencia de una mezcla de fases.

Los límites aproximados de composición de estas regiones de solución sólida son los siguientes:





**Figura 15. Gráfica de voltaje frente a cantidad de litio insertado en  $\text{MoO}_3$  en condiciones GITT.**

La curva de carga, de la gráfica comentada, corresponde al proceso inverso de la inserción, o sea la desinserción u oxidación del anfitrión. Como puede apreciarse en ésta, no todo el litio insertado durante la reducción pudo ser extraído durante el proceso de carga. Por esto, podemos considerar que el sistema electroquímico estudiado tuvo una pérdida de capacidad para la extracción de litio de aproximadamente un 21% para un ciclo completo de carga-descarga.

Con el propósito de confirmar la existencia de regiones de solución sólida, o monofases, se realizaron experimentos en modo potenciostático (técnica PITT). Estos experimentos se llevaron a cabo en el mismo intervalo de potencial empleado en el experimento GITT.

En la Figura 16 se muestran los resultados obtenidos en una representación de la cantidad de corriente producida en la celda frente a los valores de potencial para el mismo sistema ( $\text{Li} / \text{MoO}_3$ ). En ésta gráfica se pueden apreciar tres regiones de solución

sólida ( I, II, y III ) como máximos de intensidad durante la etapa de reducción. Dichas regiones presentan los valores de potencial de formación de 2.65V (I), 2.41 V (II) y 2.15 V (III), sin embargo aun cuando estos potenciales indican tres regiones de solución sólida en el experimento GITT la gráfica permite únicamente establecer dos.

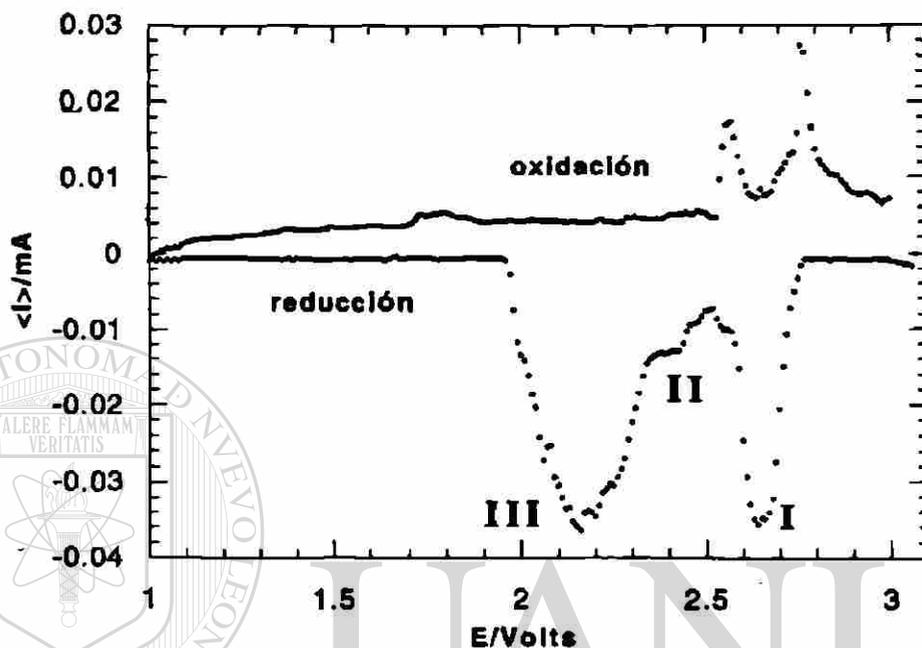


Figura 16. Gráfica de Intensidad frente a voltaje obtenida en un experimento PITT.

Las curvas de oxidación-reducción en el experimento en modo potencioestático (PITT) presentan aspectos diferentes, lo cual es característico de reacciones irreversibles.

En la Figura 17 se muestra la gráfica de un experimento cronopotenciométrico que fue realizado para 5 ciclos completos de carga-descarga en este mismo sistema. Los intervalos de potencial de 3.1 a 2 V aplicados en este experimento fueron elegidos en base al resultado obtenido en la gráfica de la técnica GITT. Tomando en consideración que hay una caída abrupta de potencial durante la etapa de reducción alrededor de los 2 V, que probablemente se deba a que ya no se esté insertando más litio por saturación del anfitrión y solo se esté reduciendo este material. Se decidió aumentar entonces el límite inferior del potencial de trabajo para observar el comportamiento del sistema.

Sin embargo, a pesar de que se varió el intervalo del voltaje de trabajo en donde el sistema presenta un cambio significativo en su comportamiento, el resultado de la cronopotenciometría aportó evidencia adicional de que es irreversible la reacción de inserción de litio. La pérdida de la capacidad de la celda al término de los ciclos fue de alrededor del 58 %.

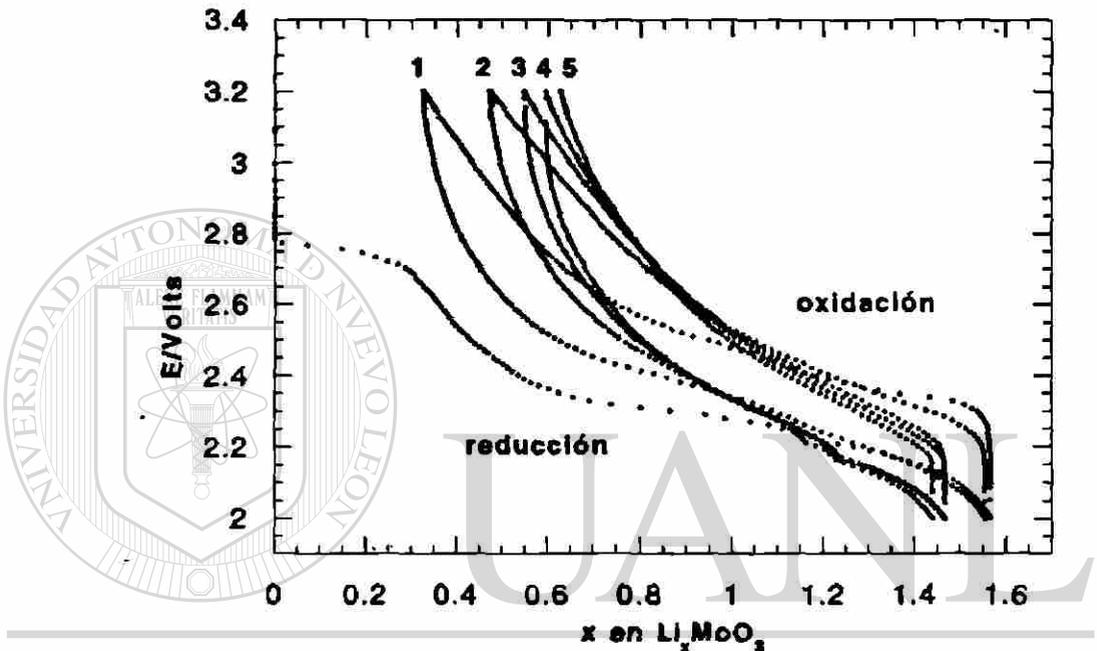


Figura 17. Gráfica de voltaje frente a composición. Cronopotenciometría de  $\text{Li}/\text{MoO}_3$ .

#### DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Para el análisis de las evoluciones estructurales del material anfitrión durante la inserción de litio, se monitoreó la etapa de reducción por la técnica de rayos-x in situ. En la Figura 18 se muestran 4 difractogramas marcados como (a), (b), (c), y (d) los cuales corresponden respectivamente a la fase de partida y aquellas con 0.5, 1.0 y 1.5 átomos de litio insertados. Los difractogramas se tomaron durante el tiempo en que el sistema permaneció en estado de relajación. En esta Figura se pueden observar los drásticos cambios que ocurren en las reflexiones del patrón inicial (a), a medida que avanza la reacción de inserción.

Los difractogramas de (b), (c) y (d) muestran evidencias de que durante el proceso de inserción electroquímica el trióxido de molibdeno sufre degradación estructural y pérdida apreciable de cristalinidad como lo prueba el que desaparezcan la mayoría de las reflexiones del producto de partida. Además, en base a estos resultados y a los análisis galvanostáticos y potencioestáticos se puede establecer que la reacción de inserción en este tipo de óxidos laminares bidimensionales no procede a través de una reacción topotáctica. Algunos autores<sup>27</sup> han propuesto la posibilidad de que se produzcan reacciones laterales que den lugar a la formación de fases de tipo polimolibdato.

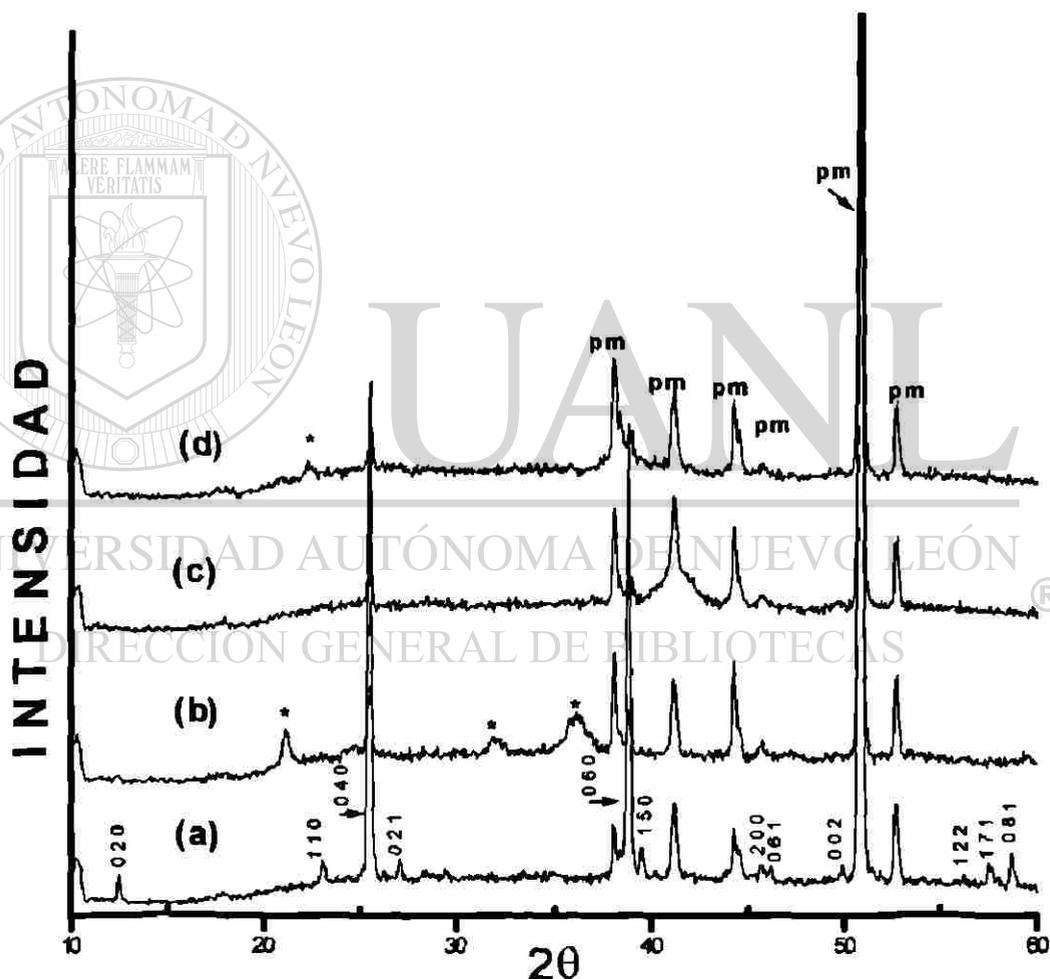


Figura 18. Difractogramas obtenidos por rayos-x in situ; (a)  $\text{MoO}_3$ , (b)  $\text{Li}_{0.5}\text{MoO}_3$  (c)  $\text{LiMoO}_3$ , y (d)  $\text{Li}_{1.5}\text{MoO}_3$ . Las letras "pm" indican reflexiones del portamuestras utilizado, y los asteriscos (\*) indican reflexiones que no han sido identificadas.

## B. INSERCIÓN DE SODIO

El estudio del sistema  $\text{Na}/\text{MoO}_3$  se realizó mediante la carga y descarga de distintas celdas electroquímicas de configuración  $\text{Na}/1 \text{ M NaClO}_4 \text{ PC}/\text{MoO}_3$  en el intervalo de potencial de 3 a 1 V.

En la Figura 19 se presenta el diagrama voltaje-composición que resultó del experimento en condiciones GITT. Durante la etapa de descarga de esta celda se puede observar una amplia región de solución sólida (I). Los límites aproximados de composición para esta región son de  $\text{Na}_{0.35}\text{MoO}_3 - \text{Na}_{0.8}\text{MoO}_3$ .

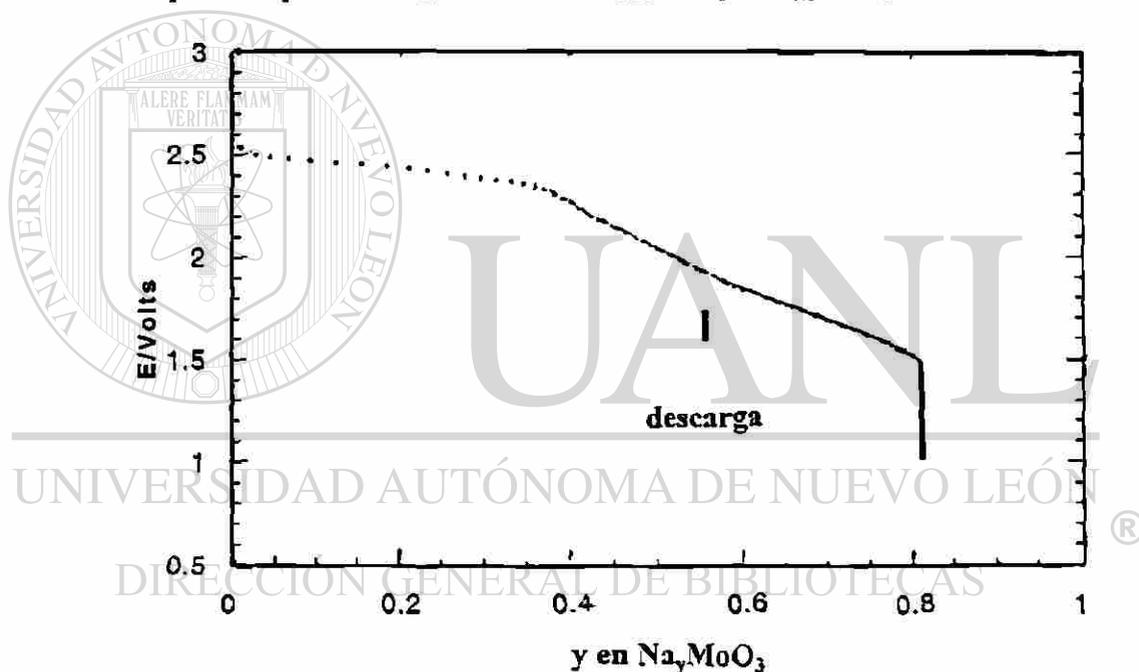


Figura 19. Gráfica de voltaje frente a cantidad de sodio insertado en el  $\text{MoO}_3$  en condiciones GITT.

La existencia de la región de solución sólida para este sistema se confirmó con el experimento en el modo PITT. En la Figura 20 se muestra la etapa de descarga de la celda en la cual se puede apreciar que el valor del potencial de formación de esta región se encuentra aproximadamente a 2.4 V.

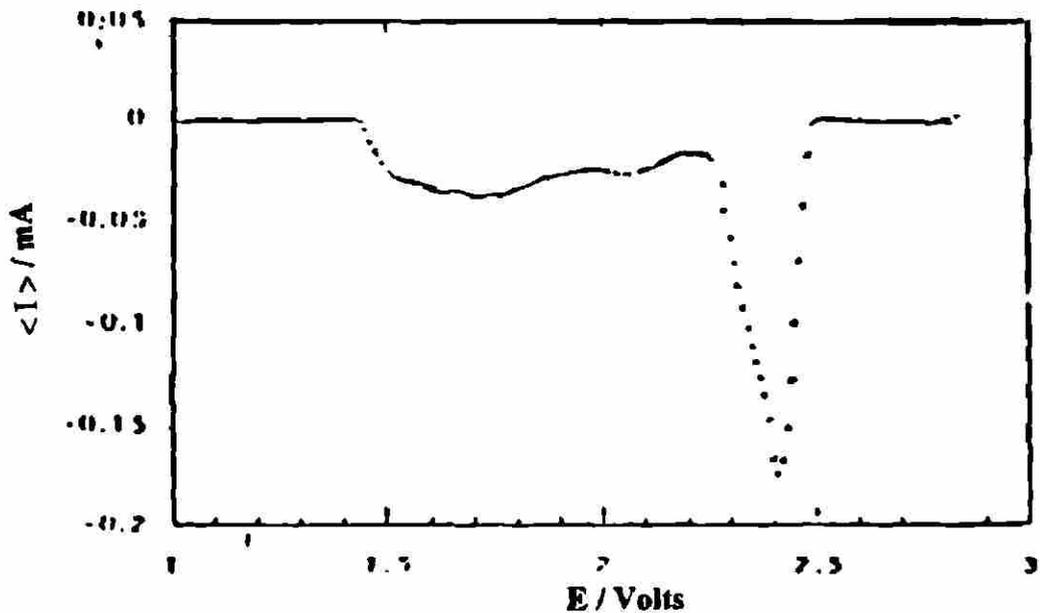


Figura 20. Gráfica de Intensidad frente a voltaje obtenida en un experimento PITT para el sistema Na /MoO<sub>3</sub>.

El experimento cronopotenciométrico de la celda configurada con ánodo de sodio, cuya gráfica se muestra en la Figura 21, permite apreciar una pérdida de la capacidad de la celda de alrededor del 87%, lo cual evidencia la irreversibilidad de la reacción.

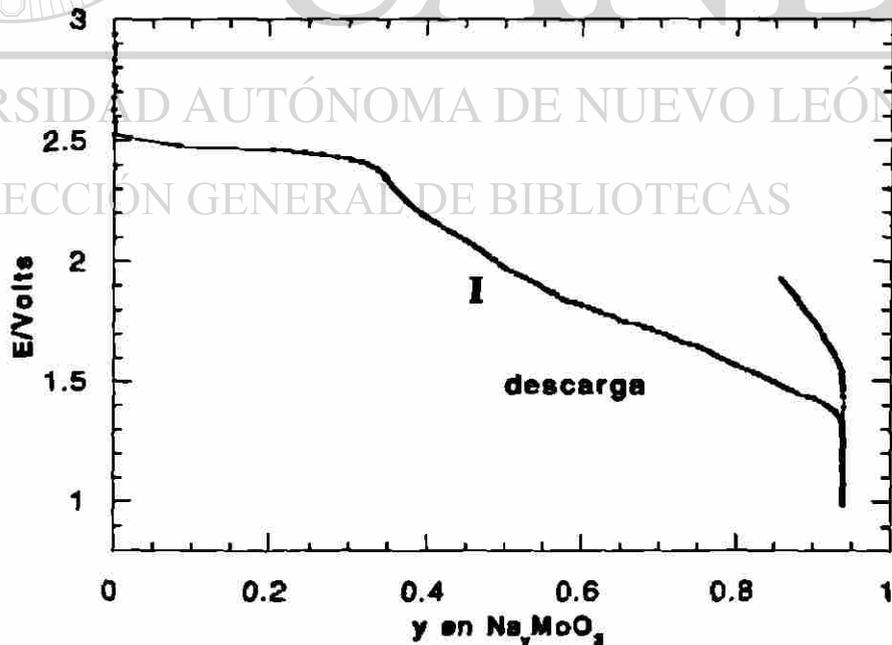


Figura 21. Gráfica de voltaje frente a composición de un experimento cronopotenciométrico del sistema Na/MoO<sub>3</sub>.

## IV.2 INSERCIÓN QUÍMICA

### A. INSERCIÓN DE LITIO

La síntesis de fases litiadas de molibdeno por el método químico se llevó a cabo para la obtención de una fase de composición  $\text{Li}_{0.5}\text{MoO}_3$  incluida dentro de la primera región de solución sólida identificada por los métodos electroquímicos. Otra fase se preparó por reacción del material de partida con un exceso del agente intercalante (n-butillitio disuelto en hexano seco) con el objetivo de obtener el compuesto de inserción con el mayor contenido posible de litio resultando una composición de  $\text{Li}_{1.5}\text{MoO}_3$ .

La cantidad de litio incorporado al material anfitrión fue determinada a través de la técnica de absorción atómica de flama. La caracterización de estas fases se realizó mediante la técnica de difracción de rayos-x en polvos comparando los patrones obtenidos de cada una de ellas con el patrón correspondiente al material anfitrión. Además, también se obtuvieron por esta misma técnica los patrones de difracción de los productos resultantes del proceso de desinserción, los cuales se compararon de la misma forma con el material de partida.

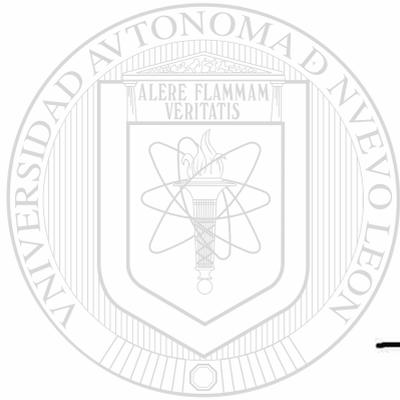
En la Figura 22 se presenta el difractograma del trióxido de molibdeno sin litiar y la de los compuestos litiados obtenidos por el método de inserción química. Como se puede apreciar en esta figura las reflexiones de los difractogramas son marcadamente diferentes en intensidad, y en los compuestos litiados no parecen pertenecer únicamente al  $\text{MoO}_3$  aun considerando los evidentes desplazamientos de las reflexiones en estos compuestos debido al efecto de la inserción de litio en el material anfitrión.

Las reflexiones adicionales marcadas con los valores de sus distancias interplanares fueron rigurosamente analizadas con el fin de estudiar la posible formación de otros compuestos a los cuales se les pudiese atribuir.



C:\USERDATA\ANTONIO\MO03ANFI.RAW GABCS (CT: 15.0s, SS:0.0300s, WL: 1.5406Ao, TC : Room)  
 T N I S T 1.0 S 0 0 0 d WL 1.40 A TC  
 C:\USERDATA\ANTONIO\LI15M003.RAW G3BSTM03 (CT: 15.0s, SS:0.0300s, WL: 1.5406Ao, TC : Room)  
 41-1476 \* KCl Sylvite, syn (WL: 1.5406Ao)

Figura 22. Difractogramas obtenidos por rayos-X en polvos del material anftrión y compuestos de inserción de litio.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECA

Al final del análisis de las reflexiones adicionales se consideró como posible causante a un molibdato de litio reportado en la bibliografía<sup>43</sup> de fórmula  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ .

Esta última conjetura se basa en el hecho de que se han podido asignar valores de h k l a las reflexiones que suponemos corresponden al mencionado molibdato (ver Tabla 2).

**TABLA 2.** Comparación de distancias interplanares (d Å) y asignación de valores de intensidad y h k l.

d Å Reportado	d Å Experimental	Intensidad (I)	h k l
4.47	4.464	40	0 1 2
4.22	4.226	100	2 1 1
2.92	2.925	40	1 1 3

Por lo anterior, en este estudio no se descarta la posible formación del  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  durante la reacción de inserción de litio en el  $\text{MoO}_3$  por el método químico.

En la Figura 23 se presentan los difractogramas del material anfitrión (a) y de los productos obtenidos a través de la extracción oxidativa de litio de los compuestos  $\text{Li}_{0.5}\text{MoO}_3$  (b) y  $\text{Li}_{1.5}\text{MoO}_3$  (c). El agente oxidante empleado para este propósito fue el  $\text{HNO}_3$  concentrado.

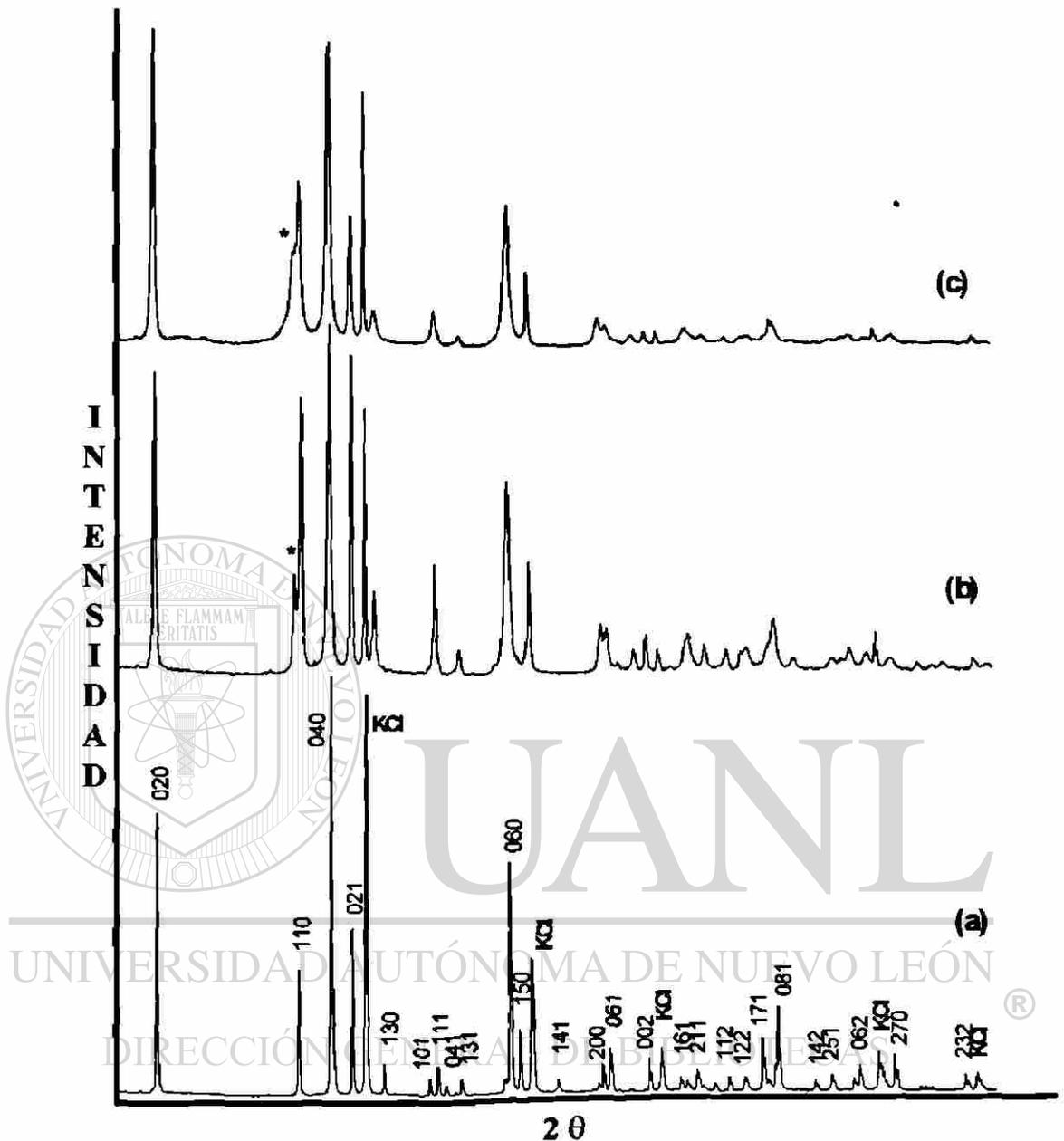


Figura 23. Difractogramas obtenidos de ; (a)  $\text{MoO}_3$ , sin litiar, (b)  $\text{MoO}_3$  del  $\text{Li}_{0.5}\text{MoO}_3$ , (c)  $\text{MoO}_3$  del  $\text{Li}_{1.5}\text{MoO}_3$ . Las reflexiones marcadas con asterisco (\*) probablemente correspondan a la reflexión más intensa del  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  observada en los productos litiaados.

En base a los resultados que se presentan en las figuras 23 se pueden establecer las siguientes consideraciones:

a) A pesar de que el material anfitrión parece conservar en buena medida su estructura original, los materiales obtenidos mediante la desinserción de litio muestran que hay una cierta pérdida de cristalinidad, la cual es más evidente en el difractograma de la Figura 23c que corresponde al  $\text{MoO}_3$  obtenido a partir del  $\text{Li}_{1.5}\text{MoO}_3$ .

b) Como una evidencia más de la posible formación del molibdato de litio ( $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ ), en los difractogramas de los productos de la desinserción aparece una reflexión que dobla la correspondiente al  $\text{MoO}_3$  en la posición  $1\ 1\ 0$ . Dicha reflexión extra (marcada con \*) correspondería a la de mayor intensidad ( $I=100$ ) del mencionado molibdato.

c) Hay clara evidencia de la ausencia y también del desplazamiento de algunas reflexiones en los productos desinsertados respecto a las reflexiones observadas en el material anfitrión.

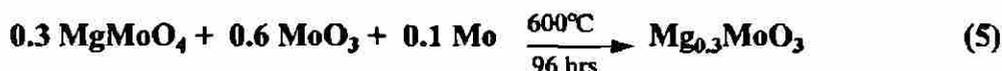
## B. INSERCIÓN DE MAGNESIO

Es conveniente señalar que antes de llevar a cabo la inserción de magnesio en el  $\text{MoO}_3$  por el método químico se intentó obtener un bronce de molibdeno magnesio ( $\text{Mg}_x\text{MoO}_3$ ) a través de reacciones de estado sólido. Este experimento fue realizado con el propósito de ensayar otra alternativa para la obtención de este tipo de compuestos ya que no fue posible por el método electroquímico. Para ello, primero se preparó el  $\text{MgMoO}_4$  que posteriormente serviría como uno de los reactivos para la síntesis del bronce deseado.

El  $\text{MgMoO}_4$  se preparó mezclando cantidades estequiométricas de  $\text{MoO}_3$  y  $\text{MgO}$  en un mortero de ágata y se homogeneizó con acetona hasta la evaporación de ésta. La mezcla resultante se colocó en un crisol de porcelana y se introdujo a un horno eléctrico

a 700°C por espacio de 96 hrs. Al producto obtenido se le adicionó KCl como estándar interno y se le realizó el respectivo análisis por difracción de rayos-x en polvos. El patrón de difracción obtenido se comparó con el reportado en la bibliografía<sup>43</sup> para el compuesto MgMoO<sub>4</sub> comprobando con ello haber obtenido el molibdato deseado.

Para la preparación del bronce de molibdeno se empleó MgMoO<sub>4</sub>, MoO<sub>3</sub> y Molibdeno metálico (Mo) según la siguiente relación estequiométrica:



Esta mezcla fue colocada en una ampolla de cuarzo de 10 cm de largo y luego se conectó al sistema de vacío por espacio de 6 horas para evacuar la humedad y residuos del solvente que hubiera quedado sin evaporarse. Posteriormente se introdujo la ampolla a un horno eléctrico para un tratamiento térmico de 600°C por 96 hrs. Al cabo de este tiempo se sacó la ampolla conteniendo la mezcla reactiva, se dejó enfriar y se procedió a realizar los estudios difractométricos comprobando que la mezcla no había reaccionado.

La mezcla resultante del experimento anterior se volvió a homogeneizar para darle otra vez el mismo tratamiento térmico. Sin embargo, después de analizar de nuevo al producto obtenido se pudo observar la formación de MoO<sub>2</sub> (tugarinovita, sin) y también que no había reaccionado todo el MgMoO<sub>4</sub>. Como se puede ver en la Figura 24, a medida que se repetía el experimento aumentaba la presencia del MoO<sub>2</sub>, por lo que se optó por suspender dicho experimento.

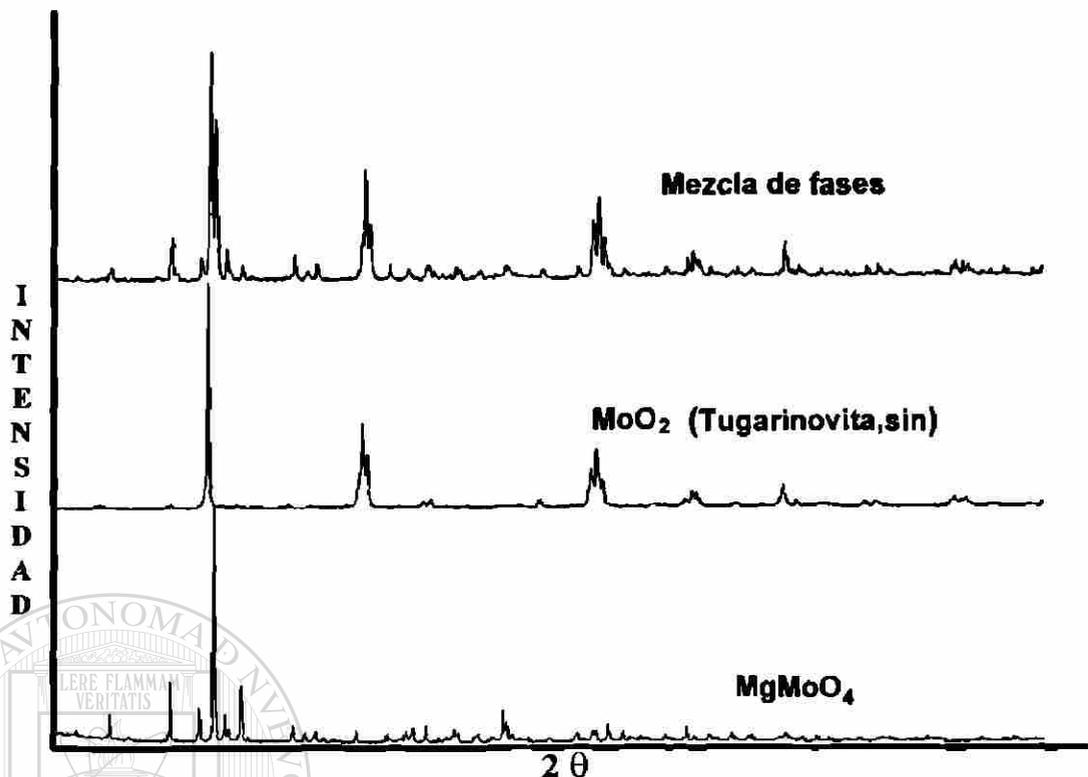


Figura 24. Difractogramas que muestran la formación de mezcla de fases; (a) MgMoO<sub>4</sub>, (b) MoO<sub>2</sub> y (c) Mezcla de (a y b).

El compuesto de inserción de magnesio obtenido por el método químico y el MoO<sub>3</sub> resultante de la extracción oxidativa del magnesio fueron analizados por la técnica de difracción de rayos-x en polvos.

#### DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

La composición del producto de inserción obtenida a partir del análisis por la técnica de absorción atómica de flama dió un compuesto de fórmula Mg<sub>0.06</sub>MoO<sub>3</sub>.

En la Figura 25 se presentan los difractogramas del Mg<sub>0.06</sub>MoO<sub>3</sub> (b) y del MoO<sub>3</sub> obtenido de la extracción oxidativa de litio (c) comparados con el difractograma del material anfitrión (a).

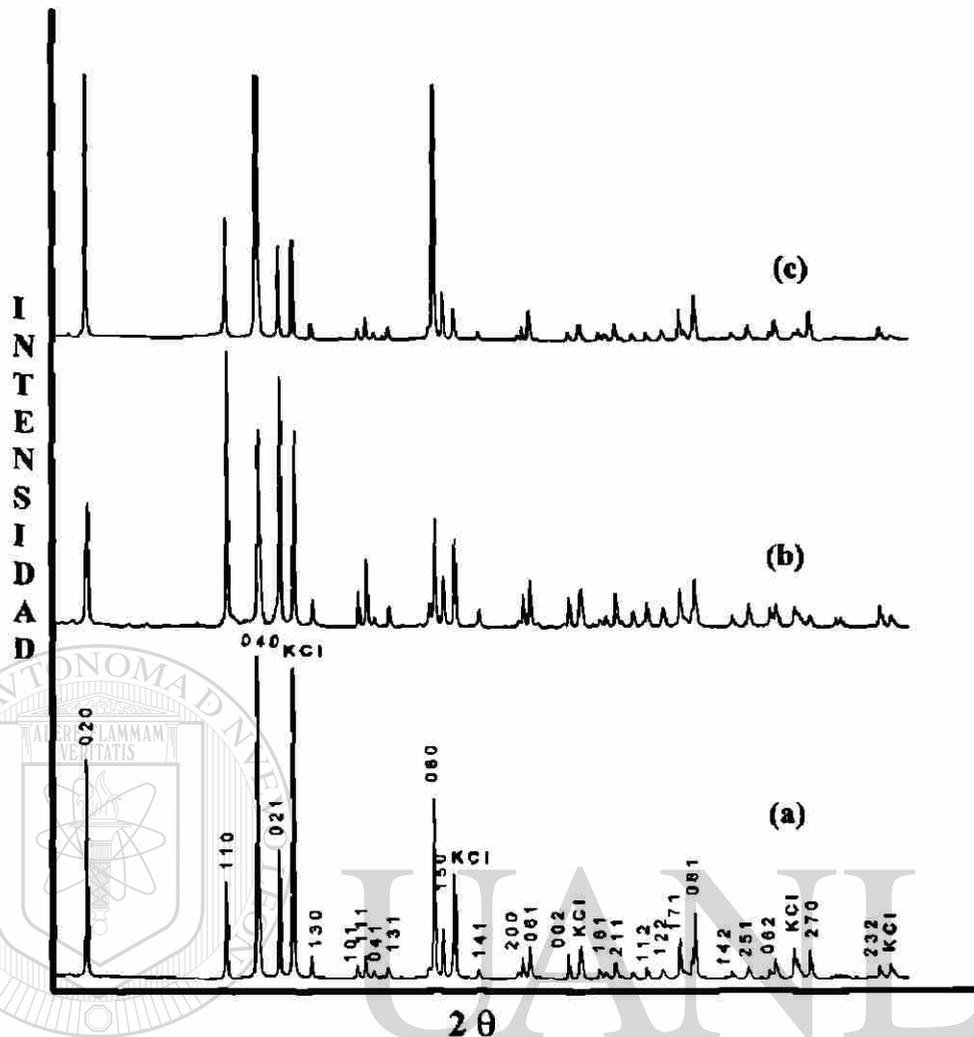


Figura 25. Difractogramas de; (a) Material anfitrión, (b)  $\text{Mg}_{0.06}\text{MoO}_3$ , y (c)  $\text{MoO}_3$  obtenido por extracción oxidativa del  $\text{Mg}_{0.06}\text{MoO}_3$ .

## DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Como se puede apreciar en la Figura 25, la inserción de magnesio en pequeñas cantidades no produce cambios significativos en las posiciones originales de las reflexiones. Sin embargo, en esta figura se puede notar que hay cambios en las intensidades de las principales reflexiones del material anfitrión en relación al compuesto de inserción. Además, después de haber sido extraído el magnesio del compuesto de inserción dichas reflexiones volvieron a tener casi la misma relación de intensidades relativas al material anfitrión.

## ANÁLISIS DE LOS PARÁMETROS DE CELDA

En la Tabla 3 se presentan los parámetros de celda del material anfitrión, del compuesto de inserción de magnesio, y los obtenidos por desinserción oxidativa. Estos parámetros fueron calculados en base a las principales reflexiones de los patrones de difracción de cada uno de los compuestos mencionados utilizando el programa AFFMA<sup>52</sup> y comparados con los reportados en la bibliografía<sup>43</sup> para el MoO<sub>3</sub> (Molibdita, syn). Cabe mencionar que en este análisis no se incluyen los parámetros de celda de los compuestos de inserción de litio, ya que estos no se obtuvieron puros y además porque el número y resolución de sus reflexiones ( Figs. 18 y 22) no conducían a datos confiables.

**TABLA 3. Resultados del cálculo de parámetros de celda utilizando el programa AFFMA<sup>52</sup>.**

<b>PARÁMETROS DE CELDA</b>				
<b>COMPUESTO</b>	<b>a (Å)</b>	<b>b(Å)</b>	<b>c (Å)</b>	<b>Vol. (Å<sup>3</sup>)</b>
<b>MoO<sub>3</sub> Reportado</b>	<b>3.9630</b>	<b>13.8560</b>	<b>3.6966</b>	<b>202.99</b>
<b>MoO<sub>3</sub> (anfitrión)</b>	<b>3.962(1)</b>	<b>13.854(2)</b>	<b>3.695(8)</b>	<b>202.87</b>
<b>Mg<sub>0.06</sub>MoO<sub>3</sub></b>	<b>3.960(9)</b>	<b>13.853(1)</b>	<b>3.696(2)</b>	<b>202.82</b>
<b>MoO<sub>3</sub> - 0.06 Mg</b>	<b>3.961(2)</b>	<b>13.85(2)</b>	<b>3.696(2)</b>	<b>202.81</b>
<b>MoO<sub>3</sub> - 0.5 Li</b>	<b>3.962(1)</b>	<b>13.854(6)</b>	<b>3.696(3)</b>	<b>202.90</b>
<b>MoO<sub>3</sub> - 1.5Li</b>	<b>3.96(3)</b>	<b>13.91(2)</b>	<b>3.71(5)</b>	<b>203.27</b>

Los resultados que se muestran en la Tabla 3 evidencian la mayor variación en los parámetros de celda respecto al del material anfitrión básicamente en el MoO<sub>3</sub> obtenido en la extracción oxidativa del Li<sub>1.5</sub>MoO<sub>3</sub>. Por otro lado, también se puede señalar que la inserción de 0.06 magnesios por átomo de molibdeno prácticamente no modifica la estructura original del anfitrión.

### IV.3 ANÁLISIS TÉRMICO DE LAS FASES OBTENIDAS

Tanto al material anfitrión como a los compuestos de inserción considerados en este trabajo se les realizó análisis termogravimétricos (ATG) y térmico diferenciales (ATD) con el objetivo de obtener información respecto al comportamiento de estos compuestos en función del cambio de temperatura. El intervalo de temperaturas elegido para estos estudios fue de 25 a 500°C.

En la Figura 26 se presentan las gráficas simultáneas de ATG y ATD del trióxido de molibdeno utilizado como material anfitrión.. En las regiones marcadas como A, B, y C de la gráfica de ATG se puede observar un incremento gradual en peso del material en estudio, pero considerando que el peso inicial del material fue de 10 mg se puede considerar que dicha variación es despreciable. En la gráfica de ATD no se observan datos que indiquen algún cambio importante en las propiedades del compuesto estudiado. Las isoterma están marcados como I (100°C), II (290°C), III (400°C), y la isoterma de 500°C se encuentra sobre el eje Y de las coordenadas.

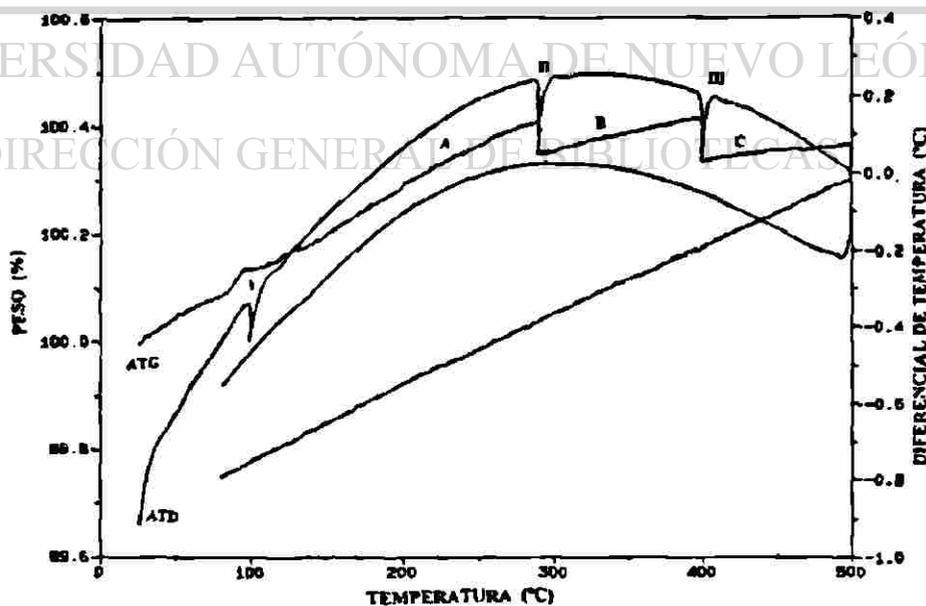


Figura 26. Gráficas de ATG/ATD del MoO<sub>3</sub>, material anfitrión.

En la Figura 27 se muestran los resultados del ATG y ATD efectuados al compuesto litiado  $\text{Li}_{0.5}\text{MoO}_3$ , y a diferencia del  $\text{MoO}_3$  este compuesto presenta un comportamiento muy diferente. En primer lugar en la curva de ATG se observa una pérdida de peso y no una ganancia. Las regiones entre las isotermas presentan aspectos variables, por ejemplo en A y D se aprecia una pérdida de peso gradual, en tanto que para las regiones B y E se observan mesetas y pendientes. En la región C se puede ver una meseta que indica que en el intervalo de temperaturas de 290 a 350°C aproximadamente el compuesto no pierde peso.

La pérdida de peso del material de partida fue de 3.5% aproximadamente, lo cual se puede atribuir básicamente a la volatilización de litio, sin descartar el posible arrastre de  $\text{MoO}_3$  de la superficie de la muestra causado por el flujo del gas nitrógeno utilizado durante este experimento. Como se sabe, cualquier cambio físico o químico que ocurra en la muestra durante el análisis térmico que involucre la generación de calor provocará un incremento temporal en la temperatura de la muestra (sobre el material de referencia). Este cambio se reflejará en el registro del ATD como una exoterma o pico exotérmico. Por lo tanto, el dato más relevante que aporta la gráfica del ATD en la Figura 27 es la formación de un pico exotérmico cuya temperatura experimental inicial de reacción ( $T_i$ ) es de alrededor de 350°C y la temperatura experimental final de la reacción ( $T_f$ ) se encuentra próxima a los 365°C.

#### DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

El pico exotérmico en el termograma del ATD es señal de que puede estar ocurriendo ya sea una recristalización, un proceso de oxidación o alguna reacción de descomposición. Sin embargo, cualquiera que sea el proceso que se esté llevando a cabo durante la exotermia de la reacción conduce a un decremento de la entalpía de la muestra y por lo tanto a una estructura más estable.

Aunado a lo anterior, la meseta en la región C del termogravígrama puede ser indicio de la presencia de una fase metaestable cuya transición estructural tenga lugar

precisamente en el intervalo de temperaturas ( $T_i$ - $T_f$ ) del pico exotérmico del termograma correspondiente.

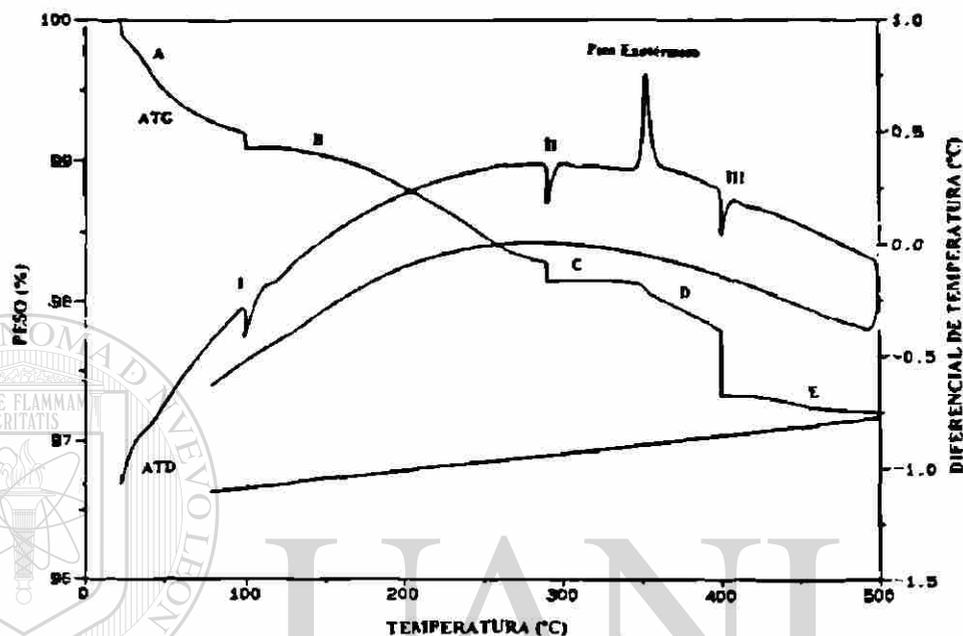


Figura 27 Gráficas de ATG y ATD del  $\text{Li}_{0.8}\text{MoO}_3$ . En la gráfica de ATD se observa la formación de un pico exotérmico con  $T_i = 350^\circ\text{C}$  y  $T_f = 365^\circ\text{C}$  aproximadamente.

El análisis térmico del compuesto  $\text{Li}_{1.5}\text{MoO}_3$  se muestra en la Figura 28. En la gráfica del ATG se puede ver que en la región A el compuesto se mantiene aparentemente sin pérdida de peso en el intervalo de temperaturas de 50 a 230°C aproximadamente. Sin embargo, la pérdida gradual de peso después de los 230°C es apreciable hasta llegar a los 400°C, mientras que en la región E se mantiene una meseta hasta alcanzar la última isoterma (500°C). La gráfica del ATD no muestra cambios aparentes durante el experimento. La pérdida de peso del material analizado fue de aproximadamente de un 3% que se atribuye principalmente a la volatilización de litio, y posiblemente también a pérdida por arrastre de  $\text{MoO}_3$  superficial.

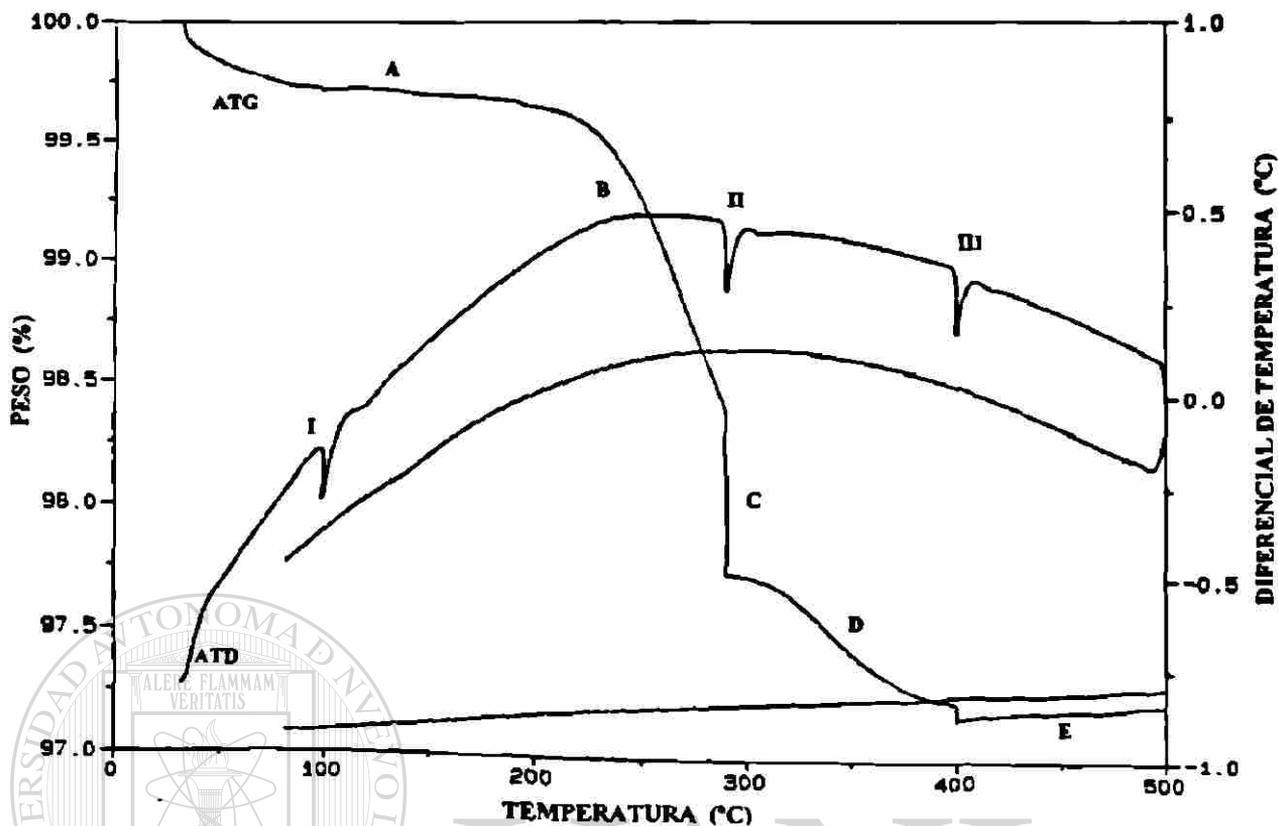


Figura 28. Gráfica del ATG y ATD del  $\text{Li}_{1.5}\text{MoO}_3$ .

La gráfica del  $\text{Mg}_{0.06}\text{MoO}_3$  se muestra en la Figura 29. El comportamiento de este compuesto fue muy parecido al  $\text{MoO}_3$ , lo cual se le puede atribuir a que la cantidad de magnesio insertada en el anfitrión fue pequeña. La pérdida de peso en la región A puede considerarse despreciable si se considera que el peso del material de partida fue de 9.93 mg. Las regiones B y C se mantienen con una ganancia gradual de peso hasta llegar al isoterma III en donde se origina una meseta (D) entre 400 y 430°C, y luego otra pérdida de peso en la región E. La gráfica del ATD no muestra picos exotérmicos ni endotérmicos que sugieran cambios importantes en la muestra analizada.

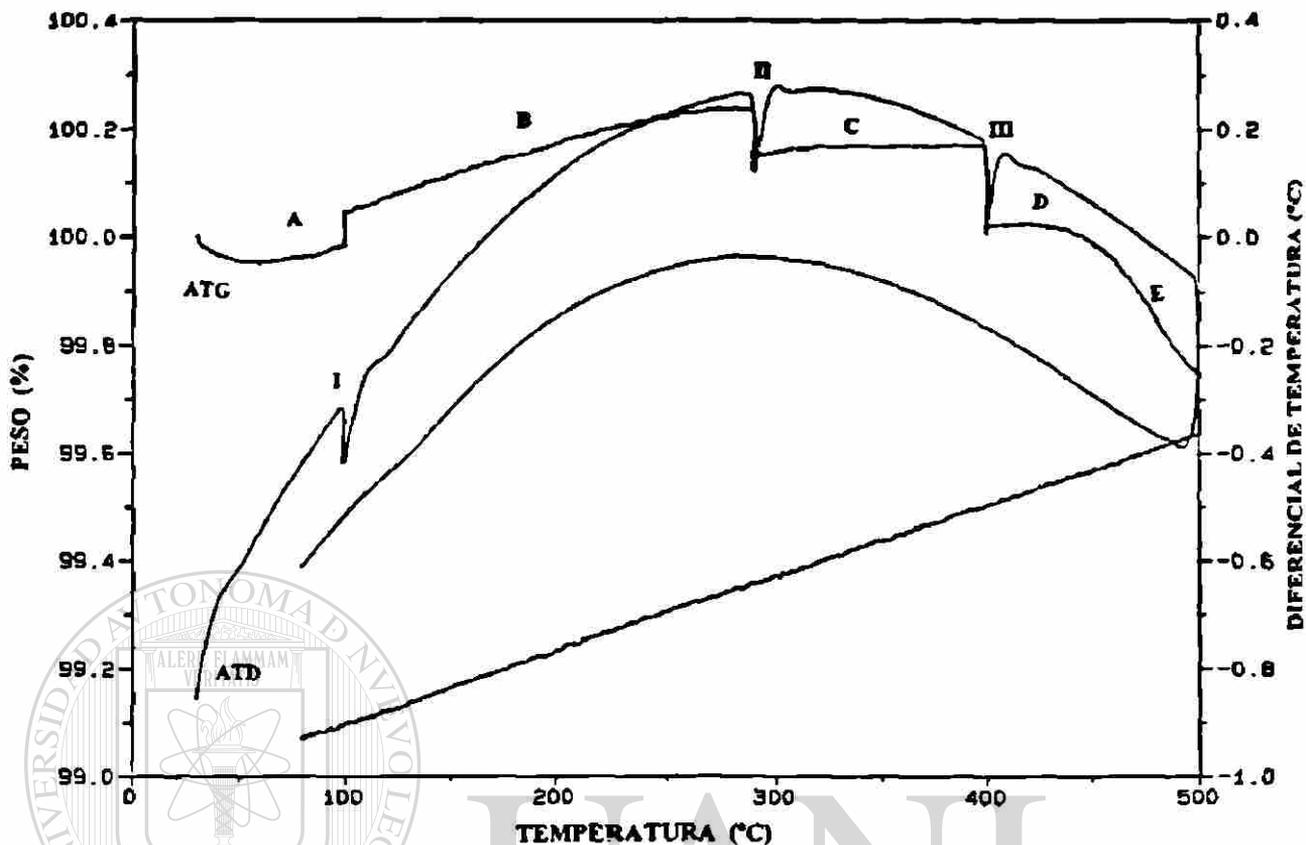


Figura 29. Gráficas de ATG y ATD para el compuesto  $Mg_{0.96}MoO_3$ .

En base a los resultados de los análisis termogravimétricos y térmico diferencial de los compuestos analizados, se consideró pertinente llevar a cabo estudios termodifratométricos únicamente a los compuestos de inserción.

Los difractogramas fueron obtenidos de la siguiente manera; el primero a temperatura ambiente, luego a 100, 290, 350, 400, 500°C, y el último después de enfriado el material hasta temperatura ambiente. En total fueron siete los difractogramas que se obtuvieron, de los cuales en este trabajo se presentarán los que aporten mayor información sobre el comportamiento de los compuestos analizados. Por esto, en la Figura 30 se presentan únicamente cuatro difractogramas obtenidos del compuesto  $Li_{0.5}MoO_3$ . El primero fue tomado a temperatura ambiente (a), el segundo a

100°C (b), el tercero a 350°C (c) y el cuarto corresponde al compuesto enfriado hasta temperatura ambiente (d).

En esta Figura se puede observar que el compuesto de inserción de litio (a) parece ser estable hasta los 100°C (b), ya que los difractogramas no revelan cambios importantes en sus reflexiones. Sin embargo, el difractograma obtenido a 350°C (c) muestra un patrón de difracción cuyo análisis revela que corresponde probablemente a un compuesto reportado en la bibliografía<sup>43</sup> de fórmula  $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ , y como se puede ver en la Figura 30c ha sido indexado asignándole a las reflexiones sus correspondientes valores de h k l. Este compuesto parece ser metaestable debido a que se pierden sus reflexiones al seguir incrementándose la temperatura. Al final del experimento se obtuvo un nuevo compuesto, también reportado en la bibliografía<sup>43</sup>, de fórmula  $\text{MoO}_2$  (d) el cual fue indexado con sus respectivos valores de h k l.

Parece viable suponer que el pico exotérmico observado en el termograma del ATD de la figura 27 corresponde a la transición del compuesto  $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$  a otro de estructura más estable.

A pesar de que se han descrito en base a la Figura 30 dos compuestos ( $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_{16}\text{O}_{17}$  y  $\text{MoO}_2$ ) que resultaron durante el análisis termodifracométrico del  $\text{Li}_{0.5}\text{MoO}_3$ , en donde parece ser que el  $\text{MoO}_3$  anfitrión se ha degradado totalmente, es posible que el molibdato de litio ( $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ ), que se consideró formado durante la reacción de inserción por el método químico, aun esté presente ya que algunas de sus principales reflexiones (señaladas con \*) se pueden observar en esta misma figura.

Por los resultados obtenidos del análisis térmico y difracométrico del compuesto litiado  $\text{Li}_{0.5}\text{MoO}_3$  se puede señalar que además de que no se obtuvo puro, al contrario de lo que sería de esperar de las inserciones por métodos suaves, sufre descomposición irreversible en el caso de nuestras condiciones de estudio, dando origen a una mezcla de

compuestos con un grado variable de contenido de litio y además una fase reducida de molibdeno.

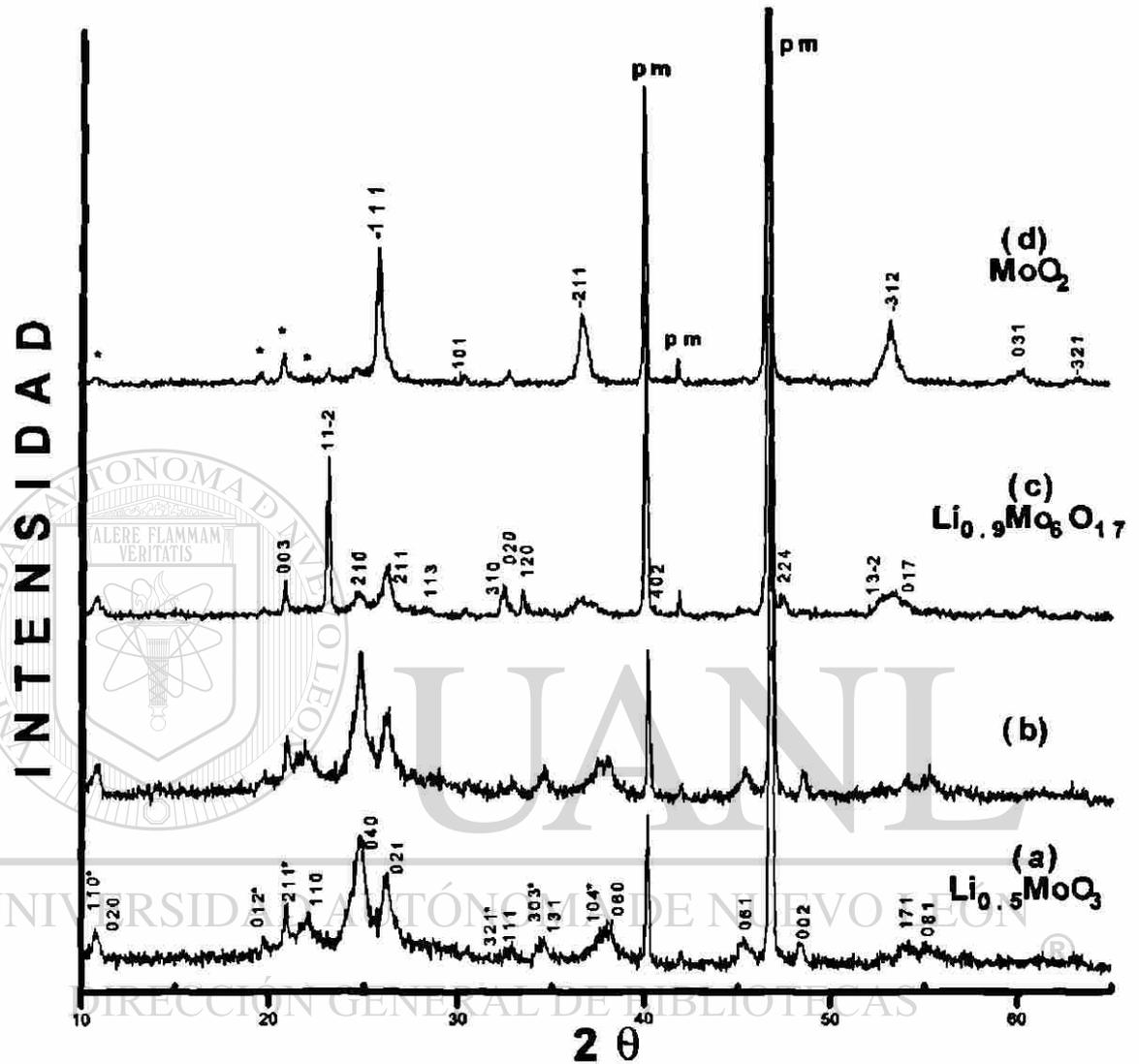


Figura 30. Termodifractogramas del  $\text{Li}_{0.5}\text{MoO}_3$  obtenidos a diferentes temperaturas; (a) ambiente, (b)  $100^\circ\text{C}$ , (c)  $350^\circ\text{C}$ , (d) enfriado hasta temperatura ambiente. Las letras "pm" señalan las reflexiones del portamuestras, y el \* a la fase  $\text{Li}_7\text{MoO}_4$ .

En la Figura 31 se presentan cuatro difractogramas del compuesto  $\text{Li}_{1.5}\text{MoO}_3$  que fueron elegidos a las mismas temperaturas que para el caso del  $\text{Li}_{0.5}\text{MoO}_3$ . En esta figura se puede observar que el compuesto analizado presenta cierta estabilidad térmica hasta

los 100°C aproximadamente, ya que los difractogramas obtenidos a temperaturas superiores muestran que el compuesto se vuelve amorfo.

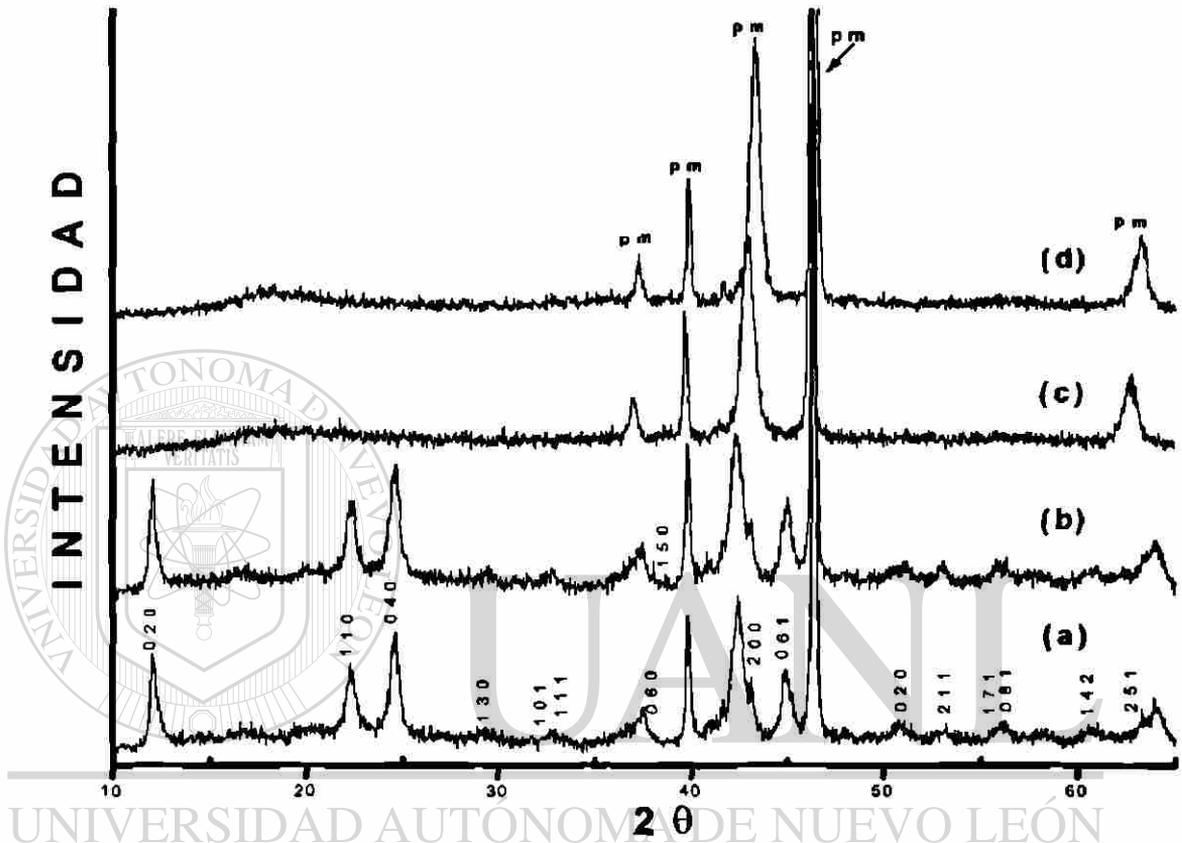


Figura 31. Termodifractogramas del  $\text{Li}_{1.5}\text{MoO}_3$ , obtenidos a diferentes temperaturas; (a)  $T^\circ$  ambiente, (b) 100°C, (c) 350°C, (d) enfriado hasta temperatura ambiente. Las letras “pm” señalan las reflexiones del portamuestras.

El comportamiento de los compuestos de inserción de litio presentan marcadas diferencias que podrían ser explicadas en base a la cantidad del ion insertado. Es evidente que a mayor cantidad de litio la estructura del material anfitrión tendrá mayor número de fuerzas electroestáticas actuando sobre sus enlaces formales, lo que propiciaría también mayor frecuencia en la ruptura y formación de estos. De hecho, uno de los principales factores que podrían ser la causa de la pérdida de cristalinidad en el

$\text{Li}_{1.5}\text{MoO}_3$  son las reacciones de desproporción. En éstas, la estructura cristalina del sustrato en ocasiones es completamente rota, o los productos resultantes son amorfos<sup>27</sup>.

En la figura 32 se presentan los difractogramas obtenidos del  $\text{Mg}_{0.06}\text{MoO}_3$  a temperatura ambiente (a), 100°C (b), 500°C (c) y cuando el compuesto se ha enfriado de nuevo a temperatura ambiente (d). En esta figura se puede observar que el material de partida al llegar a la temperatura de los 500°C sufre cambios en algunas de sus reflexiones. El producto final, después del tratamiento térmico, parece ser una mezcla de  $\text{MoO}_3$  y  $\text{MoO}_2$ .

En la figura 32d se indexaron valores de h k l a las reflexiones que corresponden al compuesto de fórmula  $\text{MoO}_2$  reportado en la bibliografía<sup>43</sup>.

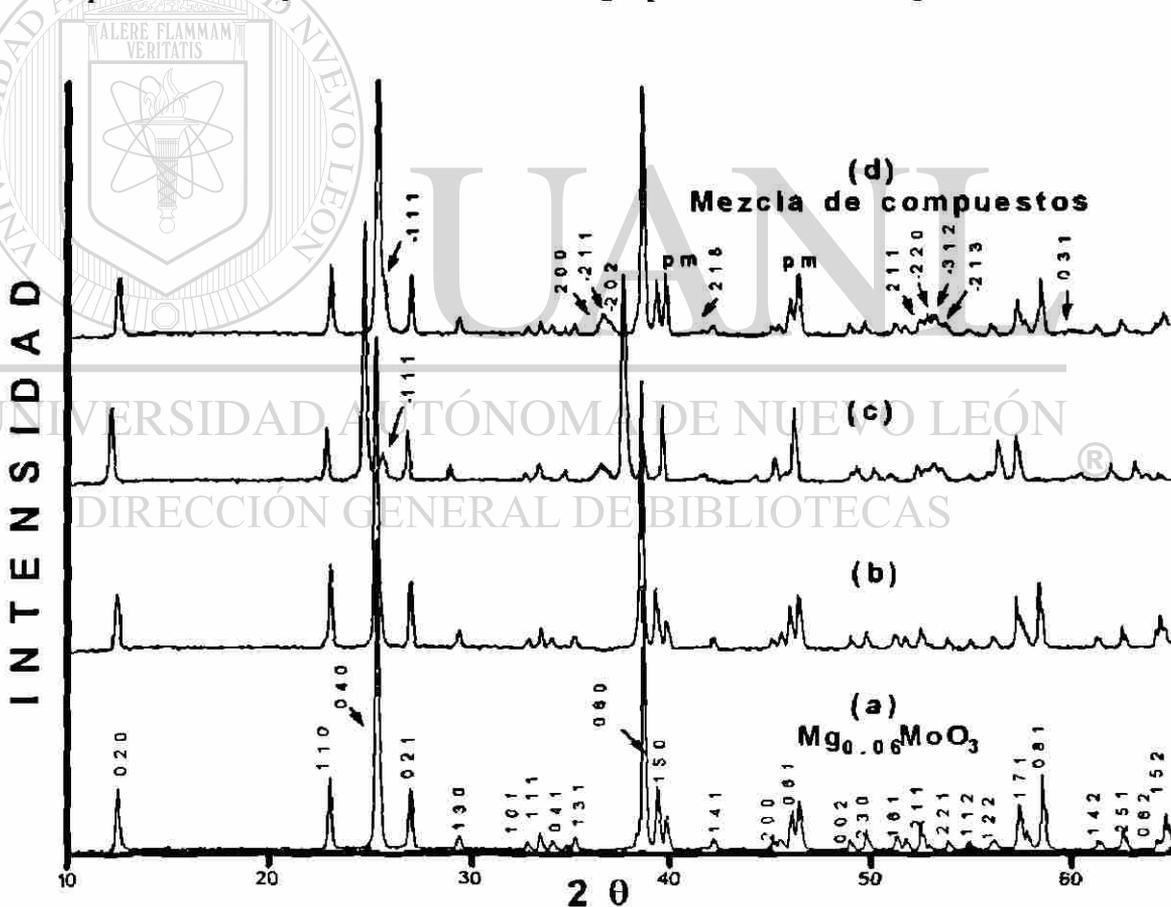


Figura 32. Termodifractogramas del  $\text{Mg}_{0.06}\text{MoO}_3$  obtenidos a diferentes temperaturas: (a)  $T^\circ$  ambiente (b) 100°C, (c) 500°C. (d) enfriado hasta  $T^\circ$  ambiente. los h k l corresponden a las reflexiones del  $\text{MoO}_2$ .

## IV.4 EVALUACIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA

Las mediciones de conductividad eléctrica efectuadas al  $\text{MoO}_3$  y al  $\text{Li}_{1.5}\text{MoO}_3$  se llevaron a cabo mediante la técnica de espectroscopía de impedancia de corriente alterna utilizando un equipo analizador de impedancia.

En la Figura 33 se muestran las gráficas de conductancia frente a la frecuencia que resultaron del estudio del  $\text{MoO}_3$  en el intervalo de temperaturas de 196 a  $-70^\circ\text{C}$ . Si analizamos la conductividad de este compuesto tomando como punto de referencia la temperatura más próxima a la ambiente (en este caso sería  $19^\circ\text{C}$ ) podríamos señalar que; a medida que la temperatura aumenta la conductividad se incrementa de manera exponencial, y a medida que la temperatura disminuye lo hace también la conductividad.

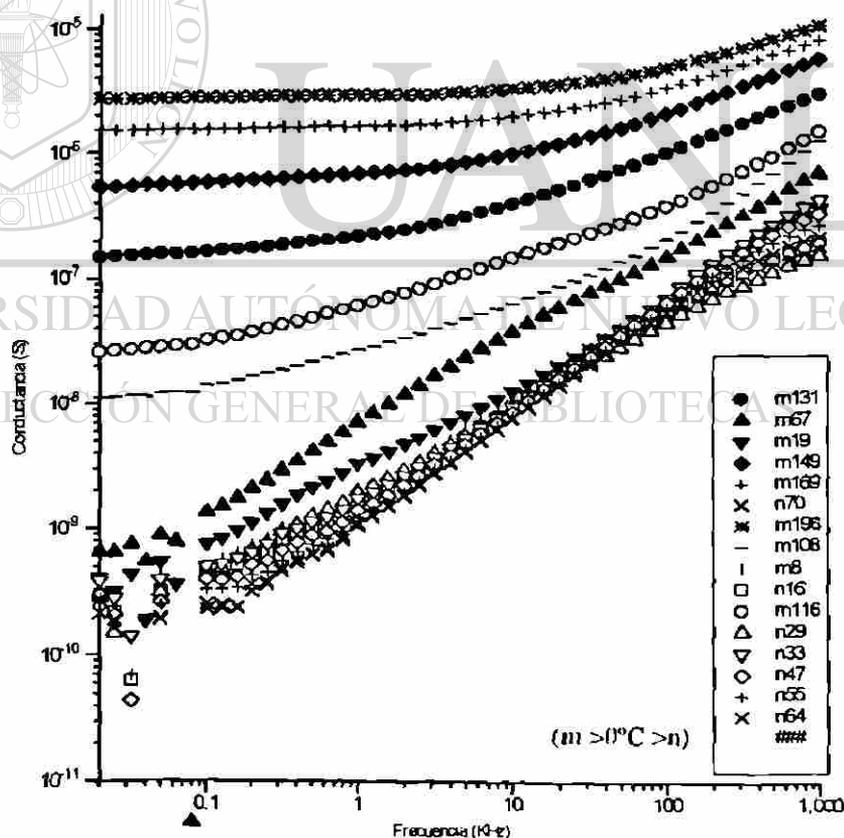


Figura 33. Gráfica de Conductancia del  $\text{MoO}_3$

Como se puede observar en la figura 33, no fue necesario bajar más la temperatura del experimento puesto que al llegar a los  $-29^{\circ}\text{C}$  el comportamiento del material no varió de manera apreciable.

En Tabla 4 se presentan los resultados de las conductividades del  $\text{MoO}_3$  en relación a las temperaturas empleadas. Con estos resultados podemos señalar que el material analizado presenta baja conductividad aun a temperaturas elevadas.

**TABLA 4. Valores de la conductividad del  $\text{MoO}_3$  a diferentes temperaturas.**

TEMPERATURA $^{\circ}\text{C}$	CONDUCTIVIDAD ( $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )
196	2.3050E-7
169	1.74 <sup>o</sup> 5E-7
149	1.3826E-7
131	1.1015E-7
116	8.9690E-7
108	7.9851E-8
67	4.0405E-8
19	1.4273E-8
8	1.0695E-8
-16	5.2313E-9
-29	3.3490E-9
-33	2.8911E-9
-47	1.6592E-9
-55	1.1699E-9
-64	7.6495E-10
-70	5.6431E-10

Con el objeto de tener mayor información respecto al comportamiento del  $\text{MoO}_3$  durante los experimentos de conductividad se evaluó la energía de activación de este proceso. Para hacerlo, se consideró que esta propiedad es un fenómeno activado térmicamente cuyo modelo matemático se conoce como ecuación de Arrhenius, el cual establece que:

$$\sigma = A \text{ EXP } (-E_{\text{act}} / RT) \quad (6)$$

en donde  $\sigma$  = Conductividad eléctrica

$T$  = Temperatura absoluta

$A$  = Factor de frecuencia o pre-exponencial

$E_{\text{act}}$  = Energía de activación

$R$  = Constante Universal de los gases ( $8.31451 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} = 1.98722 \frac{\text{Cal}}{\text{mol K}}$ )

De acuerdo a este modelo se representó gráficamente el logaritmo de la conductividad frente al valor  $1000/T$  (gráfica de Arrhenius), como se puede ver en la Figura 34, obteniéndose como pendiente el valor de  $\frac{-E_{\text{act}}}{R}$  y como ordenada al origen el factor pre-exponencial o factor de frecuencia.

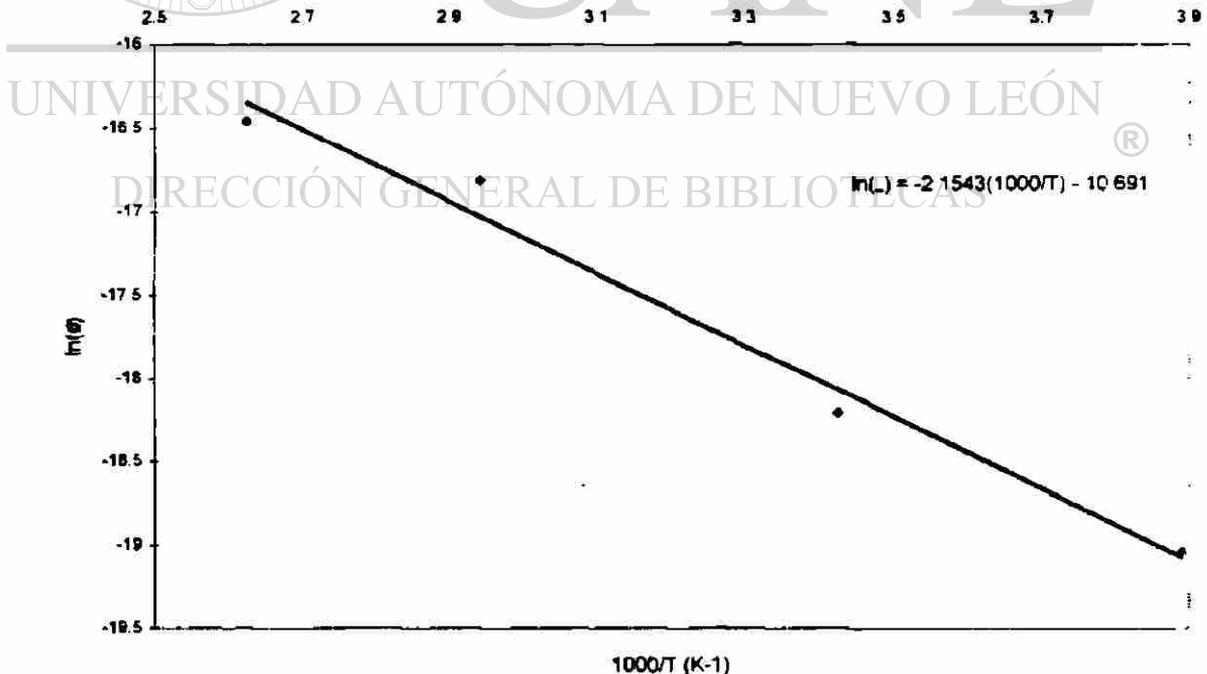


Figura 34. Gráfica de Arrhenius para el  $\text{MoO}_3$

La energía de activación calculada para este proceso fue de  $4.281 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}} = 0.1856 \text{ eV}$  la cual al compararla con la energía de activación calculada para el  $\text{Li}_{1.5}\text{MoO}_3$  en este mismo trabajo, como posteriormente se podrá ver, resultaron ser muy próximas. Esto nos lleva a suponer que el mecanismo mediante el cual se realiza el fenómeno de la conducción eléctrica en el  $\text{MoO}_3$  probablemente sea similar al del compuesto de inserción.

El intervalo de temperaturas empleadas para el análisis de las propiedades eléctricas del  $\text{Li}_{1.5}\text{MoO}_3$  fue de  $163 \text{ a } -144^\circ\text{C}$ . En la Figura 35 se muestra la gráficas de conductancia frente a la frecuencia que resultaron de este compuesto. Al igual que como sucede con el  $\text{MoO}_3$ , este material también muestra un incremento de la conductividad al aumentar la temperatura. En los resultados obtenidos se puede considerar que este compuesto de inserción presenta una mayor conductividad que el  $\text{MoO}_3$ , lo cual se puede atribuir a la contribución de la conducción iónica y electrónica, que sin embargo no mejoran en mucho la propiedad conductora del material anfitrión.

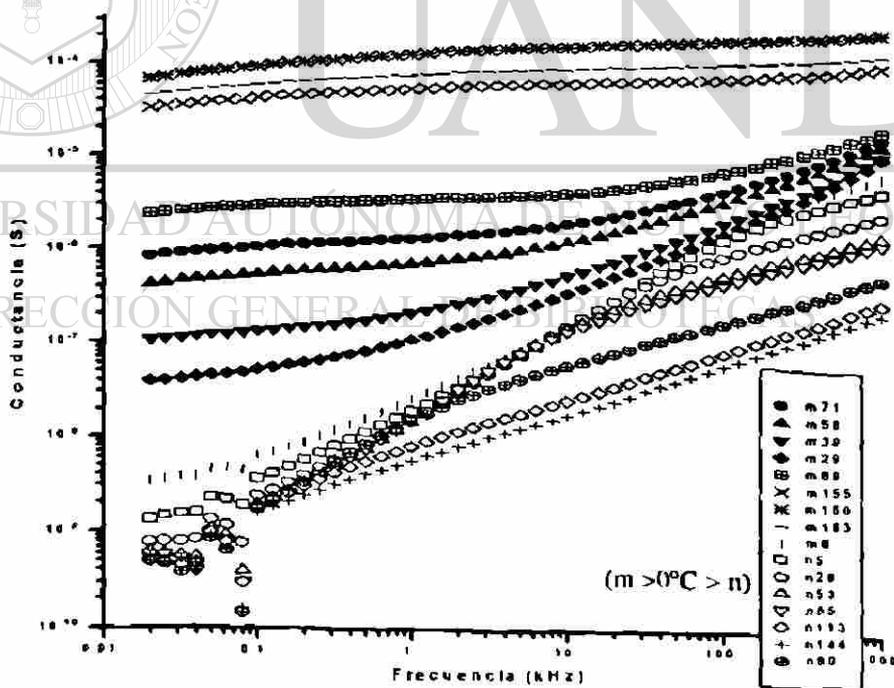


Figura 35. Gráfica de Conductancia para el  $\text{Li}_{1.5}\text{MoO}_3$ , obtenido por intercalación via química

En la Tabla 5 se presentan las conductividades del  $\text{Li}_{1.5}\text{MoO}_3$  por cada temperatura que fue empleada.

**TABLA 5. Valores de conductividad del  $\text{Li}_{1.5}\text{MoO}_3$  a distintas temperaturas.**

TEMPERATURA °C	CONDUCTIVIDAD ( $\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )
163	5.3245E-5
160	5.0805E-5
155	4.6918E-5
89	1.3359E-5
71	8.7234E-6
58	6.2302E-6
39	3.6215E-6
29	2.6485E-6
8	1.2769E-6
-5	7.6767E-7
-28	2.7335E-7
-53	6.9662E-8
-65	3.2164E-8
-80	1.0694E-8
-113	4.5903E-10
-144	5.5064E-12

En la Figura 36 se presenta la gráfica de Arrhenius correspondiente a este material. La energía de activación calculada para este proceso fue de  $5.8646 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$ , o su equivalente 0.2543 eV.

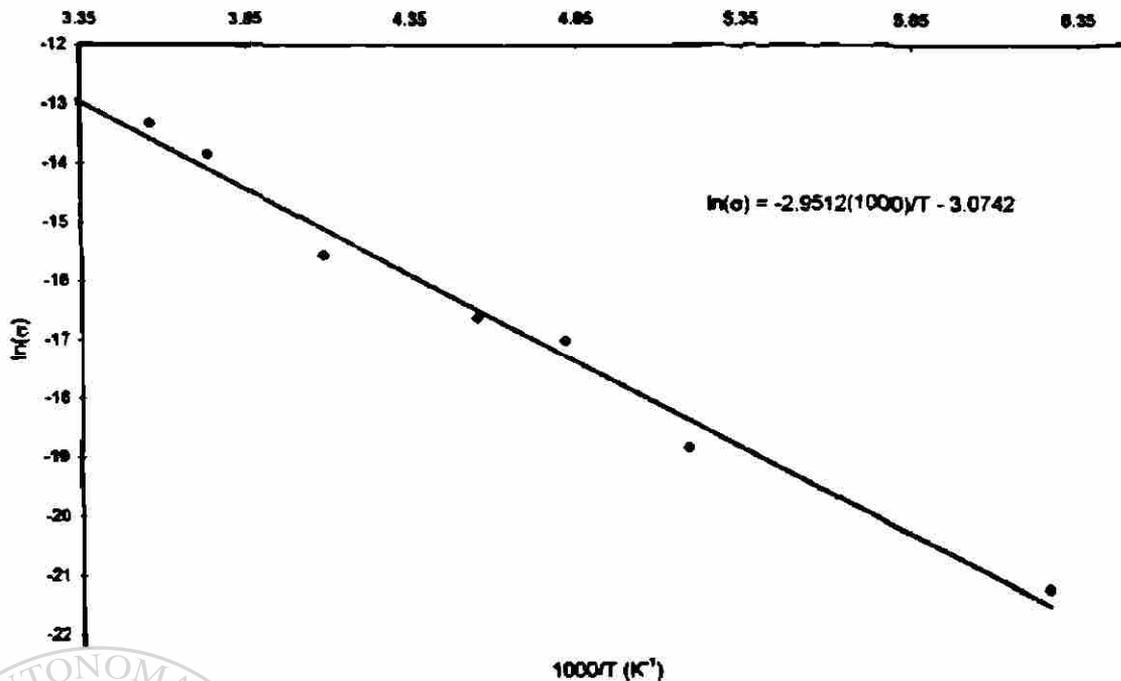
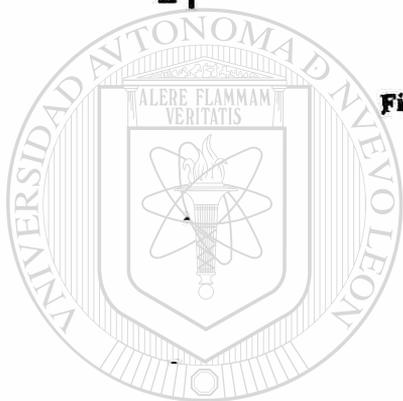


Figura 35. Gráfica de Arrhenius para el  $\text{Li}_{1.8}\text{MoO}_3$

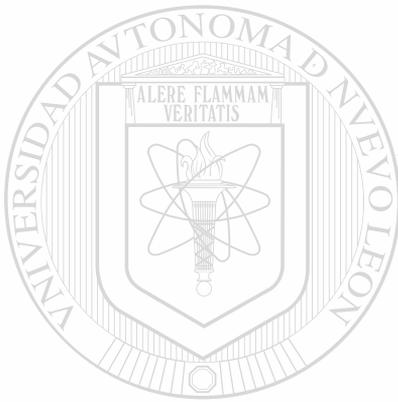


UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



# **CAPÍTULO V**

## **CONCLUSIONES**

UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## V. CONCLUSIONES

\* En este trabajo se comprobó que la reacción electroquímica en celdas configuradas con  $\text{MoO}_3$  y ánodo de litio y sodio son irreversibles.

\* El análisis de los difractogramas que resultaron del experimento de rayos-x in situ permitió establecer las evoluciones estructurales que sufre el  $\text{MoO}_3$  durante el proceso de inserción de litio.

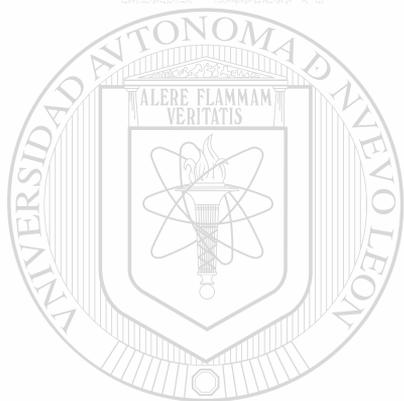
\* La inserción de litio por el método químico conduce a la obtención de una mezcla de fases.

\* La poca cantidad del ion magnesio insertado en el  $\text{MoO}_3$ , comparada con la cantidad de litio, se puede atribuir a la doble carga iónica que éste presenta.

\* El análisis de los parámetros de celda de los compuestos obtenidos durante la inserción y extracción del ion magnesio en el  $\text{MoO}_3$  revelaron que no hay cambios significativos en la estructura original del material anfitrión.

\* Se comprobó que los compuestos de inserción obtenidos en este trabajo son estables hasta temperaturas de  $100^\circ\text{C}$ , y a más altas temperaturas sufren reducción en grado variable.

**\* Las medidas de conductividad del  $\text{MoO}_3$  revelaron que este compuesto no es un buen conductor eléctrico, y además que la energía de activación para el proceso de conducción de este material es próxima a la del  $\text{Li}_{1.5}\text{MoO}_3$ . Este resultado es concluyente para proponer que los procesos de conducción en ambos compuestos son similares, predominantemente electrónicos y con ligera contribución de un fenómeno iónico en el caso del material litiado.**



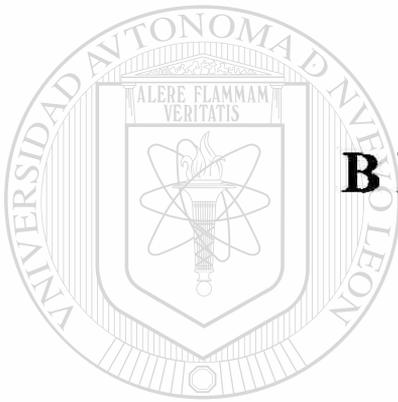
UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



# **BIBLIOGRAFÍA**

# UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

# BIBLIOGRAFÍA

1. Bruce, P.G., *Philosophical M.*, **64** (5), 1101 (1991).
2. Abraham, K.M., *Electrochemica Acta.* **38** (9), 1169 (1993).
3. Takehara, Z., Kanamura, K., *Electrochemica Acta.* **38** (9), 1169 (1993).
4. Dahn, J.R., McKinnon, W.R., *Solid State Ionics.* **14**, 131 (1984).
5. Julien, C., and Nazri, G.A., *Solid State Batteries: Material Desig and Optimization*, p.p. 474. Kluwer Academic Publishers. Massachusetts, U.S.A. (1994).
6. Morales, J., *Anales de Química.* **87**, 691 (1991).
7. Murphy, D.W., *Advances in the Reactivity of Solids.* **1**, 237 (1991).

---

8. Várez, A., *Conductores Iónicos de Litio Basados en Superconductores de Alta Temperatura*, p.p.8-17. Tesis Doctoral, Madrid, España (1993).

---

9. Leblanc-Soreau, A., Danot, L., and Rouxel, J., *Mat. Res. Bull.*, **9**, 191 (1974).
10. Murphy, D.W., Disalvo, F.J., Hull, G.W., and Waszczack, J.V., *Inorganic Chemistry.* **15** (1), 19 (1976).
11. Gregory, T.D., Hoffman, R.J., and Winterton, R.C., *J. Electrochem. Soc.*, **137** (3), 775 (1990).

12. Murphy, D.W., Christian, P.A., Disalvo, F.J., and Waszczak, J.V., *Inorg. Chem.*, **18**, 2800 (1979).
13. Patat, S., Dueber, R.E., and Dickens, P.G., *Solid State Ionics*. **59**, 151 (1993).
14. Dines, M.B., *Mat. Res. Bull.*, **10**, 287 (1975).
15. Dudley, J.T., et. al., *Journal of Power Sources*. **35**, 59 (1991).
16. Chippindale, A.M., Dickens, P.G., and Powell, A.V., *Solid State Chem.* **21**, 133 (1991).
17. Vassos, B.H., Ewing, G.W., *Electroquímica Analítica*, p.p. 13-53, edit. Limusa, México (1987).
18. Delmas, C., and Nadiri, A., *Mat. Res. Bull.*, **23**, 65 (1988).
19. Dahn, J.R., and McKinnon, W.R., *Solid State Ionics*. **23**, 1 (1987).
- 
20. Sleight, A.K., and McKinnon, W.R., *Solid State Ionics*. **45**, 67 (1991).
21. McKinnon, W.R., *Insertion Electrodes I: Atomic and Electronic Structure of Host and Their Insertion Compounds*, p.p. 163-175, en "Solid State Ionics", editado por Bruce, P.G., Cambridge Press. Great Britain (1995).
22. Schollhorn, R., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **19**, 983 (1980).
23. Julien, C., Yebka, B., *Solid State Ionics IV. Mat. Res. Soc., Symp. Proc.*, Boston, U.S.A., **369**, 119 (1994).

24. Besenhard, J.O., Schollhorn, R., *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 968 (1977).
25. Christian, P.A., Carides, J.N., Disalvo, F.J., and Waszczak, J.V., *J. Electrochem. Soc.*, **127** (10), 2315 (1980).
26. Whittingham, M.S., and Dines, M.B., *J. Electrochem. Soc.* **124** (9), 315 (1976).
27. Whittingham, M.S., *J. Electrochem. Soc.*, **123** (3), 315 (1976).
28. Dampier, F.W., *J. Electrochem. Soc.*, **121** (5), 656 (1974).
29. Delmas, C., and Brec, R., *Report on the State of Research and Future Trends in Energy Storage Materials*, p.p. 75, en "Solid State Ionics and Related Devices", editado por Benedek and Balkanski, M., UNESCO-ROSTE. Venice (1990).
30. Tarascon, J.M., Disalvo, F.J., Murphy, D.W., and Waszczak, J.v., *Phys. Rev. B.*, **29**, 172 (1984).
31. Dickens, P.G., and Pye, M., *Intercalation Chemistry*, p.p. 539, editado por Whittingham and Jacobson, A.J., Academic Press, New York (1980).
32. Benserhard, J.O., and Schollhorn, R.J., *Power Sources*, **1**, 267 (1976).
33. Pistoia, G., Tempperoni, C., Cignini, P., et. al., *J. Electroanal. Chem.*, **108**, 169 (1980).
34. Dickens, P.G., and Reynolds, J.G., *Solid State Ionics*. **5**, 331 (1981).
35. Thomas, M.G., Bruce, P.G., and Godenough, J.B., *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 1521 (1985).

36. Whittingham, M.S., *Prog. Solid State Chem.*, **12**, 41 (1978).
37. Brakken, H., *Z. Krist.*, **78**, 484 (1931).
38. Wooster, N., *Z. Krist.*, **80**, 504 (1931).
39. Andersson, G., and Magnéli, A., *Acta Chem. Scand.*, **4**, 793 (1950).
40. Kihlberg, L., *Arkiv for Kemi.* **21**, 34 (1963).
41. Magnéli, A., *Acta Chem. Scand.* **2**, 861 (1948).
42. Magnéli, A., *Nova Acta Regiae Societis Scientiarum Upsaliensis. Ser. IV.* **8**, 14 (1949).
43. JCPDS-Copyright, *International Centre for Diffraction Data*, (1993).
44. Campella, L., Pistoia, G., *J. Electrochem. Soc.* **118**, 1905 (1971).
- 
45. Whittingham, M.S., Dines, M.B., *J. Electrochemical Soc.* **124** (9), 1387 (1977).
46. Gopalakrishnan, J., Bhat, V., *Mat. Res. Bull.*, **22**, 769 (1987).
47. James, A.C.W.P., Goodenough, J.B., *Journal of Solid State Chemistry.* **76**, 87 (1988).
48. Benserhard, J.O., Heydecke, J., and Fritz, H.P., *Solid State Ionics.* **6**, 215 (1982).
49. Benserhard, J.O., Heydecke, J., Wudy, E., Fritz, H.P., and Foag, W., *Solid State Ionics.* **8**, 61 (1983).

50. Nazri, G.A., and Julien, C., *Solid State Ionics*, **53** (56), 400 (1992).

51. Gregory, T.D., Hoffman, R.J., Winterton, R., *J. Electrochem. Soc.* **137** (3), 775 (1990).

52. AFFMA, Programa Fortran de Refinamiento de Mallas, modificado por Comberton 1970, Filhol 1072, J. Rodriguez-Carvajal 1985.

53. Whittingham, M.S., *Intercalation Chemistry: An Introduction*, p.p. 1, editado por Whittingham and Jacobson, A.J., Academic Press, New York (1980).

54. Kihlberg, L., *Arkiv for Kemi*. **21**, 375 (1963).



UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

