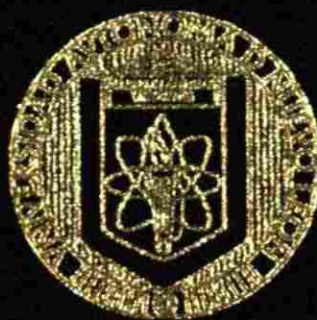


**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS**



**INSERCIÓN DE LITIO EN VARIOS MOLIBDATOS  
PREPARADOS POR DOS MÉTODOS DE SÍNTESIS**

**TESIS**  
**COMO REQUISITO PARCIAL PARA**  
**OBTENER EL GRADO DE**  
**MAESTRO EN CIENCIAS**  
**CON ESPECIALIDAD EN INGENIERÍA CERÁMICA**

**PRESENTA**

**JESUS ROBERTO HERRERA SANCHEZ**

**MONTERREY, N. L.**

**MARZO DE 1999**

TM

25521

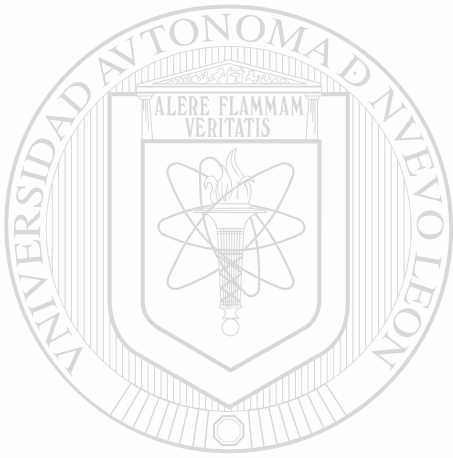
PCQ

1999

84



1020125533



# UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS**



**INSERCIÓN DE LITIO EN VARIOS MOLIBDATOS  
PREPARADOS POR DOS METODOS DE SINTESIS**

**TESIS**

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA  
OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRO EN CIENCIAS  
CON ESPECIALIDAD EN INGENIERIA CERAMICA**

**PRESENTA**

**JESUS ROBERTO HERRERA SANCHEZ**

**MONTERREY N. L.**

**MARZO DE 1994**





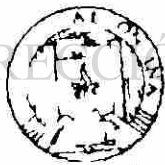
# UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



FON O  
TESIS

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

INSERCIÓN DE LITIO EN VARIOS MOLIBDATOS  
PREPARADOS POR DOS MÉTODOS DE SÍNTESIS



UANL

TESIS PRESENTADA POR

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

**JESÚS ROBERTO HERRERA SÁNCHEZ**

COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE MESTRIA EN  
CIENCIAS CON ESPECIALIDAD EN INGENIERIA CERAMICA

Monterrey, N.L., Marzo de 1999

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS SUPERIORES

INSERCIÓN DE LITIO EN VARIOS MOLIBDATOS  
PREPARADOS POR DOS MÉTODOS DE SÍNTESIS



Dr. Antonio Fernández Fuentes  
Director de Tesis, Asesor y Presidente

Azael Martínez de la Cruz  
Co-asesor y Secretario

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

Dr. Leticia M. Torres Guerra  
Revisor y Vocal

Dr. Luis Carlos Torres González  
Revisor y Suplente

M.C. Martha A. Suarez Herrera  
Coordinadora en Ciencias de la Escuela de Graduados

Monterrey, N.L. Marzo de 1999

## *Agradecimientos*

AGRADEZCO A DIOS PORQUE SIEMPRE A ESTADO PRESENTE A LO LARGO DE MI VIDA , y le doy gracias por estar en una familia unida que siempre me ha apoyado. Dedico este trabajo a mis padres Olivia y Roberto, a mis hermanas Elsa, Diana Lili Gris a mi prieta Lizbeth a quien quiero mucho, (gracias por tu apoyo y comprension) gracias a todos ustedes por estar siempre conmigo

Agradezco de manera especial al Dr Antonio Fernandez Fuentes y al Dr Azael Martinez de la Cruz por el apoyo que me brindaron en el desarrollo de este trabajo. Gracias por sus comentarios, enseñanzas, bromas y amistad.

De igual manera mi agradecimiento a la Dra Leticia M Torres Guerra por darme la oportunidad de trabajar en su equipo de investigacion. A todos los maestros que tuvieron a bien darme clases.

Asi tambien, quisiera agradecer a todos los compañeros de CIDEMAC que de una manera u otra fueron parte de este trabajo al asesorarme, especialmente a mis compañeros de generacion Sergio, Graciel, Carlos, Walter y Victor.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnologia por el apoyo brindado a traves del programa nacional de becas de postgrado, con el numero de referencia 112247. Tambien a traves del proyecto 3862P-A9607.

# ÍNDICE GENERAL

Página

<b>RESUMEN</b>	vi
<b>CAPITULO I - INTRODUCCION</b>	
1.1 GENERALIDADES	2
1.2 METODOS DE SINTESIS	4
1.3 REACCIONES DE INSERCIÓN	4
1.4 MOLIBDATOS ESTUDIADOS	8
1.5 OBJETIVOS	9
<b>CAPITULO II - METODOLOGIA</b>	
2.1 SINTESIS DE MOLIBDATOS	11
2.1.1 Síntesis por el Método de Reacción en Estado Sólido	11
2.1.2 Síntesis por el Método de Reacción en Solución	14
2.2 CARACTERIZACIÓN	16
2.2.1 Difracción de Rayos-X	16
2.2.2 Análisis Térmico	19
2.3 ESTUDIO ELECTROQUIMICO	19
2.3.1 Técnicas Electroquímicas	20
2.3.2 Preparación del Cátodo	20
2.3.3 Preparación de los Electrolitos	22
2.3.4 Montaje de Celda Electroquímica	23
<b>CAPITULO III - RESULTADOS</b>	
3.1 SINTESIS	25
3.1.1 Método de Reacción en Estado Sólido	25
3.1.2 Método de Reacción en Solución	28
NiMoO <sub>4</sub>	31
ZnMoO <sub>4</sub>	33
Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	36
CoMoO <sub>4</sub>	38
MnMoO <sub>4</sub>	40
CuMoO <sub>4</sub>	42
3.2 SINTESIS Li-CoMoO <sub>4</sub> y Li-NiMoO <sub>4</sub>	45
3.2.1 Estructura del CoMoO <sub>4</sub> y NiMoO <sub>4</sub>	45
3.2.2 Electroquímica del CoMoO <sub>4</sub>	46
3.2.3 Electroquímica del NiMoO <sub>4</sub>	49
3.2.4 Rayos-X In-Situ en Li-NiMoO <sub>4</sub>	52
3.2.5 Discusión	53
3.3 SINTESIS Li-ZnMoO <sub>4</sub> y Li-CuMoO <sub>4</sub>	55
3.3.1 Estructura del ZnMoO <sub>4</sub> y CuMoO <sub>4</sub>	55
3.3.2 Electroquímica del ZnMoO <sub>4</sub>	56
3.3.3 Electroquímica del CuMoO <sub>4</sub>	59
3.3.4 Rayos-X In-Situ en Li-ZnMoO <sub>4</sub>	62
3.3.5 Discusión	64
3.4 EL SISTEMA Li-MnMoO <sub>4</sub>	66
3.4.1 Estructura del MnMoO <sub>4</sub>	66
3.4.2 Electroquímica del MnMoO <sub>4</sub>	67

	<i>Página</i>
5 EL SISTEMA Li-Al-MoO	7
5.1 Estructura del Al (MoO)	71
5.2 Electroquímica del Al (MoO)	71
<b>CAPITULO IV - CONCLUSIONES</b>	
CONCLUSIONES	75
<b>BIBLIOGRAFIA</b>	78

---

## INDICE DE TABLAS

<b>CAPITULO II</b>	
Tabla 2.1 Óxidos empleados en la Síntesis por el MRES	12
Tabla 2.2 Condiciones de Síntesis empleadas en el MRES para las fases de estudio	13
Tabla 2.3 Reactivos utilizados en la Síntesis por el MRS	15
Tabla 2.4 Fases obtenidas por cada Método de Síntesis y Rango de Potencial en el que fueron cicladas	21
Tabla 2.5 Tratamiento de Reactivos usados en la Síntesis de los Electrolitos	22
<b>CAPITULO III</b>	
Tabla 3.1 Color de los Productos obtenidos por el MRES	25

Tabla 3.2 Parámetros de Celda observados experimentalmente y reportados en bibliografía MRES	29
Tabla 3.3 Color de los Productos obtenidos por el MRS	27
Tabla 3.4 Características particulares de la Síntesis de los diferentes Molibdatos estudiados por el MRS	30
Tabla 3.5 Parámetros de Celda observados experimentalmente y reportados en bibliografía MRS	44

---

## INDICE DE FIGURAS

### CAPITULO I

Figura 1.1 Componentes de una Celda Electroquímica en la Descarga (reducción) donde M representa a la especie iónica migrando a través del electrolito hacia el Cátodo	7
Figura 1.2 Componentes de una Celda Electroquímica en la Carga (oxidación) donde M representa a la especie iónica migrando a través del electrolito hacia el Cátodo	7

**CAPITULO III**

Figura 3-1 Difractogramas de los Productos obtenidos por el MRES a) NiMoO b) CoMoO  
y c) MnMoO 26

Figura 3-2 Difractogramas de los Productos obtenidos por el MRES a) ZnMoO b) CuMoO  
y c) Al<sub>2</sub>MoO 27

Figura 3-3 Evolucion con la Temperatura del producto obtenido por Reaccion en Solucion del  
Molibdato de Amonio y el Nitrato de Niquel 31

Figura 3-4 Curvas ADT ATG en aire velocidad de barrido 10 C/min del producto obtenido  
de la Reaccion en Solucion del Molibdato de Amonio y el Nitrato de Niquel 32

Figura 3-5 Evolucion con la Temperatura del producto obtenido por Reaccion en Solucion del  
Molibdato de Amonio y el Nitrato de Zinc 33

Figura 3-6 Curvas ADT ATG en aire velocidad de barrido 10 C/min del producto obtenido  
de la Reaccion en Solucion del Molibdato de Amonio y el Nitrato de Zinc 34

Figura 3-7 Curvas ADT ATG (en argon velocidad de barrido 5 C/min) del producto obtenido  
de la Reaccion en Solucion del Molibdato de Amonio y el Nitrato de Zinc 35

Figura 3-8 Evolucion con la Temperatura del producto obtenido por Reaccion en Solucion del  
Molibdato de Amonio y el Nitrato de Aluminio 36

Figura 3-9 Curvas ADT ATG (en aire velocidad de barrido 10 C/min) del producto obtenido  
de la Reaccion en Solucion del Molibdato de Amonio y el Nitrato de Aluminio 37

Figura 3-10 Evolucion con la Temperatura del producto obtenido por Reaccion en Solucion  
del Molibdato de Amonio y el Nitrato de Cobalto 38

Figura 3-11 Curvas ADT ATG (en aire velocidad de barrido 10 C/min) del producto obtenido  
de la Reaccion en Solucion del Molibdato de Amonio y el Nitrato de Cobalto 39

Figura 3-12 Evolucion con la Temperatura del producto obtenido por Reaccion en Solucion  
del Molibdato de Amonio y el Nitrato de Manganeso 40

Figura 3-13 Curvas ADT ATG (en aire velocidad de barrido 10 C/min) del producto obtenido  
de la Reaccion en Solucion del Molibdato de Amonio y el Nitrato de Manganeso 41

Figura 3-14 Evolucion con la Temperatura del producto obtenido por Reaccion en Solucion  
del Molibdato de Amonio y el Nitrato de Cobre 42

Figura 3-15 Curvas ADT ATG (en aire velocidad de barrido 10 C/min) del producto obtenido  
de la Reaccion en Solucion del Molibdato de Amonio y el Nitrato de Cobre 43

Figura 3-16 Estructura de Poliedros de los molibdatos de Cobalto y Niquel 45

Figura 3-17 Evolucion del Voltaje con la Composicion para Li CoMoO a) Carga-descarga de  
una muestra del MRES y b) descarga para el hidrato MRS 46

	<i>Página</i>
Figura 3-8 Evolución del Voltaje con la Composición en $\text{Li-CoMoO}_4$ (MRES) para tres ciclos consecutivos de carga-descarga entre 3 y 0.5V	47
Figura 3-10 Evolución del Voltaje con la Composición para celdas electroquímicas usando $\text{NiMoO}_4$ sintetizado por: a) MRES b) MRS-300 °C y c) MRS-400 °C	50
Figura 3-12 Tres ciclos de carga-descarga entre 3 y 0.5V en $\text{NiMoO}_4$ MRES	51
Figura 3-21 Patrones de Difracción de Rayos-X en polvos para diferentes fases litadas en $\text{NiMoO}_4$	54
Figura 3-22 Estructura de Poliedros de los molibdatos $\text{ZnMoO}_4$ y $\text{CuMoO}_4$	56
Figura 3-23 Diferencias electroquímicas de acuerdo al método de síntesis en la fase $\text{ZnMoO}_4$ a) muestra del MRES entre 3 y 0.02V b) muestra del MRES ciclada entre 3 y 0.5V c) muestra del MRS-600 °C y d) muestra del MRS-400 °C	57
Figura 3-24 Muestra del $\text{CuMoO}_4$ -MRES ciclada sobre a) intervalo de potencial de 3 a 0.02V y b) intervalo de potencial de 3 a 0.5V	60
Figura 3-25 Descarga de tres celdas del $\text{CuMoO}_4$ donde se observa el comportamiento electroquímico según la temperatura de quemado	62
Figura 3-26 Patrones de Difracción de Rayos-X en polvos para diferentes fases litadas en $\text{ZnMoO}_4$	63
Figura 3-27 Estructura de Poliedros del molibdato de $\text{MnMoO}_4$	66
Figura 3-28 Diferencias en comportamiento electroquímico en $\text{MnMoO}_4$ según el método de síntesis empleado y los diferentes rangos de potencial de trabajo empleados. a) muestra del MRES ciclada entre 3 y 0.02V b) muestra del MRES ciclada entre 3 y 0.5V y c) muestra del MRS-900 °C	67
Figura 3-29 Descarga de dos celdas del $\text{MnMoO}_4$ donde se observa el comportamiento electroquímico según la temperatura de quemado	69
Figura 3-30 Estructura de Poliedros del molibdato de $\text{Al}(\text{MoO}_4)_3$	71
Figura 3-31 Diferencias en comportamiento electroquímico en $\text{Al}(\text{MoO}_4)_3$ según el método de síntesis empleado y los diferentes rangos de potencial de trabajo empleados. a) muestra del MRES ciclada entre 3 y 0.02V b) muestra del MRES ciclada entre 3 y 0.5V y c) muestra del MRS-hidratado 80 °C	72



## RESUMEN \*

---

El presente trabajo presenta un análisis comparativo de la inserción electroquímica de litio en seis molibdatos de metales representativos [ $\text{MMoO}_4$ ,  $\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Mn}, \text{Zn}$ , y  $\text{Al}(\text{MoO}_4)_3$ ] a partir de dos métodos de síntesis: a) método de reacción en estado sólido (*MRES*) y b) método de reacción en solución (*MRS*).

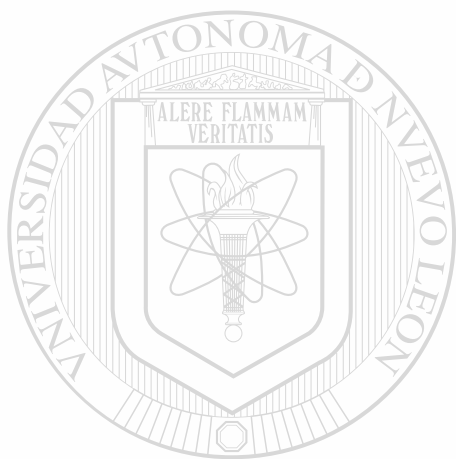
Para realizar este estudio se utilizaron diferentes técnicas de análisis complementarias a las de carácter electroquímico con el objeto de contar con mayores argumentos sobre los cuales establecer una comparación más directa.

Una mayor cristalinidad se observó cuando las fases fueron sintetizadas por el *MRS* basándonos en el hecho de la intensidad de sus reflexiones y lo estrecho de las mismas. Pero por otro lado, por el *MRS* se obtuvieron productos que requirieron menores temperaturas y tiempos de quemado para su síntesis que las empleadas por el *MRES*.

Distinto a lo que se esperaba no fueron obtenidas fases amorfas (a excepción de la fase de Al) en la síntesis por reacción en solución, pues según reportes de literatura, las fases en estado amorfo muestran un importante comportamiento electroquímico reversible.

El estudio por vía electroquímica reveló por una parte que los productos obtenidos por el *MRS* mostraron de manera general un mejor comportamiento en cuanto a cantidad de litio insertado (diferencias de hasta 40% para una misma fase según el método de síntesis) pero al igual que los productos obtenidos por el *MRES*, el proceso de inserción se caracterizó por ser marcadamente irreversible. Sin embargo, dentro de este comportamiento irreversible de los sistemas estudiados, esta constante decreció al aumentar el potencial mínimo de trabajo de 0.02V a 0.05V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ .

Finalmente el estudio de difracción de rayos-X *m-vm* mostro que existe un deterioro de la estructura cristalina a medida que la reaccion de insercion transcurre, perdiendose toda cristalinidad incluso a pequenas concentraciones de litio insertado. Asi al final del proceso de carga las características cristalinas de las fases son distintas a las de la fase de partida.



# UANL

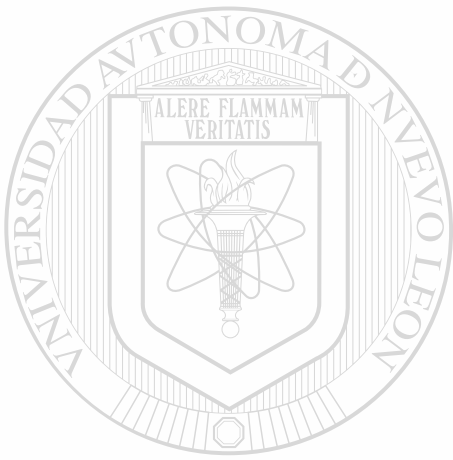
---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

*Capítulo I*  
*Introducción*



UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

---

---

## 1.1 GENERALIDADES

La década de los ochenta marcó un importante desarrollo en sistemas de almacenamiento y generación de energía bajo el principio de inserción electroquímica en el campo de la ciencia de materiales.

En la actualidad la carrera tecnológica para el desarrollo de estos dispositivos denominados baterías recargables sugiere la competencia de empresas dedicadas básicamente al desarrollo de componentes electrónicos. Sin embargo, también la industria automotriz ha puesto la mira en este tipo de tecnología invirtiendo grandes sumas de dinero para la creación de automóviles ecológicos de propulsión eléctrica.

Numerosos esfuerzos se han realizado para mejorar cada uno de los componentes de estos dispositivos, en especial la búsqueda de nuevos electrodos con mejores propiedades que los ya existentes, constituyen todo un reto para el mundo científico. El empleo de distintas técnicas de síntesis para el desarrollo de electrodos en pilas recargables de estado sólido es un claro ejemplo de la búsqueda de opciones que contribuyan a mejorar la eficiencia y funcionamiento de tales dispositivos.

Las baterías secundarias de litio han evolucionado considerablemente en los últimos 15 años. Hasta la fecha el litio ha sido usado como el electrodo negativo en baterías recargables, sin embargo, conocida la reactividad de este metal con los componentes atmosféricos ( $H_2O$  y  $N_2$ ) se han diseñado dispositivos conocidos en la literatura inglesa como "rocking-chair" que consisten en la sustitución del litio metálico por un compuesto de inserción que contenga litio [1]. Por otra parte lo más nuevo en electrodos positivos es el uso de fases amorfas, situación que ha dado como resultado sistemas con altas capacidades.

---

En los métodos de síntesis de sólidos desarrollados en los últimos años merecen especial atención los métodos preparativos que se realizan a temperatura ambiente o temperaturas relativamente moderadas. Estos métodos están enmarcados dentro de la llamada *soft chemistry* [2] y proporcionan rutas de preparación de nuevos materiales que generalmente no se pueden obtener por métodos de síntesis clásicos. Entre este tipo de métodos de *soft chemistry* se encuentra el método de *reacción en solución* el cual, de manera general, da como resultado la obtención de productos morfológicamente diferentes a los obtenidos por los métodos clásicos de síntesis (*método de reacción en estado sólido*) lo que les confiere características físicas y/o químicas particulares.

Existen en la bibliografía numerosos trabajos que muestran la preparación de electrodos (ánodos y cátodos) a partir de los compuestos obtenidos por métodos de síntesis via *soft chemistry*. J. M. Tarascon et al [3] y Guyomard et al [4] desarrollaron por separado estudios llevando a cabo la preparación de cátodos de vanadatos de metales de transición mediante el método de reacción en solución. Los resultados obtenidos por estos investigadores mostraron un mejor comportamiento electroquímico cuando las fases fueron cicladas en estado amorfo mostrando sistemas altamente reversibles. Como estos trabajos existen más publicaciones que pueden servir para entender mejor este tipo de técnicas experimentales [5, 6, 7].

Resultados interesantes muestran los artículos científicos antes mencionados y es por ello que en este trabajo abordamos el estudio de la inserción de litio en algunos molibdatos de metales representativos [MMoO<sub>4</sub>, M = Co, Cu, Mn, Ni, Zn, y Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>], utilizando dos métodos de síntesis para la obtención de los óxidos, i) *método de reacción en estado sólido* y ii) *método de reacción en solución*. Existen pocos trabajos a cerca de molibdatos de metales de transición que hayan sido usados como cátodos en baterías de litio (ejm. Fe [MoO<sub>4</sub>] [8]); por lo que convenimos que resultaría interesante desarrollar estos dispositivos teniendo como referencia el importante desempeño de compuestos binarios de molibdeno [9, 10, 11] tales como el MoS<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>, MoO, así como el buen

---

desempeño de catodos constituidos por metales de transición como los vanadatos mencionados anteriormente

## 1.2 MÉTODOS DE SÍNTESIS

Los métodos de síntesis usados en el campo de la ciencia de materiales son de gran importancia dadas las características físicas y/o químicas que se obtiene en los productos según el tratamiento de los reactivos. En general los métodos preparativos de sólidos se pueden dividir en i) aquellos que emplean altas temperaturas para la obtención de los productos llamados métodos clásicos de síntesis, y ii) los que se llevan a cabo a temperatura ambiente o temperaturas relativamente moderadas llamados métodos suaves de síntesis. Como ejemplo de los primeros tenemos el *método de reacción en estado sólido* el cual probablemente sea el método de síntesis clásico por excelencia y el más empleado. Por otro lado los métodos suaves de síntesis implican una amplia variedad de reacciones [12-13] tales como transporte de fase por vapor, intercambio iónico, precipitación y métodos electroquímicos.

Con la finalidad de ver las diferencias en comportamiento electroquímico cuando los productos de síntesis (los cuales constituyen los electrodos) son sometidos a reacciones de inserción, se llevó a cabo la síntesis de algunos molibdatos por diferentes métodos: i)

Método de Reacción en Estado Sólido y ii) Método de Reacción en Solución

## 1.3 REACCIONES DE INSERCIÓN

Las reacciones de inserción pertenecen al grupo de métodos de síntesis de materiales sólidos denominados de *química suave*

Las que nos ocupan en este estudio se llevan a cabo a través de un mecanismo de *oxido-reducción* teniendo como principal característica su desarrollo a temperatura ambiente o temperaturas relativamente moderadas. Así se obtienen compuestos que generalmente no se pueden obtener por los métodos de síntesis de *reacción de estado sólido*.

El principio fundamental de este tipo de reacciones consiste en la ocupación de los sitios vacantes en la estructura de la especie denominada "anfitrión" por una especie llamada "huesped" sin que ocurran grandes cambios en la estructura original del primero (reacción topotáctica).

La especie huesped puede ser tanto iónica (Li, Na, K<sup>+</sup>, Mg, etc.) como molecular (H<sub>2</sub>O y derivados orgánicos como aminas). Estos iones o moléculas se pueden encontrar en disolución mientras que la especie anfitrión suele ser un sólido, por lo general cristalino, con una estructura abierta y sitios asequibles interconectados tridimensionalmente para permitir la difusión del huesped en la red.

Dentro de las características básicas de los materiales anfitrión con posibilidades de ser usados como cátodos en una batería secundaria se desea que i) tengan alto estado de oxidación, ii) alta conductividad iónica y electrónica para facilitar la difusión tanto del huesped como de los electrones dentro de la red y iii) es deseable una mínima degradación de la estructura cristalina durante la inserción de la especie huesped, para sucesivos ciclos de carga-descarga.

La inserción se puede llevar a cabo por dos métodos: químico y electroquímico. En el primer caso se utilizan soluciones que contengan a la especie huesped, normalmente compuestos organometálicos como el n-butillitio. En el segundo caso el sólido anfitrión actúa como cátodo en una celda electroquímica.

### 1.3.1 INSERCIÓN VIA ELECTROQUÍMICA

La inserción por vía electroquímica se realiza en una celda electroquímica conectada a un dispositivo externo (sistema multicanal potencióstato-galvanostato MacPile II) que actúa como controlador del flujo de electrones sobre los electrodos.

Esta celda consta de un electrodo positivo, formado con el material activo, un electrodo negativo (metal alcalino), y un electrolito constituido por una sal que contiene el ion a insertar, disuelta en un solvente no acuoso e inerte.

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



Donde M es la especie huésped y A es el material anfitrión.

Este tipo de reacciones ocurren de manera espontánea, llevándose a cabo una migración de los iones metálicos del ánodo hacia el cátodo, generando una corriente de electrones por un circuito externo necesarios para compensar la carga del ion electropositivo. De manera simultánea se produce la inserción de la especie huésped y la reducción del material anfitrión [Figura 1.1].

De manera similar se lleva a cabo la carga que es la segunda parte del proceso que acompaña el funcionamiento de una celda electroquímica en las baterías recargables. En esta etapa se aplica una corriente eléctrica para invertir el sentido de la reacción dando lugar a la oxidación de la especie anfitrión y la consecuente desinserción del ion electropositivo que se depositará en el electrodo negativo [Figura 1.2].



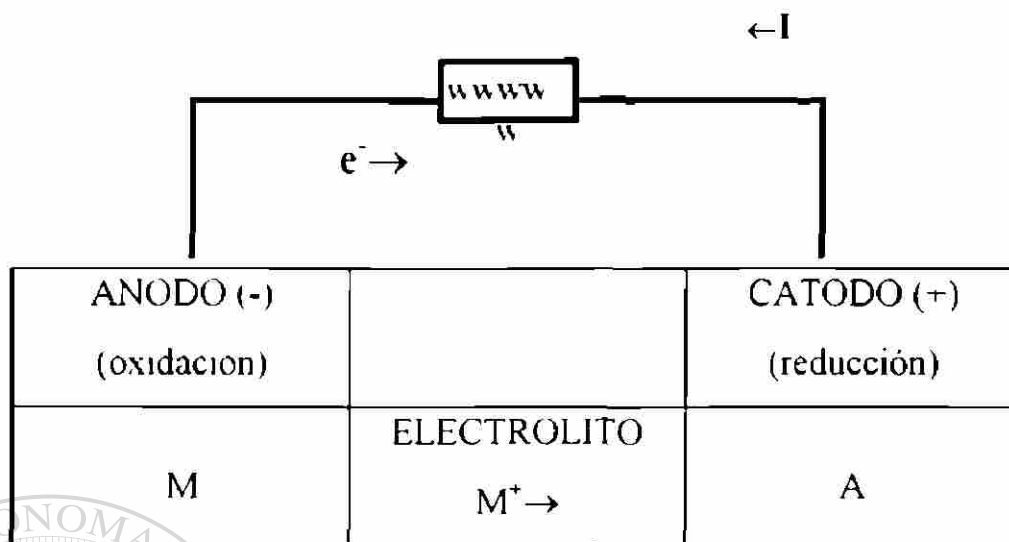


Figura 1.1. Componentes de una celda electroquímica en la DESCARGA (reducción), donde  $M^+$  representa a la especie iónica migrando a través del electrolito hacia el cátodo.

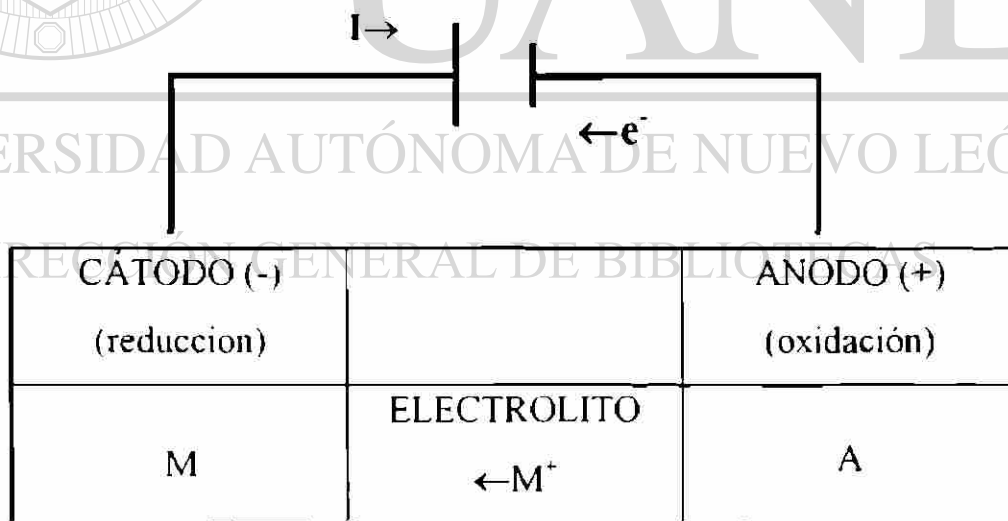


Figura 1.2. Componentes de una celda electroquímica en la CARGA (oxidación), donde  $M^+$  representa a la especie iónica migrando a través del electrolito hacia el cátodo.

---

El método de inserción electroquímica presenta como ventajas que el potencial redox, la velocidad de inserción y la estequiometría de la reacción pueden ser controladas durante todo el proceso, permitiendo así el poder realizar un estudio completo del sistema de interés.

#### 1.4 MOLIBDATOS ESTUDIADOS

En reacciones de inserción electroquímica las especies elegidas como anfitrión (electrodos positivos) son generalmente sólidos cristalinos de estructura abierta y con posiciones vacantes asequibles para el huésped o especie a insertar. Numerosas estructuras son encontradas para compuestos  $MBO_4$ , (donde M: Co, Cu, Ni, Mn, Zn y B: Mo) muchas de las cuales son polimórficas entre sí a presión atmosférica pero también adoptan diferentes estructuras a alta presión. La mayoría de estas estructuras presentan arreglos polidricos constituidos principalmente de tetraedros y octaedros unidos por los vértices donde los metales M y B son los átomos centrales coordinados por los átomos de oxígeno. Los molibdatos estudiados en este trabajo [ $MMoO_4$ , M: Co, Cu, Ni, Mn y Zn, además del  $Al(MoO_4)$ ] pudieran presentar características similares ya que el único elemento diferente es el metal M. Cabría esperar un buen comportamiento electroquímico de los molibdatos ya que compuestos como  $MoO_3$  y  $MoO_2$  se caracterizan por su importante desempeño en sistemas de inserción electroquímica [9-10]. El  $CoMoO_4$  y el  $NiMoO_4$  son isoestructurales y pertenecen a la familia de estructuras del tipo rutilo [14-15], donde ambos metales presentan coordinación octaédrica. La coordinación octaédrica del Mo(VI) en  $NiMoO_4$  cambia a tetraédrica cuando forma parte del  $MnMoO_4$  [16]. De igual manera que en los molibdatos de Co y Ni, el  $ZnMoO_4$  y el  $CuMoO_4$  son compuestos isoestructurales pero a diferencia de los primeros, estos presentan tres tipos de poliedros de coordinación (octaedros, tetraedros y pirámides de base cuadrada) unidos por los vértices [17-18]. El estudio del  $Al(MoO_4)$ , [19] se propuso para tener un marco de referencia al evaluar la influencia de la reacción de inserción, ya que a diferencia de los restantes molibdatos, en este el único metal susceptible a reducción es el Mo, mientras

---

---

que en los restantes tanto el molibdeno como cualquiera de los cinco metales pueden ser reducidos en la reaccion de insercion

## 1.5 OBJETIVOS

El objetivo general de este trabajo es sintetizar algunos molibdatos [ $MMoO_4$  M: Co, Cu, Ni, Mn, Zn y Al ( $MoO_4$ )] por dos metodos de sintesis, metodo de reaccion en estado solido y metodos de reaccion en solucion. Posteriormente realizar un estudio de insercion electroquimica de litio en las fases obtenidas por ambos metodos de sintesis evaluando como principal caracteristica la capacidad de insercion de litio de manera reversible.

Este estudio se divide de manera general en tres partes

- 1) Obtencion y caracterizacion de molibdatos por dos metodos de sintesis, i) metodos de reaccion en estado solido y ii) metodo de reaccion en solucion, resaltando las diferencias segun la ruta de sintesis

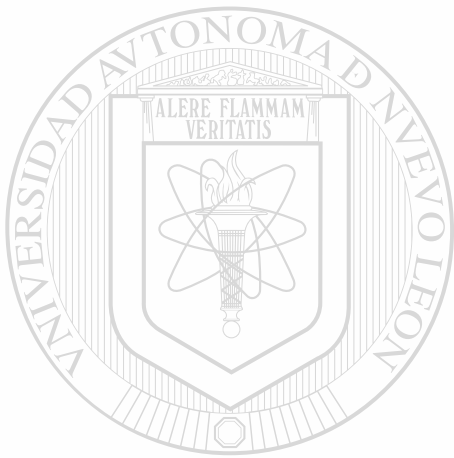
- 2) Establecer una comparacion basada en el metodo de sintesis cuando los molibdatos son sometidos a insercion electroquimica de litio

- 3) Evaluacion por la tecnica de difraccion de rayos-X *in-situ* de la evolucion del enrejado cristalino de algunas fases a medida que transcurre la reaccion de insercion de litio

Ademas de lo expuesto anteriormente se pretende controlar las diferentes tecnicas de sintesis, analisis y caracterizacion que envuelven el desarrollo de este trabajo

---

*Capítulo II*  
*Metodología*



UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## 2.1 SÍNTESIS DE MOLIBDATOS

Este trabajo muestra la síntesis de seis molibdatos de algunos metales representativos [ $M\text{MoO}_4$ ,  $M = \text{Co, Cu, Mn, Ni, Zn}$  y  $\text{Al}(\text{MoO}_4)_3$ ]. Los primeros cinco guardan una relación estequiométrica de 1:1 entre el molibdeno y el metal de transición, mientras que el aluminio y el molibdeno muestran una relación de 2:3 respectivamente.

La síntesis fue realizada mediante el empleo de dos técnicas diferentes: i) por el método de reacción en estado sólido y ii) por el método de reacción en solución. Ambas técnicas de síntesis presentan desde un punto de vista de operaciones unitarias, diferencias notables para llegar a obtener los productos deseados como se verá a continuación.

### 2.1.1 SÍNTESIS POR EL MÉTODO DE REACCIÓN EN ESTADO SÓLIDO (MRES)

Probablemente el método de síntesis más usado para la preparación de sólidos cristalinos es el MRES. Por este método los sólidos normalmente no reaccionan a bajas temperaturas, más bien la obtención de los productos de reacción se realiza a altas temperaturas del orden de los 1000 o 1500 °C sobre largos periodos de tiempo que en ocasiones se pueden contar hasta meses.

Existen tres factores importantes que determinan la diferencia entre este y otros métodos de síntesis: a) el área de contacto entre los granos, b) la velocidad de nucleación entre fronteras de grano, c) la velocidad de difusión de los iones en las fronteras de grano y posteriormente entre las fases formadas, y d) la velocidad de reacción. Estos factores son de gran importancia pues de ello se desprenden algunas propiedades importantes necesarias para tener mayor calidad en los productos obtenidos.

Los reactivos con los que generalmente se parte para la síntesis por este método son los óxidos que constituyen el producto final sin embargo se puede partir de otros compuestos como carbonatos nitratos sulfatos entre otros. El desarrollo de las síntesis partió en todos los casos de óxidos de alta pureza como lo muestra la Tabla 2.1

Todos los reactivos fueron caracterizados mediante la técnica de difracción de rayos-X en polvos para comprobar su pureza. Cabe mencionar que el MoO<sub>3</sub> fue obtenido a partir de la oxidación del Mo metálico por calentamiento en un crisol de porcelana dentro de un horno con atmósfera rica en aire, a una temperatura de 500° C, por espacio de 5 horas

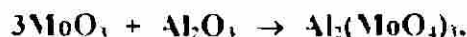
Tabla 2.1. Óxidos empleados en la síntesis por el MRES

Óxido	Pureza (%)	Laboratorio
Oxido de Manganeso (MnO)	99.0	Aldrich
Oxido de Aluminio (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	99.8	Aldrich
Molibdeno metálico (Mo)	99.9	Aldrich
Oxido de Cobalto (CoO)	-	Aldrich
Oxido de Niquel (NiO)	99.5	Baker Analyzed
Oxido de Zinc (ZnO)	99.6	Baker Analyzed
Oxido de Cobre (CuO)	100	Baker Analyzed

Para la obtención de los molibdatos se partió de una mezcla equimolar 1:1 entre el trióxido de molibdeno y los óxidos de Co, Cu, Mn, Ni y Zn



Mientras para la síntesis del molibdato de aluminio la relación estequiométrica fue 3:1 entre los óxidos de Mo(VI) y Al(III) respectivamente



Las mezclas se llevaron a cabo en un mortero de agata con ayuda de acetona para obtener una mayor homogeneidad de las mismas posteriormente se depositaron en ampollas de cuarzo previamente selladas por uno de sus extremos para así, colocarlas a vacío por espacio de 2 horas y finalmente sellarlas totalmente. Lo anterior se realizó con el fin de evitar que el MoO<sub>3</sub> se volatilice (ocurriendo esto a 550 °C) y conservar la estequiometría inicial al eliminar el aire del interior de la ampolla. En la Tabla 2.2 se presenta un resumen las condiciones de síntesis empleadas para las seis fases de interés.

Tabla 2.2. Condiciones de síntesis empleadas en el MRES, para las fases de estudio

Material	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Condiciones de síntesis
CoMoO	900	24 h	La mezcla de reactivos fue calentada en un solo paso de manera rápida a 10 °C/min mientras que el enfriamiento se efectuó en pocos minutos hasta temperatura ambiente.
CuMoO	650	24 h	Calentamiento hasta 300 °C con rampa de 10 °C/min, posteriormente se cambió la rampa de calentamiento a 5 °C/min hasta la temperatura de síntesis. El enfriamiento fue igual al establecido para el molibdato de Cobalto.
MnMoO	900	24 h	Mismas condiciones que las empleadas en el molibdato de cobalto.
NiMoO	1100	48 h	Calentamiento de 10 °C/min hasta la temperatura de síntesis mientras que el enfriamiento fue de 15 °C/min hasta temperatura ambiente.
ZnMoO	550	24 h	Mismas condiciones que las empleadas en el molibdato de cobalto posteriormente a excepción de la temperatura y tiempo de síntesis.
Al <sub>2</sub> MoO <sub>7</sub>	900	6 h	
Al <sub>2</sub> MoO <sub>7</sub>	850	30 h	Mismas condiciones que las empleadas en el molibdato de cobalto a excepción de la temperatura y tiempo de síntesis.

---

## 2.1.2 SÍNTESIS POR EL MÉTODO DE REACCIÓN EN SOLUCIÓN MRS

Este método de síntesis consiste en una disolución-precipitación a baja temperatura, mediante un estricto control del pH de compuestos llamados precursores que son generalmente sales nitratos o compuestos amoniacales de los elementos que constituyen el producto final [20-21]

Importantes ventajas presenta este métodos frente a los métodos de síntesis clásicos. Los productos de síntesis se obtienen generalmente a temperaturas relativamente bajas e inclusive a temperatura ambiente sobre cortos periodos de tiempo de calentamiento [22]. Características tales como alto grado de homogeneidad tamaño y forma de los granos son de singular importancia en los productos, ya que determinan propiedades físicas y/o químicas que influyen de manera importante en los resultados de un estudio o análisis. Sin embargo una desventaja de este método de síntesis es la obtención en algunas ocasiones, de productos que presenta trazas de reactivos y que son considerados como impurezas ya que no forman parte de los compuestos que constituyen el producto, como lo son los nitratos o compuestos amoniacales que no pueden ser eliminados totalmente en el proceso de síntesis.

El objetivo por el cual se seleccionó este método de síntesis radica en el hecho de tratar de obtener fases en estado amorfo de los molibdatos en estudio, además de hacer posible una comparación de los productos obtenidos por el MRS y el MRS principalmente cuando se les somete a los productos a reacciones de inserción electroquímica.

El procedimiento de síntesis seguido en esta etapa se basa en gran medida en lo escrito por J.M. Tariscon et al [3] sobre vanadatos, donde hace mención de la importancia del cuidado y control del pH y la temperatura, para la obtención de fases puras. El control del pH se realizó con una solución de ácido nítrico 3 N y una solución

---



de hidróxido de amonio 3N. Los precursores usados para la síntesis de los productos fueron nitratos de los metales hidratados los cuales se presentan en la Tabla 2.3

Tabla 2.3 Reactivos utilizados en las síntesis por el MRS

Reactivos	Pureza (%)	Laboratorio
[ Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O ]	98.0	Productos quimicos Monterrey
[ Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O ]	98.2	Productos quimicos Monterrey
[ Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O ]	99.0	Productos quimicos Monterrey
[ Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O ]	99.5	Productos quimicos Monterrey
[ Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O ]	98.0	Aldrich
Solucion de nitrato de Manganeso al 50% p/v [ Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	99.6	Baker Analyzed
[ (NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> ]	-	Baker Analyzed

El uso de nitratos en esta etapa obedece al hecho de su gran solubilidad en agua. Por otro lado, el compuesto que aportó el molibdeno fue un molibdato de amonio, de fórmula molecular (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

Se prepararon soluciones en cantidades molares de M Mo = 1 l. (M = Al, Co, Cu, Mn, Ni y Zn). La mezcla se llevo a cabo adicionando dos volúmenes de la solución del nitrato 0.25 molar a un volumen de la solución del (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> 0.05 molar. La solución resultante fue añadida en volúmenes de 40 o 50 ml en vasos de precipitado de 100 ml. Cada vaso de precipitado fue puesto a un pH determinado (con HNO<sub>3</sub> 3N o NH<sub>4</sub>OH 3N), probando en un principio un amplio intervalo de valores de pH (de 3 a 8 generalmente) con el fin de asegurar la localización de las condiciones idóneas para obtener la fase de interés. En algunas ocasiones los productos de síntesis no fueron obtenidos puros (ejem. CuMoO<sub>4</sub>), por lo que se subdividió el rango de pH sobre el cual precipitaba el compuesto de interés tratando de aumentar su pureza.

---

En la mayoría de los casos el precipitado apareció instantáneamente al ajustar las soluciones a los diferentes valores de pH, sin embargo en otras ocasiones hubo que llevar a cabo un calentamiento lento (en baño de agua) de las soluciones de determinados valores de pH que no precipitaron. Cabe mencionar los diferentes colores obtenidos de los precipitados por esta técnica aun en una misma solución, solo por el hecho de pasar de un valor de pH a otro.

Posterior a la obtención del precipitado se llevaron a cabo sucesivos lavados del mismo con agua desionizada. Después el precipitado se filtró y se secó en una estufa a una temperatura próxima a los 85 °C, por espacio de 12 horas.

Los hidratos obtenidos primeramente fueron quemados a 400 °C (a excepción de los molibdatos hidratados de Al y Co, los cuales se quemados a 700°C y 950°C respectivamente) por espacio de 4 horas, condiciones suficientes para obtener los molibdatos buscados. Posteriormente estos compuestos fueron quemados a mayor temperatura (dependiendo del compuesto), por espacio de 5 horas para buscar un mayor grado de cristalinidad de los mismos.

---

## 2.2 CARACTERIZACIÓN

La caracterización tanto de los óxidos de partida como de los materiales intercalados, se llevó a cabo por medio del empleo de dos técnicas: difracción de rayos-X y análisis térmico.

### 2.2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

#### a) Difracción de rayos-X en polvos

Posterior a la síntesis de los compuestos por ambos métodos de síntesis, se llevó a cabo su caracterización por medio de la técnica de difracción de rayos-X en polvos. El equipo empleado fue un difractómetro marca SIEMENS D5000 con radiación  $K\alpha$  de

---

---

Cobre ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) y filtro de Ni. Para las fases sintetizadas se realizo un barrido sobre  $2\theta$  de 5 a 50° con un tamaño de paso de goniometro de 0.02° cada 10 segundos

Los productos obtenidos (excepto los hidratos) fueron indexados mediante un programa de refinamiento por minimos cuadrados llamado AFFMA empleando un estandar interno para cada oxido

b) Difraccion de rayos-X *in-situ*

Los recientes avances que se han venido dando en el campo de las baterias secundarias de litio de temperatura ambiente han provocado el desarrollo o perfeccionamiento de tecnicas y o procedimientos a partir de los cuales el estudio y caracterizacion de materiales se lleve a cabo de manera mas precisa, con ahorro de tiempo y en condiciones que por otros metodos seria dificil su manejo

La tecnica de Difraccion de Rayos-X *in-situ* consiste en una combinacion de difraccion de rayos-X en polvos e intercalacion electroquimica (experimentos galvanostaticos). Ambas se realizan de manera simultanea. En un principio se lleva a cabo un analisis de difraccion de rayos-X de la fase pura seguido de un programa experimental basado en el hecho de que se conocen las regiones de solucion solida de la fase durante la reaccion de insercion y la cantidad maxima de litio insertada. Estas regiones de solucion solida determinaran el momento en el cual la celda debe de llevarse a una etapa de relajacion necesaria para que el sistema se encamine al equilibrio y no se presenten variaciones en la cantidad de litio insertada. Observando, por medio de difraccion de rayos-X los efectos producidos por la intercalacion del huesped en la estructura del material anfitrión

La ventaja de esta tecnica simultanea de analisis consiste en obtener de manera rapida resultados de difraccion de rayos-X que muestran los cambios estructurales ocurridos en el material anfitrión durante la insercion evitando su sintesis por el metodo

químico (que requiere de mayor tiempo) y su posterior análisis por difracción de rayos-X en polvos. Este método permite el estudio de materiales litados inestables a la atmósfera y difíciles por tanto de manejar por otros métodos de caracterización.

Para establecer el tiempo que tarda la fase en insertar un átomo de litio se llevó a cabo el siguiente cálculo:

Partiendo de la ecuación derivada de la Ley de Faraday:

$$\# \text{ horas Li} = \frac{\# \text{ meq}}{F} \cdot I$$

donde

# horas Li: Determina el tiempo en que se lleva a cabo la inserción de un átomo de litio.

# meq: Número de miliequivalentes de material activo.

F = 26806 constante de Faraday modificada en unidades de  $\mu\text{A} \cdot \text{h} \cdot \text{meq}$

I: Es la intensidad de corriente en unidades de  $\mu\text{A}$ .

Para las fases litadas el barrido sobre  $2\theta$  fue de  $5^\circ$  a  $40^\circ$  con un tamaño de paso de  $0.05^\circ$  cada 5 segundos.

El ensamblaje de la celda se realizó dentro de una caja seca ya que se requiere de una atmósfera no oxidante para trabajar con el litio metálico. Este consistió en pesar la pastilla de la fase en estudio colocándola a continuación en la laminilla de berilio (placa superior) cuidando que este lo más centrada posible y que el contacto entre ambas sea el

---

adecuado. Posteriormente se colocan sobre la pastilla dos piezas de papel filtro (fibra de vidrio) que hacen la función de aislante entre el cátodo y el ánodo, cierta cantidad de litio metálico y aproximadamente 20 gotas de electrolito. Para asegurar un buen contacto entre todas las partes de este sistema se coloca sobre el litio un disco de níquel de mayor diámetro, cerrándose a presión con la ayuda de un resorte.

## 2.2.2 ANÁLISIS TÉRMICO

Los molibdatos estudiados por esta técnica fueron los sintetizados por el método de reacción en solución con el objeto de determinar inicialmente las moléculas de agua de hidratación antes del calentamiento, así como analizar los diferentes procesos electroquímicos que ocurren al someterlos a un programa de calentamiento.

El equipo utilizado fue un TA-Instruments modelo SDT-2960, el cual realiza dos métodos de análisis térmico simultáneamente: el análisis termogravimétrico (ATG), y el análisis térmico diferencial (ATD). Todas las corridas se efectuaron bajo las mismas condiciones experimentales mediante una rampa de calentamiento de 10 °C/min y atmósfera de aire a razón de 100 ml/min, variando solamente el rango de temperaturas según lo requiriera el compuesto, sin embargo se requirió hacer un análisis más detallado de algunos compuestos por lo que fue empleado argón como atmósfera.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## 2.3 ESTUDIO ELECTROQUÍMICO

Los experimentos se realizaron en un potencióstato-galvanostato MacPile II, equipo diseñado especialmente para el estudio de este tipo de reacciones. Este equipo cuenta con un microprocesador con 16 canales lo que permite estudiar igual número de celdas pero bajo diferentes condiciones experimentales.

---

---

## 2.3.1 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

El estudio de las reacciones de inserción involucra el uso de dos tipos de procedimientos electroquímicos según el análisis requerido: en el modelo galvanostático se lleva a cabo un control de la intensidad de corriente y se verifica la variación del potencial ( $E$ ) con respecto a la cantidad de litio insertada ( $x$ ), y en el modelo potencioestático se realiza un barrido de potencial observando la variación de la intensidad de corriente ( $I$ ) con el voltaje.

Los experimentos galvanostáticos presentan dos modalidades, una denominada *cronopotenciometría intermitente* o GITT (Galvanostatic Intermittent Titration Technique), donde la intensidad de corriente es aplicada por pulsos, permitiendo que el sistema se relaje entre pulso y pulso, y la segunda, llamada *cronopotenciometría continua*, donde la intensidad de corriente es aplicada de manera ininterrumpida. En ambas técnicas se sigue la variación del potencial ( $E$ ), con la composición ( $x$ ).

En este trabajo se aplicó la técnica de cronopotenciometría continua para la totalidad de los experimentos, empleando una intensidad de corriente de  $50\mu\text{A}$  de manera continua, valorando la variación del potencial ( $E$ ) con la concentración de litio insertada ( $x$ ). La Tabla 2.4 muestra las fases obtenidas por cada método de síntesis y el rango de potencial en el que fueron cicladas cada una de ellas.

## 2.3.2 PREPARACIÓN DEL CÁTODO

Todas las pastillas utilizadas en las celdas electroquímicas fueron preparadas de la misma manera, a partir de un 89 % de material activo (fases de estudio), 1 % de compactante (etilen-propileno dieterpolímero en ciclohexano al 0.50 % p/v), el cual actúa como aglutinante de los sólidos, y 10 % de carbono amorfo, cuya función es dar al electrodo mayor conductividad electrónica. Esta mezcla fue homogeneizada con ciclohexano en un mortero de ágata.

Fig. 24. Aspectos microscópicos de la red de la síntesis a rang de potencial en el que fueron cicladas

	Paralelos	Paralelos	Paralelos	Paralelos
	Obtenidos	Obtenidos	Obtenidos	Obtenidos
	Obtenidos	Obtenidos	Obtenidos	Obtenidos
	Obtenidos	Obtenidos	Obtenidos	Obtenidos

**Fase de Cu**

3.3 a 0.02 voltios	✓	✓	-	✓ (950 C)*
3.0 a 0.50 voltios	✓	-	-	✓ (950 C)*

**Fase de Cu**

3.3 a 0.02 voltios	✓	✓	✓	✓ (750 C)*
3.0 a 0.50 voltios	✓	-	✓	✓ (750 C)*

**Fase de Mn**

3.3 a 0.02 voltios	✓	✓	✓	✓ (900 C)*
3.0 a 0.50 voltios	✓	-	✓	✓ (900 C)*

**Fase de Ni**

3.3 a 0.02 voltios	✓	✓	✓	✓ (900 C)*
3.0 a 0.50 voltios	✓	-	✓	✓ (900 C)*

**Fase de Zn**

3.3 a 0.02 voltios	✓	✓	✓	✓ (600 C)*
3.0 a 0.50 voltios	✓	-	✓	✓ (600 C)*

**Fase de Al**

3.3 a 0.02 voltios	✓	✓	-	✓ (700 C)*
3.0 a 0.50 voltios	✓	-	-	✓ (700 C)*

\* Mantener en peritiza de crecimiento en pelada

Para la compactación de la mezcla y posterior obtención de las pastillas se uso un dado especial con diametro de 7 mm. y una prensa hidraulica. Posteriormente las pastillas fueron puestas en una estufa a 100 C por espacio de 2 horas con el fin de eliminar

posibles trazas de humedad. Finalmente fueron puestas en la caja seca (MBraun, con atmosfera de argon)

### 2.3.3 PREPARACION DE LOS ELECTROLITOS

En este caso se utilizaron dos electrolitos, el primero fue una solución 1M de perclorato de litio ( $\text{LiClO}_4$ ), donde la sal de litio se disolvió en una mezcla 1:1 de carbonato de etileno (EC) y dietoxietano (DEE). Este electrolito fue utilizado hasta potenciales de 0.5 voltios como mínimo y 3.3 voltios como máximo. El segundo fue también una solución 1M de  $\text{LiClO}_4$ , disolviendo la sal de litio en una mezcla 2:1 de carbonato de etileno y di-metil-carbonato (DMC), respectivamente. Este electrolito fue usado hasta un potencial de 0.02 voltios como mínimo y hasta un 3.3 voltios como máximo.

La Tabla 2.5 se muestra el tratamiento de los reactivos usados en la elaboración de los electrolitos.

Tabla 2.5. Tratamiento de reactivos usados en la síntesis de los electrolitos

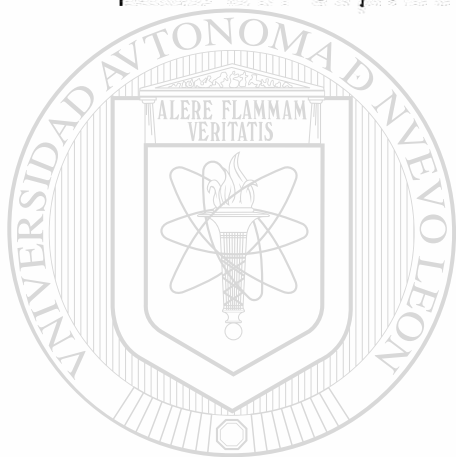
Reactivo	Laboratorio (pureza)	Tratamiento
$\text{LiClO}_4$	Aldrich (99%)	Calentado a vacío a 130 °C, por 48 horas
EC	Aldrich (98%)	Destilación fraccionada a vacío, con temperatura media a la salida de la columna de destilación de 65-70 °C
DMC	Aldrich (99%)	Destilación fraccionada en atmósfera de argón, con temperatura media a la salida de la columna de destilación de 55-60 °C
DEE	Aldrich	Destilación fraccionada a vacío con temperatura media a la salida de la columna de destilación de 70-75 °C



---

## 2.3.4 ENSAMBLAJE DE LA CELDA ELECTRQUICA

Se determino el peso de la pastilla de material activo en una balanza digital que se encuentra dentro de la caja seca. A continuacion la pastilla se coloco en la parte inferior de la celda. Con el objeto de prevenir el contacto entre el material activo y el litio metalico se cortaron dos pedazos circulares de papel filtro (fibra de vidrio), sobre los cuales se deposito un pedazo de litio metalico y sobre este una pequeña laminilla de niquel anadiendo 2 gotas de electrolito. Finalmente para que el sistema se mantenga en contacto intimo y sellar la celda, se deposito sobre la laminilla de niquel un resorte que permite el cierre a presion de la misma.



# UANL

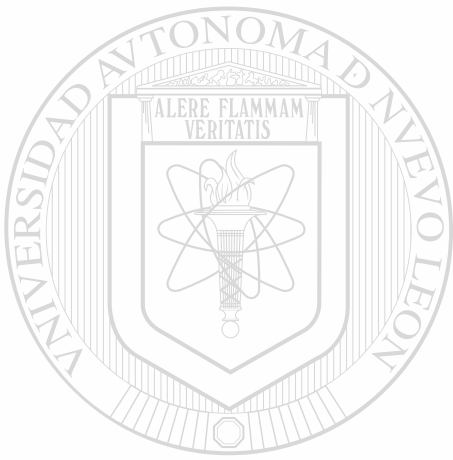
---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

*Capítulo III*  
*Resultados*



UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®







DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

### 3.1 SÍNTESIS

#### 3.1.1 MÉTODO DE REACCIÓN EN ESTADO SÓLIDO (MRES)

Los compuestos estudiados en este trabajo y obtenidos en nuestro laboratorio mostraron diferentes coloración según cual fuera el segundo elemento presente en el compuesto (Zn, Co, Cu, Ni, Al y Mn) observándose que además en algunos casos, el color dependía del método de síntesis. El tamaño de partícula y la posible presencia de impurezas en los productos obtenidos por el método de reacción en solución podrían ser las probables causas de estas diferencias. En la Tabla 3.1 se muestran los productos obtenidos por el MRES y su coloración.

Tabla 3.1 Color de los productos obtenidos por el MRES

Compuesto	Color
CoMoO <sub>4</sub>	
CuMoO <sub>4</sub>	
NiMoO <sub>4</sub>	
MnMoO <sub>4</sub>	
ZnMoO <sub>4</sub>	
Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	

#### DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

En esta Tabla se observa que mientras que los primeros tres molibdatos presentan diversas tonalidades de verde, el de manganeso presentó color crema y los de zinc y aluminio se obtuvieron con colores más pálidos.

En las Figuras 3.1 y 3.2 se muestran los difractogramas de los productos obtenidos en nuestro laboratorio por este método de síntesis según las condiciones experimentales que se especificaron en el capítulo anterior.



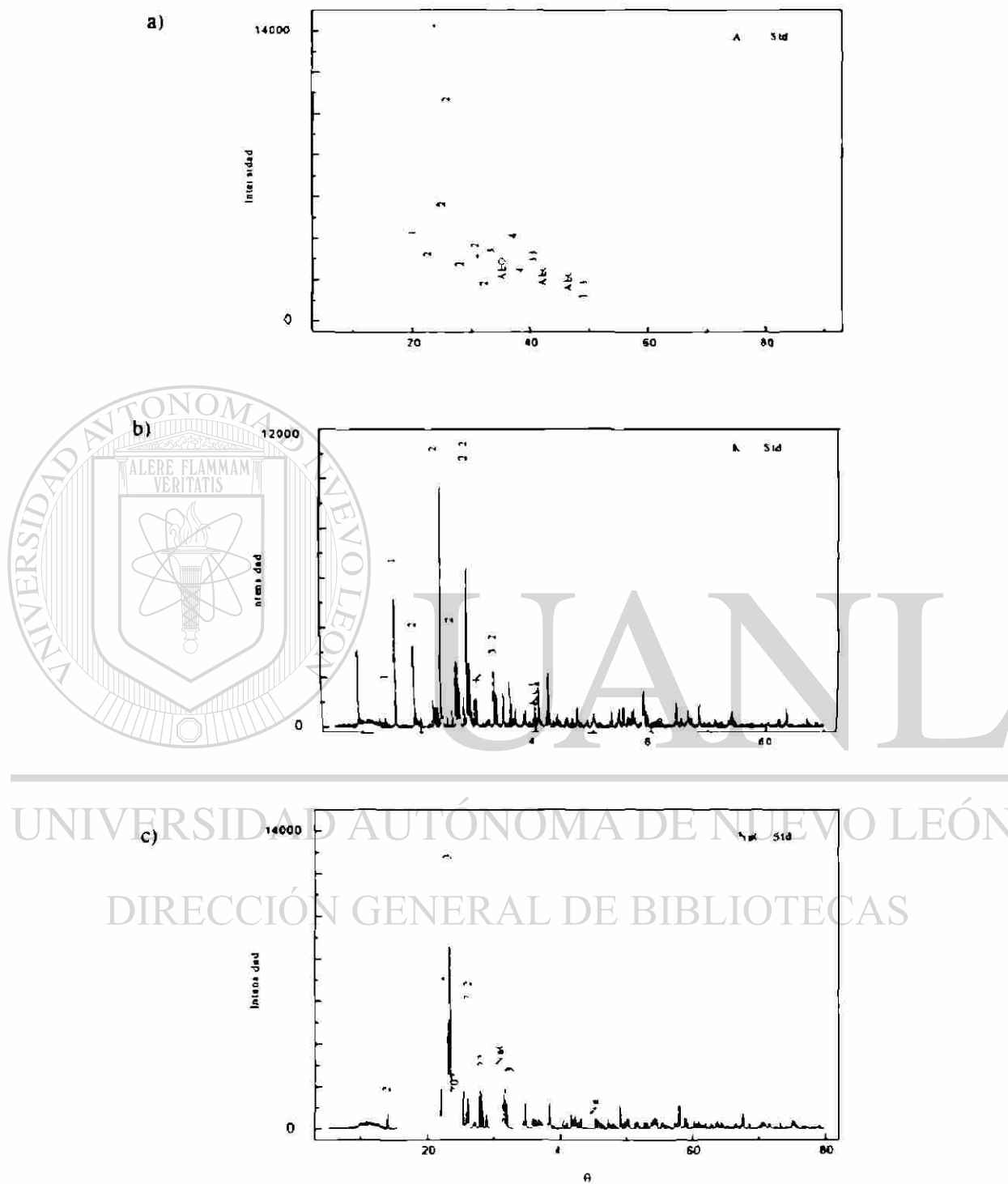


Figura 3.2. Difractogramas de los productos obtenidos por el MRES. a)  $ZnMoO_4$ , b)  $CuMoO_4$ , y c)  $Al_2(MoO_4)_3$

En todos los casos los difractogramas de los productos obtenidos por reacción en estado sólido en nuestro laboratorio resultaron ser similares a los reportados en literatura para los molibdatos respectivos. Los difractogramas de la Figura 3.1 corresponden a los molibdatos de Ni, Co y Mn los cuales presentan la misma simetría (monoclínica) y el mismo grupo espacial ( $C2/m$ ) aunque como ya se mencionó anteriormente, solo los dos primeros son isoestructurales. Los molibdatos de estos tres metales obtenidos por reacción en estado sólido presentaron una elevada cristalinidad tal y como puede deducirse por la intensidad y lo agudo de sus reflexiones. Los difractogramas a) y b) de la Figura 3.2 pertenecen a los productos obtenidos en la reacción del  $MoO_3$  con  $ZnO$  y  $CuO$  y coinciden con los reportados en literatura para el  $ZnMoO_4$  y  $CuMoO_4$ . Estos compuestos presentan simetría triclínica y grupo espacial  $N$ . Por último el difractograma c) de la Figura 3.2 corresponde al producto obtenido de la reacción entre el  $MoO_3$  y el  $Al_2O_3$ , identificado como molibdato de Al de simetría ortorrómbica.

Sobre la base de estos datos podemos afirmar que la reacción en estado sólido del  $MoO_3$  y los óxidos de Zn, Co, Cu, Mn, Al y Ni rindió siempre el molibdato del metal en cuestión sin ninguna otra impureza presente detectable por la técnica de difracción de rayos-X en polvos. Los difractogramas se refinaron de acuerdo a los parámetros de celda reportados en literatura usando el programa AFFMA (mínimos cuadrados). En la Tabla 3.2 se muestran los valores de los parámetros de celda de los molibdatos sintetizados en este trabajo por la técnica de reacción en estado sólido y los correspondientes parámetros de celda reportados en bibliografía.

### 3.1.2 METODO DE REACCIÓN EN SOLUCIÓN (MRS)

Los colores de los productos obtenidos por esta ruta de síntesis se muestran en la Tabla 3.3. A pesar de que como ya se mencionó anteriormente se buscaba obtener por esta ruta molibdatos amorfos, esto solamente sucedió en el caso del compuesto de aluminio. En todos los demás casos estudiados, el producto de la síntesis por reacción en solución resultó ser un compuesto cristalino o que al menos presentaba un difractograma no correspondiente a un producto completamente amorfo.

Tabla 3.2. Parámetros de celda reportados y observados. MRES

CoMoO <sub>4</sub>							
Reportado [23]	9 67	8 85	7 76	90	113 82	90	607 53
Observado	9 70(1)	8 84(1)	7 77(1)	90	113 6(1)	90	610 5±0 5
CuMoO <sub>4</sub>							
Reportado [24]	9 903	6 783	8 359	101 08	96 88	107 5	517 44
Observado	9 92(7)	6 78(1)	8 39(2)	101 2(2)	97 0(1)	106 7(2)	521 3±2 5
MnMoO <sub>4</sub>							
Reportado [25]	10 469	9 516	7 143	90	106 28	90	683 07
Observado	10 4(1)	9 553(9)	7 164(9)	90	106 21(9)	90	690 0±0 7
NiMoO <sub>4</sub>							
Reportado [26]	9 509(2)	8 759(2)	7 6678(1)	90	113 13(2)	90	587 31
Observado	9 50(1)	8 75(9)	7 660(8)	90	113 12(1)	90	586 8±0 3
ZnMoO <sub>4</sub>							
Reportado [27]	8 3678(8)	9 6916(8)	6 9643(6)	106 872	101 726	96 734	519 75
Observado	8 364(4)	9 686(6)	6 951(4)	106 83(6)	101 74(5)	96 74(5)	518 4±0 9
Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>							
Reportado [28]	12 552	8 935	9 044	90	90	90	1014 3
Observado	12 545(6)	8 959(9)	9 053(5)	90	90	90	1017 3±1

\* Å Armstrongs (10<sup>9</sup> m)

## DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Tabla 3.3. Color de los productos obtenidos por el MRS

Formula	Color
CoMoO <sub>4</sub>	■
CuMoO <sub>4</sub>	■
NiMoO <sub>4</sub>	□
MnMoO <sub>4</sub>	□
ZnMoO <sub>4</sub>	□
Al (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	□

En la Tabla 3.4 se muestran las características particulares que presentó cada compuesto en su síntesis mediante el método de reacción en solución

*Tabla 3.4. Características particulares de la síntesis de los diferentes molibdatos por el MRS*

Mezcla de base	Temperatura (°C)	Observaciones
$\text{CoMoO}_4$	750	Síntesis de color verde claro. El precipitado de color verde claro apareció a partir de un valor de pH = 5. El color verde claro apareció a partir de un valor de pH = 5. La temperatura ambiente.
$(\text{NH}_4)_2\text{CuMoO}_7$	750	Síntesis de color azul claro. A partir de pH = 4.5. El color verde claro se incrementó a precipitación a temperatura ambiente de diferentes tonos de verde claro.
Mezcla de base $\text{MnMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{NH}_4\text{M}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	900	Síntesis de color amarillo. En esta síntesis el valor de pH libre el color se presentó el primer precipitado a temperatura ambiente fue de 5 y luego el color amarillo claro.
$\text{NiMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	900	En esta síntesis fue necesario elevar el pH de la solución a 5, calentar a 7°C durante 8 minutos para tener precipitado de color verde claro. La solución resultó de color verde claro a pH = 4.5.
$\text{ZnMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	600	Síntesis de color verde claro. El precipitado a temperatura ambiente a partir de pH = 5.5 a pH = 6.
Discusión $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	700	Síntesis de color verde claro. El precipitado de color verde claro se presentó a pH = 3. El precipitado de color verde claro se presentó a partir de un valor de pH = 4 y luego a temperatura ambiente.

Continúa en p. 11

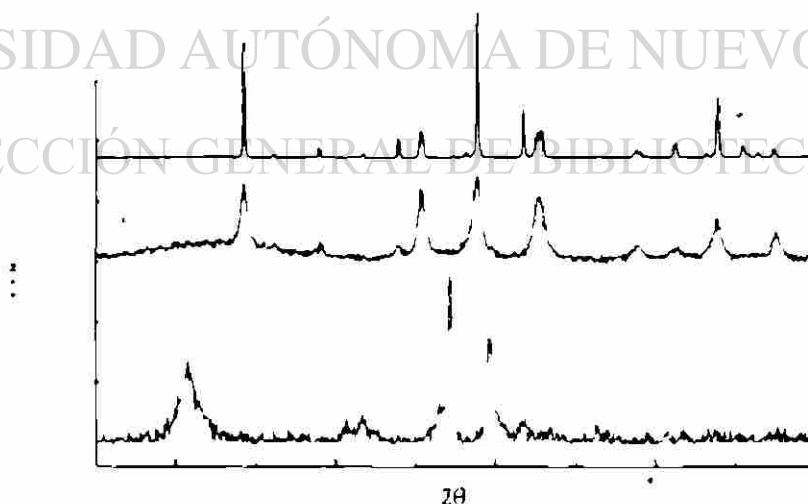
Para una mayor claridad a continuación se discutirán por separado los resultados obtenidos al intentar la síntesis de los molibdatos seleccionados para este trabajo por el método de reacción en solución



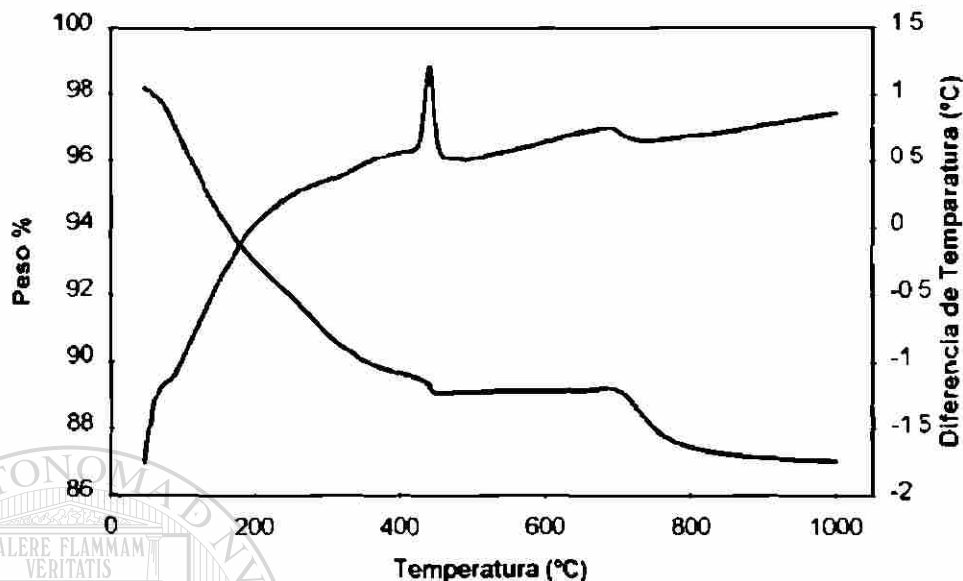
Para una mayor claridad, a continuación se discutirán por separado los resultados obtenidos al intentar la síntesis de los molibdatos seleccionados para este trabajo, por el método de reacción en solución

#### $\text{NiMoO}_4$

En la Figura 3.3 se muestra, usando como herramienta el patrón de difracción de rayos-X en polvos, la evolución con la temperatura del producto precipitado de la solución de molibdato amónico y nitrato de níquel. Como se puede apreciar, el producto de esta síntesis (parte inferior de la Figura) no presenta el difractograma característico del  $\text{NiMoO}_4$ , ni tampoco el de ningún hidrato conocido de este compuesto. Sin embargo, tampoco se corresponde con el que cabría esperar de un compuesto amorfo. A medida que se incrementa la temperatura se observa una transformación del producto original de manera que el difractograma del polvo calentado a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  presenta ya algunas de las reflexiones características del  $\text{NiMoO}_4$ , y a  $900\text{ }^\circ\text{C}$  coincide completamente con el reportado en literatura para este compuesto. Según el análisis térmico realizado al producto precipitado de la solución y que se muestra en la Figura 3.4, en el calentamiento hasta  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  se producen varios fenómenos que se describen a continuación.



*Figura 3.3. Evolución con la temperatura del producto obtenido por reacción en solución del molibdato amónico y el nitrato de níquel*

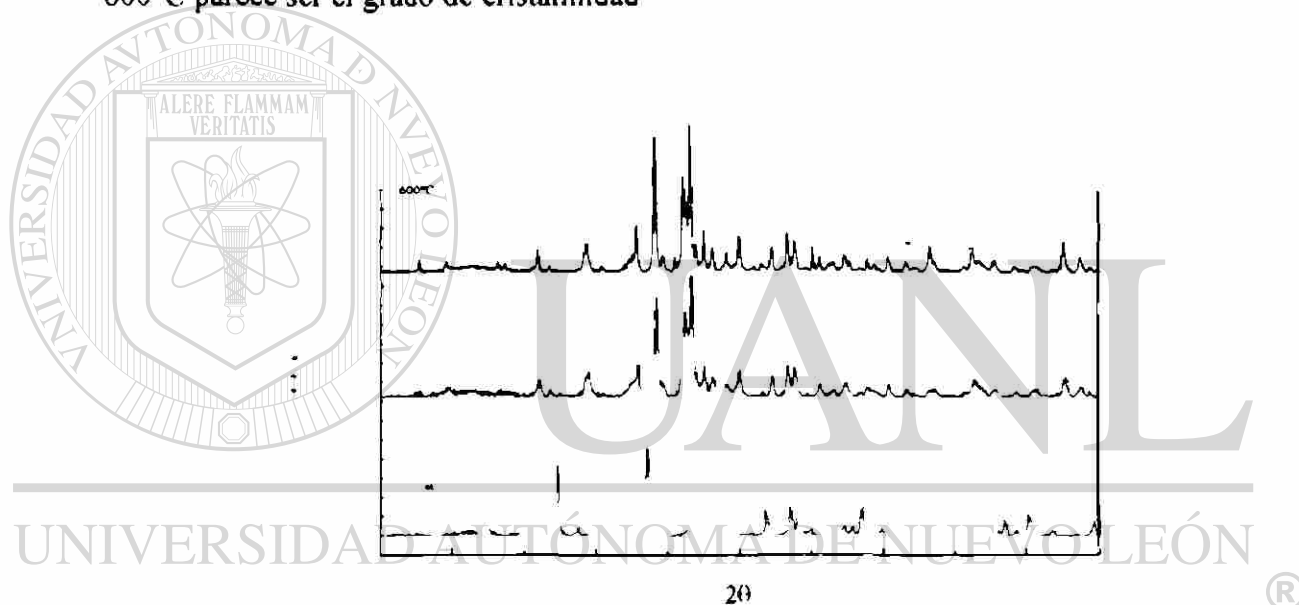


*Figura 3.4. Curvas ATD/ATG (en aire, velocidad de barrido 10°C/min) del producto obtenido de la reacción en solución del molibdato amónico y nitrato de níquel*

Hasta 400 °C se produce una pérdida en peso de alrededor del 9-10% del inicial que debe corresponder al agua de hidratación y que, considerando que el único producto resultante identificado por rayos-x a temperaturas superiores a esa es el  $\text{NiMoO}_4$  (218,64 g/mol), vendrían siendo aproximadamente 1,2 moléculas de agua. A continuación se observa la aparición de un pico exotérmico a 430°C sin pérdida apreciable de peso que debe corresponder al proceso de formación del  $\text{NiMoO}_4$  (cristalización). Aproximadamente a 700 C se observa un nuevo fenómeno probablemente endotérmico y con una pérdida de peso adicional del 2% del inicial. No es posible con los datos disponibles especificar que tipo de fenómeno físico o químico produce esta segunda pérdida en peso aunque pudiera tratarse de la volatilización de alguna impureza presente en el producto precipitado de la solución y no detectable por rayos-x. En cualquier caso, a 900 C, el único producto identificado por difracción de rayos-x, es el  $\text{NiMoO}_4$ .

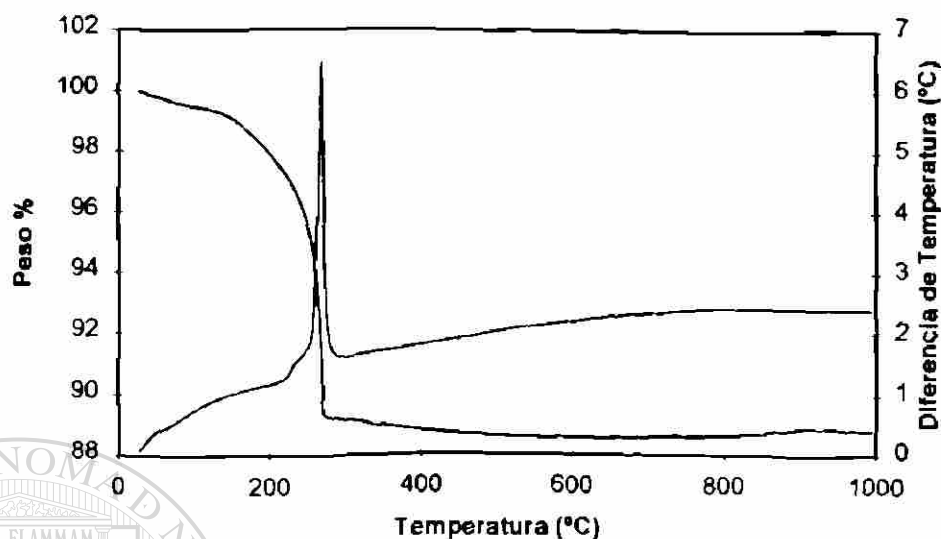
## ZnMoO<sub>4</sub>

En el caso de la síntesis del ZnMoO<sub>4</sub> por el método de reacción en solución también se obtuvo inicialmente y tal y como se muestra en la parte inferior de la Figura 3.5, un producto cristalino que por comparación con lo reportado en la literatura se identificó como Zn<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub> · 5H<sub>2</sub>O (784,83 g/mol) [29]. Este compuesto tetragonal se transformó al calentarse en ZnMoO<sub>4</sub> (225,33 g/mol), único producto identificado en los patrones de difracción registrados a 400 y 600 °C y mostrados en la Figura 3.5. Aparentemente, la única diferencia apreciable entre los productos calentados a 400 y 600 °C parece ser el grado de cristalinidad.



**Figura 3.5.** Evolución con la temperatura del producto obtenido por reacción en solución del molibdato amónico y nitrato de zinc

Con objeto de determinar el comportamiento con la temperatura, del producto precipitado de la solución de molibdato amónico y nitrato de zinc, se registraron las curvas ATD/ATG hasta 1 000 °C las cuales se muestran en la Figura 3.6. Como se puede apreciar en esta Figura, el primer y único evento registrado es una pérdida en peso de aproximadamente el 11,5% alrededor de 259°C en un proceso que aparenta ser exotérmico.

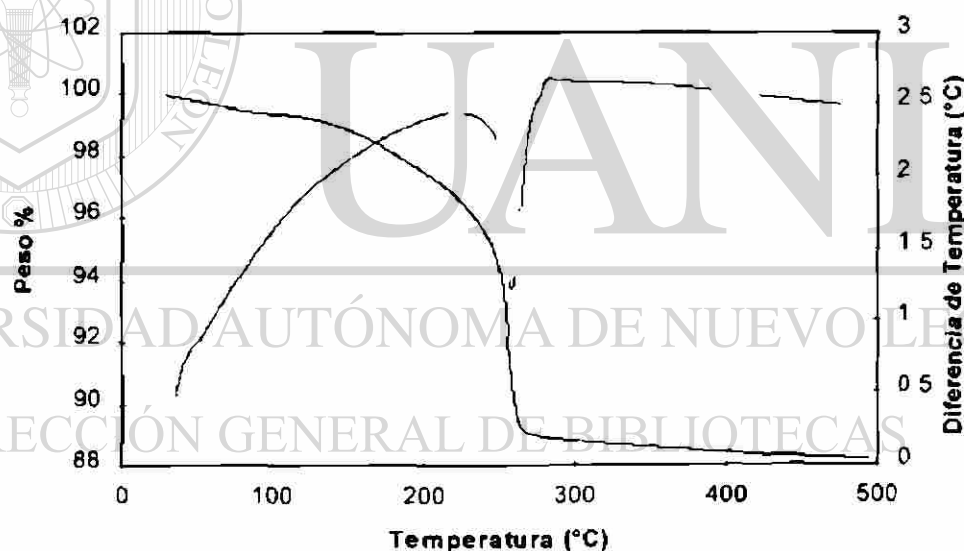


*Figura 3.6. Curvas ATD/ATG (en aire, velocidad de barrido 10°C/min) del producto obtenido de la reacción en solución del molibdato amónico y nitrato de zinc*

Teniendo en cuenta que la pérdida de las 5 moléculas de agua del compuesto identificado por rayos-x,  $Zn_5Mo_2O_{15} \cdot 5H_2O$ , equivaldría a exactamente un 11,46% del peso inicial, podemos sugerir que la pérdida en peso de esa magnitud identificada en las curvas ATD ATG corresponde a la deshidratación del producto precipitado de solución

Sorprende el hecho de que esta pérdida en peso este asociada a un fenómeno exotérmico cuando cabría esperar que una deshidratación fuese endotérmica. Es lógico pensar pues que esta pérdida de moléculas de agua lleve implícita otras transformaciones y que la combinación de todos estos eventos produzca desprendimiento de calor. El único producto identificado en los difractogramas registrados a temperaturas superiores a 260°C, es el  $ZnMoO_4$ , lo que sugiere que la deshidratación del producto original va acompañada de su descomposición. Sorprende que siendo en general endotérmicos la deshidratación y las reacciones de descomposición, la combinación de ambos fenómenos produzca en este caso un pico exotérmico. Se realizaron experimentos utilizando rampas de calentamiento de 5 C min en aire y en atmósfera inerte (argon) con la esperanza de

poder distinguir los diferentes fenómenos que tienen lugar a esa temperatura registrándose en aire los mismos resultados que los presentados anteriormente con un solo evento exotérmico visible a 259 °C. Sin embargo, en el experimento realizado en atmósfera inerte, el fenómeno registrado en aire como exotérmico, resultó ser endotérmico (Figura 3.7) aunque se mantuvo el porcentaje de pérdida en peso constante en aproximadamente el 11,50%. Esta observación sugiere que el oxígeno del aire debe estar involucrado en la deshidratación y descomposición del compuesto original catalizando estos procesos hasta hacerlos exotérmicos. Adicionalmente se comprobó registrando el enfriamiento, que ninguno de los procesos producidos a esa temperatura es reversible lo que apoya la hipótesis de que se trata en realidad de una deshidratación y descomposición simultáneas.



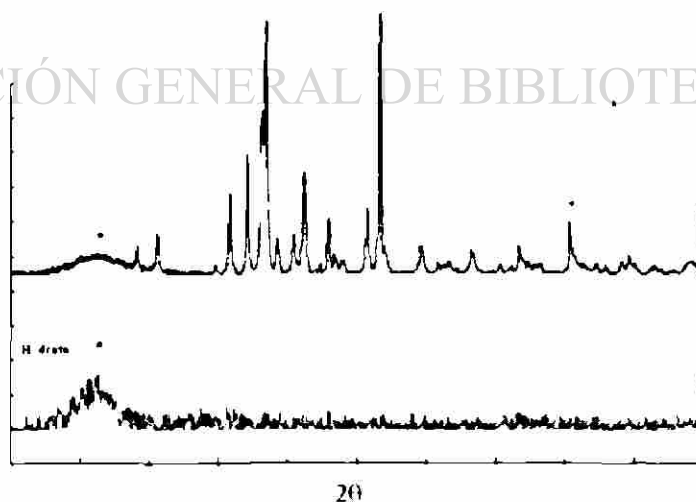
*Figura 3.7. Curvas ATD/ATG (en argón, velocidad de barrido 5°C/min) del producto obtenido de la reacción en solución del molibdato amónico y nitrato de zinc*

Otro aspecto que queda pendiente de resolver es el destino de 3 de los 5 átomos de Zn existentes en el compuesto precipitado de la solución. En la descomposición de este producto podrían obtenerse a lo sumo dos moléculas de  $ZnMoO_4$ , y parece

razonable suponer que teniendo en cuenta que la única pérdida en peso registrada parece corresponder a la de las 5 moléculas de agua presentes en el compuesto original, en el transcurso de la misma se formen también 3 moléculas de ZnO que por razones no clarificadas hasta el momento, no son visibles por difracción de rayos-x en polvos. El porcentaje en peso representado por estas tres moléculas de ZnO (próximo al 35%) debería de ser suficiente para que se apreciase su existencia por esta técnica y sin embargo apenas si se alcanzan a distinguir algunas de las reflexiones características del ZnO por encima de la línea base. No ha sido posible identificar la presencia de ningún otro compuesto de zinc en el difractograma que presenta única y exclusivamente las reflexiones características del ZnMoO<sub>4</sub>. Se necesitarían otro tipo de pruebas para determinar la naturaleza exacta de estos procesos.

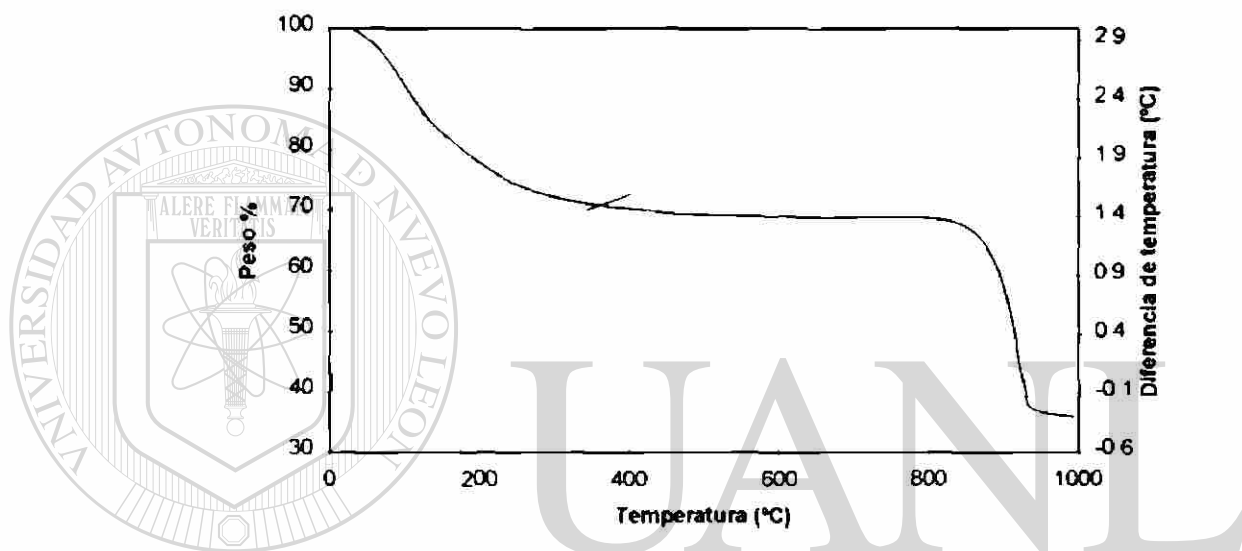


El precipitado obtenido de la mezcla de las soluciones de molibdato amónico y nitrato de aluminio fue el único de los estudiados que se obtuvo amorfo. Como se puede apreciar en la parte inferior de la Figura 3.8, este producto presentó un difractograma típico de un compuesto amorfo con ausencia total de reflexiones.



*Figura 3.8. Evolución con la temperatura del producto obtenido por reacción en solución del molibdato amónico y nitrato de aluminio*

En la parte superior se muestra el difractograma de este mismo producto pero sometido a tratamiento térmico a 700 C que se corresponde con el reportado en la literatura para el compuesto de fórmula molecular  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  (533,78 g/mol) En la Figura 3.9 se muestran las curvas ATD ATG del producto precipitado de la solución en las que hasta 1 000 C, se observan al menos dos eventos térmicos importantes



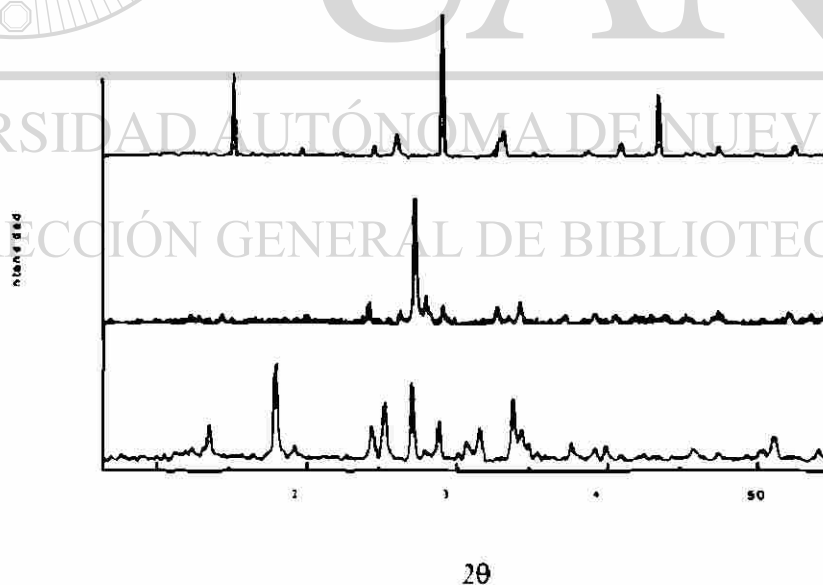
*Figura 3.9. Curvas ATD/ATG (en aire, velocidad de barrido 10°C / min) del producto obtenido de la reacción en solución del molibdato amónico y nitrato de aluminio*

## DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Hasta 300°C se registra una pérdida en peso del 31% del inicial en un proceso endotérmico que probablemente corresponda a la pérdida del agua de hidratación. Este porcentaje correspondería a la volatilización de aproximadamente 13 moléculas de agua. El segundo evento térmico registrado a 900 C corresponde evidentemente a la descomposición del molibdato de aluminio identificándose por rayos-x,  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , como el principal producto de esta descomposición.

## CoMoO<sub>4</sub>

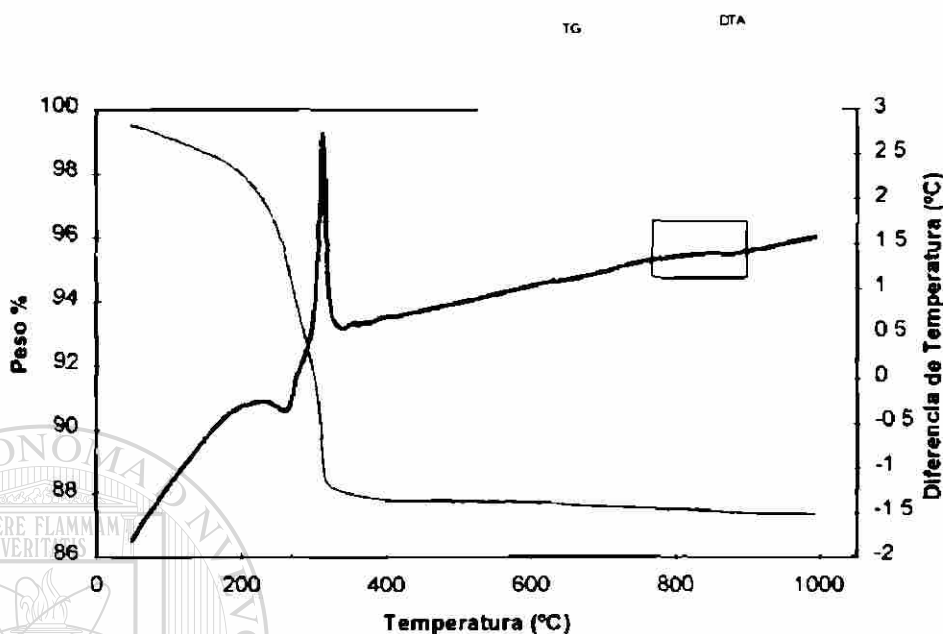
En la Figura 3.10 se muestra la evolución del patrón de difracción de rayos-x en polvos del producto obtenido por reacción en solución del nitrato de cobalto y el molibdato amónico, con la temperatura. Como se puede apreciar en el difractograma que se presenta en la parte inferior de la Figura 3.10 y que corresponde al producto obtenido directamente de solución y secado a 80 °C, tampoco en este caso se obtuvo un producto amorfo. De la comparación de este patrón con lo reportado en bibliografía, se encontró que al parecer corresponde al de un compuesto hidratado cristalino de cobalto de fórmula  $\text{Co}_2\text{MoO}_4 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$  (262 g/mol) [30]. Un posterior calentamiento a 400 °C condujo a la obtención de un producto cuyo difractograma, mostrado en el centro de la Figura 3.10, corresponde al del polimorfo de baja temperatura del molibdato de cobalto [31], de diferente coloración y características al obtenido por el método de reacción de estado sólido. El posterior calentamiento hasta 950 °C dio como resultado la obtención de un compuesto cuyo difractograma se muestra en la parte superior de la Figura 3.10 y que resultó ser similar al obtenido por reacción de estado sólido.



*Figura 3.10. Evolución con la temperatura del producto obtenido por reacción en solución del molibdato amónico y el nitrato de cobalto*



En la Figura 3.11 se muestran los resultados obtenidos en el análisis termico realizado al producto precipitado de la solución (curvas ATD/ATG)



*Figura 3.11. Curvas de ATD/ATG (en aire, velocidad de barrido 10°C/min) del producto obtenido de la reacción en solución del molibdato de amonio y nitrato de cobalto.*

Como se puede apreciar en esta Figura, hasta 300 C se registra una pérdida en peso global de aproximadamente el 11% asociada a un proceso endotermico y otro exotermico que probablemente correspondan a la pérdida de agua física, posterior deshidratación del compuesto original y a la formación del polimorfo de baja temperatura del molibdato de cobalto. La magnitud de la pérdida en peso coincide con la que correspondería a la volatilización de las 1,2 moléculas de agua presentes (9,5% del peso inicial) en el compuesto hidratado identificado por rayos-x. Aproximadamente a 890 C se registra una pequeña inflexión en la curva ATD que se muestra en detalle en el recuadro de la parte superior de la Figura 3.11 que parece corresponder a un fenómeno exotermico y que podría relacionarse con la transformación polimorfica del molibdato de cobalto. El hecho de que la transformación apenas sea perceptible mediante esta técnica podría deberse a la similitud estructural de los dos polimorfos del  $\text{CoMoO}_4$ .

## MnMoO<sub>4</sub>

En la Figura 3.12 se muestra la evolución con la temperatura del producto obtenido por reacción en solución del molibdato amónico y nitrato de manganeso. Como se puede apreciar en la parte inferior de la Figura 3.12, el producto inicial de esta síntesis presenta un difractograma que tampoco se corresponde con el que cabría esperar de un compuesto amorfo. El incremento de temperatura hasta 400°C da como resultado la transformación del precipitado inicial en un producto cuyo difractograma (en el centro en la Figura 3.12) resulta ser similar al reportado en la literatura para el compuesto de fórmula molecular MnMoO<sub>4</sub>. Un aumento de la temperatura a 900°C aumenta la cristalinidad del MnMoO<sub>4</sub> (difractograma superior de la Figura 3.12) sin que sea visible ninguna otra diferencia mediante esta técnica de análisis.

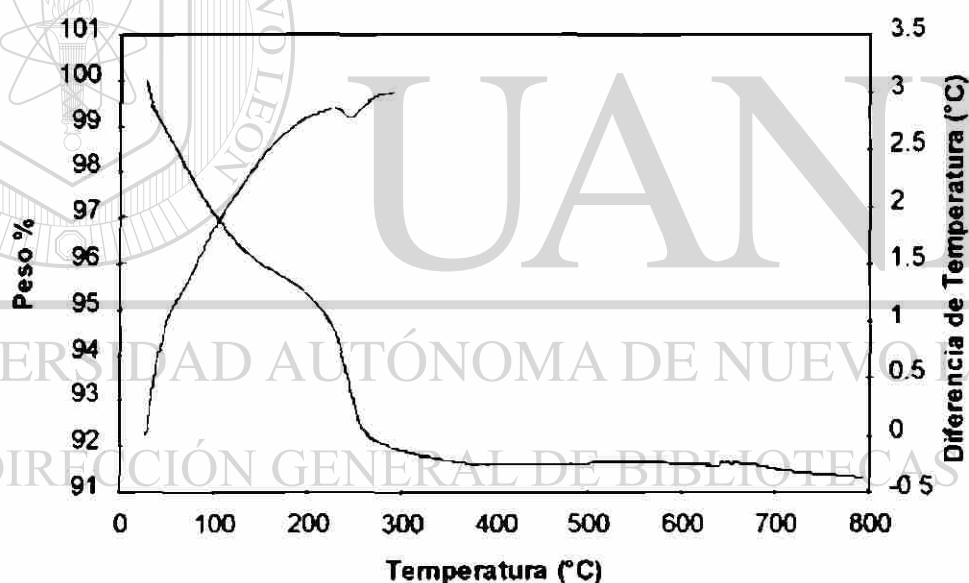


20

*Figura 3.12. Evolución con la temperatura del producto obtenido por reacción en solución del molibdato amónico y el nitrato de manganeso*

Con objeto de determinar la evolución del producto precipitado de la reacción en solución con la temperatura, se registraron las curvas de ATD ATG hasta 800 C, las

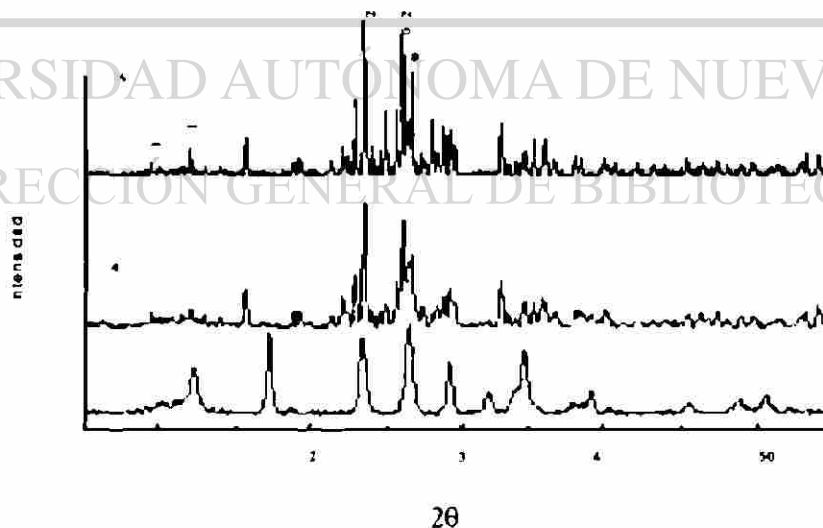
cuales de muestran en la Figura 3.13. Este estudio muestra inicialmente y hasta 150°C, una pérdida en peso de aproximadamente 4% del peso inicial relacionada probablemente con la evaporación del agua física y posibles impurezas que pudiesen haber precipitado y que no pudieron ser eliminadas en los procesos de lavado del precipitado inicial. Aproximadamente a 250°C se verifica la segunda pérdida en peso importante, también del 4% del peso inicial de la muestra, acompañada de un proceso endotérmico que probablemente corresponda a la pérdida de agua de cristalización (0,5 moléculas de agua). A continuación se observa la aparición en la curva de ATD de lo que aparenta ser un pico exotérmico de muy baja intensidad aproximadamente a 450°C el cual seguramente indica la formación del  $\text{MnMoO}_4$  (214,88 g/mol). Ningún otro evento térmico es registrado en este estudio realizado hasta 800°C.



*Figura 3.13. Curvas de ATD/ATG (en aire, velocidad de barrido 10°C/min) del producto obtenido de la reacción en solución del molibdato de amonio y nitrato de manganeso.*

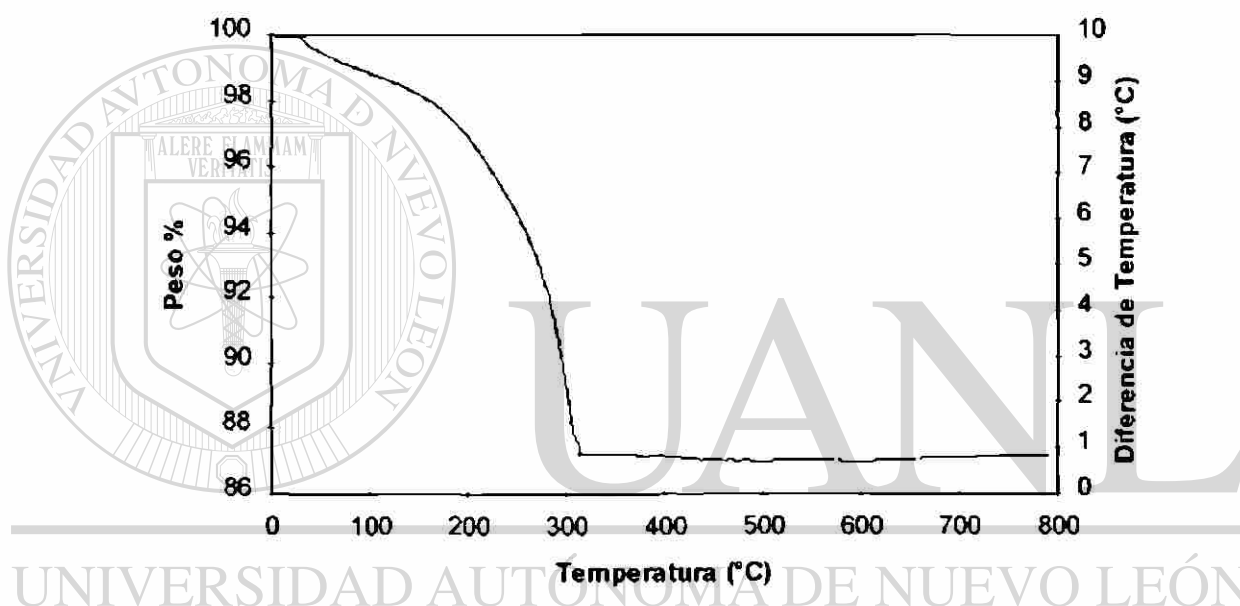
### $\text{CuMoO}_4$

Como ya se menciona anteriormente, el producto obtenido de la reacción en solución del molibdato amónico y nitrato de cobre rindió siempre una mezcla de fases no siendo posible obtener el molibdato de cobre que se pretendía, puro. El producto resultante de la precipitación y posterior secado a 80 °C presentó un difractograma similar al reportado en la literatura para el compuesto de fórmula molecular  $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{MoO}_4)_2$  (419,42 g/mol) [32] (parte inferior de la Figura 3.14), que una vez calentado a 400 °C rindió una mezcla de dos molibdatos de Cu(II)  $\text{CuMoO}_4$  y  $\text{Cu}_7\text{Mo}_2\text{O}_9$  (difractograma intermedio). Un posterior calentamiento a 750 °C (difractograma superior de la Figura 3.14) dio como producto mayoritario  $\text{CuMoO}_4$ , aunque mezclado con otros molibdatos. A pesar de ello se decidió estudiar la inserción electroquímica de litio en este producto teniendo presente que se trabaja con una mezcla de fases y que por tanto la comparación con los resultados que se obtengan para el producto obtenido por reacción de estado sólido y su posterior discusión, no podrán ser muy rigurosas. Es importante señalar que los patrones de difracción de estos compuestos reportados por el JCPDS, están calificados con bajas marcas de calidad.



*Figura 3.14. Evolución con la temperatura del producto obtenido por reacción en solución del molibdato amónico y el nitrato de cobre*

El comportamiento de este producto con la temperatura es mostrado en la Figura 3.15. Como se puede observar en esta Figura, inicialmente se produce una pérdida en peso de alrededor del 13% del peso inicial que se completa con la aparición de un pico exotérmico a 330 °C. Este proceso global debe corresponder a la pérdida del agua física y de cristalización y posiblemente a la descomposición del producto originalmente precipitado y formación de los molibdatos encontrados mediante difracción de rayos-x en polvos.



*Figura 3.15. Curvas de ATD/ATG (en aire, velocidad de barrido 10°C/min) del producto obtenido de la reacción en solución del molibdato de amonio y nitrato de cobre.*

La Tabla 3.5, a continuación muestran los valores de los parámetros de celda de los molibdatos sintetizados en este trabajo por la técnica de reacción en solución y los correspondientes parámetros de celda reportados en bibliografía.

Tabla 3.5. Parámetros de celda reportados y observados. MRS

<b>CuMoO<sub>4</sub></b>							
Reportado [23]	9 67	8 85	7 76	90	113 82	90	607 5
Observado	9 71(2)	8 87(1)	7 74(1)	90	114 1(2)	90	609 5±0 7
<b>MnMoO<sub>4</sub></b>							
Reportado [25]	104 469	9 516	7 143	90	106 28	90	683 07
Observado	10 47(2)	9 56(1)	7 14(1)	90	106 1(1)	90	687 7±0 5
<b>NiMoO<sub>4</sub></b>							
Reportado [26]	9 509(2)	8 759(2)	7 6678(1)	90	113 13(2)	90	587 31
Observado	9 51(1)	8 741(8)	7 672(3)	90	113 1(5)	90	586 5±1 1
<b>ZnMoO<sub>4</sub></b>							
Reportado [27]	8 3678(8)	9 6916(8)	6 9643(6)	106 872	101 726	96 734	519 75
Observado	8 34(1)	9 65(1)	6 945(9)	106 7(1)	101 9(1)	96 5(1)	514 8±0 6
<b>Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub></b>							
Reportado [28]	12 552	8 935	9 044	90	90	90	1014 3
Observado	12 60(1)	8 98(1)	9 068(9)	90	90	90	1027±1 5

\* Å = Amstrongs (10<sup>-9</sup> m)

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



### 3.2.2 ELECTROQUÍMICA DEL $\text{CoMoO}_4$

La Figura 3.17 muestra un ciclo completo de carga-descarga de una celda electroquímica configurada usando el  $\text{CoMoO}_4$  obtenido por reacción de estado sólido (MRES) como material activo del electrodo positivo. Los experimentos se corrieron en condiciones de cronopotenciometría continua sobre un potencial de trabajo de 3,3 a 0,02 V y de 3,0 a 0,5 V

La curva identificada en la Figura como "a", muestra al inicio una pronunciada caída de potencial hasta un valor cercano a 1,5V en el que comienza el proceso de inserción y que podría estar relacionada con la resistencia inicial de este material al dicho proceso. Posteriormente se observa una variación continua del potencial con la composición hasta un valor de  $x \sim 1$  ( $E \sim 0,6\text{V}$ ) seguido de una prolongada meseta ( $1 \leq x \leq 9$ ) con suaves cambios de pendiente lo que indica que la reducción del  $\text{CoMoO}_4$  debida a la inserción de litio, transcurre a través de posiblemente varias etapas.

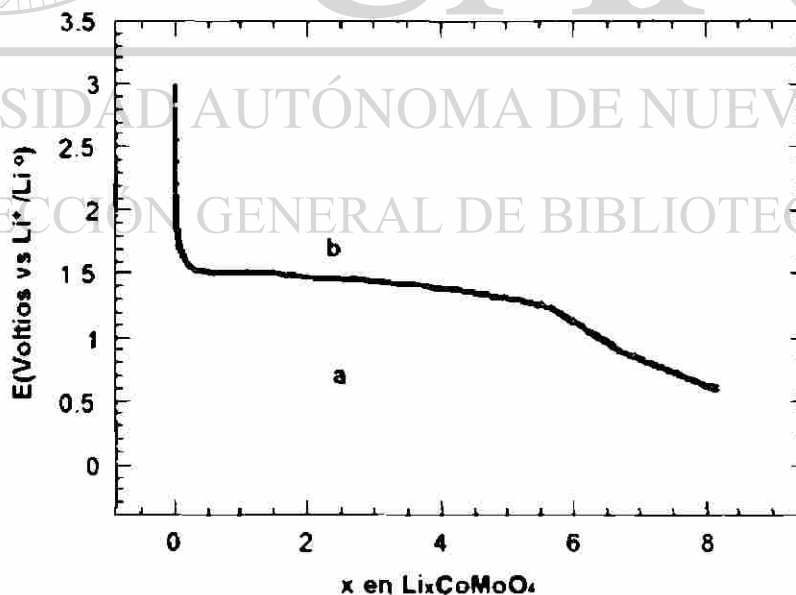


Figura 3.17 Evolución del voltaje con la composición para  $\text{Li}_x\text{CoMoO}_4$ . a) Carga-descarga de una muestra del MRES y b) descarga del hidrato (MRS)

Después de completada la descarga se observa que el  $\text{CoMoO}_4$  inserta una cantidad muy elevada de átomos de litio, alrededor de 8,8 por fórmula ( $\text{Li}/\Sigma\text{M}=4,4$ ) aunque de manera irreversible. Solamente alrededor del 12% de los átomos de litio inicialmente insertados pudieron extraerse al final del ciclo completo de carga-descarga, disminuyendo este porcentaje a medida que se incrementa el número de ciclos. Dada la cantidad máxima de iones litio insertados y por tanto de electrones aceptados por el material de partida, podríamos sugerir que al final de la descarga, todo el  $\text{Mo}^{6+}$  y  $\text{Co}^{2+}$  presentes en este compuesto deben haber sido reducidos hasta su estado elemental y que la suave caída de potencial observada a partir de 0,6V puede ser debida en gran medida a este proceso de reducción.

La curva mostrada en la Figura 3.18 presenta tres ciclos completos de carga-descarga hasta un potencial de 0,5V, de una celda similar a la anterior. Como se puede observar la cantidad de litio insertado en este caso disminuye a 3,8 átomos por fórmula ( $\text{Li}/\Sigma\text{M}=1,9$ ) aumentando sin embargo a un 40% el porcentaje de átomos extraídos al finalizar el ciclo completo.

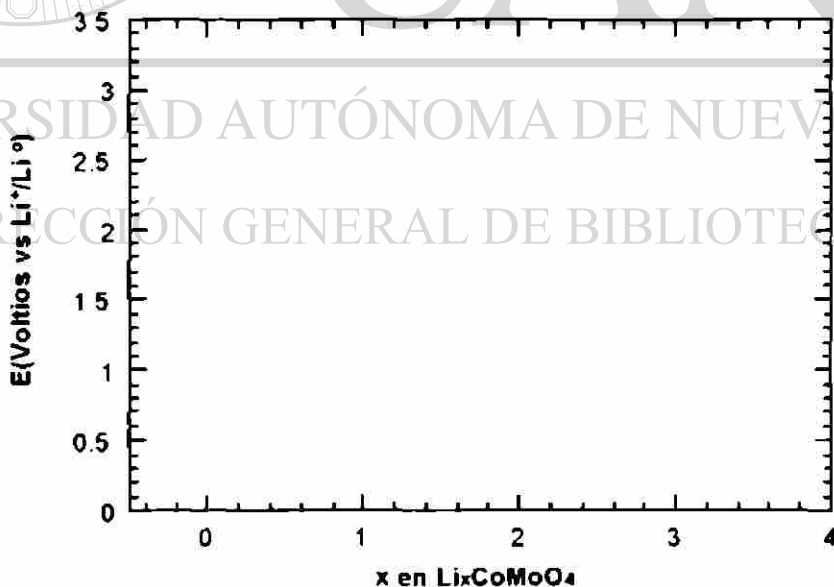


Figura 3.18 Evolución del voltaje con la composición en  $\text{Li}_x\text{CoMoO}_4$ , (MRES) para tres ciclos consecutivos de carga-descarga entre 3 y 0,5V



Los resultados obtenidos en las celdas electroquímicas en las que se usó el molibdato sintetizado por el método de reacción en solución (MRS) y quemado a 900°C como material activo, son muy similares a los anteriormente descritos. Así, el  $\text{CoMoO}_4$ , sintetizado por este método inserta de manera irreversible alrededor de 8,7 y 3,7 átomos de litio por fórmula, para un potencial de trabajo de 3 a 0,02V y 3 a 0,5V respectivamente.

Se pudo observar que al ciclar las celdas sobre un potencial de trabajo de 3 a 0,5V existe un mayor número de átomos de litio que pueden ser extraídos reversiblemente lo que podría explicarse si consideramos que hasta este potencial (como límite inferior de trabajo) la cantidad de litio insertado no ocasiona un importante deterioro del enrejado cristalino.

El método de síntesis por reacción en solución presenta una importante ventaja sobre el método de síntesis por reacción de estado sólido. Como se ha descrito anteriormente en este mismo capítulo, mediante la síntesis por reacción en solución se pueden obtener compuestos hidratados y fases amorfas que en principio no se podrían obtener por el método de reacción de estado sólido. Se decidió pues estudiar también el comportamiento frente a la inserción electroquímica de litio, de los productos precipitados de solución para de esta forma determinar si pudieran resultar interesantes para las diferentes aplicaciones de las reacciones de inserción.

Se llevaron a cabo experimentos electroquímicos empleando el sólido precipitado de solución secado a 100°C y sin ningún otro tratamiento previo, como electrodo positivo y Li metal como electrodo negativo. Para facilitar la comparación con los resultados obtenidos para el  $\text{CoMoO}_4$  cristalino, la curva obtenida en este caso se presenta también en la Figura 3.17. Podemos observar que la evolución del potencial durante la descarga de la celda preparada usando el precipitado ("b") sigue aproximadamente el mismo perfil que la observada para el producto cristalino aunque la

inserción de litio en este último comienza a potenciales inferiores lo que indica una mayor resistencia inicial al proceso de inserción. En ambos casos se observa una transformación irreversible del material al final de la descarga generándose nuevas fases con comportamientos electroquímicos diferentes a las de los materiales de partida.

### 3.2.3 ELECTROQUÍMICA DEL $\text{NiMoO}_4$

Una vez caracterizado el óxido de partida, este fue utilizado como electrodo positivo en celdas electroquímicas de configuración  $\text{Li}|\text{LiClO}_4, \text{IM en EC} + \text{DMC} (2:1)|\text{NiMoO}_4\text{-MC}$ . La celda fue descargada en condiciones de cronopotenciometría continua sobre un intervalo de potencial de 3 a 0,02 V.

En la Figura 3-19-a se muestran los resultados obtenidos durante la descarga de la celda mencionada anteriormente. La primera descarga comienza con una abrupta caída de potencial hasta  $\sim 1,5$  V, seguida de una zona hasta un potencial de 0,6 V ( $x = 1$ ) en la que existen cambios moderados de pendiente. Por debajo de este potencial y hasta el límite inferior de potencial de trabajo se observan varias mesetas y una región en la que el potencial varía de forma continua con la composición alrededor de  $x = 5$ , procesos que se podrían asociar con la reducción del  $\text{Ni}^{2+}$  y del  $\text{Mo}^{6+}$  y con el deterioro irreversible del enrejado cristalino. La cantidad máxima de litio insertado al final de la primera descarga fue de 9,5 átomos de litio por fórmula ( $\text{Li}/\Sigma\text{M} = 4,75$ ), de los cuales solo 2,5 átomos pudieron ser extraídos al completar el primer ciclo (equivalente a un 23% del litio inicialmente insertado).

Este molibdato (*MRES*) fue ciclado también en un intervalo de potencial de 3 a 0,5 V. La Figura 3-20 muestra la descarga realizada en este intervalo observándose que la cantidad de litio insertado disminuye a 3,8 iones litios/fórmula ( $\text{Li}/\Sigma\text{M} = 1,9$ ) aunque ahora el intervalo en composición donde el sistema mostró reversibilidad fue de 1,8 átomos de litio por fórmula (47% de los átomos inicialmente insertados).

Estos resultados muestran que posiblemente sobre el valor en composición de 3,8 átomos de litio por fórmula, el enrejado cristalino ya presenta ligeros cambios estructurales irreversibles lo que se podrá confirmar posteriormente con la difracción de rayos-x in-situ

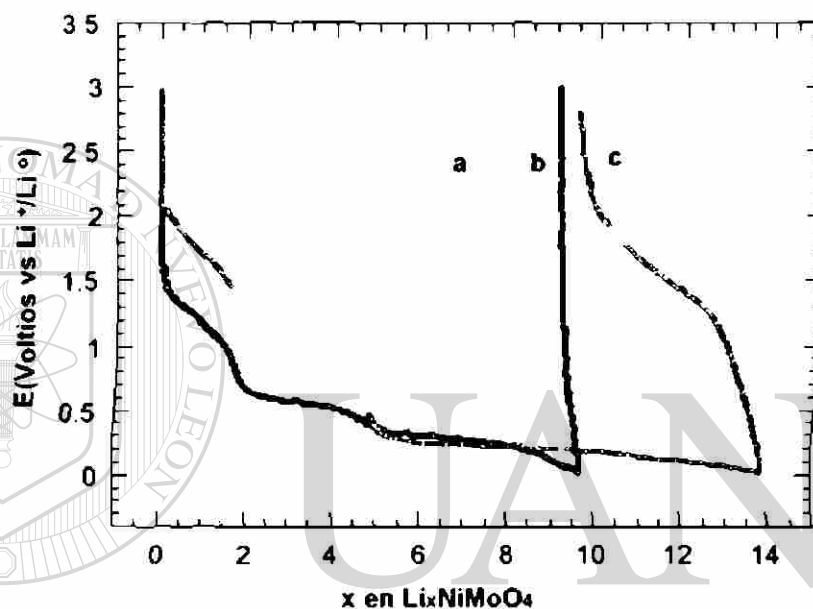


Figura 3.19 Evolución del voltaje con la composición para celdas electroquímicas usando  $\text{NiMoO}_4$ , sintetizado por a) MRES, b) MRS-900°C y c) MRS-400°C.

La descarga de una celda electroquímica similar a la anterior sobre un potencial de trabajo de 3,3 a 0,02 V, utilizando como material activo el  $\text{NiMoO}_4$  del MRS-900°C mostró hasta  $x = 2$  (Figura 3 19-b), una evolución del potencial con la composición ligeramente diferente a la observada para el  $\text{NiMoO}_4$  del MRES. Sin embargo, ambas insertan aproximadamente la misma cantidad de litio por fórmula ( $x \approx 9,5$  átomos de litio por fórmula, 4,75  $\text{Li}/\Sigma\text{M}$ ) al final de la descarga. Este comportamiento refleja la existencia de diferencias entre los productos obtenidos por los dos métodos de síntesis, no visibles por la técnica de difracción de rayos-x en polvos y posiblemente se deban al

diferente grado de cristalinidad alcanzado por la fase según el método de síntesis. También es posible que la presencia de impurezas (se parte de nitratos y un molibdato de amonio) que no fueron eliminados totalmente con el lavado y secado den origen a estas diferencias en comportamiento.

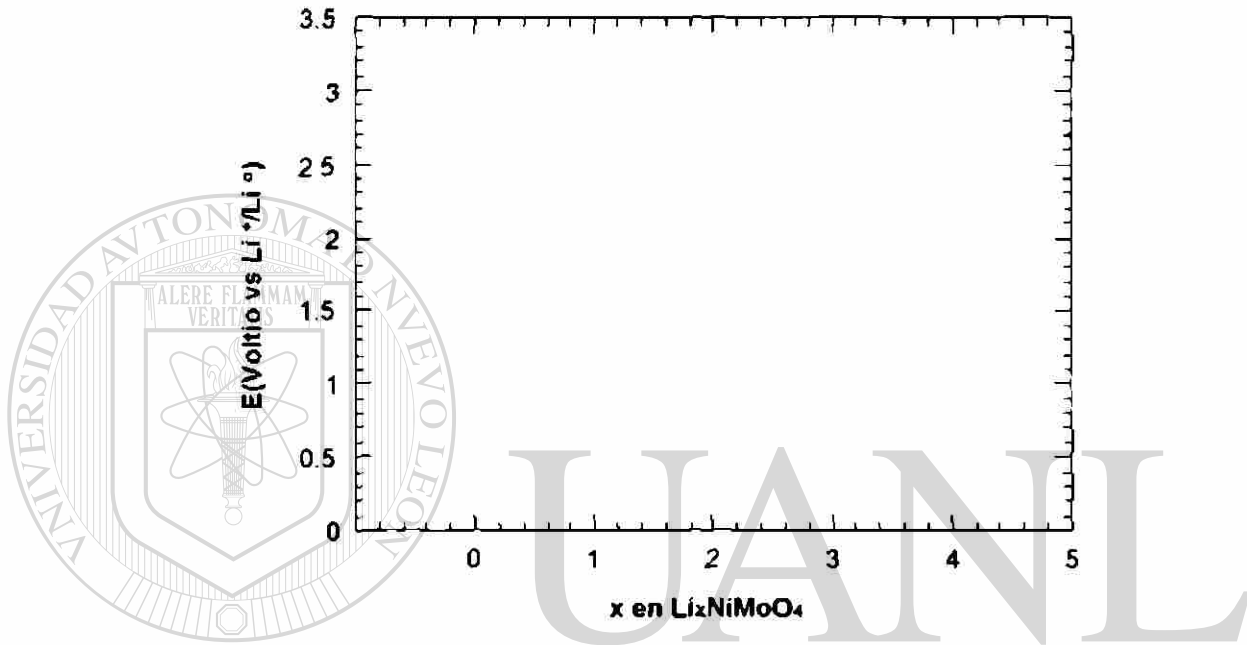


Figura 3.20 Tres ciclos de carga-descarga entre 3 y 0,5V en  $\text{NiMoO}_4$ , MRES

Comparando las Figuras 3 19-b (900 C MRS) y 3 19-c (400 C MRS) se observa que el material calcinado a 400 C inserta hasta 12 átomos de litio por fórmula ( $\text{Li}/\Sigma\text{M} = 6$ ) a diferencia de los 9,5 átomos insertados por el material calcinado a 900 C. Estas diferencias se pueden deber a que el arreglo estructural que presenta el material cuando se quema a menor temperatura no alcanza el orden que se obtiene a temperaturas mayores por lo que posiblemente exista un mayor número de cavidades y defectos en donde es posible alojar iones litio estando de acuerdo con reportes existentes en literatura en el sentido de mayor ciclabilidad en productos amorfos que en sus correspondientes similares cristalinos.

### 3.2.4 RAYOS-X IN-SITU EN $\text{Li-NiMoO}_4$

La elevada cristalinidad y pureza que presentó el  $\text{NiMoO}_4$  (*MRELS*) mostrada en el difractograma de la Figura 3 1-a y la semejanza de los parámetros de celda obtenidos experimentalmente comparados con los reportados en bibliografía (Tabla 3 2), aconsejaron su selección para el estudio de difracción de rayos-x in-situ. Adicionalmente, al ser isoestructural con el  $\text{CoMoO}_4$ , se pensó que lo observado para el compuesto de la fase de níquel podría ser extrapolado también a la de cobalto. Como se ha visto anteriormente, el comportamiento electroquímico de ambos compuestos frente a la inserción de litio es muy parecido por lo que podríamos pensar que las transformaciones estructurales producidas como consecuencia de este proceso, deben ser muy semejantes en uno y en otro.

La reacción electroquímica se desarrolló en condiciones de cronopotenciometría continua aplicando sobre periodos de tiempo determinados, una intensidad de corriente de  $180 \mu\text{A}$  en un intervalo de potencial de 3,3 a 0,02V hasta alcanzar el valor de "x" en  $\text{Li}_x\text{NiMoO}_4$ , cuyo difractograma se deseaba obtener. La Figura 3 20 muestra los patrones de difracción obtenidos en un intervalo de  $2\theta$  de 5 a  $40^\circ$ , con un tamaño de paso de  $0,05^\circ$  cada 5 segundos.

Los valores de "x" en  $\text{Li}_x\text{NiMoO}_4$ , seleccionadas para el estudio estructural fueron elegidos con base a las curvas E-x presentadas anteriormente. Particularmente se escogieron composiciones en las que parecía observarse la formación de regiones de solución sólida o posibles transformaciones de fase (donde la variación del potencial con la composición es aproximadamente constante).

En la parte superior de la Figura 3 21 se presenta el difractograma identificado como  $\text{NiMoO}_4$ , obtenido antes de iniciar el proceso de inserción y que será el que se tome como referencia para determinar la magnitud de los cambios estructurales producidos en este molibdato a consecuencia de la reacción de inserción. El

difractograma identificado como  $\text{Li}=0,5$  corresponde a la composición  $\text{Li}_{0,5}\text{NiMoO}_4$ , localizada en una región en la que el potencial varía de forma continua con la composición. Como se puede observar, la inserción en este molibdato de solamente 0,5 átomos de litio, produce una pérdida casi completa de reflexiones en el patrón de difracción identificándose con claridad únicamente la del plano (2 2 0). Por consiguiente podríamos pensar que aun para esta cantidad de átomos de litio, se produce un grave deterioro en el enrejado cristalino de la fase de partida y predice una degradación irreversible del mismo al final de la descarga. Esta degradación se pone de manifiesto en el resto de los difractogramas mostrados en la Figura. Este comportamiento persiste aun al final del proceso de oxidación (difractograma mostrado en la parte inferior de la Figura) en donde se observa que persiste la ausencia de un enrejado cristalino periódico dando como resultado un compuesto nuevo con propiedades diferentes a las del material de partida.

### 3.2.5 DISCUSIÓN

Como se mencionó anteriormente en este trabajo el  $\text{CoMoO}_4$  y el  $\text{NiMoO}_4$  son compuestos isoestructurales, lo que ciertamente se refleja en la semejanza de su comportamiento frente a la inserción electroquímica de litio (Figura 3.17-a y Figura 3.19-a). Tanto Co como Ni presentan estado de oxidación +2 en estos molibdatos. Entre las diferencias más significativas conviene destacar que el  $\text{NiMoO}_4$  inserta una mayor cantidad de átomos de litio por fórmula que el  $\text{CoMoO}_4$  ( $\approx 0,7$  iones litio por fórmula) al final del primer barrido. Los dos exceden, como ya se mencionó, la cantidad aparente de iones litio y por tanto es que teóricamente pueden alojar. Esta diferencia puede depender de varios factores enunciando tres que podemos considerar de gran importancia: i) la influencia de los radios iónicos, ii) el carbono utilizado en las pastillas para inserción, el cual proporciona conductividad electrónica y iii) el electrolito. Sobre la influencia de los radios iónicos se puede mencionar que de la literatura [33] se encontró que el  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Co}^{2+}$  en coordinación de 6 presentan un radio iónico de 0,69 y 0,745 Å respectivamente.



Figura 3.21. Patrones de Difracción de Rayos-X en Polvos para diferentes fases litadas en  $\text{NiMoO}_4$

Los datos anteriores sugieren que las posiciones octaédricas existentes en los dos molibdatos no tienen el mismo tamaño. Por otro lado reportes encontrados en literatura [4] mencionan que un 5% de los átomos de litio insertados en el transcurso de un proceso electroquímico de este tipo lo son en el carbono que forma parte del electrodo positivo. Finalmente, el electrolito puede influir si es reducido en el transcurso de la reacción de inserción originando que el material inserte aparentemente mayor cantidad de iones litio de lo que le permite la máxima reducción de sus metales.

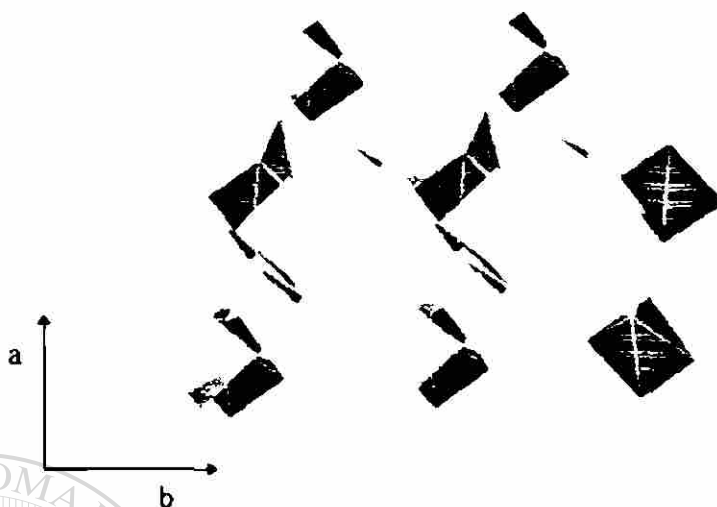
Es importante destacar el mayor número de átomos de litio que pueden ser extraídos al finalizar un ciclo completo de carga-descarga cuando las celdas son cicladas en un intervalo de potencial de trabajo de 3 a 0,5 V. Este comportamiento, como ya se mencionó, puede tener su origen en el menor daño sufrido por el enrejado cristalino del material de partida debido a la menor cantidad de átomos de litio incorporados hasta el potencial mínimo de trabajo.

### 3.3 SISTEMAS $\text{Li-ZnMoO}_4$ y $\text{Li-CuMoO}_4$

#### 3.3.1 ESTRUCTURA DEL $\text{ZnMoO}_4$ y $\text{CuMoO}_4$

De estructura cristalina triclínica, estas fases consisten en un arreglo de poliedros (Figura 3.22) donde tres átomos de molibdeno cristalográficamente diferentes, están rodeados por tetraedros distorsionados de átomos de oxígeno. De igual manera existen 3 átomos de zinc con cristalografías diferentes, dos ocupan los centros de octaedros distorsionados de oxígeno, mientras que el tercero se coordina con 5 átomos de oxígeno formando una pirámide de base cuadrada. Los poliedros de Mo y Zn (o Cu) comúnmente se unen por los vértices. Cada tetraedro (Mo) comparte al menos un vértice con dos poliedros de Zn (o Cu). Este tipo de arreglo de poliedros genera un complicado sistema de túneles interconectados tridimensionalmente donde es posible alojar por medio de una reacción electroquímica de inserción iones litio.





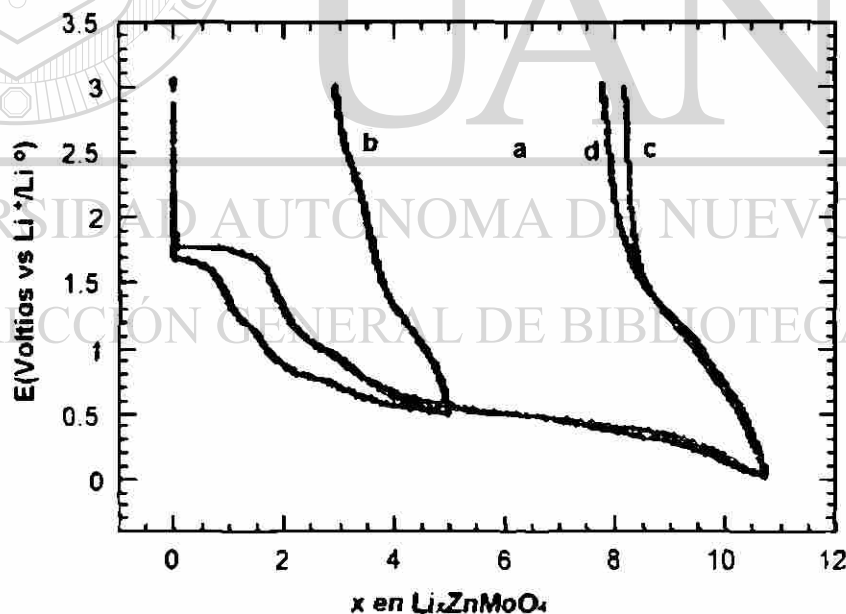
**Figura 3.22.** Estructura de poliedros  $MoO_4$ ,  $MO_6$  y  $MoO_3$ , ( $M= Zn$  ó  $Cu$ ) unidos por los vértices y paralelos al eje "c" representativa de los molibdatos  $Zn$  y  $Cu$ .

### 3.3.2. ELECTROQUÍMICA DEL $ZnMoO_4$

La Figura 3.23-a muestra el diagrama voltaje-composición de una celda de configuración general  $Li/ZnMoO_4$  ( $MRLS$ ) ciclada en condiciones de cronopotenciometría continua en un intervalo de potencial de trabajo de 3,3 a 0,02 V. En este gráfico se observa que inicialmente el potencial presenta una pronunciada caída hasta un valor aproximado de 1,7V, debida a la resistencia inicial del material a la inserción de iones litio. Por debajo de este valor de potencial, se aprecia en la curva una pequeña meseta seguida de otra zona en la que el potencial varía de forma continua con la composición en la que se observan varios cambios de pendiente hasta llegar al potencial final de 0,02 V. Estos cambios de pendiente indican que la reducción debida a la inserción de litio en esta fase transcurre a través de varias etapas con un posible deterioro de la estructura cristalina, lo que se tratará de comprobar más adelante con experimentos de difracción de rayos-x in-situ. Al final de la descarga la máxima

cantidad de litio insertado fue de alrededor de 7,5 átomos de litio por fórmula ( $\text{Li}/\Sigma\text{M}=3,75$ ) aunque de forma irreversible como lo refleja el hecho de que solamente  $\sim 1$  átomo de litio por fórmula (13% del litio inicialmente incorporado) pudo ser extraído al final del ciclo completo de carga-descarga

Buscando la posibilidad de que un menor deterioro del enrejado cristalino implicase la inserción reversible de átomos de litio, se ciclo una celda electroquímica de configuración similar a la anteriormente descrita, sobre un intervalo de potencial de 3 a 0,5 V. Los resultados obtenidos (Figura 3.23-b) muestran que solamente  $\sim 5$  átomos de litio por fórmula ( $\text{Li}/\Sigma\text{M}=2,5$ ) fueron incorporados al final de la descarga siendo extraídos la mitad al completar la carga de la celda. Es interesante observar, como se vio en el apartado 3.3, como se incrementa el número de átomos de litio que pueden ser extraídos reversiblemente al modificar el rango de potencial de trabajo



*Figura 3.23 Diferencias electroquímicas de acuerdo al método de síntesis en la fase de  $\text{ZnMoO}_4$ , a) Muestra del MRES entre 3 y 0.02V, b) muestra del MRES entre 3 y 0.5V, c) muestra del MRS-600°C y d) muestra del MRS-400°C*

Con la finalidad de determinar las diferencias en el comportamiento electroquímico del molibdato sintetizado por el *MRS* y por el *MRES*, y buscando encontrar las respuestas que lleven a entender los resultados vistos anteriormente en el apartado 3.1.2 ( $\text{ZnMoO}_4$ ) se realizó otro experimento ciclando una celda en condiciones de cronopotenciometría continua, utilizando como material activo el  $\text{ZnMoO}_4$  del *MRS*-600°C, sobre un intervalo de trabajo de 3.3 a 0.02 V (Figura 3.23-c). La forma de la curva sobre la primera descarga presentó gran similitud con la obtenida por el  $\text{ZnMoO}_4$ -*MRES* sobre el mismo intervalo de potencial. Sin embargo al término del primer barrido la máxima cantidad de litio insertado fue de ~11 átomos de litio por fórmula ( $\text{Li}/\Sigma\text{M}=5,5$ ) aunque de manera irreversible, pues solo el 20% pudo ser extraído al completar un ciclo de carga-descarga. Esta diferencia en cantidad de átomos de litio insertados (3,5 átomos de litio por fórmula) fluctúa alrededor del 46% más que lo alojado por la muestra del *MRES*. Evidentemente 11 átomos de litio insertado por fórmula no corresponde a los electrones que puede aceptar el  $\text{ZnMoO}_4$  (1e/Li), ya que teóricamente se necesitan 8 e para reducir el  $\text{Mo}^6$  y el  $\text{Zn}^{2+}$  a su estado elemental (como ocurre aproximadamente para la muestra del *MRES*). Pudieramos pensar que la mayor cantidad de iones litio aparentemente insertados por la muestra del *MRS* se deba en parte a los factores enunciados en el apartado 3.2 (reducción del electrolito, reacción del carbono conductor, impurezas etc.) los cuales seguramente deben de influir en los resultados electroquímicos.

#### DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

La descarga de una celda de configuración  $\text{Li}/\text{ZnMoO}_4$ -*MRS* cuyo sólido fue calcinado a 400°C en un rango de potencial de 3 a 0,02V (Figura 3.23-d) muestra que la forma de la curva es igual a la identificada como c en la misma Figura, insertando la misma cantidad de átomos de litio por fórmula ( $x \approx 11$  litios/fórmula,  $\text{Li}/\Sigma\text{M}=5,5$ ). Estos resultados suponen que aparentemente existen otros factores que son intrínsecos del material sintetizado por reacción en solución los cuales influyen en mayor medida que los factores externos mencionados anteriormente. Es importante mencionar la mayor cristalinidad del producto obtenido por reacción de estado sólido con respecto al obtenido por reacción en solución lo que y tal como se ha mencionado anteriormente,

puede determinar la existencia de diferencias en el comportamiento electroquímico de ambos productos. Adicionalmente convendría recordar que el producto obtenido por reacción en solución y calcinado a 400 y 600 °C podría contener ZnO o algún otro compuesto de Zn no visible por la técnica de difracción de rayos-x en polvos y que este hecho restaría valor a la comparación hecha entre comportamientos de los productos obtenidos por los dos métodos de síntesis por no tratarse de los mismos materiales. El número de átomos de litio insertados se calcula utilizando la ley de Faraday entre otros, a partir del peso molecular del material activo del electrodo positivo, por lo que si el material preparado por *MRS* fuese una mezcla de fases, existirían errores en la determinación del mismo. Incluso en literatura se menciona la posibilidad de que este tipo de molibdatos sufran un proceso de polimerización lo que también afectaría al comportamiento observado. Está en marcha un estudio más profundo sobre el sólido obtenido por *MRS* con objeto de determinar de forma más precisa su composición y el origen de las diferencias observadas en el comportamiento electroquímico.

### 3.3.3 ELECTROQUÍMICA DEL $\text{CuMoO}_4$

Dentro de los molibdatos estudiados, el de cobre fue el que presentó el mayor potencial de circuito abierto de celda con valores alrededor de 3,3 V contra  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ .

A diferencia de lo visto en los molibdatos anteriores en donde la resistencia inicial a la inserción de litio persistía hasta potenciales próximos a 1,6 V, en esta fase prácticamente no se presenta este fenómeno pues la reacción de inserción inicia en 2,7 V como lo muestra la Figura 3-24-a. Esta Figura muestra el diagrama de E-x de una celda electroquímica cuyo material activo es el  $\text{CuMoO}_4$  del (*MRS*) ciclada en condiciones de cronopotenciometría continua en un rango de potencial de trabajo de 3,3 a 0,02 V. Para este molibdato se observa que la descarga de la celda transcurre a través de una variación continua del potencial con la composición con varios cambios de pendiente suaves hasta alcanzar un potencial de 1,7 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$  ( $x \approx 1$ ) en donde se observa la formación de una meseta que podría relacionarse con la existencia de alguna

transformación de fase o de reducción del material de partida. Posterior a esta meseta se observa una caída abrupta de potencial que posiblemente señale la existencia de una región de solución sólida ( $x \approx 3$ ) seguida hasta el límite inferior de trabajo de este experimento, de una región en la que de nuevo el voltaje varía de forma continua con la composición. La máxima cantidad de litio insertado al final de la primera descarga fue de  $\sim 7,5$  ( $\text{Li}/\Sigma\text{M} \sim 3,75$ ). Este número de iones litio insertados es también aproximadamente, el número máximo de electrones aceptados por el molibdato de cobre de partida ( $1e/\text{Li}$ ). Podemos imaginar que puesto que este número de electrones corresponde a los teóricamente necesarios para reducir  $\text{Mo}^{6+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$  a su estado elemental, ambos metales de transición estarán al final de la descarga en su forma metálica. La mayoría de los átomos de litio insertados no son extraídos después de completar un ciclo de carga-descarga.

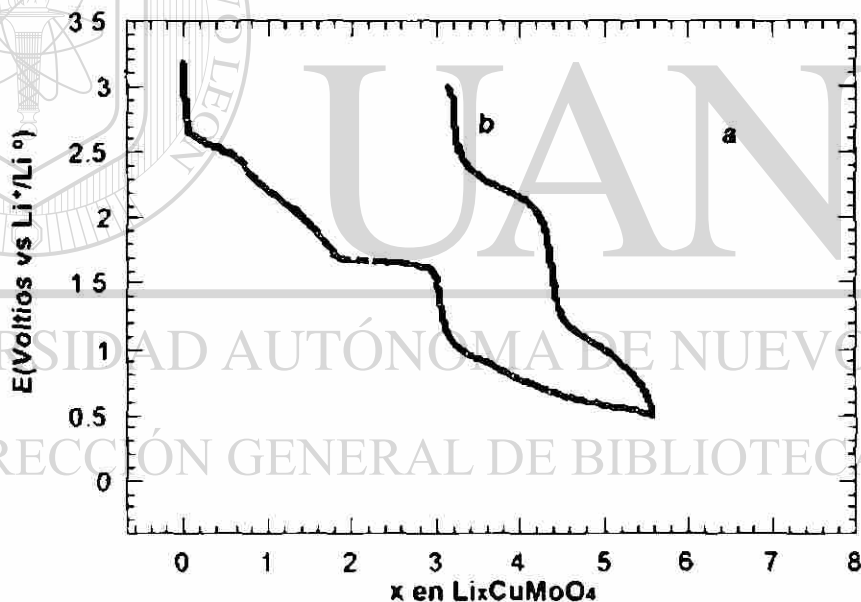


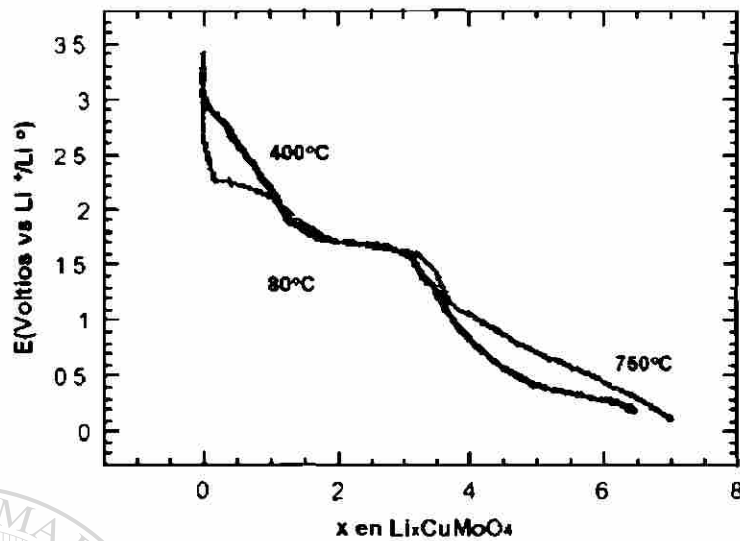
Figura 3.24 Muestra del  $\text{CuMoO}_4$  - MRES ciclada sobre, a) intervalo de potencial de 3 a 0.02V y b) de 3 a 0.5V

Con el objeto de determinar si el comportamiento de esta fase frente a la reacción de inserción mejoraba al elevar el límite inferior de potencial de trabajo, se procedió a descargar una celda similar a la descrita anteriormente entre 3 y 0,5V. En este caso se

pudo comprobar (Figura 3 24-b) que aunque la cantidad de litio insertado disminuyó a 5,5 átomos por fórmula ( $\text{Li}/\Sigma\text{M} 2,75$ ), un 40% de estos pudieron ser extraídos al completar el ciclo de carga-descarga. En cualquier caso la evolución del voltaje con la composición en la primera descarga es diferente de la observada en descargas posteriores. Por lo tanto, incluso hasta 0,5V, se produce una transformación irreversible del molibdato de cobre durante la reducción inducida por la inserción de litio, originándose un nuevo material que tiene características electroquímicas completamente diferentes. Es interesante señalar que la composición  $\text{Li}_3\text{CuMoO}_4$  que resulta al completar el primer ciclo de carga-descarga cuando se trabajó entre estos nuevos límites de potencial, corresponde también a la de la región de solución sólida observada en la descarga. Podríamos sugerir entonces que el material con esa composición aparenta ser bastante estable y sería interesante poder determinar su estructura.

La evolución del voltaje con la composición hasta 0,02 y 0,5V, obtenida para el  $\text{CuMoO}_4$  sintetizado por el *MRS* y calcinado a 750°C muestra esencialmente las mismas características que las observadas para el sintetizado por el *MRFES*. Es importante recordar que por este método de síntesis no se pudo obtener un compuesto puro, como se detalla en el apartado 3.1.2 ( $\text{CuMoO}_4$ ). Sin embargo, de nuevo se observa una meseta a 1,7V seguida de una abrupta caída de potencial ( $x \approx 3$ ) siendo similar también la cantidad de litio insertado al final de la primera descarga. Como se describió anteriormente, el porcentaje de litio insertado de forma reversible es superior cuando se ciclan las celdas solamente hasta 0,5V.

Se procedió a continuación a estudiar el comportamiento frente a la inserción electroquímica de litio de las fases obtenidas por el *MRS* y calentadas a 80, 400 y 750°C. La descarga de tres celdas preparadas usando como material activo los productos mencionados anteriormente y los resultados se muestran en la Figura 3.25. Los productos calentados a 400 y 750°C muestran un comportamiento electroquímico semejante caracterizado por la meseta a 1,7V y la abrupta caída de potencial en  $x \approx 3$ . El molibdato mixto de cobre y amonio presenta características electroquímicas ligeramente diferentes aunque parece adivinarse la meseta a 1,7V.



**Figura 3.25.** Descarga de tres celdas del  $\text{CuMoO}_4$ , donde se puede observar el comportamiento electroquímico según la temperatura de quemado

### 3.3.4 RAYOS-X IN-SITU EN $\text{Li-ZnMoO}_4$

Las condiciones experimentales empleadas en este experimento así como los criterios empleados para obtener los patrones de difracción se realizaron de la misma manera que en el apartado 3.2.4 para el  $\text{NiMoO}_4$ ,

En la Figura 3.26 se muestran los resultados obtenidos en este experimento. El difractograma de la parte superior obtenido antes de iniciar la inserción muestra las reflexiones características del  $\text{ZnMoO}_4$ , y será usado como referencia en este estudio. El difractograma identificado como Li 1 corresponde a la composición  $\text{LiZnMoO}_4$  localizada en la meseta observada a 1,7 V y muestra una disminución en las intensidades de las principales reflexiones aunque persisten la mayoría de las mismas. Claramente se observa una mayor estabilidad estructural de este molibdato sobre esta composición, distinto a lo visto en el apartado 3.2.4 para el  $\text{NiMoO}_4$ . La degradación del enrejado cristalino se acentúa de manera evidente cuando la composición de litio insertado es  $x \approx 3,5$  átomos de litio por fórmula ( $\text{Li}_{3,5}$ )

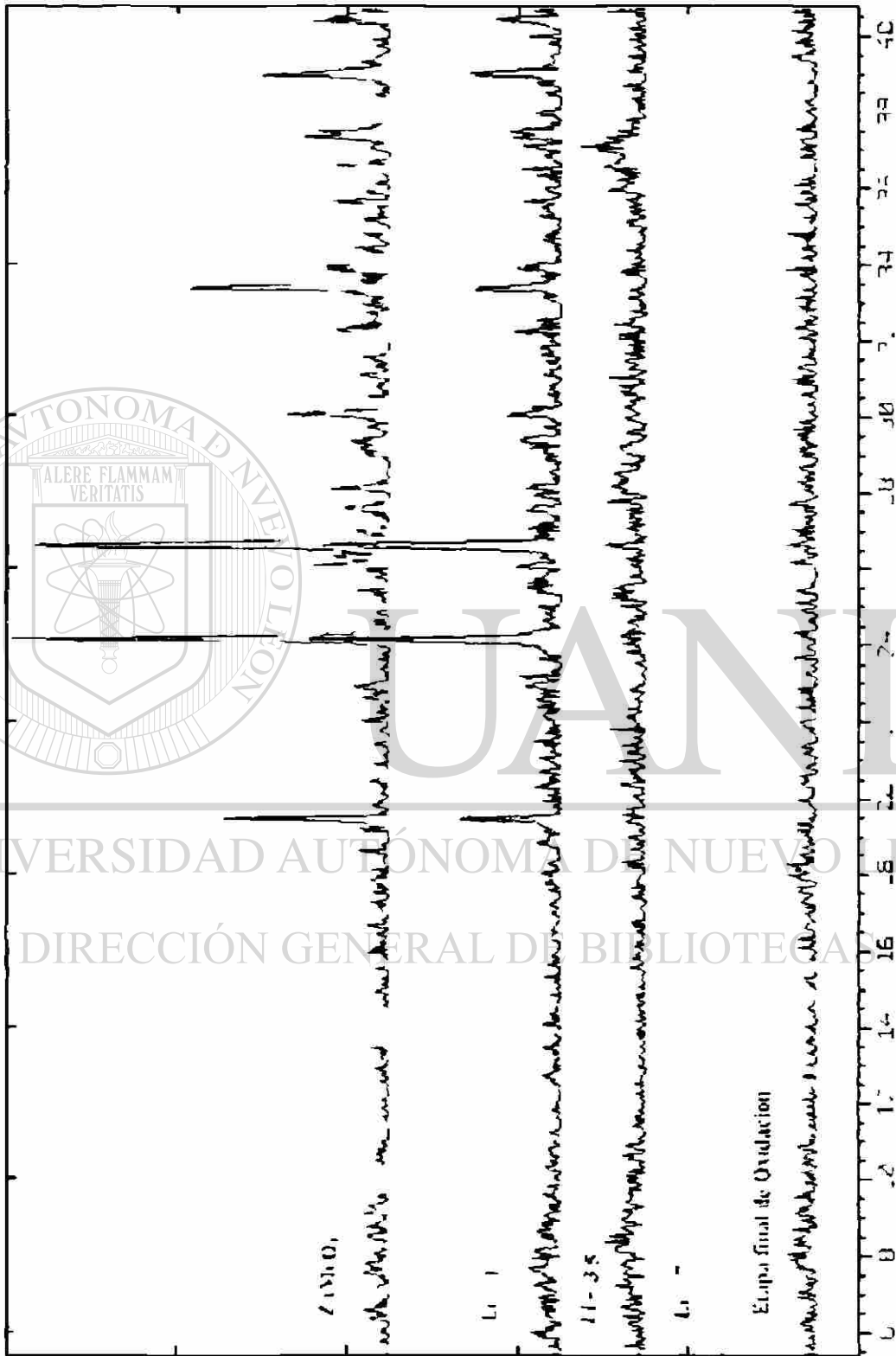


Figura 3.26. Patrones de Difracción de Rayos-X en Polvos para diferentes fases litiadas en ZnMoO<sub>4</sub>.



En esta composición la mayoría de las reflexiones desaparecen. En base a estos resultados preliminares y considerando la forma de la curva E-x podríamos pensar que la meseta observada a 1,7V se origina por un proceso de degradación del enrejado cristalino de tal modo que será interesante en un futuro ampliar este trabajo de investigación con el fin de encontrar constantes que ayuden a establecer patrones de comportamiento para estos molibdatos. Al término del proceso de reducción la acción de litio sobre el enrejado cristalino da como resultado un material completamente amorfo. El difractograma identificado como *etapa final de oxidación* muestra que no existe modificación alguna de los resultados obtenidos al final de la anterior etapa de reducción, permaneciendo la ausencia de reflexiones sobre todo el intervalo de  $2\theta$ . Como manera de resumen podemos decir que la inserción de litio en  $ZnMoO_4$  se lleva a cabo mediante una transformación irreversible de la fase de partida dando como resultado una degradación total del enrejado cristalino al final de un ciclo de carga-descarga con la posible formación de un compuesto con características muy diferentes a las que presentó el compuesto de partida.

### 3.3.5 DISCUSIÓN

Tomando en cuenta lo enunciado anteriormente referente a la síntesis por disolución-precipitación del molibdato de cobre (obtención de mezcla de fases) y considerando que esto es una limitante para hacer una comparación directa con el molibdato de zinc sintetizado por el mismo método, la discusión se centrará básicamente sobre las muestras sintetizadas por el método cerámico y solo se comparará entre el *MRES* y el *MRS* cuando se hable específicamente del  $ZnMoO_4$ .

La cantidad de átomos de litio insertados para el  $ZnMoO_4$  muestra las distintas características que se obtienen según el método de síntesis empleado como se vio en los experimentos electroquímicos. Es interesante destacar como para esta fase podemos decir que un mejor comportamiento electroquímico se da en la síntesis por disolución-precipitación desde el punto de vista de inserción. Por otro lado estas diferencias debidas

al método de síntesis, en este caso, entre el *MRES* y el *MRS* se pueden vincular a varios factores como puede ser la morfología de los productos, ya que como es bien sabido características tales como tamaño de partícula, pureza, área superficial influyen de manera determinante en los productos de síntesis. Existen otros factores ya mencionados y detallados en apartados anteriores como son la pureza de los productos según el método de síntesis, la posible reducción del electrolito entre otros.

A pesar de que el  $\text{ZnMoO}_4$  y el  $\text{CuMoO}_4$  (ambos del *MRES*) son compuestos que presentan el mismo arreglo de poliedros, su respuesta a la reacción de inserción de litio es completamente diferente. Aparentemente el radio iónico no presenta una gran influencia en el comportamiento electroquímico para estas fases ya que la capacidad de inserción es relativamente la misma (~7,5 átomos de litio por fórmula, para el intervalo de potencial de 3,3 a 0,02 V) en concordancia con el número máximo de iones litio que teóricamente pueden incorporar estas fases según lo visto en apartados anteriores (1e<sup>-</sup>/Li hasta reducir el Mo<sup>6+</sup>, Zn<sup>2+</sup> y Cu<sup>2+</sup> a su estado elemental). El estado de oxidación que presentan tanto el Zn como el Cu en sus respectivos molibdatos pudiera explicar las marcadas diferencias electroquímicas entre estas fases. En  $\text{ZnMoO}_4$  el Zn presenta +2 como estado de oxidación y de igual manera ocurre para el Cu en el  $\text{CuMoO}_4$ . Sin embargo el Cu presenta un estado de oxidación intermedio (Cu<sup>1+</sup>) entre Cu<sup>2+</sup> y Cu elemental. La reducción de Cu<sup>2+</sup> a Cu<sup>1+</sup> debida a la reacción de inserción puede ser la causa más importante de las notables diferencias en el comportamiento electroquímico entre estas fases, sin embargo haría falta la aplicación de técnicas distintas de análisis para apoyar lo enunciado anteriormente. Ahora si se analizan detalladamente las Figuras 3-23-a ( $\text{ZnMoO}_4$ -*MRES*) y 3-24-a ( $\text{CuMoO}_4$ -*MRES*) se observa que aproximadamente a 1,7V ambas curvas presentan una meseta de potencial casi constante seguida de una variación continua del potencial con varios cambios suaves de pendiente hasta el potencial inferior de trabajo. Basándonos en las observaciones anteriores y considerando que ambas fases contienen el Mo como elemento común, se podría pensar que posiblemente en esta región se produzca la reducción del molibdeno. Sin embargo evidentemente se requieren desarrollar más experimentos para poder aclarar este punto.

Finalmente una característica que se ha repetido en el análisis de resultados a lo largo de este trabajo es el mayor intervalo en composición donde el litio puede ser extraído reversiblemente cuando las celdas son cicladas entre 3 y 0.5 V como intervalo de trabajo. Este puede ser un parámetro importante a considerar si se busca que estos compuestos estudiados en este trabajo, puedan ser empleados como catodos en baterías recargables de estado sólido.

### 3.4 EL SISTEMA $\text{Li-MnMoO}_4$

#### 3.4.1 ESTRUCTURA DEL $\text{MnMoO}_4$

La estructura monoclinica del  $\text{MnMoO}_4$  esta formada por dos tipos de poliedros de coordinacion unidos por sus vertices. Paralelo al eje c se forman cadenas alternadas de octaedros distorsionados  $\text{MnO}_6$ , los cuales se unen por sus vertices a tetraedros distorsionados  $\text{MoO}_4$ , distribuidos aleatoriamente en el enrejado cristalino, como lo muestra la Figura 3.27. Este tipo de distribucion de poliedros origina un complicado sistema de tuneles tridimensionales de tres y cuatro lados, donde es posible alojar una especie por medio de una reaccion de intercalacion.

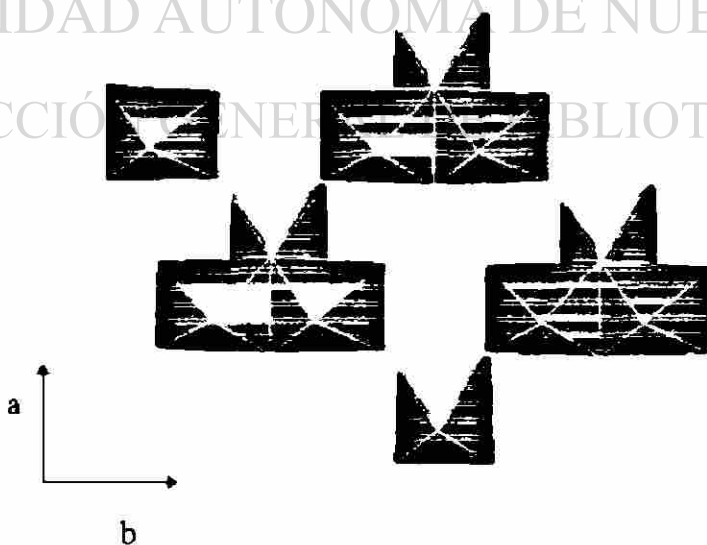
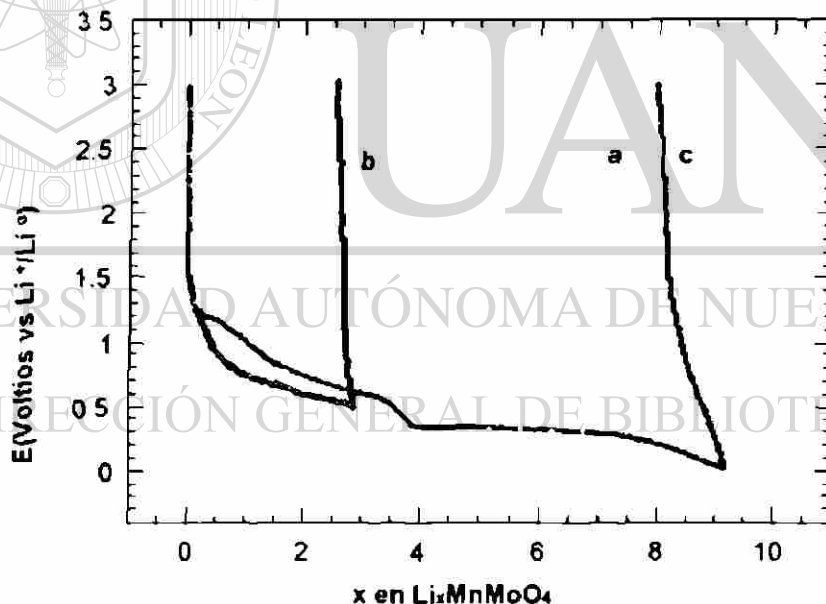


Figura 3.27. Estructura de poliedros  $\text{MoO}_4$  y  $\text{MnO}_6$ , unidos por los vértices y paralelos al eje "c".

### 3.4.2 ELECTROQUIMICA DEL $MnMoO_4$

El diagrama E vs x de la Figura 3.28-a muestra el ciclo de carga-descarga de una celda electroquímica durante la inserción de litio en  $MnMoO_4$ -MRES, sobre un potencial de trabajo de 3.3 a 0.02 V. Al final de la descarga, la cantidad máxima de litio incorporado fue de ~9.5 átomos por fórmula ( $Li/\Sigma M=4.75$ ) aunque de manera irreversible, lo que refleja una transformación irreversible del material de partida, pues solo el 21% (~2 iones litio por fórmula) pueden ser extraídos nuevamente para este molibdato el valor de iones litio insertados excede a los teóricamente necesarios para reducir los metales ( $Mo^{6+}$ ,  $Mn^{2+}$ ) a su estado elemental, de tal manera que se usarán los mismos argumentos ya detallados en apartados posteriores (apartados 3.2.5 y 3.3.2) para soportar este resultado.



**Figura 3.28** Diferencias en comportamiento electroquímico en  $MnMoO_4$ , según el método de síntesis empleado y los diferentes rangos de potencial de trabajo. a) Muestra del MRES ciclada entre 3 y 0.02V, b) muestra del MRES ciclada entre 3 y 0.5V y c) muestra del MRS-900°C

La curva E-x en este caso inicia con una abrupta caída de potencial hasta  $\sim 1,3V$ . Por debajo de este potencial y hasta  $\sim 0,5V$  ( $x \approx 3$ ) una zona de variación continua del potencial con la composición. Una pequeña inflexión similar a la observada en una región de solución sólida se presenta en  $x \sim 3,5$ , seguida de una meseta de potencial aproximadamente constante alrededor de  $V \approx 0,3V$ . El producto obtenido al final de un ciclo completo de carga-descarga presenta características distintas a las del material de partida como lo sugieren las diferencias observadas en el primer y segundo ciclo completo.

Comparando la forma de la curva antes descrita con la de los molibdatos de Ni y Co para el mismo método de síntesis vemos que es muy parecida, incluso insertan aproximadamente el mismo número de iones litio por fórmula. Estas semejanzas se pueden relacionar considerando que las tres fases tienen el mismo grupo espacial ( $C2/m$ , N 12). Buscando un mayor intervalo en composición donde el litio pudiera ser extraído reversiblemente se procedió a descargar una celda similar a la descrita anteriormente entre 3 y 0,5V. En este caso el sistema mostró (Figura 3 28-b) por un lado que la cantidad de iones litio insertados por fórmula fue de  $x \approx 3$  ( $Li/\Sigma M = 1,5$ ), valor similar a lo insertado por las fases de Ni y Co bajo las mismas condiciones experimentales. Sin embargo la cantidad de litio que puede ser extraído reversiblemente fue significativamente menor, de apenas el 10% (0,3 átomos de litio por fórmula) muy inferior a porcentajes cercanos al 50% obtenidos en este trabajo para otros molibdatos bajo las mismas condiciones de reacción.

La forma de la curva E-x al ciclar una celda conteniendo como material activo el  $MnMoO_4$  del *MRS* calcinado a 900 C entre 3 y 0,02V muestra que la evolución del potencial con la composición en la etapa de reducción hasta un voltaje de  $\sim 0,6V$ , difiere significativamente de lo visto para la muestra del *MRES* hasta este mismo valor de potencial, como se muestra en la Figura 3 28-c. Por debajo de 0,6V y hasta  $\sim 0,4V$  aparece una inflexión característica de una región de solución sólida ( $3,4 \leq x < 3,8$ ), seguida de una meseta hasta 0,02V, valor de potencial que marca el final del

experimento verificándose una inserción de  $\sim 9,3$  ( $\text{Li}/\Sigma\text{M}-4,6$ ) átomos de litio por fórmula. La pobre capacidad del sistema para desalojar la totalidad de los iones litio insertados muestra que solo el 14% (1,3 litios/fórmula) pudieron ser extraídos reversiblemente. Las diferencias encontradas entre ambos métodos de síntesis tienen su explicación en factores tales como grado de cristalinidad, pureza, morfología de los granos, entre los más importantes los cuales ya han sido detallados en apartados posteriores. Fue descargada una celda igual a la descrita anteriormente elevando el potencial inferior de trabajo hasta 0,5V. Los resultados mostraron un comportamiento muy similar al que presentó la muestra del *MRES* bajo las mismas condiciones experimentales.

Con la finalidad de mostrar la importancia del grado de cristalinidad en el comportamiento electroquímico dentro de una misma fase la Figura 3.29 muestra la descarga de dos celdas entre 3 y 0,02V, usando como material activo el producto del *MRS* quemado a 400 (curva a) y 900°C (curva b).

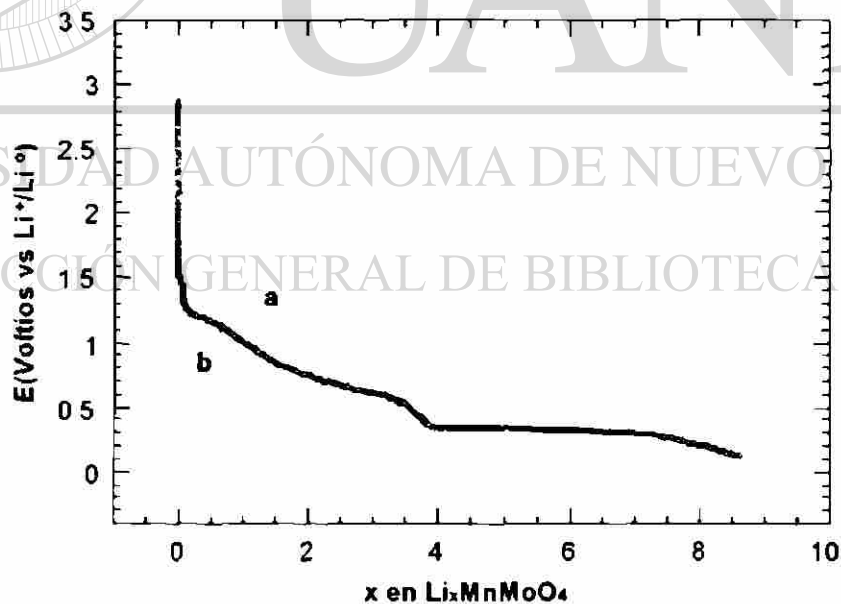


Figura 3.29. Descarga de dos celdas del  $\text{MnMoO}_4$ , donde se puede observar el comportamiento electroquímico según la temperatura de quemado

En la curva "a" se observa que la resistencia inicial a la insercion de litio es menor e inicia en  $\sim 1,6V$ , observandose a continuacion y hasta  $0,3V$ , la formacion de dos mesetas de potencial aproximadamente constante y dos regiones ( $x \sim 1$  y  $x \sim 3,2$ ) en las que el potencial varía de forma continua con la composicion. Este comportamiento sobre el mismo intervalo en composicion desaparece completamente en la curva "b" Finalmente a partir de una composicion en  $x > 1,5$  el comportamiento de los dos sistemas a muy parecido Por lo tanto las diferencias en comportamiento electroquimico se deben principalmente al grado de cristalinidad de cada muestra segun la temperatura de quemado pero no se pueden descartar influencias debidas a restos de reactivos que no han sido eliminados principalmente en la muestra quemada a  $400^{\circ}C$

### 3.5 EL SISTEMA Li - $Al_2(MoO_4)_3$

#### 3.5.1 ESTRUCTURA DEL $Al_2(MoO_4)_3$

Con estructura similar a la del molibdato de In y Fe (IV) presenta cuatro octaedros  $AlO_6$  cristalgraficamente diferentes y seis tetraedros  $MoO_4$ , compartiendo esquinas (Figura 3.30), de tal manera que cada octaedro esta unido a seis tetraedros y cada tetraedro esta unido a cuatro octaedros. Por lo tanto, cada atomo de oxigeno esta unido a ambos, a un atomo de Al y a uno de Mo. Este tipo de arreglo de poliedros da como resultado huecos cuadrangulares y triangulares donde es posible alojar una especie ionica o molecular mediante una reaccion de insercion.

#### 3.5.2 ELECTROQUIMICA DEL $Al_2(MoO_4)_3$

Una vez caracterizado el oxido de partida, este fue utilizado como catodo en una celda electroquimica de configuracion  $Li|LiClO_4, IM \text{ en } EC + DMFES$



(2:1)  $Al_2(MoO_4)_3$ -MRS La celda fue ciclada bajo condiciones galvanostáticas, en un intervalo de potencial de 3 a 0,02 V y de 3 a 0,5 V para el MRES

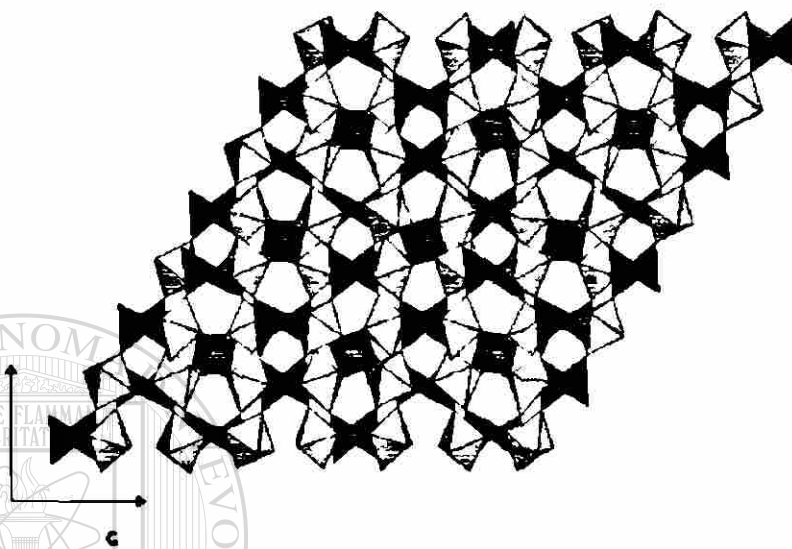
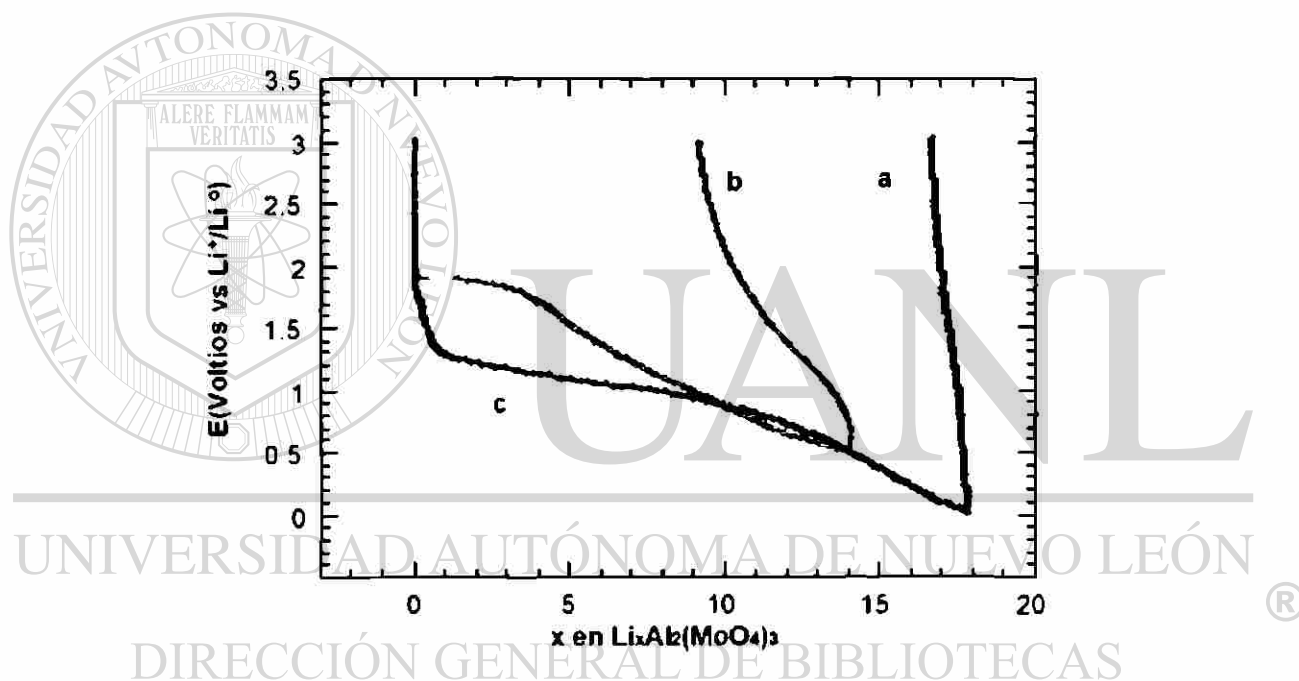


Figura 3.30. Estructura de poliedros  $MoO_4$  y  $AlO_6$  del  $Al_2(MoO_4)_3$ , unidos por los vértices y paralelos al eje "c".

En la Figura 3 31-a se observa que la descarga de la celda ocurre mediante un mecanismo que aparenta ser llevado a cabo a través de varios procesos identificándose con claridad tres de ellos. Inicialmente se presenta una abrupta caída de potencial hasta  $\sim 1,9$  V, la cual se puede relacionar con la resistencia inicial del material al proceso de inserción. Posteriormente por debajo de este valor existe un margen de composición en la que el potencial permanece prácticamente constante para  $0 < x \leq 3$ , seguida de una extensa zona ( $\Delta x$  15 átomos de litio por fórmula) hasta el final del potencial de trabajo, donde la reducción del material inducida por la inserción de litio transcurre mediante una variación aproximadamente lineal del voltaje con la composición. La máxima cantidad de litio insertado fue de  $\sim 18$  átomos de litio por fórmula ( $Li/\Sigma M$  3,6) aunque de manera irreversible pues solo  $\sim 8\%$  (1,5 iones litio fórmula) de los iones litio que reaccionaron inicialmente, pudieron ser extraídos reversiblemente al completar un ciclo de carga-descarga. Ingenuamente podríamos pensar que en esta fase el único metal que



se reduce es el Mo ya que se requieren 24 e para reducir completamente ambos metales (1e/Li) hasta su estado elemental, de los cuales 18 e se requerirían para reducir completamente al Mo, que ciertamente es el número de átomos de litio insertados al final de la descarga. Con el objeto de determinar si el comportamiento de esta fase frente a la reacción de inserción de litio mejoraba al elevar el límite inferior de potencial de trabajo, se procedió a descargar una celda (Figura 3.31-b) de igual configuración a la descrita anteriormente, entre 3 y 0,5V. Evidentemente la cantidad de litio insertado disminuyó a 14 átomos por fórmula pero un 36% (5 litios/fórmula) pudo ser extraído reversiblemente al final de un ciclo de carga-descarga.



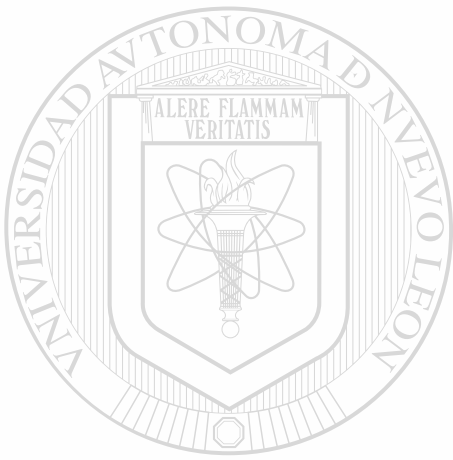
**Figura 3.31** Diferencias en comportamiento electroquímico en  $Al_2(MoO_4)_3$ , según el método de síntesis empleado y los diferentes rangos de potencial de trabajo. a) Muestra del MRES ciclada entre 3 y 0.02V, b) muestra del MRES ciclada entre 3 y 0.5V y c) muestra del MRS-hidrato 80°C

La evolución del voltaje con la composición hasta 0,02 y 0,5V, obtenida para el  $Al_2(MoO_4)_3$ , sintetizado por reacción en solución y calcinado a 700 C muestra prácticamente las mismas características que las observadas por el método cerámico

Inicialmente se observa la meseta a  $\sim 1,9V$  ( $0 \leq x < 3$ ) seguida de una variación continua del potencial con la composición, hasta el límite inferior de trabajo. El porcentaje de litio insertado de forma reversible es superior cuando se ciclan las celdas hasta  $0,5V$

Es interesante mencionar que este molibdato fue el único que como hidrato se obtuvo amorfo  $[Al_2(MoO_4)_3 \cdot 2,5H_2O]$ . Los resultados electroquímicos muestran diferencias notables (Figura 3 31-c) en la evolución del voltaje con la composición entre esta muestra y la del *MRES* para este valor de potencial. Sobre el intervalo en composición de  $0 \leq x < 10$  se observan las diferencias más marcadas entre ambas muestras. Inicialmente la resistencia a la inserción de litio es menor para la muestra del *MRES* y continúa este comportamiento hasta el límite superior del rango en composición mencionado. En cambio para el hidrato esta resistencia se prolonga aproximadamente hasta  $x \approx 1$  para posteriormente disminuir de manera importante. Estas diferencias nuevamente pueden referirse principalmente al orden estructural del compuesto como se ha venido mencionando en apartados anteriores. Siguiendo con el análisis entre ambas curvas, se observa un comportamiento similar posterior al valor en composición de  $x = 10$  y hasta el límite inferior de potencial de trabajo, insertando y desalojando ambas aproximadamente la misma cantidad de átomos de litio por fórmula. Reportes encontrados en la literatura [3.4] muestran que fases amorfas presentan mejor comportamiento electroquímico (sistemas más reversibles) que cuando son calcinadas hasta su temperatura de cristalización, hecho que en nuestro caso no arroja ninguna diferencia entre la fase amorfa

*Capítulo IV*  
*Conclusiones*



UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## CONCLUSIONES

En base a los resultados obtenidos en este trabajo sobre la síntesis e inserción electroquímica de litio en seis molibdatos [ $\text{MMoO}_4$  M Co, Cu, Ni, Mn, Zn y  $\text{Al}(\text{MoO}_4)_3$ ] se obtuvieron las siguientes conclusiones:

1 - Por el *MRS* se logró la síntesis de los seis molibdatos propuestos en este estudio, aunque en el caso del  $\text{CuMoO}_4$  se obtuvo como mezcla con otros molibdatos de este elemento. Se comprobó tal como lo describe la literatura, que los compuestos sintetizados por este método de síntesis requieren en general de menores temperaturas y tiempos de calentamiento que lo requerido al emplear el *MRES*. Adicionalmente, podemos mencionar que algunos de los compuestos obtenidos por esta ruta de síntesis se descomponen a temperaturas menores que las requeridas para los mismos, obtenidos por el *MRES*. Cinco de los seis molibdatos precipitaron en forma del hidrato, solo el  $\text{Al}(\text{MoO}_4)_3$  precipitó como fase amorfa.

Mayor cristalinidad se observó en las fases obtenidas por el *MRES*.

En ambos métodos de síntesis los productos presentaron variedad de colores antes y después de ser quemados, característica que abre la posibilidad de un estudio enfocado hacia su utilización como colorantes o pigmentos.

2 - Un mejor comportamiento electroquímico en relación con capacidad de inserción se presenta en las fases sintetizadas por el *MRS* hasta del 40% mayor ( $\text{ZnMoO}_4$ ) para las mismas condiciones experimentales. Pero debemos recordar que para este molibdato se requieren estudios mediante técnicas de caracterización distintas a las empleadas en este trabajo para establecer con claridad la correcta fórmula elemental del mismo. Sin embargo, de manera general por ambos métodos de síntesis se observó que la cantidad

de átomos de litio por átomo metálico ( $\text{Li} \approx \text{M}$ ) fue alta del orden de 4 (para potenciales de trabajo entre 3 y 0.2V)

Aparentemente aun para productos obtenidos por el mismo método de síntesis (MRS) el grado de cristalinidad influye de manera importante en los resultados electroquímicos como se pudo comprobar en algunos molibdatos evaluados a distintas temperaturas de quemado ( $\text{NiMoO}_4$ ,  $\text{CuMoO}_4$ ,  $\text{MnMoO}_4$ )

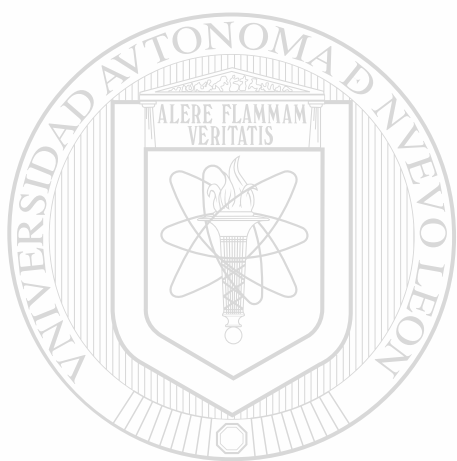
3 - Al trabajar sobre potenciales de trabajo cercanos a cero (3 a 0.02V) se observó para los productos obtenidos por ambos métodos de síntesis que el sistema presentó un comportamiento altamente irreversible sin embargo al aumentar el potencial mínimo de trabajo a 0.5V el intervalo en el que el litio pudo ser removido reversiblemente aumentó de manera importante. Estos resultados nos llevan a establecer el óptimo rango de composición y voltaje en que el sistema presenta las mejores características para estudiarse más detalladamente en sistemas de baterías recargables.

4 - No se pudo determinar una constante que nos permitiera afirmar que la reducción del molibdeno en las fases se realiza a partir de determinado potencial y/o concentración pero quedó clara la influencia del estado de oxidación de los metales distintos al molibdeno en el comportamiento electroquímico.

## DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

5 - Es evidente el deterioro que sufre el retículo cristalino en las fases de  $\text{NiMoO}_4$  y  $\text{ZnMoO}_4$  (ambas del MRS) hecho que se manifiesta por medio de la técnica de difracción de rayos-x in-situ. Existe una total pérdida de cristalinidad al final del primer ciclo de carga-descarga generándose en cada caso productos muy diferentes a los de partida como lo prueba el hecho de que el comportamiento de cada compuesto en oxidación es diferente.

# *Bibliografía*



# UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## Bibliografía

---

- [1] Petet G Bruce Solid State electrochemistry, 7 (1995) 144
- [2] Julian Morales An Quim 87 (1991) 691
- [3] J M Tarascon S Denis E Baudrin and M Touboul J Electrochem Soc 7 (1995) 196
- [4] Catherine Sigala Dominique Guvomar Yves Piffard et Michel Tournoux, C R Acad Sci t 320 Serie Iib (1995) 523-529
- [5] S R S Parabakaran M S Michael S Radha Krishna and C Julien J MATER Chem 7[9] (1997) 1791-1796
- [6] Luis Sanchez and Jean-Pierre Pereira-Ramos J Mater Chem 7[3] (1997) 471-473
- [7] D Caurant N Bailier B Garcia, J P Pereira-Ramos Solid State Ionics, 91 (1996) 45-54
- [8] W M Reiff J H Zhang and C C Torardi, J Solid State Chem , 62 (1986) 231
- [9] Lars Kihlborg, Arkiv For Kemt Band 21 nr 44 (1963) 471-495
- [10] Fred W Dampier J Electrochem Soc Vol 121 No 51 (1974) 656-660
- 
- [11] Lars Kihlborg Arkiv For kemt, Band 21 nr 34 (1963) 357-364
- 
- [12] S R S Prabakaran M S Michael T Prem Kumar, A Mani K Athinaravanaswamy and R Gangadharan J Mater Chem 5 (1995) 1035
- [13] M Touboul and A Popot Rev Chim Miner 22(1985)610, J Thermal Anal 31 (1986) 117
- [14] G W Smith and J A Ibers Acta Cryst 19 (1965) 269-275
- [15] T M Yanushkevich V M Zhukovskii and E V Tkachenko Zh Neorg Kim 23[9] (1978) 2485-2492 Russ J Chem (Engl Transl) 23[9] (1978) 1372-1376
- [16] S C Abrahams and J M Reedy J Chem Phys 43 (1965) 2533-2543
- [17] T M Yanushkevich V M Zhukovskii, and V M Us't'vantsev, Zh Neorg Khim , 19[7] (1974) 1132-1136 Russ J Inorg Chem (Engl Transl) 19[7] (1974) 1056-1058

- [15] S.C. Abrahams, J. L. Bernstein and P. B. Jameson, *J. Chem. Phys.* **48** (1968) 2619-2629
- [19] Plavasova I., *J. Struct. Chem. (USSR)* **17** (1976) 647
- [20] Rao C. N. R., J. Gopalakrishnan, *New Directions in Solid State Chemistry*, Cambridge University Press, Cambridge, U.K., 1986
- [21] Anthony R. West, *Solid State Chemistry and its Applications* (Ed. Wiley), **2** (1984) 5
- [22] Wold A., K. Dwight, *Solid State Chemistry, Synthesis, Structure and Properties of Selected Oxides and Sulfides*, Chapman & Hall Inc., U.S.A., 1993
- [23] Plavasova, Kara Kchev, *Inorg. Mater. (Engl. Trans.)* **8** (1972) 100
- [24] Nassau, Abrahams, *J. Cryst. Growth*, **2** (1968) 136
- [25] Tritio, F. F. et al., *J. Less-Common Met.*, **36** (1974) 305
- [26] *Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr.* **25-19** (1982) 62
- [27] *Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr.* **25-21** (1984) 132
- [28] Goldish, Union Oil Research Center, Brea, California, U.S.A. Private Communication
- [29] Muellemeetsre, J. Penigault, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1975) 1920
- 
- [30] Corbet, Evraud, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1975) 751
- [31] Cortine, Cord, Pannetier et al., *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1968) 4816
- [32] Gram, J., Costamagna, J., *Powder Diffraction*, **4** (1989) 233
- [33] R. D. Shanno, *Acta Cryst.* **a32** (1975) 1920



