INTRODUCCIÓN

1.1 INTRODUCCIÓN

Desde el inicio de su historia, el hombre ha buscado maneras de almacenar y producir energía siendo la primera el fuego para proveerse de calor y protegerse durante la noche. Posteriormente, las necesidades tecnológicas impulsaron la búsqueda de nuevas fuentes de energía, hasta llegar al siglo XX con una amplia gama de materiales y procesos diseñados o descubiertos con este fin. Sin embargo, es hasta las últimas décadas cuando se tomó conciencia de que la disponibilidad de recursos del planeta es finita y por tanto surgió la necesidad de restringir la búsqueda de fuentes de energía hacia procesos y materiales susceptibles de renovarse.

Los materiales para la producción y almacenamiento de energía eléctrica no fueron la excepción llegando a desarrollarse sistemas tales como las baterías de plomo, que se utilizan actualmente para dar la corriente inicial en vehículos de combustión interna. Este tipo de baterías presenta el inconveniente de la baja densidad de corriente generada, así como la peligrosidad intrínseca de su electrolito (H_2SO_4). El nacimiento de celdas capaces de ser recargadas dio origen al término de baterías secundarias con el fin de distinguirlas de las baterías no reversibles o primarias. La búsqueda de sistemas de interés comercial dio como resultado la aparición en el mercado de la primera batería recargable de níquel-cadmio a finales de los 70´s.

Una ruta de investigación dentro de la ciencia de los materiales cerámicos avanzados se enfocó a la aplicación de determinados materiales sólidos, cuya estructura y componentes eran conocidos, a la producción de energía eléctrica mediante reacciones *reversibles* de inserción por procesos de óxido-reducción.

Dado que los mejores materiales para ser utilizados como especie móvil en procesos de inserción son aquellos de radio atómico pequeño y altamente electropositivos, se seleccionó al litio metálico como el huésped ideal. El uso de litio metálico como tal, fue útil para la fabricación de las primeras baterías recargables de litio. Su elevada reactividad frente a varios componentes de la atmósfera representó un problema significativo, y de ahí la necesidad de fabricar las celdas en lugares especiales.

Es por lo anterior que se buscó un material que sustituyera al litio metálico y a la vez sirviera como fuente de ión litio en la fabricación de celdas secundarias. El primer material a ser evaluado fue el carbón y su uso impulsó un gran número de estudios e inclusive, la aparición de una batería comercial que utilizaba carbón *litiado* a principios de los 90's.[1,2]

El uso de óxidos de metales de transición como electrodos positivos alcanzó gran desarrollo, dando como resultado las baterías de uso especializado existentes en la actualidad que utilizan carbón litiado, y óxidos de metales de transición como electrodos.

De acuerdo a lo anterior, el desarrollo de nuevas investigaciones encaminadas a superar la eficiencia de las baterías de ion litio existentes tiene dos enfoques primordiales, siendo el primero de ellos el mejoramiento de las características de los óxidos ya probados o la búsqueda de nuevos materiales suceptibles de funcionar como cátodos.

Un segundo camino en la búsqueda de celdas de mayor eficiencia se basa en la búsqueda de compuestos alternos susceptibles de suplir las funciones de los materiales basados en carbón como fuente de ion litio.

1.2 ANTECEDENTES

En la búsqueda de materiales susceptibles de ser usados como electrodos negativos, han sido propuestos diversos óxidos de vanadio y vanadatos de composición cristalina definida. Sin embargo, estos últimos presentaron un potencial de reacción con litio significativamente alto (1.4V),[3] no superando la calidad de los ánodos basados en carbón.

En 1995 Andrukaitis realizó estudios en compuestos de la familia de los vanadatos de metales de transición, de fórmula general MV_2O_6, tomando como fundamento su similitud estructural con el γ-MnO_2 y buscando como objetivo fundamental su aplicación como cátodos en baterías de ion litio, observando reversibilidad frente a la reacción de inserción de litio en la mayoría de los compuestos estudiados.[3]

Por otra parte, los primeros estudios sobre los vanadatos de metales de transición con miras a su aplicación como ánodos surgieron en Francia, particularmente en el grupo de Guyomard et al.[4]

Este grupo de investigación desarrolló estudios sobre espinelas inversas de fórmula general $LiMVO_4$, encontrando que presentaban excelentes propiedades como ánodos cuando eran trabajados hasta potenciales que implicaban el deterioro del enrejado cristalino y su transformación en fases amorfas de fórmula general Li_8MVO_4.

Las capacidades de éstos compuestos al ser utilizados como ánodo después de 100 ciclos superan en un 50% los materiales existentes basados en carbón, de tal forma que se llegó incluso a patentar los materiales encontrados.

Posteriormente Tarascon hizo estudios para compuestos sin litiar, de fórmula RVO_4 (R=In, Cr, Fe, Al, Y) sintetizados por métodos de química suave[5], encontrando relaciones interesantes sobre el grado de cristalinidad alcanzado por los compuestos durante su síntesis con respecto a la capacidad de los materiales hacia la inserción de litio.

Los bajos potenciales a los cuales se da la inserción de litio en estos materiales, los presenta como posibles ánodos en baterías de ion litio, aunque se reportan algunos problemas de pasivación de los materiales durante los procesos de carga-descarga de la celda.

Un hecho que salta a la vista cuando se habla de transformaciones estructurales durante un proceso de inserción electroquímica, es la necesidad de poder realizar estudios combinados de electroquímica y técnicas de caracterización para dar seguimiento mientras ésta se lleva a cabo (*in-situ*). De esta manera, se puede obtener información suficiente para poder estudiar los cambios estructurales producidos durante la inserción.

Es en base a lo anterior, que surgió la inquietud que dio pauta al desarrollo del presente trabajo, de tal forma que fueron seleccionados algunos vanadatos de metales de transición de fórmula general $M_xV_2O_{5+x}$ [x=1,2,3 y M=Zn, Ni, Cd] sintetizados por el método cerámico tradicional, con el fin de realizar una caracterización electroquímica y estructural.

Buscamos identificar comportamientos análogos a los reportados previamente, teniendo como objetivo final la búsqueda de nuevos materiales con características adecuadas para ser empleados como ánodos en baterías de ion litio.

Con el fin de complementar el estudio electroquímico de los procesos relacionados con la reducción del material durante la primera descarga de la celda, se presenta además el diseño, construcción y prueba de una celda de rayos-X *in situ*, utilizando los materiales caracterizados en el presente trabajo.

1.3 OBJETIVOS

- Realizar una caracterización electroquímica del proceso de descarga de una celda de configuración general: [Li// $M_xV_2O_{5+x}$], donde X=1,2,3; M=Zn, Ni, Cd.

- Diseñar, construir y poner en funcionamiento una celda electroquímica para estudios de difracción de rayos-X *in situ* para procesos de inserción de litio.

- Realizar un seguimiento a las transformaciones estructurales ocurridas a los materiales activos a través de la técnica de rayos-X *in situ*.

- Con los datos obtenidos de la caracterización electroquímica y estructural del proceso de inserción de litio, realizar una evaluación para determinar cuales de los materiales estudiados son candidatos viables a ser utilizados como anodos en baterías secundarias de ion litio.

MÉTODOS EXPERIMENTALES

2. MÉTODOS EXPERIMENTALES

2.1 SÍNTESIS DE LOS MATERIALES DE PARTIDA

Los vanadatos de metales de transición [$M_xV_2O_{5+x}$, x=1,2,3; M=Cd, Zn, Ni] fueron sintetizados utilizando el método cerámico tradicional. Para esto se realizaron mezclas del óxido de metal de transición y vanadato de amonio en relaciones molares 1:2, 2:2 y 3:2 respectivamente, homogeneizando en mortero de ágata y utilizando acetona como medio dispersante. Los reactivos de partida utilizados para la síntesis, así como sus respectivas purezas, se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Reactivos utilizados en la síntesis de los materiales de estudio

Compuesto	Referencia	Pureza	Lote
NiO	Baker Analysed	99.707%	22360
ZnO	Baker Analysed	99.999%	40132
CdO	Aldrich	99.5%	020992
NH_3VO_4	Alfa	99.0%	070985

El tratamiento térmico durante la síntesis consistió en dos etapas. En la primera de ellas, se sometió la mezcla a 470°C por un período de dos horas, teniendo como objetivo obtener el pentóxido de vanadio por la liberación de NH_3 y H_2O. En la segunda etapa, se llevó la mezcla de óxidos a la temperatura de reacción, siendo ésta definida en base a la bibliografía.[6-13] Las condiciones de síntesis empleadas se muestran en la Tabla 2. En ambas etapas se trabajó la mezcla sin compactar, y realizando moliendas cada 12 horas durante la síntesis.

Tabla 2. Condiciones de reacción para la síntesis de los materiales de partida.

Compuesto	*Condiciones de Reacción*	*Compuesto*	*Condiciones de Reacción*	*Compuesto*	*Condiciones de Reacción*
NiV_2O_6 PDF 45-1053	700°C, 3 Días	ZnV_2O_6 PDF 23-757	650°C, 4 Días	CdV_2O_6 PDF 22-133	800°C, 12h 750C°, 30h
$Ni_2V_2O_7$ PDF 38-285	850°C, 4 Días	$Zn_2V_2O_7$ PDF 38-251	Fusión a 750°C Enf. 2°C/min, cristalización a 720°C	$Cd_2V_2O_7$ PDF 38-250	680C°, 16 h 800C°, 12 h
$Ni_3V_2O_8$ PDF 37-353	900°C, 1 día 1100°C, 3h	$Zn_3V_2O_8$ PDF 34-378	650°C, 2 Días 750°C, 13 h		

2.2 CARACTERIZACIÓN.

El seguimiento de la reacción para cada uno de los materiales sintetizados se realizó mediante la técnica de difracción de rayos-X en polvo usando un difractómetro Siemens D5000 con radiación Cu*kα* (λ=1.5418Å).

Para el refinamiento de los parámetros de celda de las muestras de Níquel y Zinc se utilizó un equipo de transmisión de rayos-X (STOE Stadi P) de la Universidad de St Andrews en Escocia. Los programas para refinamiento fueron hechos con un tamaño de paso de 0.1°/min con barridos de 15 a 110°, esto con objeto de limitar el número de puntos experimentales a menos de 4000 y facilitar el manejo de datos durante la aplicación del método Rietveld con el programa GSAS.[14]

2.2.1 Método Rietveld

Este método, bautizado así en honor de su creador, fue propuesto en 1969 como una forma alterna para resolver estructuras cristalinas a partir de difractogramas de rayos-X en polvo. Se basa en realizar un ajuste a un difractograma *completo* calculado con ayuda del método de mínimos cuadrados, y no tomando sólo en cuenta las posiciones o áreas integradas de reflexiones individuales.[15]

Los parámetros de mínimos cuadrados usados en un refinamiento pueden ser divididos en dos grupos. El primero de ellos se conoce como parámetros de forma y ellos definen las posiciones, anchos medios y la posible asimetría de los picos, además de factores tales como la orientación preferencial. El segundo grupo, los parámetros de estructura, definen el contenido de la celda unitaria.

La calidad del refinamiento usualmente se expresa en factores residuales R, los cuales expresan la similitud de los patrones, resultando de una evaluación de la proximidad entre valores de intensidades calculadas y experimentales. Otro parámetro de calidad es el factor χ^2 que habla de la calidad del ajuste, de acuerdo a la relación de los residuales del ajuste matemático del perfil de la curva con el esperado teóricamente (Rp/Re).

Se consideró un refinado satisfactorio aquel cuyos factores Rp (Residual de forma) y χ^2 fueran inferior o igual a 10.

2.3 TÉCNICAS DE INSERCIÓN ELECTROQUÍMICA

Los compuestos de inserción comprenden a una amplia familia de sólidos formados esencialmente por dos partes componentes: (i) un enrejado cristalino que puede tener láminas o túneles en una, dos o tres dimensiones, llamado "anfitrión" y (ii) un átomo o molécula de alta movilidad, "huésped", que puede ser introducido o removido en los huecos del material anfitrión (*insertado o extraído*)

La inserción es en sí misma un fenómeno que, a partir de fuerzas impulsoras químicas físicas o fisicoquímicas, deriva en la introducción de la especie huésped en el enrejado cristalino. El presente trabajo está enfocado hacia un tipo concreto de estudio, la inserción electroquímica, cuya fuerza directriz es el cambio de estados de oxidación y el consecuente flujo de electrones entre el cátodo y el ánodo.

El aspecto más interesante de las técnicas de caracterización electroquímica, es la factibilidad de realizar estudios termodinámicos dada la relación directa entre voltaje y la energía libre de Gibbs.[16]

Las técnicas de caracterización electroquímica para compuestos de inserción pueden ser divididas en dos grupos tomando como base el parámetro a controlar. Pueden ser llevados a potencial o corriente controlados, tomando los nombres de experimentos Potenciostáticos y Galvanostáticos respectivamente.

La forma de variar el potencial o la corriente en un experimento dado puede ser de manera continua o por pasos, presentando comportamientos característicos que pueden ser resumidos de manera gráfica en la Figura 1.

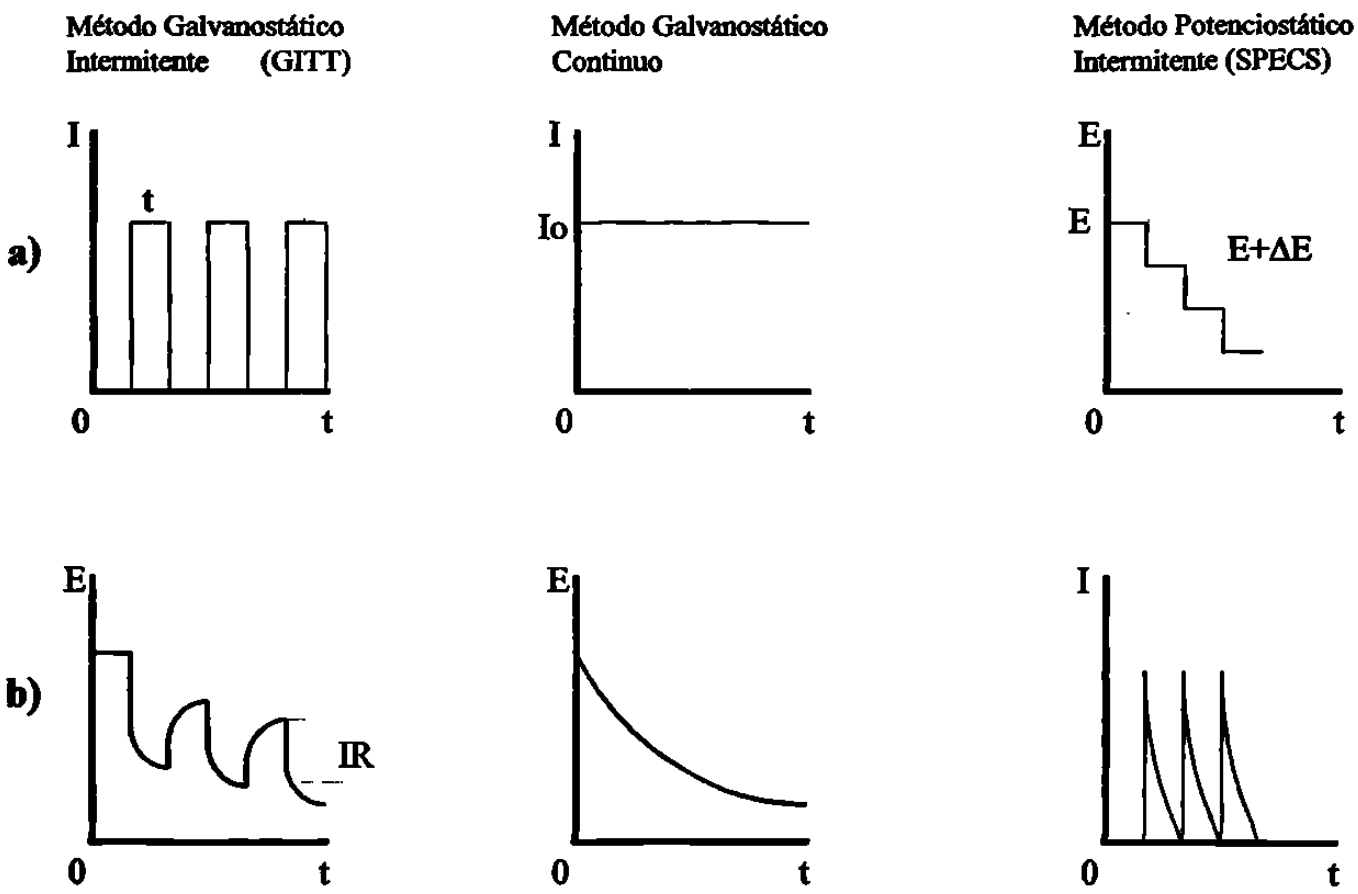

Figura 1 Relación entre la variable controlada (a) y la respuesta del sistema (b), *tomado de referencia 16*

2.3.1 Método Galvanostático Intermitente (GITT)

Este método es muy útil en la construcción de diagramas voltaje-composición y consiste en la aplicación de pulsos de corriente durante un tiempo t. Este flujo de electrones genera la reducción/oxidación de los electrodos, así como el flujo de especies móviles del ánodo al cátodo. Como el fenómeno de transporte de la especie móvil en el seno del electrolito presenta una cinética rápida con respecto a la del flujo de la especie móvil dentro de la especie a insertar, se produce una acumulación de especies activas en la interfase electrodo/electrolito, generando una concentración en la superficie del electrodo varios grados de magnitud superior a la existente en el interior del mismo. Este gradiente de concentración genera una caída del potencial de la celda hasta un potencial de trabajo E_w.

Cuando el sistema entra en un intervalo de relajación y cesa la acumulación de iones en la superficie, continúa el flujo de iones acumulados en la superficie del electrodo (interfase electrodo/electrolito) al interior del enrejado cristalino con la consecuente disminución de concentración en la interfase, lo que redunda en un aumento del potencial. Si el tiempo de relajación es lo suficientemente amplio, la celda alcanzará un potencial de equilibrio E_{eq}.

2.3.2 Método Galvanostático Continuo

Cuando el sistema a estudiar presenta una baja polarización, es factible aplicar la corriente de manera continua para producir *barridos* entre valores de potencial predeterminados.[17] Si el sistema es cinéticamente rápido, podremos obtener una buena aproximación de su comportamiento frente a la inserción en poco tiempo, y de esta manera definir una estrategia de trabajo específica.

2.3.3 Método Potenciostático Intermitente

En el año de 1979 Thompson, introdujo el término EPS o "Electrochemical Potential Spectroscopy" para definir una técnica que consiste en aplicar después de un OCV inicial (Open Circuit Voltage), una serie de pequeños pasos de voltaje negativo a una celda electroquímica. Si el tamaño de paso es lo suficientemente largo para permitir que la corriente generada decaiga a valores mínimos, se llega a potenciales de cuasi equilibrio termodinámico en cada paso de potencial.[18] Esta técnica, con algunas modificaciones, fue conocida posteriormente como PITT (Potentiostatic Intermittent Titration Technique).[19]

En el año de 1991, Chabre y Mouget[20] diseñaron y construyeron un aparato capaz de realizar a través de un microprocesador, experimentos potenciostáticos y galvanostáticos de manera simultánea. Este sistema actúa como un culombímetro independiente en cada uno de los canales que posee, registrando los cambios de carga con respecto al tiempo. Con el diseño de este aparato se sistematizó y generalizó el uso de la técnica EPS, denominada a partir de entonces SPECS (Step Potential Electrochemical Spectroscopy). [21] Es la capacidad de registrar la cinética completa para cada nivel redox la razón por la cual cobra gran importancia en los estudios electroquímicos el SPECS, comparada con las voltametrías de barrido continuo.

En este aparato, denominado MacPile, el potencial puede ser incrementado o reducido a pasos específicos a tiempos regulares, o manteniéndolos a nivel constante hasta que la corriente de oxidación/reducción no decrezca de un valor predeterminado.

2.3.4 Condiciones experimentales

El estudio electroquímico de cada una de las fases sintetizadas se realizó en celdas tipo Swagelok[22], como la descrita en la Figura 2. Como electrodo positivo se utilizaron pastillas de 7mm de diámetro formadas por material activo, carbón y aglutinante a razón porcentual en peso de 88, 10 y 2 respectivamente.

En este caso se utilizó como electrodo negativo litio metálico y como electrolito se empleó una solución 1 molar de $LiClO_4$ en una mezcla 50/50 en volumen de Carbonato de Etileno y Dietoxietano.

Debido al uso de materiales reactivos a los componentes de la atmósfera, el ensamblado de la celda se llevó a cabo en una caja seca de atmósfera inerte. La metodología de ensamble se describe a continuación.

En primer lugar, se procedió a aislar la parte interna de las celdas con ayuda del papel mailar (Ver Figura 2), colocándose uno de los pistones con sus respectivos biconos en un extremo y apretando firmemente con la rosca de acero. Esta pieza junto con el resto de las partes y el material activo fue introducida a la caja de atmósfera inerte.

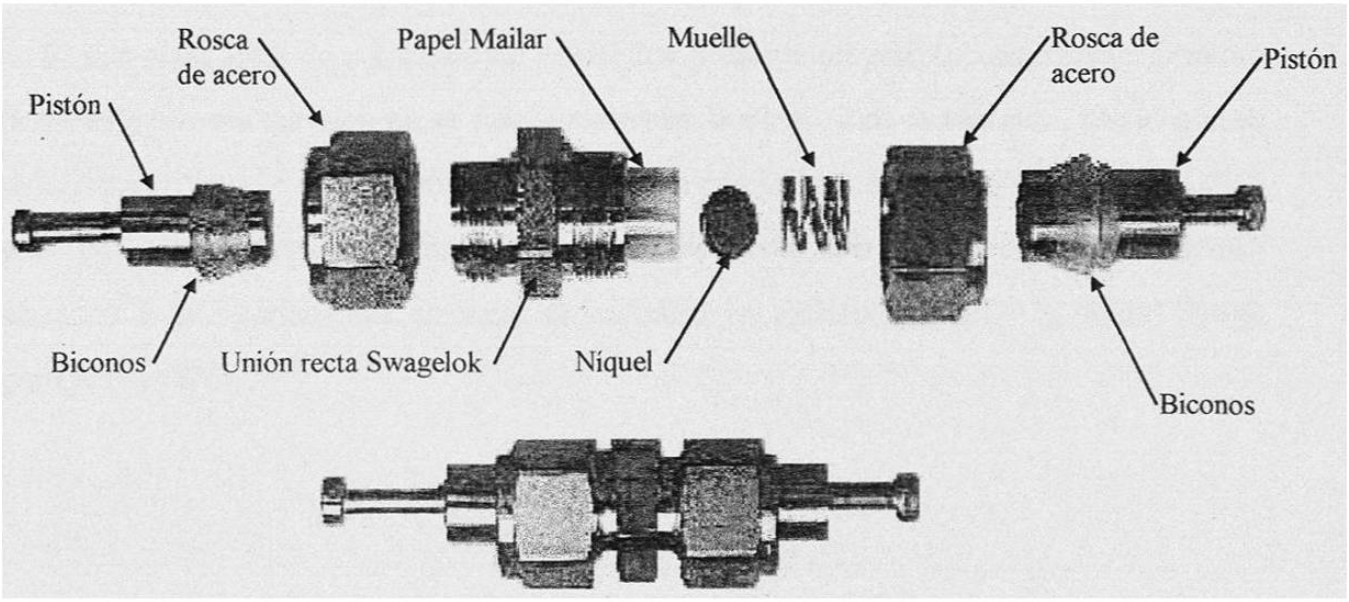

Fig. 2 Esquema de una celda Swagelok utilizada para la intercalación electroquímica

Dentro de la caja se pesó una pastilla del material activo y posteriormente se colocó en la celda. Acto seguido se colocaron dos capas de fibra de vidrio como material separador (Schleicher & Schuel, Glass filter # 25), un trozo de litio, la lámina de níquel y un muelle para asegurar un buen contacto de los electrodos con los pistones. Antes de cerrar la celda se depositó en ella un mililitro de electrolito.

El seguimiento de los experimentos fue realizado a través de un potenciostato-galvanostato tipo MacPile.

Para las experiencias galvanostáticas el equipo se configuró para suministrar una densidad de corriente de 130 $\mu A/cm^2$ de manera continua, con un registro de variación de 0.05 voltios, realizando barridos entre potenciales de 3.2 a 0.5 voltios vs Li^+/Li^0.

En los canales potenciostáticos se trabajó en SPECS, con pasos de potencial de ±20 mV/2h. El registro de datos se operó a resoluciones de 8 μAh.

2.4 RAYOS-X *IN SITU*

Dentro del estudio de los materiales susceptibles a ser utilizados para la producción de baterías recargables de litio, es de vital importancia el conocimiento de la estructura y de los cambios estructurales producidos durante las etapas de carga/descarga de la celda. Esto puede ser de gran utilidad en la interpretación de los fenómenos que ocurren durante la inserción del material huésped en el anfitrión, particularmente en la determinación de la vida útil de la batería.

El método mas comúnmente utilizado para el estudio de estructuras cristalinas es la difracción de rayos-x en polvos. Debido a esto, se buscó aplicar este método en la caracterización de productos de inserción.

Uno de los principales problemas relacionados con la mayoría de los materiales intercalados es la sensibilidad a la atmósfera, derivada principalmente de la presencia de litio en la muestra. Los primeros intentos para caracterizar materiales intercalados partieron de muestras obtenidas por vía química, realizando lotes de composiciones *específicas* para cada punto a analizar para, posteriormente, montar las muestras en contenedores especiales con ventanas transparentes a los rayos-x.[23,24]

El sintetizar lotes de composición *específica* presenta un gran inconveniente. Durante la síntesis por vía química no se puede controlar la cinética de la reacción, por lo que se requiere verificar la estequiometría final de los productos. Aunado a esto, la dificultad para controlar la reacción puede llevar al sistema a una sobrereducción e incluso conducir a interpretaciones erróneas en estudios en materiales, como lo señala Sleigh para la fase WO_2.[25]

Adicionalmente existen una serie de variantes que disminuyen la confiabilidad en los estudios de cambios estructurales cuando son realizados a partir de muestras llevadas por vía química a distintos grados específicos de inserción; estos factores están relacionados con los métodos de difracción de rayos-x en polvos, tales como la orientación preferencial y el movimiento del punto cero entre un diagrama y otro, lo que impide la correcta interpretación y/o comparación de los diagramas obtenidos para cada muestra.

Los problemas antes mencionados pueden ser evitados o minimizados mediante la construcción de una celda de rayos-x *in situ*, la cual puede definirse como un dispositivo capaz de operar como una celda electroquímica, con modificaciones que hagan posible la operación y monitoreo estructural de la reacción, tales como ventanas transparentes a los rayos-x (Berilio o película de polipropileno) así como un medio aislado que impida posibles cortocircuitos en la celda durante su uso.[24]

Aunque con el uso de este método se eliminan problemas importantes en la caracterización de materiales, en el diseño de la celda deben de ser consideradas nuevas fuentes de error. Una celda electroquímica bien diseñada deberá registrar un rápido equilibrio en el electrodo de inserción, así como baja interferencia de picos no deseados (Be, Li).[25]

2.4.1 DISEÑO DE LA CELDA

Con la finalidad de poder caracterizar los materiales de estudio, se realizó el diseño y construcción de una celda apta para trabajar de manera simultánea con un equipo de difracción de rayos-x SIEMENS D5000, tomando como base los diseños propuestos por Le Cras y Jouncort,[26,27] así como experiencias previas con celdas tipo Swagelok.

Los materiales se seleccionaron buscando ante todo una excelente resistencia al ataque químico, excelente o nula conductividad (según el uso del componente), además de una resistencia mecánica satisfactoria.

La celda diseñada consta de dos partes conductoras construidas en acero ASTM 1025. La sección destinada a contener el cátodo presenta un orificio, el cual es ocupado por una ventana de berilio y una cámara de teflón que separa a ambos electrodos; en el interior de ésta se colocan un muelle y una placa de níquel destinados a proporcionar un buen contacto entre los componentes. Para mantener una unión firme se utilizan tornillos de acero de 5/16"∅ aislados con arandelas de polipropileno como se ilustra en las Figuras 3,4 y 5.

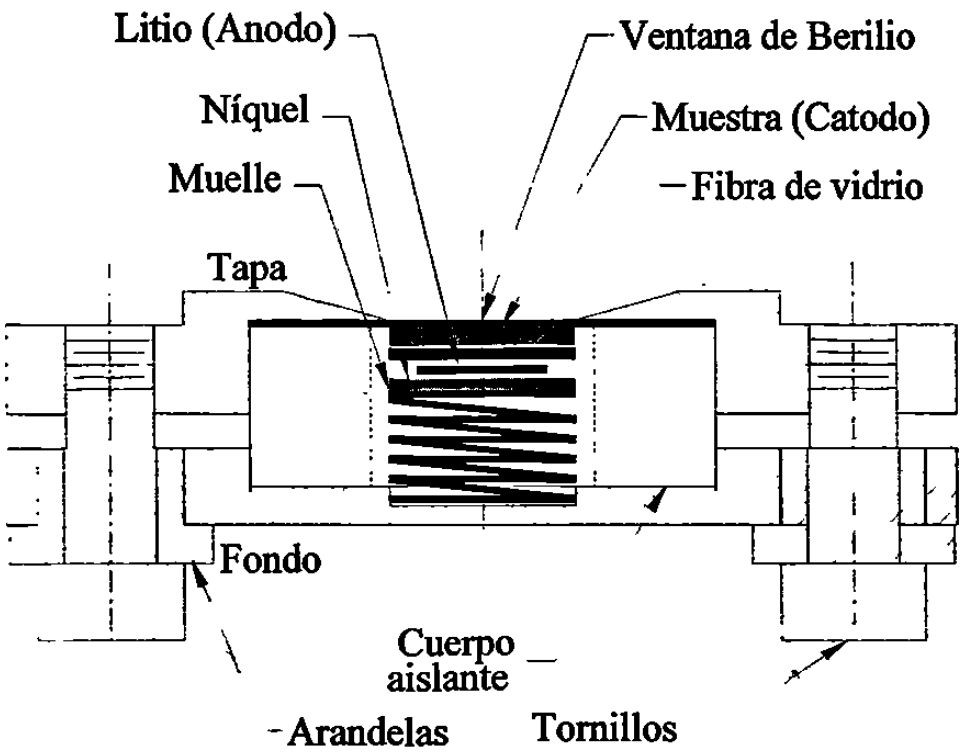

Figura 3 Celda para rayos-x *in situ*

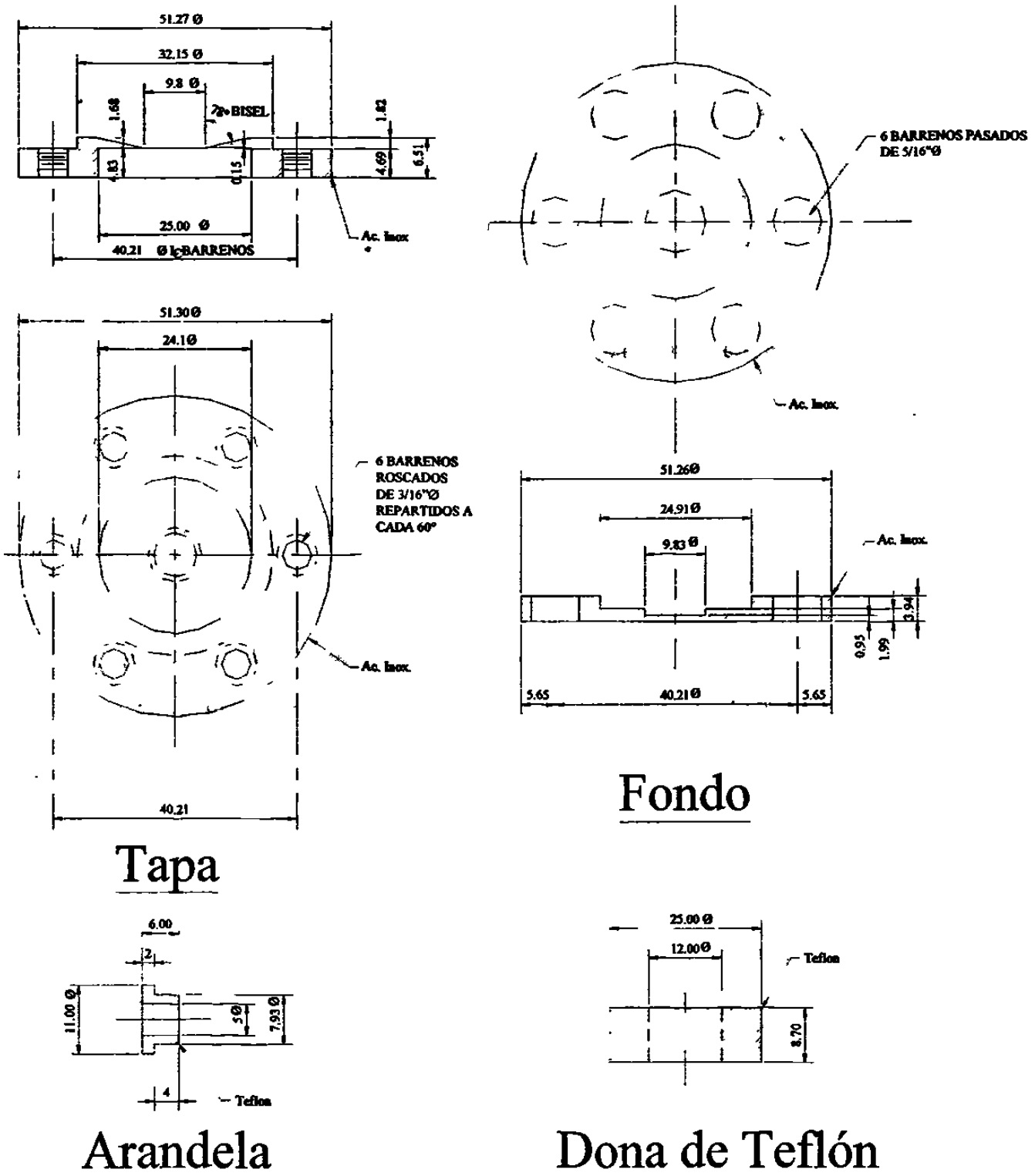

Fig. 4 Dimensiones de la celda para rayos-x *in situ*.

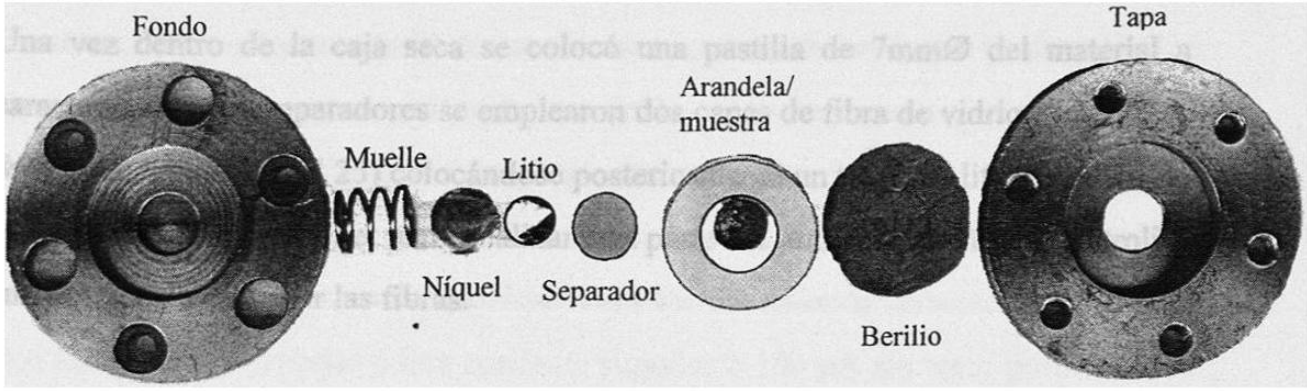

Figura 5 Aspecto final de la celda electroquímica para toma de rayos-x *in situ.*

2.4.2 MONTAJE DE LA CELDA

1. Se realizó el sello hermético entre la placa de berilio y la tapa de la celda colocando un poco de grasa de para alto vacío alrededor del orificio, asegurándose de usar sólo la cantidad necesaria, ya que ésta no debe entrar al interior de la celda al presionar la placa.

2. La arandela de teflón fue puesta en el orificio del electrodo presionando firmemente y finalmente se colocó grasa para vacío suficiente para que al armar la celda, ésta pudiera formar un cinturón aislante sin necesidad de agregados adicionales

3. Se colocaron en posición las arandelas y los tornillos en el electrodo negativo

4. Finalmente ambos componentes, así como el muelle y la placa de níquel, fueron puestos en un vaso de precipitados de tal manera que la grasa no fuera removida, introduciendo todo el arreglo a la caja seca.

5. Una vez dentro de la caja seca se colocó una pastilla de 7mm∅ del material a caracterizar; como separadores se emplearon dos capas de fibra de vidrio (Schleicher & Schuel, Glass filter # 25) colocándose posteriormente un trozo de litio metálico, la placa de níquel y el muelle; para finalizar esta parte del montaje se añadió electrolito suficiente para empapar las fibras.

6. Se colocó la base de la celda utilizando como guía la dona de teflón, presionando firmemente y apretando los tornillos en forma alternada.

7. Las terminales tipo "ojo" se colocaron al sacar la celda de la caja seca, empleando para ello un tornillo/arandela adicional.

8. El montaje en el difractómetro fue análogo al de un portamuestras normal, con la diferencia de que se procedió a aislar las partes metálicas con ayuda de cinta con la finalidad de evitar el cortocircuito de la celda.

2.4.3 TOMA DE RAYOS-X *IN SITU*

En cada una de las pruebas se tomó una cantidad de muestra que permitiera trabajar a intervalos cortos en condiciones de operación similares a las utilizadas en una celda tipo Swagelok. Para cada muestra se seleccionaron los puntos más representativos del diagrama E-x anteriormente identificados por los métodos electroquímicos. Se calcularon los tiempos teóricos de reducción/oxidación necesarios en base a la ley de Faraday:

$$\frac{t}{Li} = \frac{Meq * 26806}{I}$$

donde :

Meq = Número de miliequivalentes de material activo
26806 = Constante de Faraday modificada a las unidades de trabajo (t-I/Li-Meq)
I = Corriente en microamperios
t = tiempo en horas
Li = No. de átomos de litio intercambiados

Como se puede observar, existen dos formas posibles de controlar la duración del experimento siendo la primera de ellas mediante un incremento en la corriente del sistema; esta opción está limitada a las propiedades del material ya que si éste presenta baja conductividad iónica y/o electrónica, existirá una limitante en cuanto a densidad máxima de corriente que se puede aplicar. Para los compuestos caracterizados en este trabajo no es posible trabajar a una corriente superior a 100 μA sin tener problemas de polarización, por este motivo se procuró emplear sistemas con una cantidad limitada de materia (miliequivalentes).

Una vez tomado en cuenta el tiempo necesario para la toma del datos, se procedió al montaje de la celda en el Difractómetro Siemens D5000. La operación del equipo se fijó en tamaños de paso de 2θ=0.05°, tiempo de lectura de 20 segundos y un intervalo de 2θ de 20° a 50°, con lo cual la toma de cada diagrama de difracción tomó un total de 2 horas. Se procedió a tomar un difractograma inicial a x=0 átomos de Li y cuando fue necesario tomar difractogramas por la noche se programó el sistema en función a la ecuación antes mencionada, mientras que durante el día se procedió de manera manual.

Para la toma de datos se operó el sistema electroquímico en cronopotenciometría continua trabajando a intensidades de corriente de 50 microamperios, realizando un barrido de 3.2 a 0.5 voltios vs $Li^+/Li°$. La toma de datos se operó en resolución de 0.05 mV. El inicio del experimento siempre se realizó después de la toma del primer difractograma, esto con la finalidad de utilizarlo como patrón de referencia.

La eficiencia de la celda de rayos-x *in situ* puede ser observada en el anexo I, en el cual se muestran algunas gráficas de E *vs.* x, pudiendo observar la elevada similitud en los resultados obtenidos con ésta con respecto a la celda tipo Swagelok.