

UCH - FC  
DOC 12  
S 2115  
c-1

**SÍNTESIS Y DETERMINACION DE PROPIEDADES ELECTROQUÍMICAS  
ANISOTRÓPICAS EN COMPUESTOS DE INTERCALACIÓN DE SULFURO DE  
MOLIBDENO**

**Tesis**

**entregada a la**

**Universidad de Chile**

**en cumplimiento parcial de los requisitos**

**para optar al grado de**

**Doctor en Química**

**Facultad de Ciencias**

**por**

**VÍCTOR HUGO SÁNCHEZ MOLINA**

**Octubre, 2000**



**Director de Tesis: Dr. Guillermo González Moraga**

**UNIVERSIDAD DE CHILE  
FACULTAD DE CIENCIAS**



**INFORME DE APROBACIÓN  
TESIS DE DOCTORADO**

Se informa a la comisión de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la Tesis de Doctorado presentada por el candidato

**VÍCTOR HUGO SÁNCHEZ MOLINA**

Ha sido aprobada por la Comisión de Evaluación de la tesis como requisito para optar al grado de Doctor en Química, en el examen de Defensa de tesis rendido el día 15 de Junio del 2000.

Director de Tesis.

Dr. Guillermo González Moraga

A large, stylized handwritten signature in blue ink, appearing to be "G. González Moraga", written over a horizontal dotted line.

Comisión de Evaluación de Tesis

Dr. Ricardo Letelier

A handwritten signature in blue ink, appearing to be "Ricardo Letelier", written over a horizontal dotted line.

Dr. Jaime Retuert

A handwritten signature in blue ink, appearing to be "Jaime Retuert", written over a horizontal dotted line.

Dr. Galo Cárdenas

A handwritten signature in blue ink, appearing to be "Galo Cárdenas", written over a horizontal dotted line.

Dr. Jaime Llanos

A handwritten signature in blue ink, appearing to be "Jaime Llanos", written over a horizontal dotted line.

Dr. Ricardo Ávila

A handwritten signature in blue ink, appearing to be "Ricardo Ávila", written over a horizontal dotted line.



**A MI GRAN FAMILIA**

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Director de esta Tesis, Dr. Guillermo González Moraga por haberme acogido en su grupo de trabajo.

Deseo agradecer el apoyo y amistad que he recibido de los profesores, compañeros y amigos que integran el Laboratorio de Síntesis Inorgánica y Electroquímica.

Además agradezco al Dr. Werner Blau del Trinity College de Dublín, Irlanda y al Dr. Carlos Pico de la Universidad Complutense de Madrid, España por su colaboración con este proyecto.

A Conicyt quién financió mis estudios por un periodo de cuatro años y a Fondecyt vía proyecto N° 2950038.

También quiero agradecer a los integrantes de mi Comisión de Evaluación de Tesis, quienes a través de los años se han convertido en amigos o tíos, por sus valiosos consejos.

Finalmente agradezco a mis compañeros de Postgrado en Química por su constante preocupación y a todos mis colaboradores anónimos siempre dispuestos a aclarar dudas.



<b>2</b>	<b>CAPITULO 2</b>	<b>COMPUESTOS DE INTERCALACIÓN DE</b>	<b>21</b>
		<b>SULFURO DE MOLIBDENO</b>	
<b>2.1</b>	<b>Aspectos generales de la intercalación</b>		<b>21</b>
<b>2.1</b>	<b>Intercalación en sulfuro de molibdeno</b>		<b>23</b>
<b>2.2</b>	<b>Técnicas instrumentales empleadas en la caracterización primaria de los productos</b>		<b>24</b>
<b>2.2.1</b>	<b>Análisis elemental</b>		<b>24</b>
<b>2.2.2</b>	<b>Difracción de rayos -X</b>		<b>24</b>
<b>2.2.3</b>	<b>Análisis térmico diferencial y termogravimétrico</b>		<b>25</b>
<b>2.3</b>	<b>Preparación de compuestos de intercalación</b>		<b>26</b>
<b>2.3.1</b>	<b>Síntesis de la matriz litiada</b>		<b>26</b>
<b>2.3.2</b>	<b>Generación de precursores de compuestos de intercalación</b>		<b>27</b>
<b>2.3.2.1</b>	<b>Preparación del precursor exfoliado</b>		<b>27</b>
<b>2.3.2.2</b>	<b>Preparación del precursor expandido</b>		<b>28</b>
<b>2.3.3</b>	<b>Intercalación a partir del precursor exfoliado</b>		<b>29</b>

<b>2.3.4</b>	<b>Intercalación a partir del precursor expandido</b>	<b>29</b>
<b>2.4</b>	<b>Resultados de la síntesis</b>	<b>31</b>
<b>2.4.1</b>	<b>Estequiometría</b>	<b>31</b>
<b>2.4.2</b>	<b>Estructura</b>	<b>35</b>
<b>2.5</b>	<b>Discusión</b>	<b>37</b>
<b>2.5.1</b>	<b>Aspectos estructurales</b>	<b>37</b>
<b>2.5.2</b>	<b>Generación de compuestos de intercalación</b>	<b>39</b>
<b>2.5.2.1</b>	<b>Obtención de precursores</b>	<b>39</b>
<b>2.5.2.1.1</b>	<b>Preparación del precursor exfoliado</b>	<b>39</b>
<b>2.5.2.1.2</b>	<b>Preparación del precursor expandido</b>	<b>40</b>
<b>2.5.2.2</b>	<b>Obtención de compuestos de intercalación</b>	<b>44</b>
<b>CAPÍTULO 3 PROPIEDADES ELECTROQUÍMICAS</b>		<b>50</b>
<b>3.1</b>	<b>Propiedades electroquímicas del estado sólido</b>	<b>50</b>
<b>3.2</b>	<b>Caracterización electroquímica</b>	<b>52</b>

<b>3.2.1</b>	<b>Conductividad electrónica</b>	<b>52</b>
<b>3.2.1.1</b>	<b>Método de corriente alterna</b>	<b>52</b>
<b>3.2.1.2</b>	<b>Condiciones experimentales</b>	<b>53</b>
<b>3.2.2</b>	<b>Conductividad iónica y difusividad</b>	<b>55</b>
<b>3.2.2.1</b>	<b>Método de polarización en celdas simétricas</b>	<b>55</b>
<b>3.2.2.2</b>	<b>Aspectos teóricos</b>	<b>55</b>
<b>3.2.2.3</b>	<b>Polarización galvanostática</b>	<b>57</b>
<b>3.2.2.3.1</b>	<b>Coeficiente de difusión</b>	<b>57</b>
<b>3.2.2.3.2</b>	<b>Conductividad iónica</b>	<b>60</b>
<b>3.2.2.4</b>	<b>Condiciones experimentales</b>	<b>61</b>
<b>3.3</b>	<b>Resultados de la caracterización electroquímica</b>	<b>63</b>
<b>3.3.1</b>	<b>Conductividad electrónica</b>	<b>63</b>
<b>3.3.2</b>	<b>Conductividad iónica</b>	<b>65</b>
<b>3.3.3</b>	<b>Coeficiente de difusión</b>	<b>66</b>
<b>3.4</b>	<b>Discusión de la caracterización electroquímica</b>	<b>67</b>



<b>3.4.1</b>	<b>Conductividad electrónica</b>	<b>67</b>
<b>3.4.2</b>	<b>Conductividad iónica</b>	<b>71</b>
<b>3.4.3</b>	<b>Coefficiente de difusion</b>	<b>72</b>
 <b>CAPITULO 4 ANISOTROPÍA EN COMPUESTOS LAMINARES</b>		 <b>74</b>
<b>4.1</b>	<b>Anisotropía estructural</b>	<b>74</b>
<b>4.2</b>	<b>Anisotropía de propiedades químicas</b>	<b>75</b>
<b>4.3</b>	<b>Anisotropía en propiedades electroquímicas</b>	
<b>4.4</b>	<b>Preparación de muestras para la detección de propiedades electroquímicas anisotrópicas</b>	<b>78</b>
<b>4.4.1</b>	<b>Técnica instrumental</b>	<b>78</b>
<b>4.4.2</b>	<b>Condiciones experimentales</b>	<b>79</b>
<b>4.5</b>	<b>Resultados de la caracterización anisotrópica</b>	<b>80</b>
<b>4.5.1</b>	<b>Anisotropía en MoS<sub>2</sub></b>	<b>80</b>
<b>4.5.1.1</b>	<b>Detección de anisotropía por difracción de rayos-X</b>	<b>80</b>

<b>4.5.1.2</b>	<b>Comportamiento de la conductividad con la presión</b>	<b>82</b>
<b>4.5.1.3</b>	<b>Anisotropía en la conductividad electrónica en MoS<sub>2</sub></b>	<b>84</b>
<b>4.5.2</b>	<b>Anisotropía en compuestos de intercalación</b>	<b>85</b>
<b>4.5.2.1</b>	<b>Anisotropía en la conductividad electrónica</b>	<b>85</b>
<b>4.5.2.2</b>	<b>Anisotropía en la conductividad iónica</b>	<b>86</b>
<b>4.5.2.3</b>	<b>Anisotropía en el coeficiente de difusión</b>	<b>86</b>
<b>4.6</b>	<b>Discusión</b>	<b>88</b>
<b>4.6.1</b>	<b>Desarrollo de un modelo para el comportamiento anisotrópico de la conductividad electrónica en MoS<sub>2</sub></b>	<b>90</b>
<b>4.6.1.1</b>	<b>Determinación de la componente conductividad anisotrópica pura <math>\sigma_{\alpha}</math></b>	<b>91</b>
<b>4.6.1.2</b>	<b>Determinación de la componente conductividad interpartícula pura <math>\sigma_{ip}</math></b>	<b>94</b>
<b>4.6.1.3</b>	<b>Correlación teórico-experimental del comportamiento anisotrópico</b>	<b>96</b>
<b>4.6.1.4</b>	<b>Factor anisotrópico <math>\alpha_{\sigma}</math></b>	<b>98</b>
<b>4.6.2</b>	<b>Efecto de la temperatura en la conductividad electrónica</b>	<b>99</b>
<b>4.6.3</b>	<b>Anisotropía en compuestos de intercalación</b>	<b>104</b>

<b>5</b>	<b>CONCLUSIONES</b>	<b>108</b>
	<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>110</b>
	<b>APÉNDICE 1</b>	<b>114</b>
	<b>APÉNDICE 2</b>	<b>120</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.1</b>	Diseño de una batería en base a litio.	8
<b>Figura 1.2</b>	Estructura laminar del $\text{MoS}_2$ . Coordinación octaédrica y prismática trigonal.	13
<b>Figura 1.3</b>	Esquema simple del modelo de bandas.	14
<b>Figura 1.4</b>	Diagrama de bandas (DOS) de algunos sulfuros de metales de transición de coordinación.	15
<b>Figura 1.5</b>	Representación de un compuesto de intercalación. El huésped se ubica entre las láminas covalentes del dicalcogenuro de metal de transición.	16
<b>Figura 2.1</b>	Análisis termogravimétrico de $\text{MoS}_2$ intercalado con dietilamina.	33
<b>Figura 2.2</b>	Patrones de difracción de compuestos de intercalación de $\text{MoS}_2$ con diferentes aminas usando el precursor exfoliado.	35
<b>Figura 2.3</b>	Cambio de estructura de prismático trigonal a octaédrico detectada por el comportamiento del coeficiente de difusión a diferentes cantidades de litio intercalada. <sup>17</sup>	38
<b>Figura 2.4</b>	Patrones de difracción a tres tiempos diferentes de reacción en la preparación del exfoliado bajo vapor de agua.	41
<b>Figura 2.5</b>	Variación de las intensidades de las señales de difracción, de los ángulos indicados en la figura, en la preparación del compuesto exfoliado bajo vapor de agua.	42
<b>Figura 2.6</b>	Cuociente entre los índices de intercalación experimental y teórico versus número de átomos de carbono presentes en la cadena alifática R.	46
<b>Figura 2.7</b>	Esquema de atrapamiento-apilamiento en la formación de un compuesto de intercalación.	48
<b>Figura 2.8</b>	Esquema de reacción en la preparación de compuestos de intercalación usando el precursor expandido.	49
<b>Figura 3.1</b>	Esquema de una celda simétrica con electrodos bloqueadores de iones.	54
<b>Figura 3.2</b>	Curva de polarización en celda simétrica para el compuesto $\text{Li}_{0.01}\text{MoS}_2$ (d-but) <sub>0.19</sub> .	59

<b>Figura 3.3</b>	Celda simétrica con electrodos bloqueadores de electrones.	62
<b>Figura 3.4</b>	Gráfico de Arrhenius para compuestos de intercalación de MoS <sub>2</sub> con aminas.	63
<b>Figura 3.5</b>	Valores de conductividad electrónica en función del número de carbonos presentes en R en el compuesto genérico Li <sub>x</sub> MoS <sub>2</sub> (HNR <sub>2</sub> ) <sub>y</sub> .	69
<b>Figura 3.6</b>	Comportamiento de la conductividad con el índice estequiométrico y en MoS <sub>2</sub> (huésped) <sub>y</sub> .	70
<b>Figura 4.1</b>	Sistema utilizado en el prensado de muestras.	78
<b>Figura 4.2</b>	Razón entre los patrones de difracción de rayos-x entre las señales obtenidas desde una muestra pastillada puesta en posición vertical y las intensidades de polvo experimental y teórico.	81
<b>Figura 4.3</b>	Variación de la densidad con la presión aplicada, obtenida utilizando un molde cuadrado.	82
<b>Figura 4.4</b>	Comportamiento de la conductividad electrónica en MoS <sub>2</sub> en posición vertical y horizontal.	83
<b>Figura 4.5.</b>	Gráfica de Arrhenius para MoS <sub>2</sub> , obtenidas en dirección horizontal y vertical	84
<b>Figura 4.6</b>	Definición del vector anisotrópico de la conductividad electrónica.	91
<b>Figura 4.7</b>	Comportamiento del ángulo anisotrópico $\theta$ con la presión de compactación sobre muestras policristalinas.	92
<b>Figura 4.8</b>	Comportamiento teórico de la conductividad horizontal ( $\sigma_{\alpha h}$ ) y vertical ( $\sigma_{\alpha v}$ ) con la presión.	93
<b>Figura 4.9</b>	Comportamiento lineal de la conductividad interpartícula horizontal ( $\sigma_{ip h}$ ) y vertical ( $\sigma_{ip v}$ ) a presiones de compactación cercanas a cero.	94
<b>Figura 4.10</b>	Comportamiento teórico de la conductividad interpartícula horizontal ( $\sigma_{ip h}$ ) y vertical ( $\sigma_{ip v}$ ), extrapolado del comportamiento experimental a presiones de compactación cercanas a cero.	95

<b>Figura 4.11</b>	Correlación teórico experimental de la conductividad total ( $\sigma_T$ ) evaluada en las posiciones horizontal ( $\sigma_H$ ) y vertical ( $\sigma_V$ ).	97
<b>Figura 4.12</b>	Evolución del factor anisotrópico $\alpha_\sigma$ con la presión de compactación.	98
<b>Figura 4.13</b>	Gráficos de Arrhenius para la conductividad electrónica utilizando diferentes valores para la energía de activación.	101
<b>Figura 4.14</b>	Variación de la energía de activación experimental con la energía de activación en el monocristal.	103
<b>Figura 4.15</b>	Comparación de cristalinidad entre un compuesto de intercalación y $\text{MoS}_2$ .	104
<b>Figura 4.16</b>	Comparación del comportamiento de la conductividad electrónica con la presión entre $\text{MoS}_2$ y el compuesto intercalado con dibutilamina, evaluado en posición vertical.	105
<b>Figura 4.17</b>	Esquema idealizado de muestra prensada.	106
<b>Figura A-1</b>	Diagramas de Nyquist (a, b, c) y la representación de sus circuitos equivalentes (d, e, f) respectivamente.	119
<b>Figura A-2</b>	Desviación mínima del potencial a tiempo infinito con respecto a potenciales estimados teóricos.	123

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 2.1</b>	Diferentes métodos utilizados en la preparación de compuestos de intercalación.	22
<b>Tabla 2.2</b>	Índice de intercalación del huésped en compuestos de intercalación de MoS <sub>2</sub> preparados por los métodos del precursor exfoliado y expandido.	31
<b>Tabla 2.3</b>	Análisis termogravimétrico de compuestos de intercalación. Pérdidas de peso en %.	34
<b>Tabla 2.4</b>	Distancias interlaminares (parámetro c) de compuestos de intercalación de MoS <sub>2</sub> obtenidos con diferentes precursores.	36
<b>Tabla 2.5</b>	Asignación de señales de difracción a diferentes etapas en la generación del precursor exfoliado bajo vapor de agua.	43
<b>Tabla 2.6</b>	Índices de intercalación (y) en fórmula MoS <sub>2</sub> (huésped) <sub>y</sub> .	45
<b>Tabla 3.1</b>	Parámetros utilizados en la determinación de conductividad electrónica con la técnica EIS.	53
<b>Tabla 3.2</b>	Conductividad electrónicas y Entalpía de activación para MoS <sub>2</sub> y compuestos de intercalación.	64
<b>Tabla 3.3</b>	Conductividad de Li <sup>+</sup> en compuestos de intercalación.	65
<b>Tabla 3.4</b>	Coefficiente de difusión de Li <sup>+</sup> en compuestos de intercalación de MoS <sub>2</sub> .	66

<b>Tabla 4.1</b>	Dimensiones de las muestras en la determinación de propiedades electroquímicas anisotrópicas.	79
<b>Tabla 4.2</b>	Anisotropía en la conductividad eléctrica en MoS <sub>2</sub> y compuestos de intercalación.	85
<b>Tabla 4.3</b>	Anisotropía en la conductividad iónica de compuestos de intercalación preparados por el método de expansión.	86
<b>Tabla 4.4</b>	Anisotropía en el coeficiente de difusión para compuestos de intercalación preparados por el método de expansión.	87



## RESUMEN

El presente trabajo de tesis, que se inscribe en el área de la Ciencia de Materiales, pretende contribuir al conocimiento de la química de compuestos de intercalación y, en especial, de aquellos derivados del sulfuro de molibdeno.

La estructura laminar del sulfuro de molibdeno permite la intercalación entre sus láminas de variadas especies químicas denominadas huésped. En este trabajo se eligió especialmente una serie de dialquilaminas y litio con el fin de establecer correlaciones de: estructura, propiedades electroquímicas, síntesis y anisotropía en los compuestos. Las dialquilaminas estudiadas fueron dietil-, dibutil-, dipentil- y dihexilamina.

Se estudiaron dos rutas de síntesis, las cuales condujeron a dos familias de compuestos de intercalación. Cada uno de los caminos sintéticos fue analizado relacionando la estequiometría y la estructura final del compuesto.

Las propiedades electroquímicas estudiadas indicaron que los materiales poseen buena conductividad electrónica y que ésta depende fuertemente de la cantidad de especie huésped presente en el espacio interlaminar. Puesto que se trata de especies dadoras, una mayor presencia de éstas en la matriz genera una mayor transferencia de carga, con lo cual se mejoran las propiedades conductoras del material.

La conductividad iónica y el coeficiente de difusión de litio se determinaron utilizando un arreglo de celda simétrica con electrodos bloqueadores de electrones. Mediante el estudio del comportamiento del proceso de polarización se determinaron

los parámetros característicos; potencial a tiempo infinito y tiempo de relajación  $\tau$ , con los cuales se evalúan esas propiedades.

Todos los compuestos estudiados mostraron un buen grado de cristalinidad, lo que permitió separar las componentes anisotrópicas de las propiedades electroquímicas. El comportamiento anisotrópico fue evaluado en función de la dirección en que se ejerce la presión en la preparación de las muestras; vertical y horizontal. La anisotropía también fue detectada mediante difracción de rayos-X. Un estudio de la conductividad con la presión permitió generar modelos que permitieron comprender la relación entre el ordenamiento de las micropartículas en muestras prensadas y las propiedades electroquímicas anisotrópicas experimentales.

## ABSTRACT

The aim of this work, which belongs to the area of the Materials Chemistry, is to contribute to the knowledge of the chemistry of intercalation compounds, specially those derived from molybdenum disulfide.

Molybdenum disulfide has a laminar structure which allows the intercalation of different kinds of chemical species between its layers. In order to get the relationships between structure, electrochemical properties, anisotropy and synthesis of these compounds, lithium and a set of secondary amines (diethyl-, dibutyl-, dipentyl- and dihexylamine) were chosen as guests.

The synthesis of these compounds was carried out using two different ways of preparation. Then, each synthetic route was analysed using relationships between the stoichiometry and the final structure of the obtained compounds.

The material under study showed good electronic conductivities. This conductivity was strongly dependent on the amount of the guest compound located in the interlayer space. As the guests are always donors species, larger concentration in the matrix produces larger charge transfer, thus improving the conduction properties of the products.

Ionic conductivity and lithium diffusion coefficient were obtained by using DC polarization on a symmetric electron-blocking electrode cell. Some characteristics parameters, namely infinite time potential and relaxation time, which were used in turn to get the properties mentioned above, were obtained analysing the behaviour of the polarization process.

All of the compounds showed good crystallinity which allowed us to get separately the anisotropic components of the electrochemical properties. The anisotropic behaviour was evaluated considering the pressure direction (vertical and horizontal) that was employed to get the pressed samples. This property also was detected by using X-ray diffraction pattern. On the other hand, the study of the pressure dependence on the electronic conductivity allowed us to develop models that were used to understand the relationships that occur between the arrangement on the microlayer in the pressed samples and the anisotropic electrochemical behaviour observed experimentally.

## **CAPÍTULO 1      CONCEPTOS GENERALES DE COMPUESTOS LAMINARES**

### **1.1            MATERIALES APTOS PARA LA GENERACIÓN DE ENERGÍA**

La historia del hombre muestra que los recursos naturales se han aprovechado tanto en su forma original como con distintos niveles de manufactura. El grado de manufactura al que se les ha sometido, ha ido de la mano con los avances científicos y tecnológicos; sin embargo en ello no ha existido siempre un compromiso con conceptos fundamentales tales como calidad de vida y protección del medio ambiente. Esto ha generado, entre otros, la sobreexplotación de los recursos naturales y el subsiguiente deterioro del medio ambiente. El problema fundamental a este respecto es encontrar soluciones coherentes que permitan simultáneamente evitar el deterioro de la naturaleza, mejorar la calidad de vida, y avanzar en la tecnología que el modernismo requiere.

Desde la década del 70 ha existido un creciente interés por encontrar soluciones eficientes que apunten en la dirección de mejorar la salud general del planeta. Tales soluciones son intrínsecamente dinámicas. Se ha suscitado una suerte de juego científico-tecnológico en el que innumerables actores abordan diferentes problemas desde diversas perspectivas en el campo de las mas distintas áreas del conocimiento. Esta dinámica no sólo permite generar respuestas concretas a problemas específicos, sino que también conocimiento fundamental que, en el caso de las ciencias duras, está a menudo relacionado con las propiedades y comportamientos íntimos de la materia. La Química ha sido evidentemente un actor importante en esta dinámica y, su aporte a la humanidad ha sido relevante tanto en la generación de conocimiento fundamental como encontrando respuestas concretas a problemas específicos. Así, durante las últimas décadas, los químicos han

dedicado abundante trabajo en obtener compuestos que puedan ser utilizados como materiales en aplicaciones tecnológicas beneficiosas y lo menos dañino posible para el medio ambiente.

Un ejemplo de lo anterior es una de las grandes tareas que se ha propuesto la ciencia en general, y a la que pretende contribuir este trabajo: la obtención de materiales que sean capaces de almacenar y generar energía en forma eficiente y limpia desde el punto de vista ambiental. Desde el punto de vista químico, esto plantea inmediatamente preguntas tales como ¿ Cuáles son las propiedades que hacen que un material sea capaz de producir o acumular energía?, ¿ Es posible que la energía acumulada pueda ser convertida eficientemente en energía eléctrica?, ¿ Cuáles son los factores que influyen en el proceso de transformación? y por último, ¿ Será posible manejar las variables relacionadas con la acumulación y generación de energía de manera tal que se obtengan materiales versátiles que permitan ser sintonizados tanto química como físicamente para ser utilizados en diversas aplicaciones específicas ?.

Como respuestas a lo antes mencionado, aparecen dos ideas generales que permiten visualizar grupos de materiales que cumplen con las condiciones básicas. La primera es aquella en que la fuente primaria de energía es el sol y se preocupa de la conversión de energía solar en trabajo. El mecanismo general de generación de energía consiste hacer incidir luz solar sobre un material semiconductor tipo  $n$  apropiado, de tal manera que los electrones en orbitales HOMO sean llevados a orbitales LUMO del mismo para luego migrar al otro semiconductor tipo  $p$ , produciéndose una circulación de electrones a través de un circuito eléctrico externo. Sin embargo, la eficiencia de este proceso normalmente no sobrepasa el 25% debido a que no todos los electrones realizan el circuito completo. La mayoría de los electrones que han sido llevados a orbitales LUMO del semiconductor tipo  $n$  se

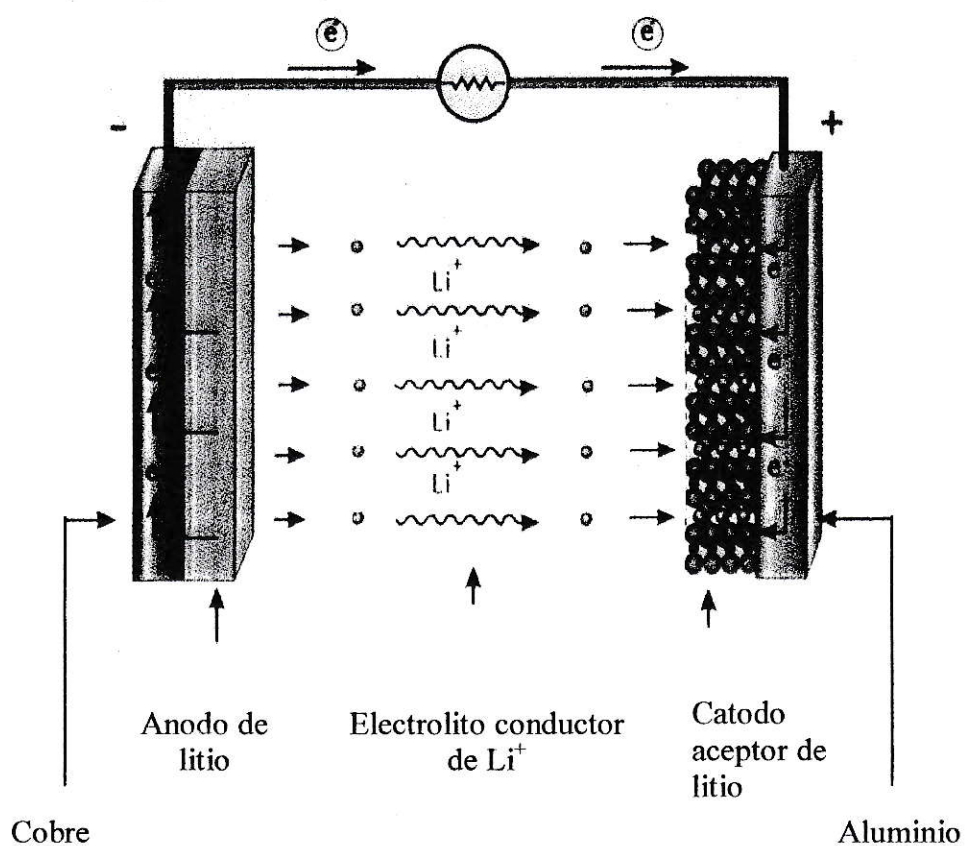
recombinan antes de pasar por el circuito externo. Los avances en este sentido van dirigidos a la estabilización de los electrones en el semiconductor tipo  $n$  de manera de aumentar la probabilidad de flujo por el circuito externo<sup>1</sup>.

La otra idea es aquella en que el flujo de electrones se produce gracias a una diferencia de potencial existente entre, a lo menos, dos semireacciones químicas simultáneas que ocurren en forma espontánea, una de oxidación y otra de reducción. Esta idea es la que da origen al campo de las baterías

Los avances producidos en este último han permitido que en el mercado exista una gran variedad de diseños de baterías<sup>2-7</sup>. Entre ellas se pueden diferenciar dos grandes grupos, primarias y secundarias, pudiendo estos dispositivos ser sólidos o líquidos. Las baterías primarias son aquellas en que la energía química es transformada en energía eléctrica de manera irreversible. En ellas, el sistema sólo puede ser descargado. Cuando las reacciones que generan la fuerza electromotriz del proceso (FEM) son reversibles, se denominan baterías secundarias. Estas últimas, una vez descargadas pueden volver a su estado inicial aplicando energía eléctrica en sentido contrario, de tal manera que las reacciones redox se reviertan y las especies químicas involucradas vuelvan a sus estados originales. En todo caso, cualquiera sea el diseño de la batería; primaria, secundaria, sólida o líquida, se espera que ésta sea: limpia desde el punto de vista ambiental, de larga duración, de volumen y masa pequeños, de gran FEM y de una alta densidad de corriente.

El diseño genérico de una batería consiste en dos electrodos (un cátodo y un ánodo) separados por un medio conductor de iones llamado electrolito. En la figura 1.1 se muestra un ejemplo de batería de litio. En éste, los iones litio producidos espontáneamente en el ánodo se desplazan a través del electrolito hacia el cátodo, mientras los electrones lo hacen por el circuito externo. Una vez que los electrones alcanzan el cátodo, éstos son neutralizados por los iones litio que se insertan en el electrodo positivo.

Debido a su importancia tanto en la cinética como en la termodinámica del proceso de generación de energía, las propiedades tanto del electrolito como de los electrodos siempre deben ser consideradas como de vital importancia en la construcción de una batería.



**Figura 1.1** Diseño de una batería en base a litio.



Desde el punto de vista del electrolito, el interés se ha centrado en la búsqueda de materiales sólidos que posean alta conductividad iónica<sup>7</sup>. Sin embargo, el compromiso de aniones y cationes, para mantener la estabilidad del sólido<sup>8</sup>, impide en general la migración de especies iónicas en el seno de éste. A pesar de ello, existen materiales en que una de las especies iónicas es capaz de migrar con mayor facilidad. En algunos de ellos, la barrera de activación para el proceso es relativamente baja y la conductividad iónica es comparable a la de las sales fundidas o a la de electrolitos en fase acuosa<sup>3,9</sup>. Tales materiales son llamados electrolitos sólidos. Entre ellos los más conocidos: AgI ( $\text{Ag}^+$ ),  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  ( $\text{Ag}^+$ ),  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  conteniendo  $\text{Na}^+$  o  $\text{Li}^+$ , MSICON ("Super Ionic CONductor" conteniendo  $\text{M} = \text{Li}$  o  $\text{Na}$ ),  $\text{Li}_3\text{N}$  ( $\text{Li}^+$ ) y algunos materiales compuestos entre otros<sup>8</sup>.

En general, los electrolitos sólidos que contienen  $\text{Li}^+$  han sido objeto de un mayor interés debido a que este elemento, junto con inducir buena conductividad iónica en el electrolito<sup>8</sup>, genera altos potenciales entre los electrodos (mayor FEM) debido a su alto carácter reductor y que, además, tiene peso bajo, lo que redundaría en la obtención de baterías de mayor eficiencia.

Con respecto a los electrodos, existen requerimientos específicos para tales materiales<sup>10,11</sup>; entre éstos: Ser un compuesto de intercalación, poseer una adecuada conductividad electrónica así como una alta difusividad iónica; formar un contacto físico y químicamente estable con el electrolito; ser capaces de almacenar una cantidad relativamente alta de litio y; generar un potencial alto en circuito abierto. Muchos compuestos de intercalación han mostrado cumplir bien con tales condiciones.

Aunque aquellos requerimientos tan específicos revelan un gran avance en investigación, aún existen muchos aspectos del tema que son poco conocidos. La preparación de nuevos compuestos de intercalación, la aplicación de nuevas rutas de síntesis o la generación de nuevas metodologías de caracterización son ejemplos de

estudios que pueden contribuir a un mejor conocimiento del tema.

La presente tesis se inscribe en el área de los compuestos de intercalación, en su síntesis, propiedades, y cómo éstas pueden ser mejoradas mediante procedimientos relativamente sencillos. Para situar el contexto en que se ha realizado este trabajo, es conveniente primero introducir algunos aspectos esenciales relacionados los compuestos de intercalación, con énfasis especial en compuestos de intercalación del sulfuro de molibdeno.

## 1.2 COMPUESTOS DE INTERCALACIÓN

### 1.2.1 INTERCALACIÓN

En lenguaje químico, la palabra intercalación ha sido asociada con la inserción de especies químicas, llamadas huésped, entre las láminas de un sólido cristalino con estructura laminar, denominado anfitrión o matriz<sup>10</sup>. Entonces, en un compuesto de intercalación se pueden reconocer dos fases; una rígida denominada matriz y una móvil denominada huésped.

### 1.2.2 MATRIZ

Una forma de clasificar los sólidos laminares capaces de generar compuestos de intercalación es la carga eléctrica de las láminas. Así por ejemplo, en los sólidos con láminas neutras los enlaces intralaminares son de tipo covalente y la unión entre ellas es debida a fuerzas del tipo van der Waals. En sistemas con láminas eléctricamente cargadas, éstas se mantienen unidas entre sí por fuerzas esencialmente electrostáticas, originadas por el hecho que el espacio interlaminar está parcial o completamente ocupado por iones o por una combinación de iones y moléculas de solvente<sup>12</sup>.

Una de las familias más importantes de compuestos laminares la conforman los dicalcogenuros de metales de transición de los Grupos 4B, 5B y 6B cuya fórmula general es  $MX_2$ , donde M es un metal de transición y X un elemento calcógeno.

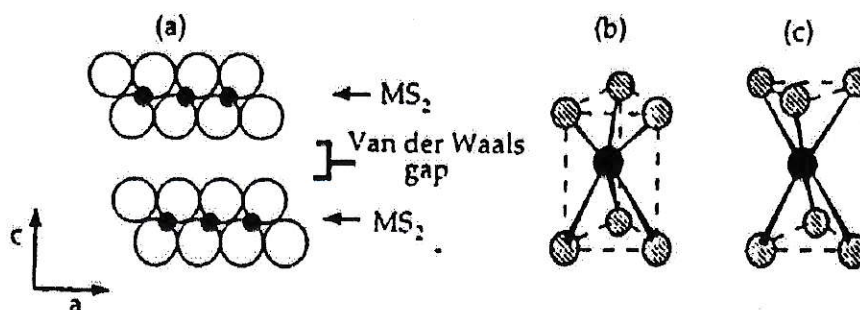
Parte importante del interés en ese tipo de sólidos proviene del hecho que los compuestos de intercalación que forman pueden ser utilizados como electrodos en baterías secundarias. Posiblemente el más conocido de ellos sea el sulfuro de titanio; éste es un material que ha sido ya probado exitosamente en ese campo<sup>10</sup>. El sulfuro

de molibdeno, por su parte, ha sido objeto también de extensas investigaciones pues posee características similares a las del  $TiS_2$  con la ventaja que el  $MoS_2$  se encuentra en la naturaleza con una abundancia relativamente mayor y es por lo mismo económicamente más conveniente.

### 1.2.2.1 ASPECTOS ESTRUCTURALES DE LA MATRIZ

Estructuralmente, en esta familia ( $MX_2$ ) el metal de transición ocupa sitios octaédricos o prismático trigonales definidos entre dos láminas de átomos (Fig. 1.2) de algún elemento calcógeno. Los enlaces en la lámina son fuertes, mientras que las interacciones entre las láminas son considerablemente más débiles. El ordenamiento en forma de sandwich que conforman las unidades básicas X-M-X consiste de un apilamiento en la dirección perpendicular a las láminas de calcógeno. Las diferentes combinaciones de coordinación octaédrica y prismática trigonal para el metal, así como las diferentes secuencias de apilamientos de las láminas, dan origen a una variedad de subestructuras denominadas politipos. La ocurrencia de cualquiera de ellos depende, en principio, de las características del metal de transición. En general se observa que compuestos con metales del grupo 4B tienen estructuras octaédricas. Para los metales del grupo 5B se aprecia que la mayoría de los calcogenuros que éstos forman tienen estructura octaédrica y sólo algunos presentan la prismática trigonal. Para el grupo 6B ocurre lo contrario. En el grupo 7B nuevamente se encuentran estructuras octaédricas pero distorsionadas<sup>13</sup>.

También existe la posibilidad de cambios en la coordinación del metal originados por variaciones de temperatura o inducidos por el proceso de intercalación<sup>2,8</sup>. En el sulfuro de molibdeno, que presenta originalmente una estructura prismática trigonal, se ha observado un cambio de fase desde una prismática trigonal a octaédrica cuando éste intercala litio mas allá de 0.2 moles por mol de  $MoS_2$ <sup>16,17</sup>.

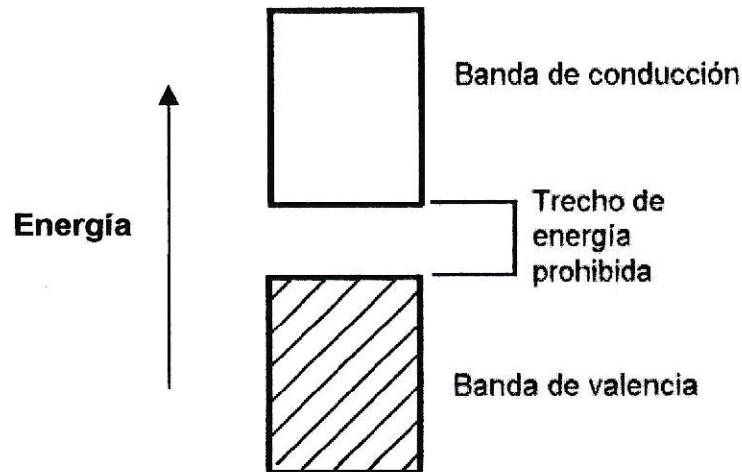


**Figura 1.2** Estructura laminar del MoS<sub>2</sub> (a) Coordinación octaédrica (b) y trigonal prismática (c).

### 1.2.2.2 PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE LA MATRIZ

En un sólido, que generado por la unión de una gran cantidad de átomos, existe un gran número de combinaciones de orbitales atómicos. Éstas producen una gran cantidad de niveles electrónicos con mínimas diferencias de energía entre sí, originando bandas de energía<sup>18</sup>. La formación de un sólido en particular genera bandas de diverso origen. Dependiendo tanto del tipo de orbitales atómicos involucrados como de su simetría, pueden existir entre esas bandas brechas de energía prohibidas para la permanencia de electrones. En analogía a los orbitales moleculares, las bandas pueden estar completamente ocupadas por electrones, parcialmente ocupadas, o bien vacías. A las bandas con energías más altas conteniendo electrones se les denominan bandas de valencia (BV) y a aquellas de menor energía, parcial o totalmente desocupadas, se les denominan bandas de conducción (BC) (Fig. 1.3). La aplicación de la esta Teoría de Bandas permite

entender las propiedades eléctricas de los semiconductores en general y de los dicalcogenuros de metales de transición en particular en una forma relativamente sencilla<sup>18</sup>.

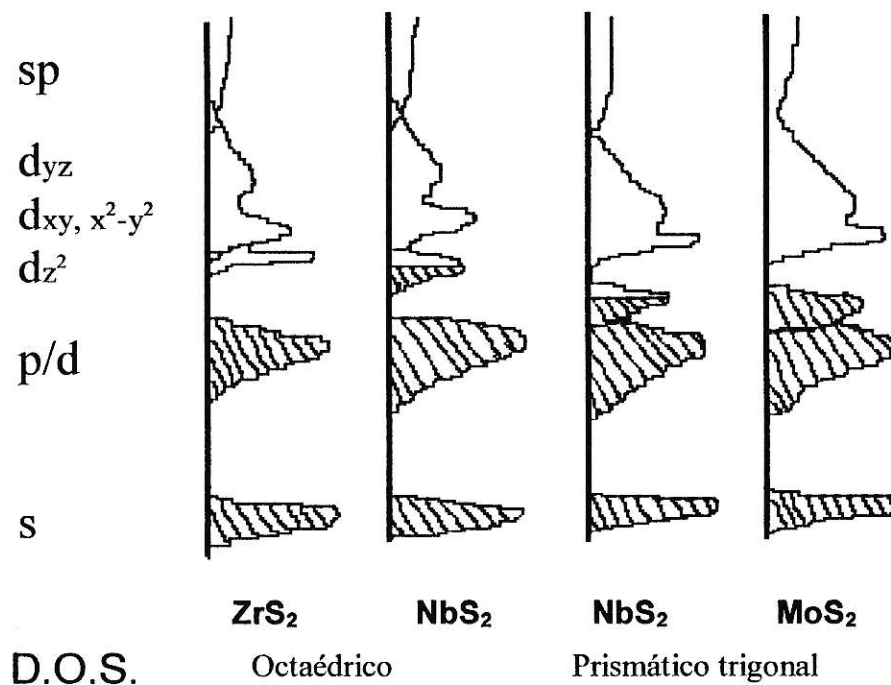


**Figura 1.3** Esquema simple del modelo de bandas para un semiconductor o un aislante. La banda achurada es la de menor energía y está totalmente ocupada por electrones y la banda sin achurar se encuentra desocupada.

La conductividad eléctrica de un material depende de la libertad de movimiento que tengan en su seno las especies cargadas, electrones o huecos. Este movimiento, a su vez, depende de la disponibilidad de estados energéticos para la migración de cargas. En el caso de los conductores metálicos los electrones activos se encuentran ubicados en bandas parcialmente ocupadas. Los materiales que se comportan como semiconductores muestran que la migración de cargas es debida a un salto de energía realizado por los electrones entre una banda totalmente llena (BV) y otra totalmente desocupada (BC); ello implica entregar energía extra al sistema para poblar la banda de conducción. Si la brecha de energía es muy grande ( $E > 4\text{eV}$ ), a los electrones les resultará prácticamente imposible traspasar tal barrera.

A los materiales con estas características se les clasifica como aislantes.

En los dicalcogenuros de metales de transición la banda de valencia es de origen p y d, provenientes del calcógeno en el primer caso y del metal de transición y del calcógeno en el segundo. La naturaleza de la banda de conducción es normalmente d y proviene del elemento metálico como puede ser visualizado en el diagrama de densidad orbital de estados (Fig. 1.4). El sulfuro de molibdeno en particular es un semiconductor. Esta propiedad está determinada por la existencia de una brecha de energía de aproximadamente 1eV entre la parte superior de la banda de valencia, "  $d_{z^2}$  ", y el nivel menos energético de la banda de conducción originada por el resto de los orbitales d del molibdeno<sup>16</sup>.

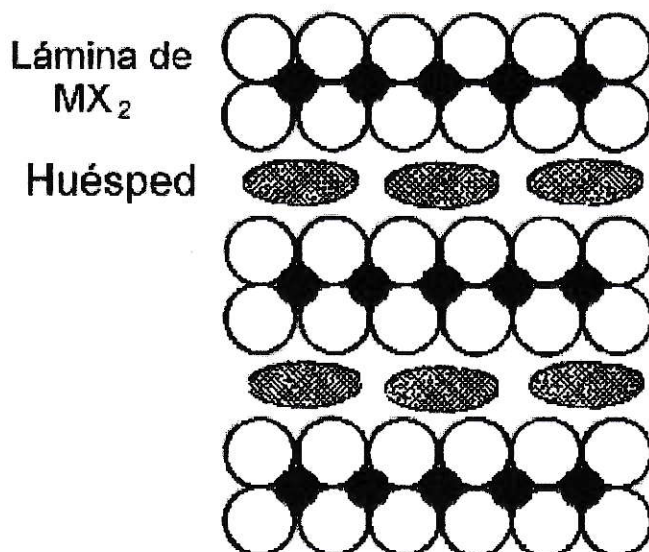


**Figura 1.4** Densidad orbital de estados (DOS) de algunos sulfuros de metales de transición de coordinación octaédrica (ZrS<sub>2</sub>, NbS<sub>2</sub>) y prismático trigonal (NbS<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub>). Las zonas achuradas representan sitios ocupados por electrones<sup>16</sup>.

### 1.2.3 FASE MÓVIL

La fase móvil puede estar constituida por especies iónicas, moleculares o poliméricas que se acomodan en los espacios interlaminares de la matriz (Fig 1.5). Su movilidad dentro de ella puede ser relativamente alta<sup>19</sup> y presentar un estado intermedio entre sólido y líquido.

Entre las especies más utilizadas como huésped se encuentran los metales alcalinos<sup>20</sup>, aminas en general<sup>21</sup> y, últimamente, especies poliméricas tales como polióxido de etileno<sup>22,23,24</sup> y polianilinas<sup>25</sup> entre otros.



**Figura 1.5** Representación de un compuesto de intercalación. El huésped se ubica entre las láminas covalentes del dicalcogenuro de metal de transición.

La intercalación de especies químicas en matrices laminares puede inducir variadas modificaciones en las propiedades de la matriz. Un ejemplo de ello es el aumento en la distancia interlaminares, el que puede variar desde unas décimas hasta unas decenas de Angstroms. La magnitud de la expansión depende tanto del tamaño



de la especie huésped como de la orientación que ella adopte en el espacio interlaminar. Otra modificación importante observada en la preparación de compuestos de intercalación es aquella relacionada con las propiedades eléctricas de la matriz. Dado que generalmente las especies intercaladas son dadoras de electrones, la intercalación produce un aumento en los portadores de carga en la matriz generándose compuestos con conductividades más altas que en los originales e incluso es posible obtener comportamientos de conductores metálicos en matrices que son semiconductores intrínsecos.

### 1.3 INVESTIGACIÓN PROPUESTA

El presente trabajo de tesis busca contribuir al conocimiento de los factores que influyen sobre las propiedades electroquímicas de compuestos de intercalación de sulfuro de molibdeno. Para ello se proyectó detectar y separar las componentes anisotrópicas de propiedades de transporte (conductividad eléctrica, conductividad iónica y difusión de litio) tanto en el sulfuro de molibdeno puro como en algunos de sus compuestos de intercalación. Desde el punto de vista de la química fundamental lo propuesto ayudaría a conocer los cambios asociados a ordenamientos anisotrópicos así como los mecanismos de transporte de tales materiales. Desde un punto de vista de la ciencia aplicada, ello permitiría proyectar los resultados a la preparación de materiales sintonizables para aplicaciones específicas.

Para comprender los mecanismos implicados en la regulación de las propiedades electroquímicas mencionadas, se ha seleccionado como especies huésped a un grupo de dialquilaminas de diferentes tamaños (dietil-, dibutil-, dipentil- y dihexilamina). Dada la experiencia existente en nuestro laboratorio con la intercalación de polióxido de etileno (POE), se realizaron también algunos experimentos con este huésped.

El trabajo se ha enfocado hacia la evaluación de las características anisotrópicas de las propiedades inducidas, por la aplicación de presión, en polvos policristalinos de los materiales seleccionados.

La elección del sistema propuesto está basada en los siguientes hechos:

- El  $\text{MoS}_2$  es un semiconductor laminar típico, con una brecha de energía<sup>39</sup> cercana a 1eV, el cual puede ser modificado mediante intercalación de especies foráneas entre sus láminas<sup>15</sup>. Sus propiedades lo hacen aparecer como un material promisorio para la fabricación de baterías secundarias.

- Tanto las dialquilaminas como el POE han mostrado buena capacidad para ser intercalados en matrices laminares<sup>38,40-43</sup>. Las dialquilaminas modifican la matriz tanto electrónica como estructuralmente. El POE, por su parte, ha sido empleado en polielectrolitos capaces de conducir iones<sup>44</sup>.

- La compactación en condiciones controladas de un material policristalino laminar permite obtener un ordenamiento de las micropartículas en alguna dirección preferencial<sup>3,4</sup>.

La intercalación de especies químicas, dadoras de electrones, va acompañada de una transferencia de carga desde el huésped a la matriz. Las alteraciones producidas en esta última son tanto electrónicas como estructurales.

Debido a las características anisotrópicas de la especie anfitriona se espera que las alteraciones que se produzcan en ella, muestren también direcciones preferenciales.

Las características dadoras de las dialquilaminas deberían inducir en el compuesto una mayor conductividad general por el aumento de especies portadoras. Dado que los electrones se mueven en el seno de la lámina, se espera que la conductividad en el sentido paralelo a las mismas aumente. Este aumento de la conductividad debe ser mayor mientras mayor sea la capacidad dadora de la especie huésped.

Con respecto a la conductividad iónica y difusión de litio, el tamaño de la especie orgánica intercalada debería ser más importante que su capacidad dadora. Se espera entonces que con el aumento del tamaño del huésped aumente también la conductividad iónica y el coeficiente de difusión.

## **1.4 PRESENTACIÓN DEL TRABAJO**

El trabajo tesis se presentará en tres tópicos principales, que serán desarrollados independientemente en los capítulos 2, 3 y 4.

El capítulo 2 tratará tanto de la preparación de los compuestos de intercalación como de su caracterización primaria. En capítulo 3 tratará la caracterización electroquímica tanto del sulfuro de molibdeno como de sus compuestos de intercalación. Por último en el capítulo 4, se evaluarán y analizarán las propiedades electroquímicas anisotrópicas de los compuestos preparados en el transcurso del trabajo de tesis.

## CAPITULO 2 SÍNTESIS DE COMPUESTOS DE INTERCALACIÓN DE SULFURO DE MOLIBDENO

### 2.1 ASPECTOS GENERALES DE LA INTERCALACIÓN

Como ya fue mencionado, la formación de un compuesto de intercalación involucra la inserción de especies químicas, llamadas huésped, entre las láminas de un sólido cristalino con estructura laminar, denominado anfitrión o matriz<sup>10</sup>.

En general el proceso por el cual se forma un compuesto de intercalación tiene características topotácticas. Los cambios estructurales de la matriz son generalmente menores y la principal modificación que se observa es un aumento en las distancias interlaminares. En algunos casos también se observan cambios de fase; por ejemplo el MoS<sub>2</sub> bajo ciertas condiciones puede pasar de una fase prismática trigonal a una octaédrica. Sin embargo, la naturaleza laminar del sólido es siempre retenida<sup>20</sup>.

La fuerza motriz de proceso de intercalación parece ser una transferencia de carga desde el huésped hacia la matriz<sup>26</sup>, por ello las propiedades de esta última pueden ser drásticamente modificadas. En el sulfuro de molibdeno, la intercalación de litio produciría una transferencia de carga desde el orbital s del litio hacia los orbitales d de la banda de conducción de la matriz. Esto es posible al mayor potencial electroquímico de los electrones externos del litio con respecto a los niveles LUMO de la matriz.<sup>56</sup> La banda de conducción, que está originalmente vacía, se puebla parcialmente con los electrones provenientes del metal alcalino; esto, además de un cambio en la estructura de bandas producto del cambio de fase, produce un aumento en la conductividad eléctrica de hasta 4 órdenes de magnitud.

Los métodos usados para la preparación de compuestos de intercalación son

muy variados<sup>27</sup>. Entre ellos, los más importantes se indican en la tabla 2.1. La elección de cualquiera de ellos, para la obtención de un compuesto de intercalación, depende tanto de las características de la matriz como de la naturaleza del huésped.

**TABLA 2.1** Diferentes métodos utilizados en la preparación de compuestos de intercalación.

Reacción directa	La especie huésped es insertada directamente en la matriz $MoS_2 + Bu - Li \rightarrow Li_x MoS_2 + \frac{x}{2} octano$	
Intercambio	Se produce un intercambio de especies huésped entre la matriz y otra especie química. $Na_x TiS_2 + xLiPF_6 \rightarrow Li_x TiS_2 + xNaPF_6$	
Electrointercalación	En una celda electroquímica se produce las reacciones Ánodo : $LiMn_2O_4 \rightarrow Li_{1-x}Mn_2O_4 + xLi^+ + e^-$ Cátodo: $MoS_2 + xLi^+ + e^- \rightarrow Li_x MoS_2$	
Activación química	Exfoliación Atrapamiento	a) Obtención de monoláminas en suspensión $LiMoS_2 + H_2O \rightarrow MoS_2' + LiOH + \frac{1}{2} H_2$ b) Reacción de Intercalación. $MoS_2^* + y(a \text{ min } a) \rightarrow MoS_2(a \text{ min } a)_y$
	Expansión Intercalación	a) Obtención de $MoS_2$ intercalado con LiOH y $H_2O$ $LiMoS_2 + (1+z)H_2O \rightarrow MoS_2' + \frac{1}{2} H_2$ b) Reacción de intercalación $MoS_2^* + y(a \text{ min } a) \rightarrow MoS_2(a \text{ min } a)_y$

$MoS_2^*$  : monoláminas de sulfuro de molibdeno.

$MoS_2^{**}$  :  $MoS_2(LiOH)(H_2O)_z$

## 2.1 INTERCALACIÓN EN SULFURO DE MOLIBDENO

El sulfuro de molibdeno es relativamente inerte a las reacciones de inserción de especies químicas entre sus láminas. Sin embargo hace algunos años fue propuesto un método para generar compuestos de intercalación a partir de este material<sup>23</sup>. Tal método requiere que la matriz sea previamente intercalada con Li. Luego, mediante una hidrólisis rápida se genera MoS<sub>2</sub> activado apto para preparación de compuestos de intercalación. En el caso particular del presente trabajo, esta activación fue llevada a cabo mediante dos técnicas, mencionadas en la tabla 1.1:

- a) Exfoliación.
- b) Expansión.

Durante la obtención de los compuestos de intercalación se requiere la identificación de cada uno de los intermediarios que permiten preparar el producto final. Para ello fue necesario recurrir a diversas técnicas de análisis de tal manera de obtener tanto la caracterización de los intermediarios como de los productos finales.

## **2.2 TÉCNICAS INSTRUMENTALES EMPLEADAS EN LA CARACTERIZACIÓN PRIMARIA DE LOS PRODUCTOS**

### **2.2.1 ANÁLISIS ELEMENTAL**

Análisis de litio: La determinación de litio se realizó por espectroscopía de absorción atómica, empleándose un espectrómetro Perkin Elmer 360. Las muestras sólidas (10mg) se disgregan en agua regia, se evaporan a sequedad y se diluyen en agua hasta completar un volumen de 50 ml de solución. La curva de calibración se construye en el rango de 2-10  $\mu\text{g/ml}$  usando como patrón  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (Merck p.a.). La sensibilidad del método es de 0.021  $\mu\text{g/ml}$ .

Análisis de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre: La determinación se realizó en una estufa Mikro-Halbmikro Henaus por el método de Liebig, que consiste en una oxidación cuantitativa de la muestra con oxígeno como gas de arrastre para dar  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .

### **2.2.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X**

Los diagramas de difracción de rayos-X polvos se obtienen en un difractómetro Siemens D-500 con radiación Cu-K. y monocromador de grafito de 1.5418 Å. Se utilizaron porta-muestras convencionales.



### **2.2.3 ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL Y TERMOGRAVIMÉTRICO**

Los análisis térmicos TG y ATD de las muestras se realizan simultáneamente en un analizador STA 409 NETZSCH con registro de temperatura. Las muestras se calientan en atmósfera de argón y en crisoles de alúmina. La velocidad de calentamiento fue de 10°C/min, la sensibilidad ATD de 500  $\mu$ V y el rango de temperatura de trabajo desde ambiente hasta 600°C.

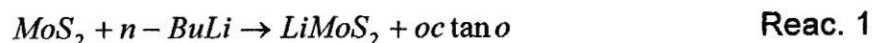
## 2.3 PREPARACIÓN DE COMPUESTOS DE INTERCALACIÓN

Ya fue mencionado que para la preparación de compuestos de intercalación se utilizó en método de activación previa de la matriz. Esta activación requiere el uso de sulfuro de molibdeno litiado, el que es utilizado para obtener dos tipos de precursores de compuestos de intercalación.

### 2.3.1 SÍNTESIS DE LA MATRIZ LITIADA

El sulfuro de molibdeno utilizado (Aldrich 99%) -- que es un polvo policristalino de color plomo, con un tamaño de grano menor a 2  $\mu\text{m}$  -- se coloca en un balón sellado con tapón látex; se seca al vacío durante aproximadamente 4 horas y se mantiene después en atmósfera de argón. Luego se agrega con una jeringa *n*-butillitio 1.6 M en hexano considerando aproximadamente un 20% de exceso respecto a la estequiometría  $\text{MoS}_2:\text{Li}$  ; 1:1. La mezcla se mantiene bajo agitación a 60 °C por aproximadamente 48 horas. El sólido se separa por centrifugación; se lava repetidas veces con *n*-hexano seco; se seca; tras ello, se guarda en tubos sellados bajo atmósfera inerte. La cantidad de litio intercalado se determina por espectroscopia de absorción atómica.

La reacción química correspondiente al proceso de litiación es:



El producto es un sólido policristalino, de color negro y altamente reactivo al aire. El contenido de litio de los productos varía entre 0.9 y 1.1 moles de litio por mol de  $\text{MoS}_2$ .

## 2.3.2 GENERACIÓN DE PRECURSORES DE COMPUESTOS DE INTERCALACIÓN

A partir del  $\text{LiMoS}_2$ , se obtienen dos precursores aptos para la preparación de compuestos de intercalación. Las características tanto físicas como químicas de estos precursores dependen del tratamiento al que es sometida la matriz activada con litio, los cuales son definidos como:

**Precursor exfoliado:** Corresponde a monoláminas de  $\text{MoS}_2$  suspendidas en solución acuosa.

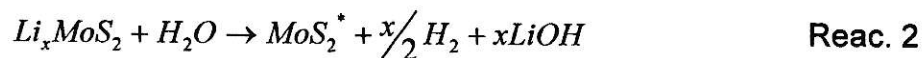
**Precursor expandido:** Corresponde al  $\text{MoS}_2$  intercalado con hidróxido de litio y agua. Su distancia interlaminar característica es bastante mayor que el compuesto original.

### 2.3.2.1 PREPARACIÓN DEL PRECURSOR EXFOLIADO

La preparación de este intermediario consiste en lo siguiente:

A un balón de 500 ml conteniendo aproximadamente 200 ml de agua destilada previamente desaireada, se agrega 1 g. de  $\text{Li}_x\text{MoS}_2$  ( $x \approx 1$ ). Se produce una reacción exotérmica violenta con desprendimiento de  $\text{H}_2$ . Una vez que cesa el desprendimiento visible de  $\text{H}_2$ , se agregan otros 200 ml de agua desaireada; se agita en forma vigorosa repetidas veces; se cierra con un tapón de látex y se somete a vibración de ultrasonido durante unas 4 horas. El producto es una suspensión estable de color negro intenso.

Tal proceso puede ser descrito por la siguiente reacción:



El compuesto identificado como  $\text{MoS}_2^*$  representa al sulfuro de molibdeno exfoliado, monolaminado y suspendido en solución acuosa de  $\text{pH} > 14$ . El análisis químico del sólido muestra que tras de la reacción de exfoliación el litio remanente es del orden de 0.01 moles de litio por mol de  $\text{MoS}_2$ .

### 2.3.2.2 PREPARACIÓN DEL PRECURSOR EXPANDIDO

Como se mencionó, el  $\text{MoS}_2$  litiado es un compuesto muy reactivo. Su simple exposición al aire hace que el material se caliente hasta encandecer, pudiendo alcanzar en su interior temperaturas cercanas a los  $1000^\circ\text{C}$ ; ello hace que se produzcan reacciones laterales que llevan a la destrucción de la matriz. Por ello, la preparación de este compuesto debe ser cuidadosa. La mejor ruta que se ha establecido para su preparación es la siguiente:

Se coloca 1 g. de sulfuro de molibdeno litiado, preparado de acuerdo a lo ya descrito, bajo atmósfera inerte en un tubo de vidrio. Este tubo se conecta a un balón pequeño conteniendo agua destilada y desaireada. El balón se calienta hasta unos  $70^\circ\text{C}$  y el vapor fluye hacia el tubo de reacción. Después de algunos segundos se desconecta y se agita el polvo. Luego se evacua el tubo y se conecta nuevamente a la fuente de vapor. Este procedimiento se repite entre 20 y 30 veces hasta que el tubo de reacción no se caliente al contacto con el vapor de agua. Tras ello, el polvo se esparce en una placa de Petris colocada en el interior de una desecadora, bajo atmósfera que contiene sólo argón y vapor de agua. Se deja allí durante 2 o 3 horas, homogeneizando el polvo cada aproximadamente 15 min en corriente de argón. El producto obtenido es un polvo policristalino negro con alto contenido de litio.

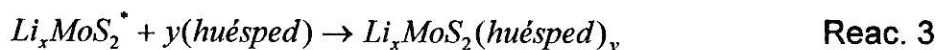
El precursor así preparado puede ser utilizado en ambientes polares o no polares para la obtención de compuestos de intercalación.

### 2.3.3 INTERCALACIÓN A PARTIR DEL PRECURSOR EXFOLIADO

Se agrega directamente un exceso del huésped a la suspensión acuosa, en cantidades 5:1, huésped: matriz. Durante y después de la adición se mantiene una agitación permanente hasta que se observa una suerte de floculación del sólido. En el caso de la dietilamina, ello se logra en forma fácil, separándose el producto como precipitado; en el caso de la dibutilamina, el sólido se mantiene en el seno del líquido; y, en el caso de la dihexilamina, el sólido flota formando incluso montículos por sobre la superficie acuosa, siendo un producto muy difícil de separar.

Para el caso de la intercalación de POE es necesario mantener agitación constante durante varios días bajo temperatura de aproximadamente 60°C. Aunque en este caso también se observa la aparición de precipitado, el producto tiene una cristalinidad muy baja.

La reacción que da cuenta del proceso general de intercalación es:



Todos los productos son polvos policristalinos de color negro cuya estequiometría depende de las características tanto químicas como estructurales del huésped. El contenido de litio es del orden de 0.01 mol de litio por mol de sulfuro de molibdeno.

### 2.3.4 INTERCALACIÓN A PARTIR DEL PRECURSOR EXPANDIDO

En este caso se prepara una mezcla de 1 g. de la matriz exfoliada en 10 ml de n-hexano. Luego, se agrega un exceso de huésped en relación 5:1, huésped:

matriz y se deja agitando a temperatura ambiente durante 2 días para la intercalación con dietilamina, dibutilamina, dipentilamina, pero durante 6 días para el caso de la dihexilamina. El producto de la reacción posee un alto contenido de litio y la reacción que da cuenta del producto es similar que cuando se utiliza el precursor exfoliado.

## 2.4 RESULTADOS DE LA SÍNTESIS

### 2.4.1 ESTEQUIOMETRÍA

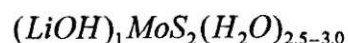
El análisis de litio mostró que la cantidad de éste en los compuestos depende de la metodología utilizada para su preparación. Usando el precursor exfoliado, el contenido final de litio en el compuesto de intercalación resultó ser de aproximadamente 0.01 mol de litio por mol de  $\text{MoS}_2$ , mientras que utilizando el precursor expandido éste resultó ser de aproximadamente 1.

El análisis correspondiente de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre, permite establecer la estequiometría del huésped orgánico con respecto al sulfuro de molibdeno. La siguiente tabla muestra la composición final obtenida para el huésped en cada uno de los compuestos de intercalación obtenidos.

**Tabla 2.2** Índice de intercalación del huésped en compuestos de intercalación de  $\text{MoS}_2$  preparados por los métodos del precursor exfoliado y expandido.

Molécula huésped	Exfoliación	Expansión
Dietilamina	0.42	0.21
Dibutilamina	0.19	0.13
Dipentilamina	0.11	0.12
Dihexilamina	0.07	0.09
Polióxido de etileno.	1.0	--

Los análisis termogravimétricos muestran en el precursor expandido, una pérdida de peso significativa entre 100°C y 160°C, que correspondería al agua intercalada, lo que es consistente con una fórmula aproximada:



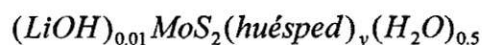
Además, alrededor de 550 °C se observa otra pérdida importante que puede ser atribuida a la descomposición del LiOH en H<sub>2</sub>O y Li<sub>2</sub>O. A esta temperatura se observa, además, la descomposición del compuesto de intercalación, regenerándose sulfuro de molibdeno.

El análisis de los compuestos intercalados con dialquilaminas, obtenidas a partir del precursor expandido, muestra también una disminución de peso entre 100 y 160°C que correspondería a la pérdida de agua en compuestos de fórmula aproximada.



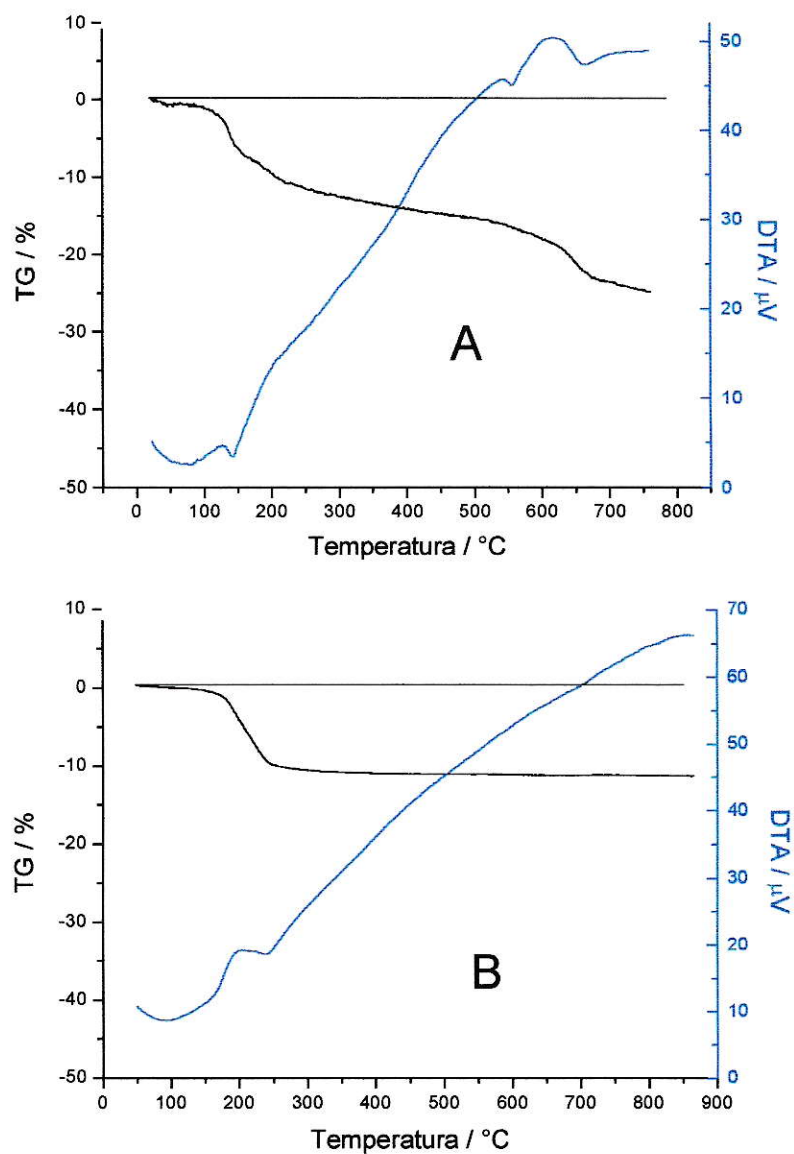
Entre 180 °C y 220 °C todos estos compuestos muestran otra pérdida de peso, que está relacionada con la salida del huésped.

Para el caso de los compuestos preparados a partir del precursor exfoliado, la pérdida de peso entre 100 °C y 160 °C prácticamente no se observa, reflejando poca cantidad de agua retenida por el compuesto de fórmula aproximada





La pérdida de peso correspondiente a la salida del huésped se observa en los mismos rangos de temperatura que para el caso de los compuestos preparados con el precursor expandido, lo que es reflejado en la figura 2.1 para el caso de la dietilamina.



**Figura 2.1** Análisis termogravimétrico y termico diferencial de MoS<sub>2</sub> intercalado con dietilamina por los métodos:  
 A) Expandido (Alto contenido de litio).  
 B) Exfoliado (Bajo contenido de litio).

Los porcentajes de pérdida parcial (hasta 160 y 300 C) y total (hasta 550) son resumidos en la siguiente tabla:

**Tabla 2.3** Análisis termogravimétrico de compuestos de intercalación. Pérdidas de peso en %.

Compuesto	Hasta 160	Hasta 550	Hasta 800
MoS <sub>2</sub> -Dietil(Exfoliado)	0.44	11.36	11.36
MoS <sub>2</sub> -Dietil (Expandido)	3.88	11.65	22.01
MoS <sub>2</sub> -Dibutil(exfoliado)	3.91	12.51	20.33
MoS <sub>2</sub> -Dibutil(expandido)	4.83	14.48	25.75
MoS <sub>2</sub> -Dipentil(exfoliado)	0	12.97	15.13
MoS <sub>2</sub> -Dipentil(expandido)	2.64	10.58	23.8
MoS <sub>2</sub> -Dihexil(exfoliado)	0.86	26.21	26.86
MoS <sub>2</sub> -Dihexil(expandido)	--	--	--
MoS <sub>2</sub> -Expandido	13.8	19.49	46.3

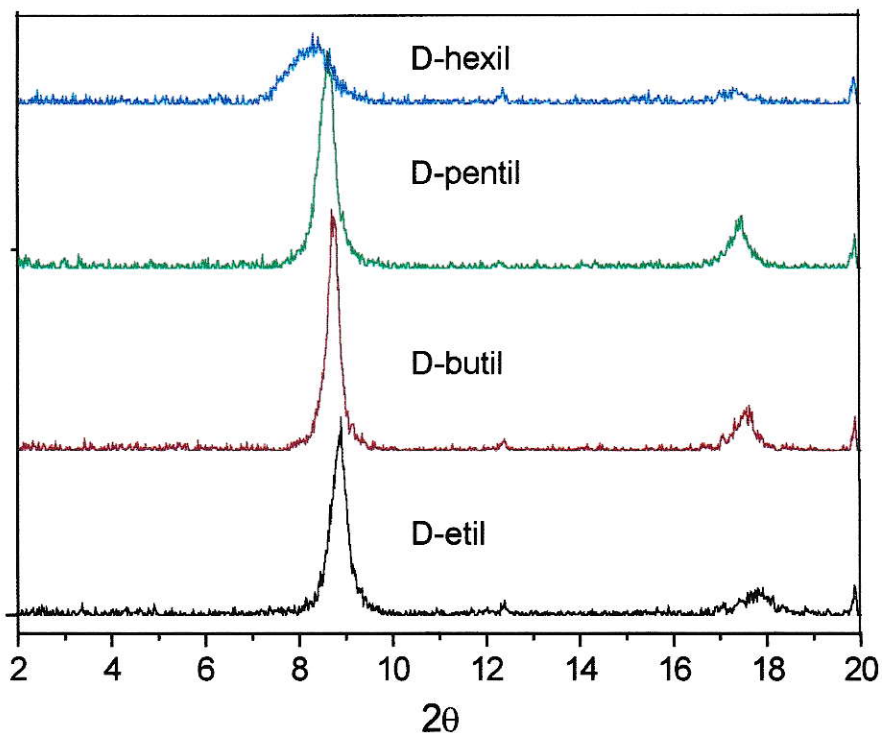
El análisis térmico diferencial indica en ambos tipos de compuestos comportamientos principalmente endotérmicos. Las señales exotérmicas observadas a bajas y a altas temperaturas son muy complejas de asignar. Sin embargo el hecho de que éstas coincidan con la pérdida de masa indicaría que se trata de reacomodamientos estructurales de la matriz debido a la pérdida del huésped.

## 2.4.2 ESTRUCTURA

Ya se mencionó que la reacción de intercalación puede ser considerada como una reacción topotáctica. Desde el punto de vista estructural, ello se visualiza en los patrones de difracción de rayos-X, donde sólo los patrones de difracción correspondiente a los planos 001, es decir, a los planos paralelos a las láminas, muestran desplazamientos significativos.

De entre estos planos, sólo la señal que corresponde al 001 evidencia intensidades adecuadas como para realizar un estudio comparativo de los desplazamientos.

En la Figura 2.2 se ilustran los difractogramas para los compuestos de intercalación de MoS<sub>2</sub>. En la tabla 2.4 se resumen los resultados obtenidos considerando el método utilizado en la preparación de los productos.



**Figura 2.2** Patrones de difracción de compuestos de intercalación de MoS<sub>2</sub> con diferentes aminas usando el precursor exfoliado.

**TABLA 2.4** Distancias interlaminares (parámetro c) de compuestos de intercalación de MoS<sub>2</sub> obtenidos con diferentes precursores.

Molécula huésped	Exfoliado [Å]	Expandido[Å]
Dietilamina	9.89	9.95
Dibutilamina	10.05	10.13
Dipentilamina	10.19	10.16
Dihexilamina	10.45	10.68
POE	16	**

\*\* No es posible preparar el compuesto intercalado con POE de esta manera puesto que este último es insoluble en hexano.

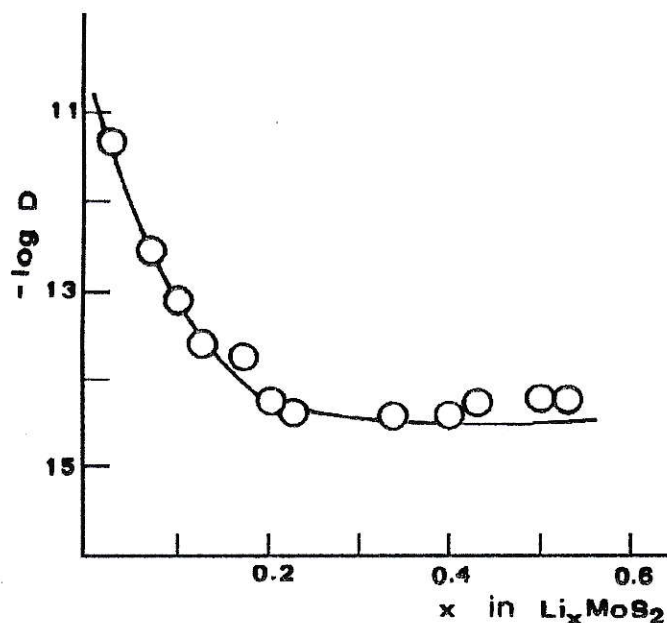
La obtención de los patrones de difracción de rayos-X es un paso fundamental para la caracterización de los compuestos de intercalación, pues es una herramienta que muestra en forma inmediata si la etapa de síntesis fue exitosa.

## 2.5 DISCUSIÓN

### 2.5.1 ASPECTOS ESTRUCTURALES

En una lámina de sulfuro de molibdeno puro, el metal posee una coordinación prismática trigonal con respecto a los átomos de azufre. En la lámina adyacente la coordinación se mantiene pero los átomos de molibdeno están estrellados con respecto a un eje perpendicular al plano de las láminas, con lo cual son necesarias dos láminas para la construcción de la celda unitaria. Este tipo de estructura<sup>16</sup> es denominado  $2H_b$ .

Cuando el  $MoS_2$  es intercalado con litio, ocurre un cambio de fase desde  $2H_b$  a  $1T^{15,45}$ ; en esta última los átomos de molibdeno muestran una coordinación octaédrica y están superpuestos entre una lámina y otra. El cambio de fase mencionado comienza a ocurrir cuando el litio intercalado es mayor a aproximadamente 0.2 moles de litio por mol de  $MoS_2$ ; ello se refleja, por ejemplo, en el cambio de comportamiento del coeficiente de difusión<sup>17</sup> del compuesto genérico  $Li_xMoS_2$ , a medida que X aumenta desde 0 a 1 (Fig. 2.3).



**Figura 2.3** Cambio de estructura de prismático trigonal a octaédrico detectada por el comportamiento del coeficiente de difusión a diferentes cantidades de litio intercalada.<sup>17</sup>

La inserción de litio, que produce una modificación de la densidad electrónica en los orbitales de la matriz, induce tanto el cambio en la coordinación del metal como pequeños cambios en el espaciado interlaminar; ello se debe probablemente a cambios en la interacción entre orbitales, originados por la transferencia de carga huésped-matriz durante el proceso de intercalación<sup>46,47</sup>.

En los compuestos de intercalación, los patrones de difracción muestran cambios estructurales claros respecto a los compuestos de partida. Además, a medida que aumenta el tamaño de la amina lo hace también, aunque débilmente, la distancia interlaminar. La relación entre esta modificación estructural y la estequiometría del compuesto será discutida mas adelante.

## 2.5.2 GENERACIÓN DE COMPUESTOS DE INTERCALACIÓN

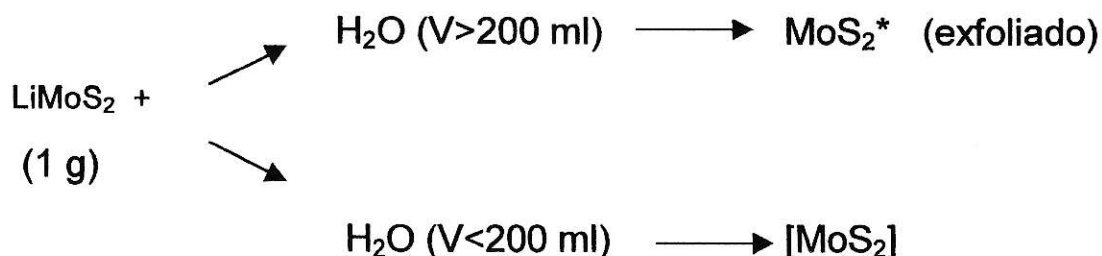
### 2.5.2.1 OBTENCIÓN DE PRECURSORES

Como ha sido mencionado, la preparación de los compuestos de intercalación requiere el uso de precursores que, en este trabajo, son compuestos que han sido preparados a partir de la reacción de sulfuro de molibdeno litiado y agua. Estos precursores consisten en monoláminas suspendidas en solución acuosa o bien agregados sólidos en que las láminas están relativamente separadas entre sí (11.5Å).

Algunos aspectos prácticos relacionados con la síntesis de los precursores, cuya preparación se comentó en secciones anteriores, entregan información importante respecto de la estabilidad de la matriz cuando ésta es activada.

#### 2.5.2.1.1 PREPARACIÓN DEL PRECURSOR EXFOLIADO

Aunque desde un punto de vista estequiométrico la cantidad de agua necesaria para reaccionar con 1 g. de  $\text{LiMoS}_2$  ( $6.0 \cdot 10^{-3}$  Mol) es de sólo 0.11 ml, para la preparación del exfoliado en suspensión acuosa se requiere un volumen mínimo aproximado de 200 ml de agua (14 moles). Experimentalmente se determinó que si la cantidad de agua es menor a 200 ml, la reacción de exfoliación produce nuevamente sulfuro de molibdeno.



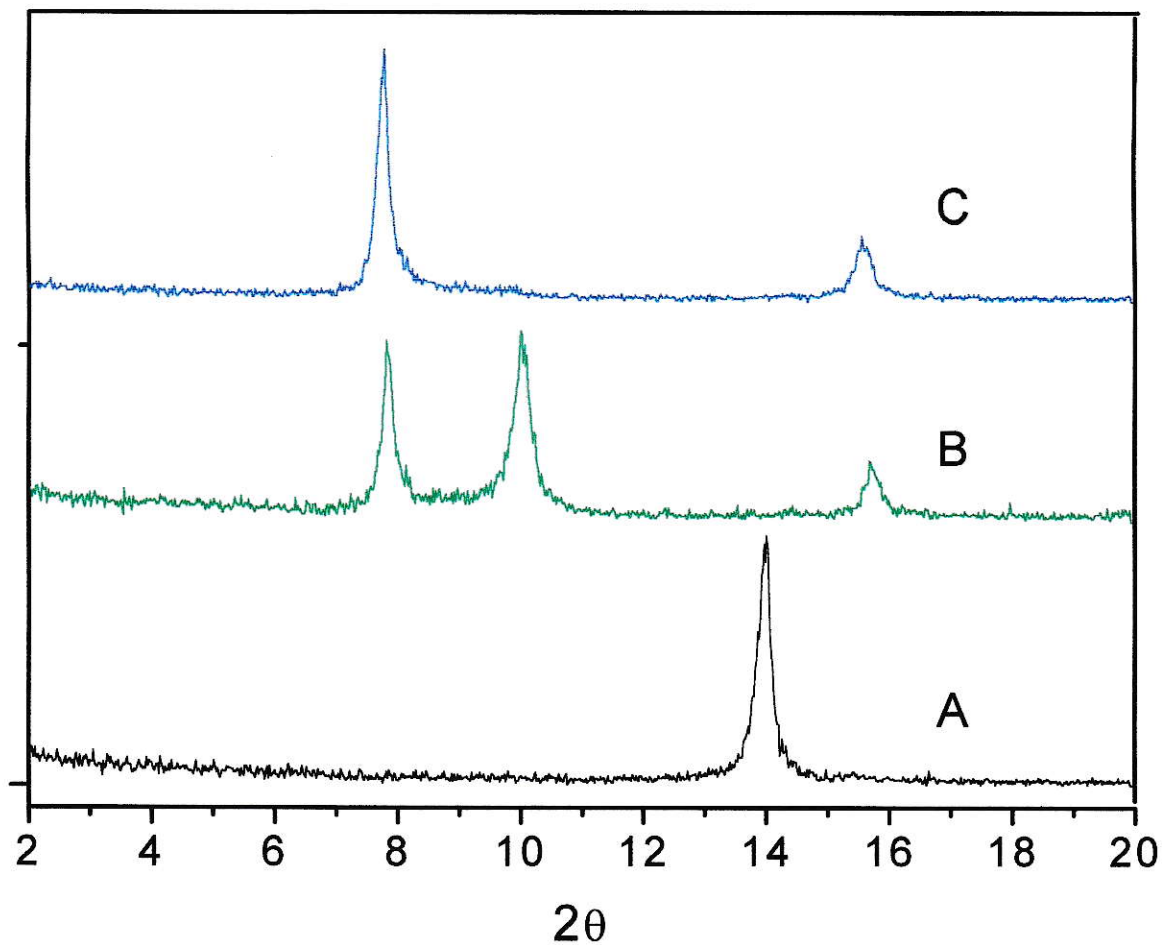
La obtención de uno u otro producto puede ser detectada visualmente. El compuesto  $\text{MoS}_2^*$  es de un color negro intenso y no precipita durante varios días, mientras que el producto  $[\text{MoS}_2]$  es del mismo color del sulfuro de molibdeno original (plomo) y decanta en pocas horas.

Algunas consideraciones de distribución estadística de las monoláminas en el sistema acuoso, permiten establecer que para que el exfoliado permanezca estable, la distancia mínima promedio a la que se deben encontrar las monoláminas del sulfuro de molibdeno entre sí es de alrededor de 5000 Å. Distancias promedio menores que esa aumentan la probabilidad de interacción entre láminas, revirtiendo con esto el proceso hacia la formación de sulfuro de molibdeno.

#### **2.5.2.1.2 PREPARACIÓN DEL PRECURSOR EXPANDIDO**

En la obtención del precursor expandido también ocurren algunos fenómenos que son importantes de destacar. A diferencia de la preparación del exfoliado en suspensión acuosa, la obtención de éste se hace en forma más controlada. Durante todo el proceso, el compuesto mantiene su estado de polvo policristalino. La evolución de este compuesto al exponerlo a la humedad a temperatura ambiente fue monitoreada mediante difracción de rayos-X durante 6 horas con observaciones cada 20 minutos. Los resultados de tres etapas de ese proceso se muestran en la figura siguiente:

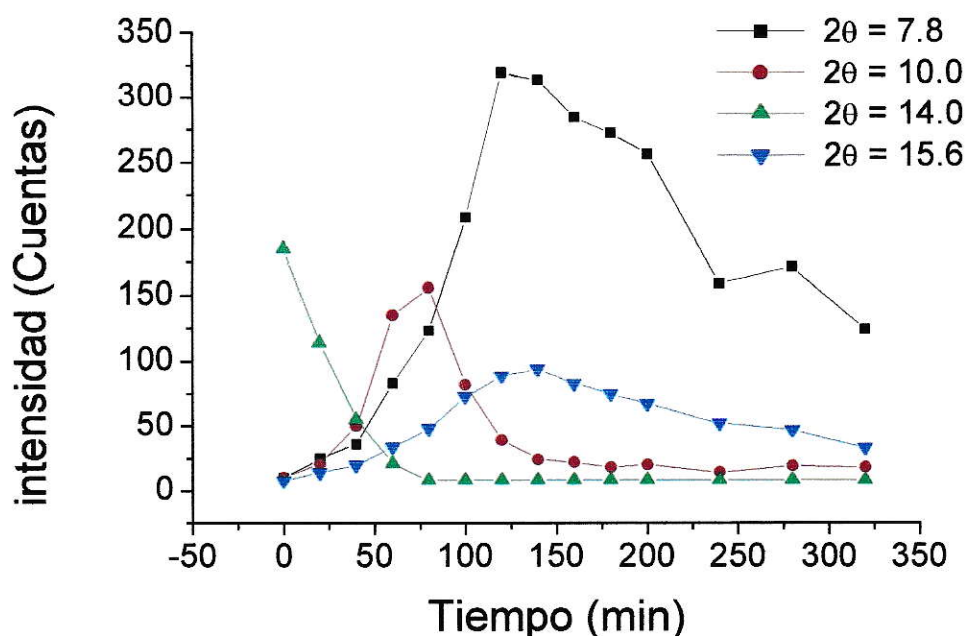




**Figura 2.4** Patrones de difracción a tres tiempos diferentes de reacción en la preparación del exfoliado bajo vapor de agua. (A) 5 min, (B) 80 min y (C) 160 min.

Cuando el sulfuro de molibdeno litiado ( $\text{Li}_1\text{MoS}_2$ ) es expuesto al aire, se observa la aparición de tres señales alrededor de  $2\theta = 7.8$ ,  $10.0$  y  $15.7$ , que aumentan gradualmente su intensidad mientras que la señal a  $2\theta = 14.0$  desaparece rápidamente. En la figura 2.5 se muestra la evolución de tales señales en función del tiempo.





**Figura 2.5** Variación de las intensidades de las señales de difracción, de los ángulos indicados en la figura, en la preparación del compuesto exfoliado bajo vapor de agua.

El análisis de los difractogramas (Fig. 2.4) así como de la secuencia completa (Fig. 2.5) permite, mediante la asignación de las señales observadas, seguir la evolución del proceso.

La línea a  $2\theta = 14.0^\circ$  muestra que en un comienzo estaría presente sólo el compuesto intercalado con hidróxido de litio. La distancia de 6.3 Å, entre los planos 001 que ella representa, es ligeramente superior a la del sulfuro de molibdeno en su estado puro (6.15 Å) y reflejaría la presencia de los pequeños iones hidróxido alojados en el espacio interlaminar. La distancia interlaminar de 8.9 Å correspondiente a  $2\theta = 10.0^\circ$  se puede considerar como la resultante de sumar a la anterior (6.3Å) una distancia de 2.6 Å adjudicable a una monocapa de agua<sup>50</sup>. Siguiendo el mismo procedimiento, el agregar otra monocapa de agua al

espacio interlamilar anterior, resulta en 11.5 Å, que corresponde exactamente a la señal a  $2\theta = 7.8^\circ$ . La señal observada a  $2\theta = 15.7$  corresponde a la difracción de los planos 002 de la señal en  $2\theta = 7.8^\circ$ .

La siguiente tabla resume las especies identificadas en la preparación del precursor:

**Tabla 2.5** Asignación de señales de difracción a diferentes etapas en la generación del precursor exfoliado bajo vapor de agua.

Compuesto	Ángulo $2\theta$ (señal principal)	Distancia interlamilar $\Delta C$ (Å)
MoS <sub>2</sub>	14.5	6.15
LiMoS <sub>2</sub>	~14.5	~6.15
LiMoS <sub>2</sub> (OH)	14.0	6.3
LiMoS <sub>2</sub> (OH)(H <sub>2</sub> O)	10.0	8.9
LiMoS <sub>2</sub> (OH)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	7.8	11.5

Cuando el material se expone por más de 6 horas a un ambiente húmedo, se produce la destrucción del compuesto. El origen de esta descomposición está en las propiedades higroscópicas del litio. Mientras mayor sea la exposición del material a la humedad, mayor cantidad de agua será adsorbida en la superficie de la muestra. En consecuencia, los iones litio difunden hacia el exterior produciendo la destrucción completa del compuesto intermediario y generando nuevamente MoS<sub>2</sub>.

### 2.5.2.2 OBTENCIÓN DE COMPUESTOS DE INTERCALACIÓN

El proceso de intercalación a partir de la reacción de la matriz activada con la amina difiere levemente de una amina a otra. Así por ejemplo, cuando se utiliza MoS<sub>2</sub> exfoliado en suspensión acuosa, el compuesto intercalado con dietilamina se obtiene luego de una agitación de unas 5 horas, y su separación por centrifugación es sencilla. Para la dibutilamina, dipentilamina y dihexilamina los tiempos aproximados son de 24 hrs, 48 hrs y 6 días respectivamente. El proceso de centrifugación también varía, debiendo éste ser más extremo a medida que el tamaño del huésped aumenta.

En general es posible obtener los compuestos intercalados con todas aminas propuestas, sin embargo el compuesto intercalado con dihexilamina presenta una cristalinidad muy baja.

Con la utilización del precursor expandido, también se pueden obtener todos los compuestos mencionados y aproximadamente con los mismos tiempos de reacción, pero los compuestos además de poseer diferente estequiometría (tabla 4), presentan mejor cristalinidad.

En la figura 2.2 se puede observar que a medida que aumenta el número de carbonos en las cadenas alifáticas aumenta también, aunque muy débilmente la distancia interlaminar. El patrón de cambio de las distancias interlaminares puede ser usado para deducir la forma en que el huésped está orientado en el espacio interlaminar <sup>51</sup>.

Asumiendo que cada átomo de carbono extra incrementaría en 1.27 Å el largo lineal de la cadena y que el par electrónico del átomo dador estaría orientado perpendicular a las láminas, entonces la pequeña variación en las distancias interlaminares implicaría que las cadenas alifáticas están más abiertas entre sí y con ángulos algo mayores que los esperados para un tetraedro. De acuerdo al

principio isovalente, la disminución de la densidad electrónica del nitrógeno, que induciría una transferencia de carga huésped-matriz debe producir cambios en la geometría molecular mediante un incremento del ángulo C-N-C. Ello justifica, al menos en parte, el bajo incremento en las distancias interlaminares.

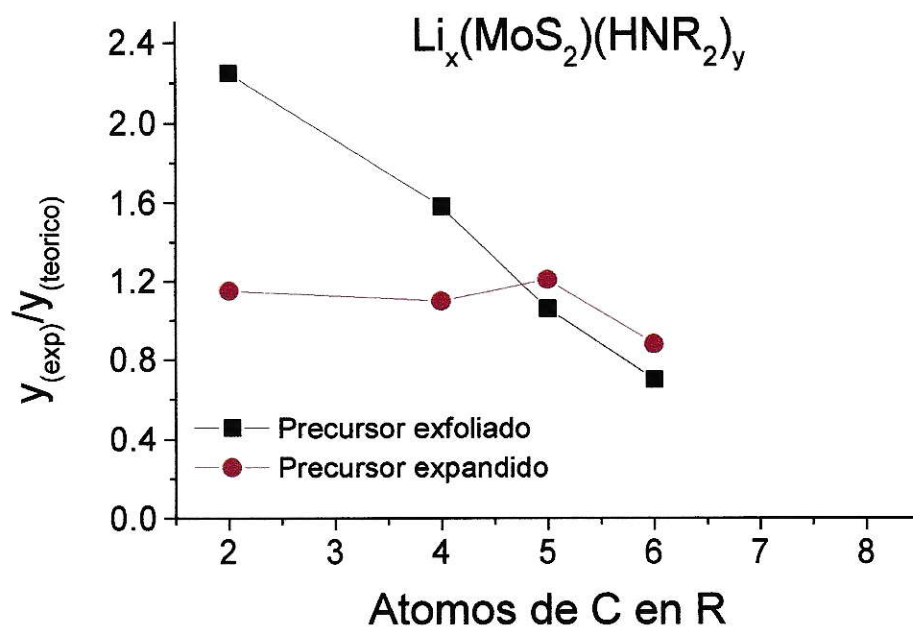
Considerando tanto el volumen molecular de las aminas, calculado a partir de sus densidades en estado líquido<sup>57</sup> como las distancias interlaminares experimentales, es posible determinar la estequiometría teórica de los compuestos. La tabla 2.6 muestra los índices estequiométricos tanto teóricos como experimentales para los compuestos. Estos índices experimentales fueron obtenidos considerando el volumen apto para la intercalación a partir de la distancia interlaminares experimental y del área ocupada por una unidad de MoS<sub>2</sub> (8.6 Å<sup>2</sup>). Se observa que los índices estequiométricos son relativamente coincidentes en el caso de los compuestos preparados a partir precursor expandido y difieren cuando es utilizado el precursor exfoliado.

**Tabla 2.6** Índices de intercalación (y) en fórmula MoS<sub>2</sub>(huésped)<sub>y</sub>.

Huésped	Precursor exfoliado		Precursor expandido	
	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental
Dietilamina	0.187	0.42	0.183	0.21
Dibutilamina	0.120	0.19	0.118	0.13
Dipentilamina	0.104	0.11	0.099	0.12
Dihexilamina	0.07	0.07	0.102	0.09

La relación entre los índices experimental y teórico muestra un comportamiento interesante (Fig. 2.6), y refleja claramente la diferencia en la

estequiometría de los diferentes métodos.



**Figura 2.6** Cuociente entre los índices de intercalación experimental y teórico versus número de átomos de carbono presentes en la cadena alifática R. Se indican los métodos del exfoliado y expandido.

La figura indica que cuando se utiliza el precursor exfoliado, las dimensiones de la especie huésped son un factor importante en la estequiometría final del compuesto.

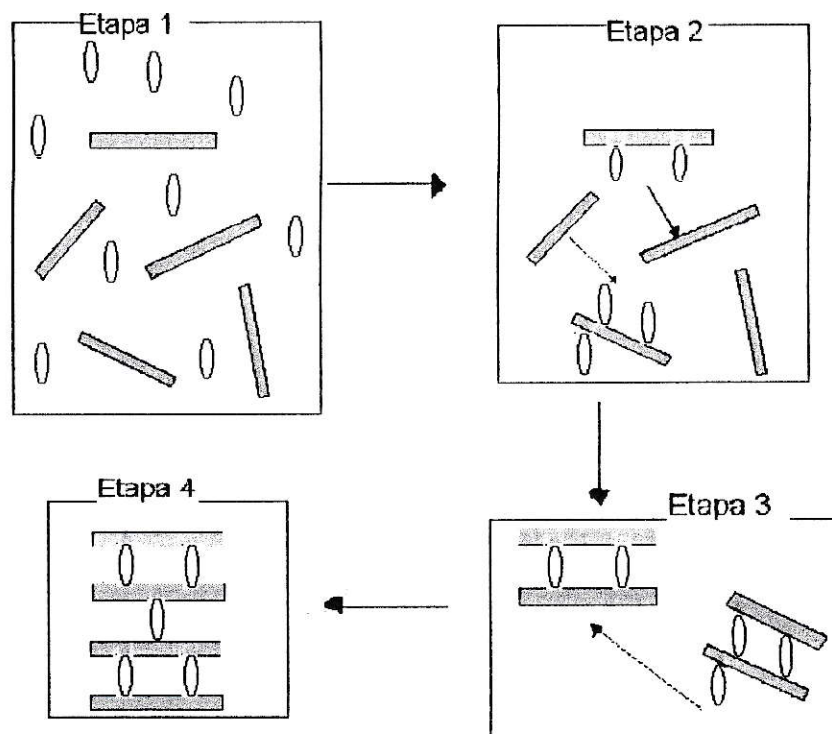
Índices de intercalación experimental mayores que los teóricos implican una reorganización estructural adicional a la mencionada previamente. Es posible que en estos casos las cadenas alifáticas de moléculas vecinas estén entrecruzadas, con lo cual el volumen molecular promedio disminuye con respecto a aquel que poseen en estado líquido.

Una extrapolación de la curva correspondiente a este método, predice que la

intercalación de la dioctilamina no es posible, pues en cadenas con 8 carbonos el índice de intercalación debería ser cero, lo cual parece estar de acuerdo a los experimentos conocidos hasta el momento.

En el caso de los compuestos preparados por el método del precursor expandido, aparentemente la estructura del huésped es alterada sólo por aquella que predice el principio de hibridización isovalente<sup>58</sup>. La coincidencia de los índices de intercalación experimentales y teóricos indicaría que el volumen que posee la amina en el estado intercalado es igual al que posee en estado líquido. Sin embargo, esto no da respuesta a la presencia de una bicapa de agua en el compuesto. Entre las posibles explicaciones de este hecho se pueden mencionar que la molécula huésped podría disminuir su volumen molecular o que la especie huésped se intercambie efectivamente con las moléculas de agua quedando éstas adsorbidas fuertemente al exterior del compuesto y que no formen parte del compuesto de intercalación propiamente tal. Sin embargo, una respuesta definitiva a este problema se encontrará sólo con la utilización de métodos que permitan determinar en forma más fehaciente la estructura molecular de las aminas en el espacio interlaminar.

La secuencia de intercalación involucrada en ambos métodos también es diferente. Así, en el caso del método vía exfoliado en suspensión acuosa podría establecerse una secuencia de atrapamiento-apilamiento, la cual es descrita en la siguiente figura.



**Figura 2.7** Esquema de atrapamiento-apilamiento en la formación de un compuesto de intercalación.

Etapa 1: Matriz y huésped aislados.

Etapa 2: Interacción huésped matriz y atrapamiento.

Etapa 3: Atrapamiento e interacción con otras partículas.

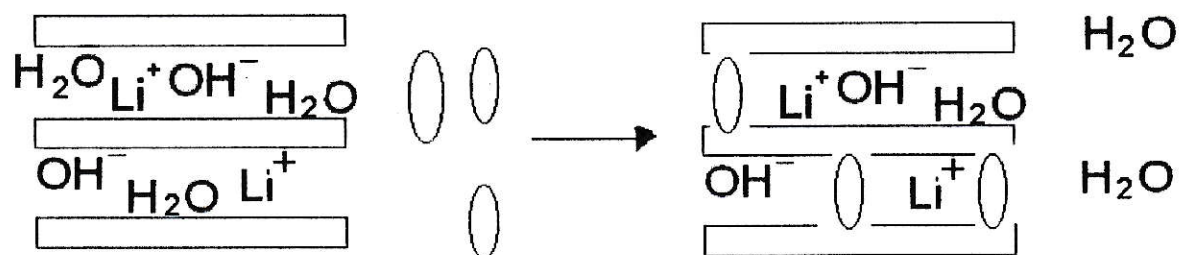
Etapa 4 : apilamiento y precipitación

En la primera etapa la molécula de amina se intercambiaría con los ligandos, agua y  $\text{OH}^-$ , que están interaccionando con la monolamina en suspensión. Este intercambio es posible debido a la alta basicidad de la amina. En la segunda etapa, las monolaminas de exfoliado, a la cual están unidas las moléculas de amina, comenzarían a apilarse hasta que en una tercera etapa se forman conglomerados estables que conforman el compuesto de intercalación final.

Respecto de la secuencia de intercalación involucrada usando el precursor



expandido, ésta consistiría en un intercambio de las moléculas de agua presentes en la matriz por la amina, lo que ocurriría en un solo paso. A medida que la amina ingresa en el espacio interlaminar, saldrían las moléculas de agua, hasta que el volumen disponible para la intercalación es ocupado totalmente; En la matriz permanecen tanto los iones  $\text{OH}^-$  como los iones  $\text{Li}^+$ . En la siguiente figura se sugiere un esquema de la secuencia de reacción.



**Figura 2.8** Esquema de reacción en la preparación de compuestos de intercalación usando el precursor expandido. Antes de la reacción el huésped se encuentra al exterior de la matriz. Luego éste reemplaza algunas moléculas de agua. Estas últimas podrían quedar adsorbidas en el exterior de la matriz.

## CAPÍTULO 3 PROPIEDADES ELECTROQUÍMICAS

### 3.1 PROPIEDADES ELECTROQUÍMICAS DEL ESTADO SÓLIDO

Cuando se estudian sólidos en cuyo seno es posible el movimiento de especies eléctricamente cargadas, un objetivo importante es la cuantificación de la movilidad de las especies activas. Entre las propiedades de transporte que entregan información acerca de esta movilidad se cuentan la conductividad eléctrica (iónica y electrónica) y la difusividad.

La complejidad intrínseca de las reacciones redox, la existencia de más de una especie cargada, y los problemas de contacto eléctrico, normales en el estado sólido, hacen que las propiedades mencionadas no puedan, en general, ser obtenidas directamente. Se hace necesario entonces recurrir a técnicas indirectas y celdas electroquímicas adecuadas para el sistema específico en estudio<sup>28-32</sup>.

En la determinación de propiedades electroquímicas en materiales sólidos, en especial de aquellos que presentan propiedades de conductores mixtos iónico-electrónico, normalmente se debe recurrir a aproximaciones y/o a diseños experimentales que permitan medir las propiedades de algunas de las especies activas, bloqueando el aporte de las otras mediante el uso de electrodos especiales.

Por lo anterior, un factor fundamental a considerar en la construcción de celdas electroquímicas es la elección de los electrodos. En forma general éstos pueden ser clasificados dependiendo de la función que desempeñen:

**a) Electrodo bloqueador de electrones:** es aquel que, siendo un conductor iónico puro, impide el paso de electrones.

**b) Electrodo bloqueador de iones:** Es aquel que siendo un conductor electrónico puro, normalmente un metal constituido por un elemento diferente de aquellos activos en la celda, impide las reacciones redox en su interfase, bloqueando así el movimiento de los iones.

**c) No bloqueador:** Es aquel que siendo un conductor electrónico del mismo origen que la especie iónica electroactiva, puede actuar como fuente o como reservorio tanto de iones como de electrones, permitiendo el movimiento de ambos tipos de especies a través de la celda. También es llamado electrodo reversible.

Un diseño de celda con una combinación apropiada de electrodos permite la determinación de la conductividad iónica ( $\sigma_i$ ), conductividad electrónica ( $\sigma_e$ ) y coeficiente de difusión ( $D_i$ ).

A continuación se discuten los métodos utilizados en la determinación de propiedades electroquímicas en los compuestos conductores mixtos presentados en este trabajo.

## **3.2 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA**

### **3.2.1 CONDUCTIVIDAD ELECTRÓNICA**

La conductividad electrónica, que es un fenómeno de transporte producido por el movimiento de electrones bajo la acción de un potencial, depende tanto del número de portadores de carga como de la movilidad de éstas; se obtiene normalmente a partir de su inverso, la resistividad ( $\rho_e$ ), y puede ser evaluada por métodos que utilizan señales de corriente continua o alterna.

#### **3.2.1.1 METODO DE CORRIENTE ALTERNA**

La determinación de la conductividad electrónica en este trabajo se hizo por el método llamado Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS).

La técnica EIS consiste en aplicar señales, de potencial o corriente, alternas a diferentes frecuencias, normalmente en el rango de  $10^7$  a  $10^{-2}$  Hz. El arreglo experimental más comúnmente utilizado en conductores mixtos es una celda en que la muestra se coloca entre dos electrodos bloqueadores iónicos indicados como M.

**M / Muestra / M**

celda 1

El análisis matemático de la respuesta permite obtener, con la ayuda de un circuito equivalente (apéndice 1), los valores de resistividad y por consecuencia de conductividad. En conductores mixtos predominantemente electrónicos, por definición, la conductividad total está dada principalmente por la contribución electrónica, de tal manera que:

$$\sigma_T \approx \sigma_e,$$

donde  $\sigma_T$  representa la conductividad total y  $\sigma_e$  la contribución electrónica.

La determinación de la conductividad electrónica mediante esta técnica es relativamente sencilla, pues cada experimento no toma demasiado tiempo; los metales usados como electrodos bloqueadores son electroquímicamente inertes; es posible realizar estudios a diferentes temperaturas; y, además, es no destructiva.

### 3.2.1.2 CONDICIONES EXPERIMENTALES

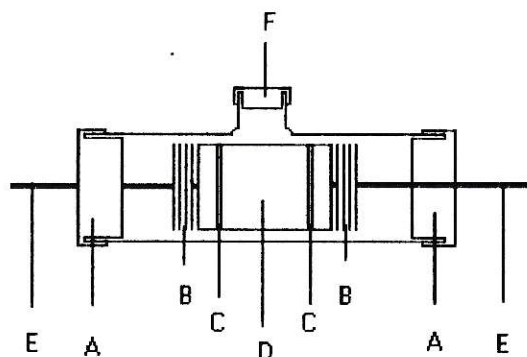
Los parámetros experimentales de trabajo utilizados en la evaluación de esta propiedad son resumidos en la tabla 3.1.

**Tabla 3.1** Parámetros utilizados en la determinación de conductividad electrónica con la técnica EIS.

Rango de frecuencia	$10^4 - 10$ Hz.
Amplitud de la onda	0.05 V
Puntos por década	15
Rango de temperatura	$30^\circ \text{C} - 70^\circ \text{C}$
Condiciones ambientales	Vacío y atmósfera inerte.

La celda utilizada en los experimentos es equivalente a la celda 1 mostrada en la descripción del método. En ésta, el metal inerte es una capa delgada de oro de aproximadamente 500 Å de espesor, depositada mediante la técnica de "salpicado" sobre dos caras opuestas de la muestra prensada.

La muestra, que es un paralelepípedo de  $0.25\text{cm}^2$  de área y de entre 0.1 y 0.3 cm de largo, es colocada entre dos placas metálicas conductoras a las que están adheridos a su vez resortes, también metálicos, que se contactan con los terminales del equipo de impedancia. Todo el diseño descrito está a su vez dentro de un tubo de vidrio con tres salidas. Dos de ellas son para los terminales de los electrodos y la tercera es para evacuar la celda y/o mantener una la atmósfera inerte tal como se muestra en la figura 3.1. Las mediciones se realizan bajo vacío constante y a diferentes temperaturas.



**Figura 3.1** Esquema de una celda simétrica con electrodos bloqueadores de iones.

- A: Tapón de látex
- B: Resortes metálicos
- C: Capa de oro
- D: Muestra
- E: Terminales (conexión al equipo de impedancia)
- F: Tapón de látex (conexión vacío-argón)

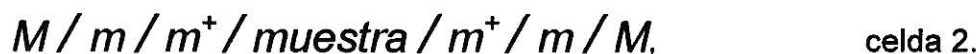


### 3.2.2 CONDUCTIVIDAD IÓNICA Y DIFUSIVIDAD

#### 3.2.2.1 MÉTODO DE POLARIZACIÓN EN CELDAS SIMÉTRICAS

Consiste esencialmente en polarizar una celda electroquímica, galvanostática o potencioestáticamente, hasta obtener una respuesta final en estado estacionario de potencial o corriente respectivamente.

Utilizando este método sobre una celda simétrica genérica del tipo celda 2, es posible obtener información simultánea acerca del coeficiente de difusión químico, desde el análisis en el estado no estacionario, y de la conductividad iónica a partir de los valores alcanzado en el estado estacionario.



$M$ ,  $m$ ,  $m^+$  y  $\underline{\text{muestra}}$  representan un metal inerte, un metal no bloqueador, la especie iónica móvil y la muestra que contiene la especie electroactiva  $m$  respectivamente.

#### 3.2.2.2 ASPECTOS TEÓRICOS

Cuando en un sistema existe una diferencia en la concentración de una especie química  $q$  entre dos puntos, inmediatamente se produce un flujo neto de tales especies desde la posición de mayor concentración hacia la de menor concentración hasta que el gradiente de concentración es cero. Tal fenómeno es conocido como difusividad. La fuerza motriz para ese movimiento proviene de una diferencia entre los potenciales químicos de las especies producida por la diferencia de

concentración<sup>33</sup>.

El parámetro físico que da cuenta de la difusividad de la especie  $q$  es el coeficiente de difusión  $(D_q)[\text{cm}^2/\text{s}]$ .  $D_q$  corresponde a la constante de proporcionalidad entre la densidad de flujo  $J$  y el cociente entre la diferencia de concentración  $\Delta C_q$  y la distancia  $\Delta X$  entre dos puntos del sistema. Esto es descrito por la primera ley de Fick como:

$$J_q = -D_q \cdot \left( \frac{\partial C_q}{\partial x} \right) \quad \text{ec. 3.1}$$

El signo negativo proviene del hecho que el flujo de la especie en cuestión tiende a anular el gradiente de concentración.

Si en el sistema, además de existir un gradiente de concentración, existe un campo eléctrico externo ( $E = \partial U / \partial x$ ), y la especie activa es iónica, la densidad de flujo  $J_q$  tiene una componente de campo eléctrico. Tal caso lo describe el primer término en la siguiente ecuación<sup>33</sup>.

$$J_q = -\frac{(\sigma_q \cdot i)}{(2 \cdot \sigma_T \cdot F)} - D_q \cdot \left( \frac{\partial C_q}{\partial x} \right) \quad \text{ec. 3.2}$$

donde  $i$  [ $\text{A}/\text{cm}^2$ ] es la densidad de corriente total,  $\sigma_T$  es la conductividad total,  $\sigma_q$  la conductividad de la especie iónica y  $F$  la constante de Faraday.



### 3.2.2.3 POLARIZACIÓN GALVANOSTÁTICA

#### 3.2.2.3.1 COEFICIENTE DE DIFUSIÓN

Un experimento frecuentemente utilizado para la obtención del coeficiente de difusión consiste en aplicar una pequeña densidad de corriente constante y seguir la evolución del potencial, tal como se muestra en la figura 3.2, sobre una celda simétrica del tipo celda 2.

De la ecuación 3.2, descrita en referencia 28, la variación del potencial de la celda en función del tiempo, está dada por:

$$U_{(t)} = \frac{i \cdot L}{\sigma_T} + 2 \cdot F \cdot D_q \cdot \frac{(\Delta C_q)_t}{\sigma_q} \quad \text{ec. 3.3}$$

donde  $(\Delta C_q)_t$  representa la diferencia de concentración entre ambas interfases muestra-electrolito a un tiempo  $t$ .  $L$ ,  $\sigma_T$ ,  $\sigma_q$ ,  $D_q$ , son el largo de la muestra, la conductividad total, conductividad iónica y coeficiente de difusión respectivamente.

Considerando las condiciones de la celda 2, la solución de la ecuación 3.3 resulta en una serie de Fourier<sup>8</sup>, el cual contiene un parámetro denominado tiempo de relajación ( $\tau$ ), el que desde el punto de vista práctico corresponde al tiempo en que el potencial ha alcanzado el 70% de potencial a tiempo infinito. Se define en función del coeficiente de difusión y del largo de la muestra como:

$$\tau = \frac{L^2}{\pi^2 \cdot D_q} \quad \text{ec. 3.4}$$

Para tiempos cortos ( $t < \tau / 2$ ), la variación del potencial está dada en forma aproximada por la función:

$$U_t = \frac{iL}{\sigma_T} + t_e \cdot \frac{4 \cdot i \cdot L}{\sigma_q \cdot \pi^{3/2}} \cdot \left(\frac{t}{\tau}\right)^{1/2} \quad \text{ec. 3.5}$$

Para tiempos largos ( $t > \tau / 2$ ) por la función:

$$U_t = \frac{iL}{\sigma_T} + t_e \cdot \frac{iL}{\sigma_q} \cdot \left(1 - \frac{8 \cdot e^{(-t/\tau)}}{\pi^2}\right) \quad \text{ec. 3.6}$$

$t_e$  representa el número de transporte electrónico y  $U_t$  el potencial durante el proceso de polarización.

Del análisis de la función para tiempos cortos se puede observar que de una gráfica de  $U_t$  v/s  $t^{1/2}$  (figura 3.2 A) es posible obtener como intersección en el eje Y el valor de la conductividad total, comparable con aquel obtenido en la determinación de la conductividad electrónica mediante corriente alterna. De la pendiente del mismo es posible extraer una relación entre  $\sigma_q$  y  $\tau$ , pero no cada uno separadamente.

El valor del tiempo de relajación se puede obtener de la función de potencial válida para tiempos largos. Para  $t=\infty$ , el valor del potencial está dado sólo en función de las conductividades iónica y electrónica de la muestra.

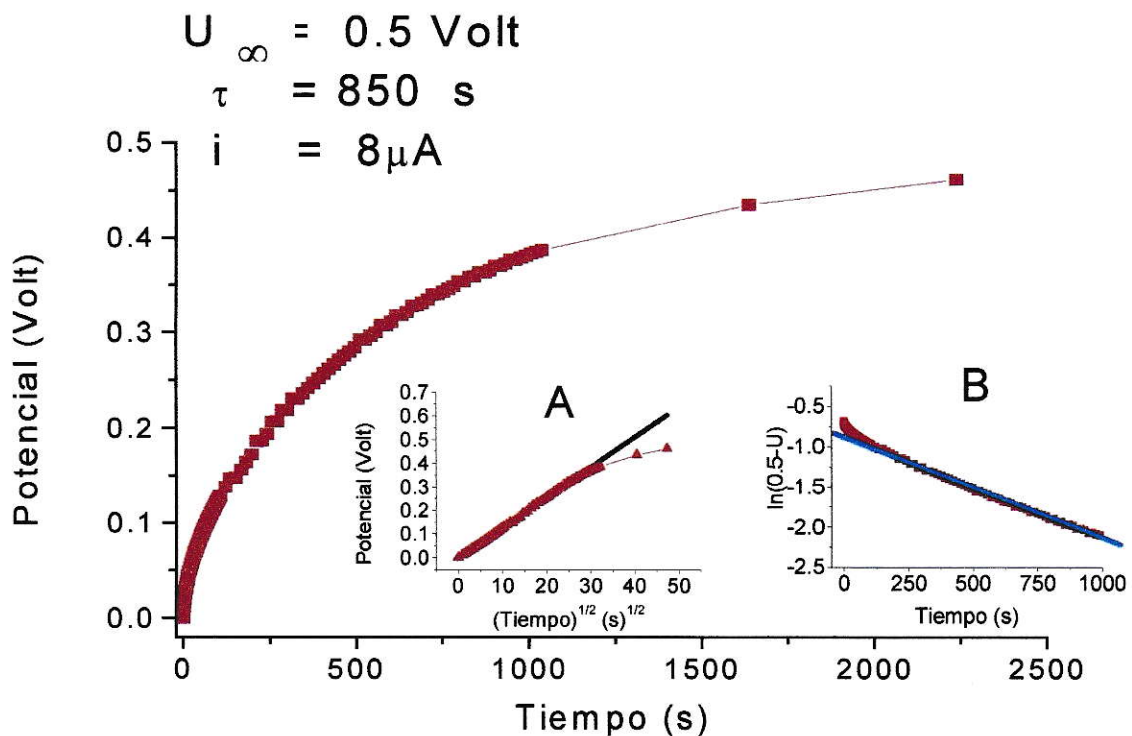
$$U_\infty = \frac{iL}{\sigma_T} + \frac{i t_e \cdot L}{\sigma_q} \quad \text{ec. 3.7}$$

Combinando esta ecuación con la ecuación 3.6 se obtiene que:

$$U_t - U_\infty = \frac{8 \cdot t_e \cdot i \cdot L}{\sigma_q \cdot \pi^2} \cdot e^{(-t/\tau)} \quad \text{ec. 3.8}$$

Así es posible obtener el coeficiente de difusión a partir de la pendiente de la recta obtenida al graficar para tiempos largos  $\ln(U - U_\infty)$  v/s  $t$  (Fig. 3.2 B). Puesto que la pendiente de esa recta es  $-1/\tau$ , se obtiene inmediatamente  $D_q$  a partir de la ecuación 3.9.

$$D_q = \frac{L^2}{\tau \cdot \pi^2} \quad \text{ec. 3.9}$$



**Figura 3.2** Curva de polarización en celda simétrica para el compuesto  $\text{Li}_{0.01}\text{MoS}_2$  (d-but)<sub>0.19</sub>. En los recuadros se indica la linealización a tiempo corto (A) y a tiempo largo (B).

### 3.2.2.3.2 CONDUCTIVIDAD IÓNICA

La conductividad iónica definida de ahora en adelante como  $\sigma_i$ , es un fenómeno de transporte que se origina por el movimiento de especies químicas cargadas debido a la presencia de un campo eléctrico<sup>33</sup>. En sistemas sólidos estas especies migran entre intersticios rígidos o a través de cavidades propias de algunos sistemas cristalinos tales como compuestos con estructura laminar.

Para evaluar esta propiedad, es conveniente saber si la muestra es un conductor iónico puro, un conductor mixto predominantemente iónico o electrónico, o un conductor en que las magnitudes de las conductividades parciales iónica y electrónica sean comparables. Además, se debe conocer cual es la especie iónica activa, pues ésta es una información fundamental para el diseño de celda.

En el caso de utilizar técnicas de corriente continua<sup>32</sup>, la corriente está determinada por el transporte neto real de las especies cargadas a través de la muestra insertada en una celda simétrica descrita previamente como celda 2.

De la ecuación 3.7, derivada previamente en la determinación del coeficiente de difusión, se puede inferir que dado que el potencial está gobernado tanto por la conductividad total como por la iónica y, suponiendo que el material es predominantemente electrónico, entonces el primer término del lado derecho de tal ecuación puede ser despreciado frente al segundo. Así, el potencial a tiempo infinito vendrá dado sólo en función  $\sigma_i$ :

$$U_{\infty} = \frac{i \cdot L}{\sigma_i} \quad \text{ec. 3.10}$$

Por lo que la conductividad iónica puede ser obtenida de la siguiente forma:

$$\sigma_i = \frac{i \cdot L}{U_\infty} \quad \text{ec. 3.11}$$

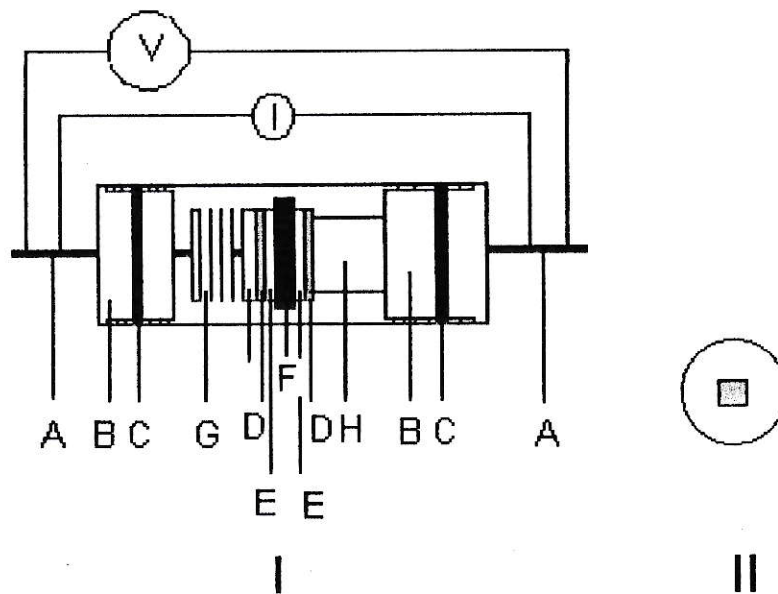
Debido a que normalmente el tiempo de polarización total es demasiado largo, experimentalmente  $U_\infty$  es difícil de obtener directamente; por ello es a menudo necesario recurrir a un análisis del comportamiento en estado no estacionario que permita estimar por extrapolación el valor del potencial a tiempo infinito (apéndice 2).

#### 3.2.2.4 CONDICIONES EXPERIMENTALES

Tanto el coeficiente de difusión como la conductividad iónica fueron determinados utilizando una celda simétrica con electrodos bloqueadores de electrones. En este caso particular, dado que se trata de conductores mixtos en donde la especie iónica activa es el  $\text{Li}^+$ , se hizo absolutamente necesario utilizar atmósfera inerte. Se utilizó la celda:



cuyo diseño experimental se muestra en la figura 3.3.



**Figura 3.3** (I) Celda simétrica con electrodos bloqueadores de electrones. (II) Muestra insertada en un molde de resina epóxida.

A: Terminales	E: Lámina de Litio metálico
B: Tapón de látex	F: Muestra
C: O-ring	G: Resorte
D: contacto metálico.	

Por la celda descrita se hace pasar una corriente de  $2 \mu\text{A}$ . La evolución del potencial se sigue con un multímetro digital Finest modelo 3487 el cual es conectado a un computador utilizado como captador de datos. El análisis de la respuesta se realiza utilizando las condiciones mencionadas en secciones anteriores.

### 3.3 RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

#### 3.3.1 CONDUCTIVIDAD ELECTRÓNICA

Utilizando una celda como la esquematizada en la figura 3.1 y métodos descritos en la parte experimental es posible obtener tanto los valores de conductividad electrónica específica como algunos parámetros termodinámicos. Lo anterior se ilustra en la figura 3.4, que muestra las gráficas de Arrhenius obtenidas para los compuestos de intercalación obtenidos por el método de exfoliación.

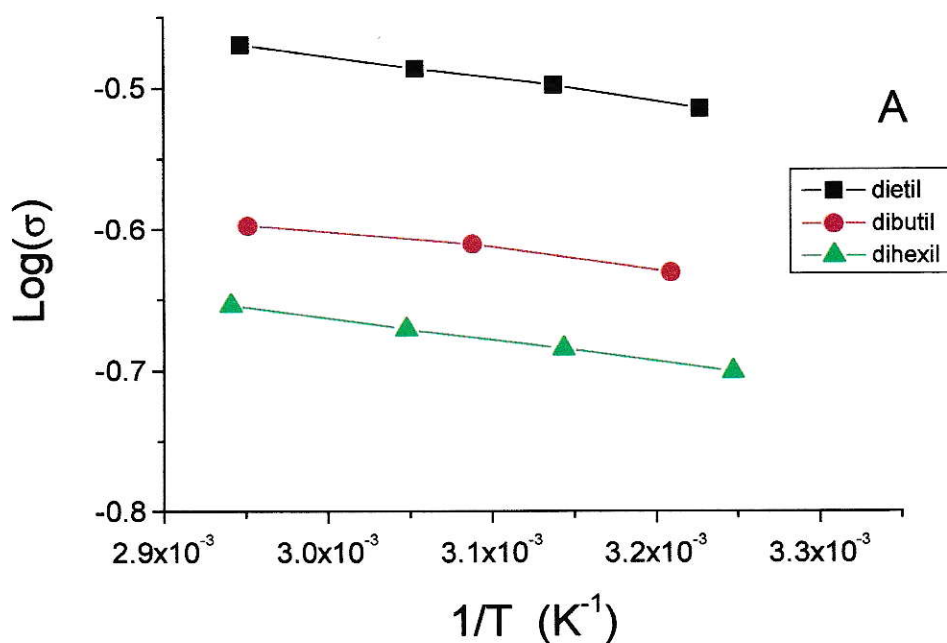


Figura 3.4 Gráfico de Arrhenius para compuestos de intercalación de  $\text{MoS}_2$  con las aminas, dadas en el recuadro A.

La tabla 3.2 muestra los resultados de conductividades para el MoS<sub>2</sub> y para los compuestos preparados a partir del método de exfoliación. Además se indican las energías de activación para el proceso de conducción electrónica obtenidas a partir de la variación de la temperatura.

**Tabla 3.2** Conductividades electrónicas y Energías de activación ( $E_a$ ) para MoS<sub>2</sub> y compuestos de intercalación.

Compuesto	$\sigma$ S/cm 30 °C	$E_a$ (eV)
M	$2.51 \cdot 10^{-6}$	0.597
Mdietil-N*	0.257	0.064
Mdibuti-N*	0.200	0.052
Mdihexi-N*	0.162	0.061

M = MoS<sub>2</sub>,

De ella se puede observar que todos los compuestos de intercalación poseen una conductividad de entre 4 y 5 órdenes de magnitud mayor que el compuesto de partida. También la energía de activación se ve afectada fuertemente, produciéndose una clara disminución de ésta en los productos intercalados.



### 3.3.2 CONDUCTIVIDAD IONICA

Utilizando el arreglo descrito en la parte experimental (Fig. 3.3), y aplicando corrientes constantes, en el rango de los  $\mu\text{A}$ , se obtienen curvas de polarización como la que se muestra en la figura 3.2 para el compuesto intercalado con dibutilamina por el método de exfoliación.

De la curva de polarización parcial, y utilizando una simulación apropiada (Apéndice 2), es posible inferir el valor que alcanzaría el potencial a un tiempo infinito. Este último valor corresponde sólo a la conductividad iónica

La siguiente tabla resume los resultados obtenidos para los materiales que fueron estudiados por esta técnica.

**Tabla 3.3** Conductividad de  $\text{Li}^+$  en compuestos de intercalación.

Compuesto	Método de preparación	$U_{\infty}$ (V)	$\sigma_i$ (S/cm)
$\text{MoS}_2\text{-D-etil}$	Expansión	0.049	$3.0 \cdot 10^{-5}$
$\text{MoS}_2\text{-D-but}$	Expansión	0.055	$2.1 \cdot 10^{-5}$
$\text{MoS}_2\text{-D-but}$	Exfoliación	0.503	$1.6 \cdot 10^{-6}$
$\text{MoS}_2\text{-D-pent}$	Expansión	0.070	$1.7 \cdot 10^{-5}$
$\text{MoS}_2^{**}$	Expansión	0.047	$3.2 \cdot 10^{-5}$

$\text{MoS}_2^{**}$ :  $\text{MoS}_2(\text{LiOH})(\text{H}_2\text{O})_z$

De la tabla presentada es posible observar que el orden de magnitud de la propiedad evaluada es el mismo para todos los compuestos preparados por el método de expansión, pero difiere en el caso del compuesto preparado por exfoliación.

### 3.3.3 COEFICIENTE DE DIFUSIÓN

Este parámetro es obtenido desde el mismo experimento utilizado en la determinación de conductividad iónica, pero utilizando la expresión mostrada en la ecuación 3.10. La siguiente tabla muestra el coeficiente de difusión (D) para los mismos compuestos mostrados en la tabla anterior.

**Tabla 3.4** Coeficiente de difusión de  $\text{Li}^+$  en compuestos de intercalación de  $\text{MoS}_2$ .

Compuesto	Método de preparación	D vertical $\text{Cm}^2/\text{s}$
$\text{MoS}_2$ -D-etil	Expansión	$8.8 * 10^{-7}$
$\text{MOS}_2$ -D-but.	Expansión	$2.8 * 10^{-7}$
$\text{MoS}_2$ -D-but.	Exfoliación	$1.2 * 10^{-6}$
$\text{MoS}_2$ -D-pent.	Expansión	$8.0 * 10^{-7}$
$\text{MoS}_2^{**}$	Expansión	$2.0 * 10^{-7}$

De la tabla es posible observar que no existe ninguna relación aparente entre las propiedades estructurales de la especie intercalada y la magnitud de la propiedad en los compuestos mostrados. Sin embargo cabe destacar el valor alto de esta propiedad en todos los compuestos estudiados si se compara con otros compuestos de intercalación de similares características.

## 3.4 DISCUSIÓN DE LA CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

### 3.4.1 CONDUCTIVIDAD ELECTRÓNICA

La conductividad electrónica obtenida para los compuestos de intercalación con dialquilaminas mediante los métodos descritos anteriormente, muestra que ésta además de ser alta, posee una energía de activación 10 veces menor que aquella mostrada por el sulfuro de molibdeno en su estado puro.

A pesar que la disminución en la energía de activación es bastante importante, lo cual indica un mecanismo de conducción diferente, se mantiene el comportamiento de semiconductor.

Si los compuestos intercalados poseen una estructura del tipo 1T entonces se espera que éstos muestren un comportamiento metálico<sup>52</sup>, debido tanto a la modificación de la estructura de bandas, vía disminución en la diferencia de energía entre la banda de valencia y conducción, como al aumento en el número de portadores de carga en la banda de conducción.

El argumento que indica que la estructura que presentan los compuestos de intercalación no es 1T pura podría justificar tales hechos sólo si en la nueva estructura de bandas existe una pequeña diferencia de energía entre las bandas de valencia y conducción y esta última está completamente vacía.

El sulfuro de molibdeno puro posee una configuración electrónica  $(dz^2)^2$  cuando presenta la estructura  $2H_b$ . Cuando éste es reducido por el litio durante el proceso de intercalación y cambia a una estructura aproximada de 1T, su configuración electrónica es  $(dz^2)^2(dx^2-y^2)^1$ . En tal situación, ambas bandas d se encuentran muy próximas en energía y la banda  $(dx^2-y^2)$  se encuentra parcialmente llena por lo cual este compuesto debería presentar un comportamiento metálico.

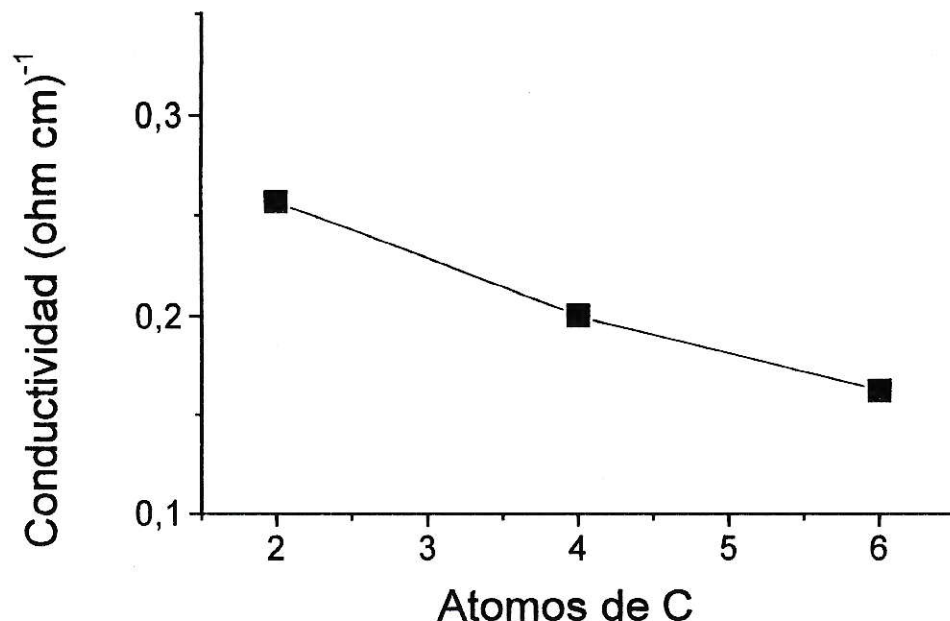
Cuando el compuesto conteniendo litio es exfoliado, el sulfuro de molibdeno

vuelve a su configuración electrónica  $(dz^2)^2$  pero retiene su estructura aproximada de 1T. En este caso existiría una pequeña diferencia de energía, entre la banda llena  $(dz^2)^2$  y la banda vacía  $(dxy, x^2-y^2)$ , que sería la responsable del comportamiento de semiconductor.

El sulfuro de molibdeno exfoliado correspondería también a una modificación octaédrica pura (1T)<sup>48</sup>. Sin embargo, algunos estudios basados en cristalografía por difracción de electrones muestran que una mejor descripción sería una estructura cercana a la del  $WTe_2$ <sup>49</sup>, en que los átomos metálicos estarían desplazados respecto de una coordinación octaédrica pura. Tal conclusión también podría ser válida para los compuestos intercalados tanto con litio como con otras especies huésped.

Las diferentes energías de activación mostradas por los compuestos intercalados con aminas indican que éstas son siempre relativamente bajas y que la estructura general de los compuestos es variable. Dicha variación puede ser debida tanto a las características fisicoquímicas de especie huésped intercalada como al tratamiento al que la muestra sea sometida. Por ejemplo largas exposiciones a temperatura relativamente altas, hará que las especies dentro de la matriz difundan hacia el exterior o que, dependiendo de las condiciones experimentales, esta pierda o acepte algunas moléculas de agua, lo cual induciría cambios estructurales y electrónicos en la matriz.

La magnitud de la conductividad eléctrica de los compuestos intercalados con aminas indica que la naturaleza de la especie huésped es un factor importante. La figura 3.5 muestra que a medida que el número de átomos de carbono de la cadena alifática en la amina aumenta, la conductividad disminuye.



**Figura 3.5** Valores de conductividad electrónica en función del número de carbonos presentes en R en el compuesto genérico  $\text{Li}_x\text{MoS}_2(\text{HNR}_2)_y$ .

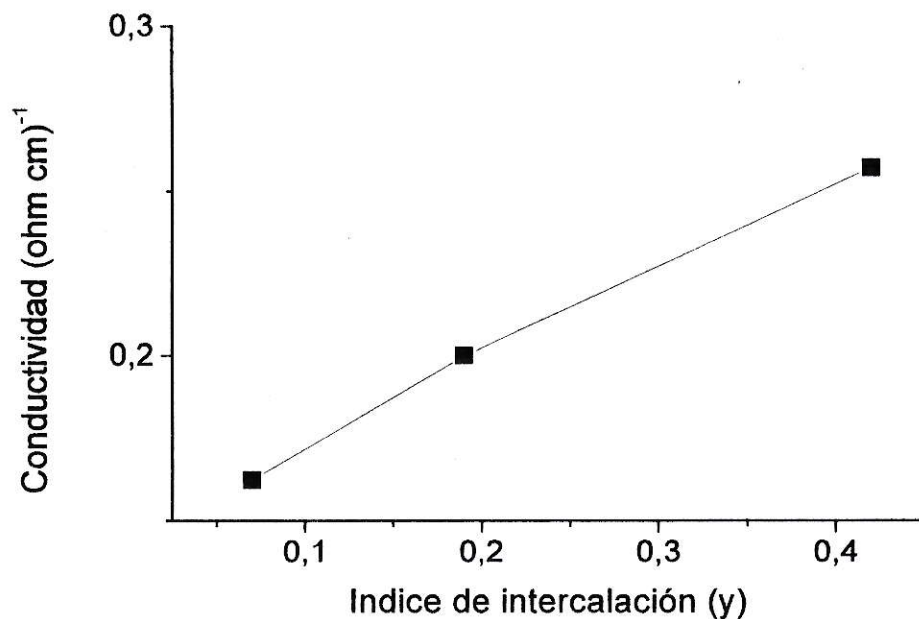
Un análisis que considere sólo la expansión interlaminar no justificaría tal comportamiento, pues como fue discutido con anterioridad, la conductividad ocurre principalmente en el interior de las láminas covalentes y no a través del espacio de van der Waals, que en este caso es de alrededor de 7 Å.

Consideraciones acerca de la estequiometría justifican mejor el comportamiento mostrado.

Se supone que la intercalación de especies dadoras en la matriz de sulfuro de molibdeno produce una transferencia de carga desde la especie huésped hacia la matriz, entonces, mientras mayor sea la concentración del huésped, mayor será la magnitud de la transferencia.

Se indicó ya en capítulos anteriores que a medida que el tamaño de la amina aumenta, los índices de intercalación disminuyen. Por lo tanto la magnitud de la transferencia total de carga disminuiría con el aumento de tamaño de la amina. Se

puede así establecer una relación entre la magnitud de la conductividad y los índices de intercalación mostrados por estos compuestos. (Fig. 3.6).



**Figura 3.6** Comportamiento de la conductividad con el índice estequiométrico y en  $\text{MoS}_2(\text{huésped})_y$ .

La figura 3.6 muestra un comportamiento aproximadamente lineal de la conductividad con el índice de intercalación. Si se supone que la transferencia de carga por molécula es constante y, además, no difiere demasiado de una amina a otra, se puede establecer que mientras mayor sea el índice de intercalación de la amina en la matriz de sulfuro de molibdeno, mayor será la magnitud de la transferencia de carga.

### 3.4.2 CONDUCTIVIDAD IÓNICA

Desde un punto de vista práctico, se entiende que el origen de la conductividad iónica, utilizando el arreglo descrito en la parte experimental, está en el gradiente de concentración, es decir en el potencial químico que se establece entre los electrodos que bloquean el transporte electrónico. Sin embargo la existencia de un potencial eléctrico, medido externamente, el paso obligado de corriente al que es sometida la muestra y la comprobación de que el sistema se comporta siguiendo la ley de ohm, hace pensar el sistema como un material conductor por el cual sólo se permite el paso de iones. Desde ese punto de vista, la conductividad iónica puede ser calculada a partir del potencial externo, de la corriente aplicada y de las dimensiones de la muestra.

Con respecto a los valores obtenidos para esta propiedad, en la tabla 3.3 se observa que las conductividades están en el rango de  $10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ . Las pequeñas variaciones observadas entre un compuesto y otro no permiten concluir acerca de la influencia de las propiedades de huésped sobre la conductividad iónica.

Es importante destacar que la magnitud de la conductividad iónica obtenida para estos compuestos hace de estos buenos conductores iónicos si se compara con materiales de similares características evaluados en condiciones similares. En este sentido, las mejores conductividades de ión litio en materiales sólidos son obtenidas a altas temperaturas (200-600 °C) y corresponden a aquellas que poseen los compuestos utilizables como electrolitos<sup>8,28,50</sup>. Por ejemplo el compuesto  $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$  muestra conductividades del orden de  $0.1 \text{ Scm}^{-1}$  a 300 °C pero de sólo  $1 \cdot 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$  a temperatura ambiente<sup>53</sup>. Uno de los valores más altos observados a temperatura ambiente, corresponde al compuesto con estructura laminar  $\text{Li}_3\text{N}$ , que muestra conductividad del orden de  $10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$  y  $10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$  en dos direcciones perpendiculares entre sí.

Para el caso de conductividad iónica en materiales sólidos, aptos para ser usados como electrodos en baterías secundarias y a temperatura ambiente, los mejores valores son obtenidos para compuestos de intercalación y son por ejemplo del orden de  $10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$  y  $10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ , para el caso de los compuestos  $\text{Li-NiPS}_3$  y  $\text{Li-MnO}_2$  respectivamente<sup>8</sup>.

### 3.4.3 COEFICIENTE DE DIFUSION

Desde gráficos similares al observado en la figura 3.2, en donde se muestra una curva de polarización para el caso de la dibutilamina y las linearizaciones obtenidas a tiempos cortos (a) y largos (b), se obtienen las pendientes que dan cuenta del coeficiente de difusión.

La magnitud del coeficiente de difusión observado para todos los compuestos descritos en este trabajo, revela una gran diferencia con otros sistemas similares, los que varían normalmente en el rango de  $1 \cdot 10^{-8}$  a  $2.5 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

Las grandes diferencias observadas en esta propiedad indican por un lado la sensibilidad de esta medida con los métodos utilizados y a la baja reproductibilidad de los experimentos por otro. Sin embargo, valores para la difusión del orden de  $1 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}$ , comparables con los obtenidos en este trabajo, han sido encontrados mediante la técnica de titulación galvanostática intermitente (GITT)<sup>53</sup>, para el compuesto amorfo  $\text{Li}_x\text{MoS}_2$ <sup>54</sup>. Esto indicaría que la presencia de imperfecciones o espacios interpartículas mayores a los obtenidos en compuestos de alta cristalinidad serían ambientes más que adecuados para la difusión del litio, sobre todo si se considera la presencia de agua en aquellos espacios.

Si se considera que los compuestos mostrados en este trabajo han perdido cristalinidad al ser comparados con el  $\text{MoS}_2$  original (Fig. 3.7), entonces, se



generarían más espacios por donde el ión litio pueda difundir. Ello puede ser corroborado partir de las densidades de los compuestos. Por ejemplo, fue observado que la densidad obtenida para el MoS<sub>2</sub> policristalino presionado a 1000 MP es de alrededor de 4.7 gcm<sup>-3</sup> mientras que la de los compuestos de intercalación, sin considerar la masa de la amina, es de alrededor de 2.6 gcm<sup>-3</sup>. Por otro lado la densidad teórica, que considera sólo el aumento de la distancia interlaminar, resulta ser cercano a 3 gcm<sup>-3</sup>, con lo que se estaría dando cuenta de un 15% de espacio extra en el material policristalino lo cual explicaría el alto coeficiente de difusión obtenido.

## CAPITULO 4 ANISOTROPÍA EN COMPUESTOS LAMINARES

La estructura laminar de los sólidos inorgánicos y sus compuestos de intercalación, hace que éstos sean altamente anisotrópicos. Ello se refleja tanto en sus propiedades físicas como químicas<sup>35,36,37</sup>.

### 4.1 ANISOTROPÍA ESTRUCTURAL

Las láminas que conforman la estructura de los dicalcogenuros de metales de transición corresponden a repeticiones infinitas de unidades en que el metal de transición está coordinado en forma octaédrica o trigonal prismática a los átomos de calcogenuro<sup>16</sup> (Fig.1.3). Si los valores para la celda unitaria son (a,b,c), se cumple que  $a = b \neq c$ . En un monocristal, el camino en la dirección **a** será idéntico al camino en la dirección **b**, pero diferente de aquel en la dirección **c**.

La anisotropía en las propiedades de dicalcogenuros de los metales de transición laminares proviene de diferencias en el tipo de enlace. La unión entre los átomos que conforman las láminas son del tipo iónico-covalente, mientras que las interacciones entre ellas son del tipo van der Waals.

## 4.2 ANISOTROPÍA DE PROPIEDADES QUÍMICAS

La preparación de compuestos de intercalación implica la inserción de especies químicas entre las láminas del sólido. La reacción de intercalación ocurre en las caras perpendiculares a las láminas pues, es allí donde las cavidades bidimensionales quedan mas expuestas a las especies que están siendo intercaladas, difundiendo desde allí al espacio bidimensional en el interior del cristal.

Reacciones de este tipo son a menudo aludidas como reacciones topotácticas<sup>21</sup>. El hecho de que las dimensiones estructurales se vean modificadas en el proceso de intercalación pudiese indicar que tal denominación no fuese totalmente adecuada. Sin embargo, el análisis de los patrones de difracción de rayos-X de estos compuestos muestra que las posiciones de los átomos en la lámina prácticamente no sufren modificaciones; mientras que la única alteración relevante es la expansión interlaminar mencionada. Sería posible por tanto, establecer que la reacción es parcialmente o quasi topotáctica. Se estaría observando así una reacción topotáctica anisotrópica pues si bien su estructura bidimensional permanece prácticamente inalterada, aparece una alteración en la dirección perpendicular a las láminas.

### 4.3 ANISOTROPÍA EN PROPIEDADES ELECTROQUÍMICAS

La anisotropía estructural de un material se ve generalmente reflejada en sus propiedades de transporte. Se ha observado por ejemplo que para la conductividad eléctrica en monocristales de sulfuro de molibdeno, el factor anisotrópico<sup>55</sup>  $\sigma_{\alpha}$  entre la conductividad en la dirección paralela a las láminas con respecto a aquella perpendicular a las mismas es del orden de 1000. La mayor facilidad que tienen los electrones para migrar preferentemente en una dirección es explicada por el hecho que las interacciones orbitales más importantes ocurren en una misma lámina y no entre láminas diferentes. El origen de su conductividad es la existencia de bandas<sup>13</sup>  $dz^2$ ,  $d(xy)$  y  $d(x^2-y^2)$  formadas principalmente por interacciones entre orbitales atómicos pertenecientes a la misma lámina y no existen interacciones electrónicas importantes entre orbitales atómicos de diferentes láminas.

Otras propiedades de transporte, tal como la conductividad iónica y coeficiente de difusión, deberían tener también un comportamiento anisotrópico. Es muy probable que estas propiedades evaluadas en el sentido paralelo a las láminas sean siempre mayores que aquellas medidas en el sentido perpendicular. Ello porque a la especie química alojada en la cavidad bidimensional le es difícil atravesar las láminas covalentes.

Los argumentos antes expuestos sólo podrían ser detectados, en principio, cuando los materiales de estructura laminar presenten una orientación macroscópica. El hecho de que la mayoría de estos compuestos, especialmente los compuestos de intercalación, sean materiales policristalinos hace que la detección de sus propiedades anisotrópicas no sea una tarea trivial. De entre los estados de agregación tradicionales que presentan anisotropía macroscópica se cuentan los monocristales y las películas delgadas. Mientras que, en el caso de compuestos de intercalación, los monocristales son muy difíciles de obtener, aún en condiciones

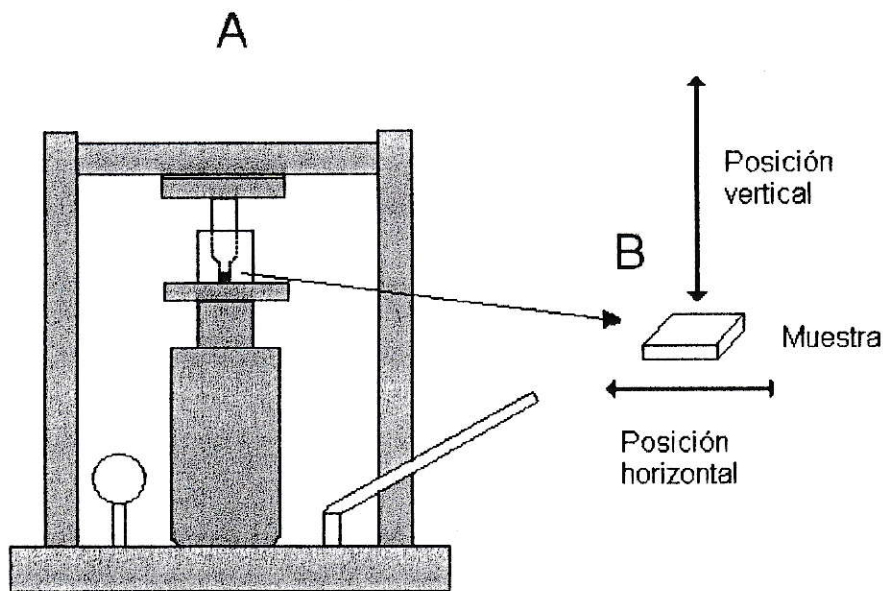
extremas, las películas delgadas son altamente inestables tanto desde el punto de vista físico como químico.

Algunas observaciones experimentales permitieron establecer que materiales policristalinos, tales como el sulfuro de molibdeno y sus compuestos de intercalación, pueden ser macroscópicamente orientados si son sometidos a compactación anisotrópica. Para ello fue desarrollada una técnica de compactación, la cual fue utilizada para determinar propiedades anisotrópicas de todos los compuestos presentados en este trabajo.

## 4.4 PREPARACIÓN DE MUESTRAS PARA LA DETECCIÓN DE PROPIEDADES ELECTROQUÍMICAS ANISOTRÓPICAS

### 4.4.1 TÉCNICA INSTRUMENTAL

Las propiedades anisotrópicas de los compuestos preparados fueron determinadas en muestras obtenidas al presionar el polvo policristalino, mediante una prensa Imperial Press modelo 2000 (Fig.4.1A), en un molde cuadrado. A partir del prensado de las muestras se definen la posiciones vertical y horizontal utilizadas en todas las mediciones de anisotropía (Fig. 4.1B).



**Figura 4.1** Sistema utilizado en el prensado de muestras. Prensa (A) y pastillas en las posiciones definidas vertical y horizontal.



#### 4.4.2 CONDICIONES EXPERIMENTALES

Las muestras en las que se determinaron las propiedades electroquímicas anisotrópicas tienen la forma de un paralelepípedo cuyas dimensiones, establecidas para cada experimento, se muestran en la siguiente tabla.

**Tabla 4.1** Rangos de dimensiones de las muestras en la determinación de propiedades electroquímicas anisotrópicas.

Propiedad	Posición	Área (cm <sup>2</sup> )	Largo (cm)
$\sigma_e$	(vertical)	0.25	0.1 - 0.3
$\sigma_e$	(horizontal)	0.075 - 0.15	0.5
$\sigma_i$ y $D_i$	(vertical)	0.25	0.1 - 0.3
$\sigma_i$ y $D_i$	(horizontal)	0.1 - 0.2	0.2 - 0.3

La presión óptima utilizada para obtener los mejores valores de anisotropía, fue determinada mediante una curva de calibración que consideró la evolución de la conductividad electrónica con el aumento de la presión desde 50 MPa hasta 2000 MPa. La presión óptima obtenida de la curva mencionada de 1000 MPa, fue utilizada para la preparación de todas las muestras.

Las condiciones experimentales de las celdas electroquímicas empleadas fueron las mismas a las descritas en el capítulo anterior.

## **4.5 RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN ANISOTRÓPICA**

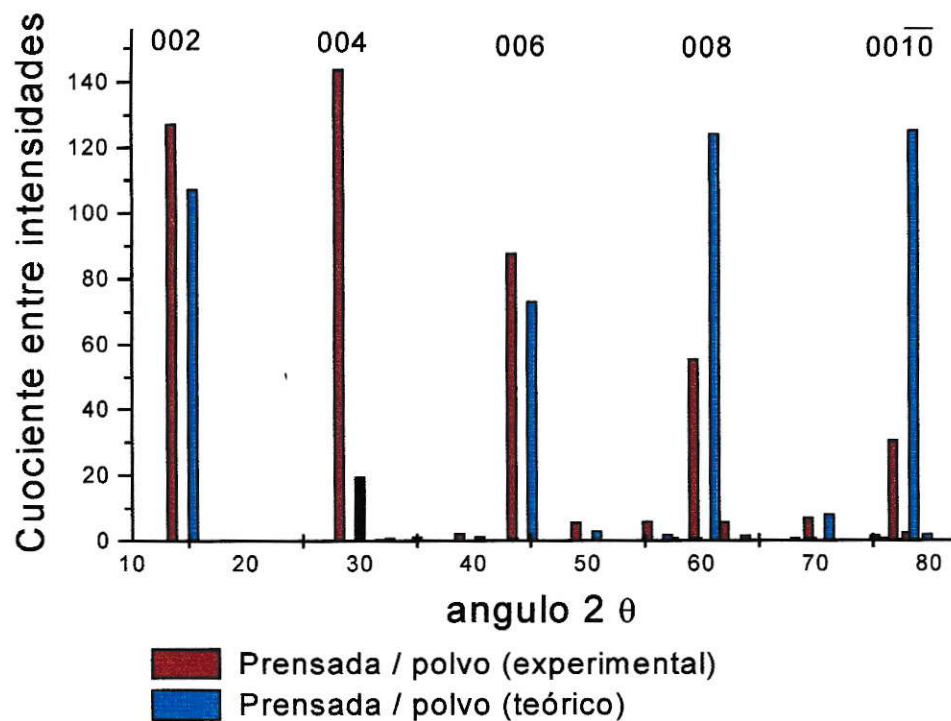
### **4.5.1 ANISOTROPÍA EN MoS<sub>2</sub>**

#### **4.5.1.1 DETECCIÓN DE ANISOTROPÍA POR DIFRACCIÓN DE RAYOS-X**

Los patrones de difracción de rayos-X obtenidos desde una muestra prensada a 1000 MPa y colocada con su plano horizontal, paralelo al portamuestras del equipo, reflejaron que las intensidades de todas las señales son diferentes de aquellas obtenidas desde polvos policristalinos. Sin embargo sólo las señales correspondientes a los planos cristalinos (00l) mostraron variaciones importantes.

En la figura 4.2 se muestra una relación de intensidades de patrones de difracción de los planos cristalinos para el MoS<sub>2</sub>, calculada a partir del cociente entre la intensidad de la muestra prensada y ambos, la intensidad del polvo policristalino experimental y teórico. Para los cálculos se considero en cada difractograma la intensidad correspondiente al plano (110) como 100%.





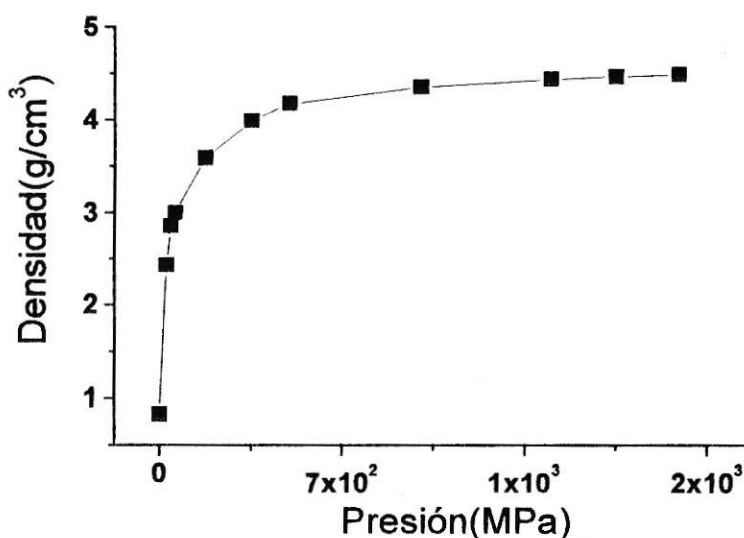
**Figura 4.2** Cuociente entre las intensidades de los patrones de difracción de rayos-X entre las señales obtenidas desde una muestra pastillada puesta en posición vertical y las intensidades de polvo experimental y teórico. Para el cálculo se considera la señal de los planos (110) como 100%.

Al analizar la razón entre las intensidades de los patrones de difracción de rayos-X entre las señales obtenidas desde una muestra pastillada puesta en posición vertical y las intensidades de polvo experimental y teórico, se observa que algunas señales, correspondientes a planos diferentes de aquellos 00l, muestran un cierto aumento en la intensidad entre 1 y 5 veces. Sin embargo, todas las señales correspondientes a los planos 00l se ven claramente favorecidos en intensidad cuando la muestra es colocada en posición vertical. Así, las intensidades de los planos 002, 004 y 006 son del orden de 100 veces mayor que aquellas de las señales obtenidas de polvo (experimental y teórico).

#### 4.5.1.2 COMPORTAMIENTO DE LA CONDUCTIVIDAD CON LA PRESIÓN

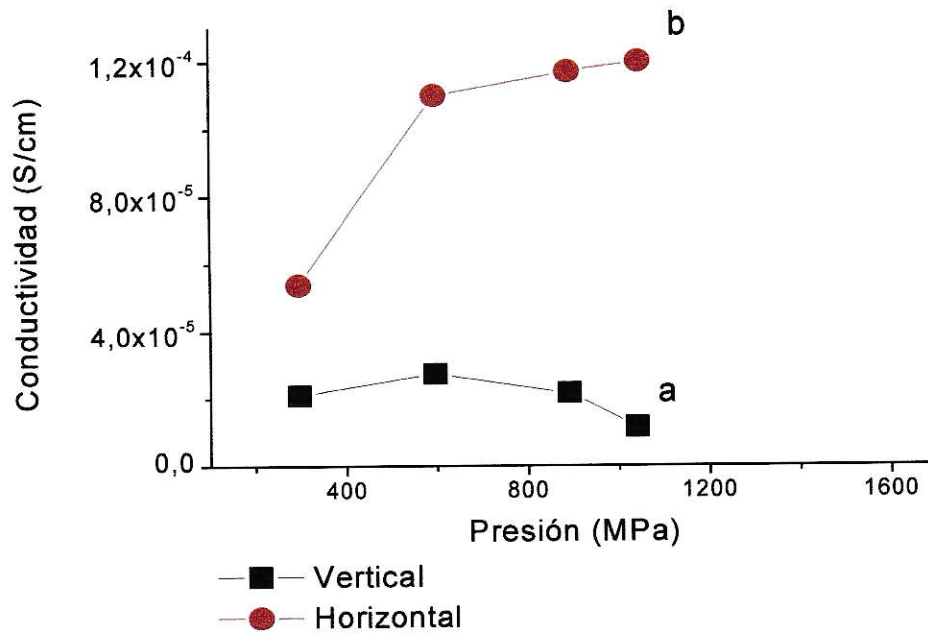
Para determinar la presión óptima en la evaluación de la anisotropía de los materiales estudiados se realizó una curva de calibración que consideró la evolución de la conductividad electrónica, medida en dirección tanto vertical como horizontal, con el aumento de la presión aplicada. Para ello fue necesario preparar muestras de polvo de  $\text{MoS}_2$  a diferentes presiones.

El comportamiento de la densidad con la presión fue asintótico, tendiendo a un valor máximo cercano a la densidad del monocristal ( $5.06 \text{ g/cm}^3$ ) cuando la presión aplicada fue muy alta. Los resultados se muestran en la siguiente figura.



**Figura 4.3** Variación de la densidad con la presión aplicada, obtenida utilizando un molde cuadrado.

En la evaluación de la conductividad electrónica se observó que la propiedad medida tiene comportamientos diferentes en cada dirección. A presiones bajas ambas aumentan la conductividad pero a presiones altas tienden a divergir.

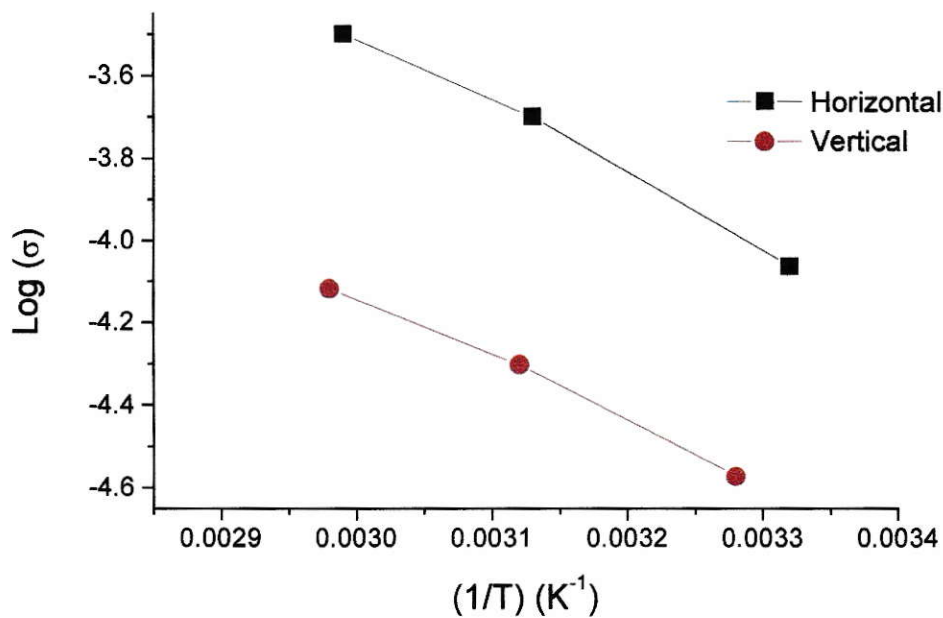


**Figura 4.4** Comportamiento de la conductividad electrónica en MoS<sub>2</sub> en posición vertical y horizontal.



#### 4.5.1.3 ANISOTROPIA EN LA CONDUCTIVIDAD ELECTRÓNICA EN MoS<sub>2</sub>

Los experimentos indican que el sulfuro de molibdeno tiene un comportamiento de semiconductor en ambas direcciones. Sin embargo existen claras diferencias entre los valores obtenidos. La siguiente figura muestra las gráficas de Arrhenius para este compuesto evaluado en sentido vertical y horizontal. Se puede apreciar además que, a pesar de la diferencia en la magnitud de la conductividad, hay una similitud en las pendientes de ambas rectas, lo cual indicaría que la energía de activación para el proceso también sería la misma.



**Figura 4.5.** Gráfica de Arrhenius para MoS<sub>2</sub>, obtenidas en dirección horizontal y vertical

## 4.5.2 ANISOTROPÍA EN COMPUESTOS DE INTERCALACIÓN

### 4.5.2.1 ANISOTROPÍA EN LA CONDUCTIVIDAD ELECTRÓNICA

En los valores de conductividad eléctrica, extrapolados a 30 °C, se observa que en general aquellos determinados en dirección horizontal ( $\sigma_h$ ) son mayores que aquellos en posición vertical ( $\sigma_v$ ). Los grados de anisotropía en la conductividad eléctrica encontrada para algunos productos de intercalación y para el MoS<sub>2</sub> se muestran en la siguiente tabla.

**Tabla 4.2** Anisotropía en la conductividad eléctrica en MoS<sub>2</sub> y compuestos de intercalación.

Compuesto	$\sigma_h/\sigma_v$
MoS <sub>2</sub>	10.4
MoS <sub>2</sub> -dietilamina	2.3
MoS <sub>2</sub> -dibutilamina	2.5
MoS <sub>2</sub> -dihexilamina	2.3

Es posible observar que el sulfuro de molibdeno policristalino estudiado presenta una buena anisotropía, aunque bastante menor que la informada para el monocristal. Ésta disminuye en los compuestos de intercalación. En general, la anisotropía que muestran estos últimos es de sólo un 25% del MoS<sub>2</sub> original.

#### 4.5.2.2 ANISOTROPÍA EN LA CONDUCTIVIDAD IÓNICA

En conductividad iónica también se refleja la anisotropía de los compuestos y, al igual que en el caso de la conductividad electrónica, se observa que los iones migran más rápido en posición horizontal que en el vertical tal como lo refleja la siguiente tabla:

**Tabla 4.3** Anisotropía en la conductividad iónica de compuestos de intercalación preparados por el método de expansión.

Compuesto	$\sigma_{ih} / \sigma_{iv}$
MoS <sub>2</sub> -dibutilamina	4.0
MoS <sub>2</sub> -dipentilamina	5.7
MoS <sub>2</sub> **	1.6

#### 4.5.2.3 ANISOTROPÍA EN EL COEFICIENTE DE DIFUSIÓN

En la evaluación de esta propiedad se pudo observar que ella también muestra claramente una diferencia entre aquella obtenida en posición horizontal con respecto a la vertical. La anisotropía en este caso resulta ser más evidente que para el caso de la conductividad electrónica y la iónica, tal como se muestra en la siguiente tabla.

**Tabla 4.4** Anisotropía en el coeficiente de difusión para compuestos de intercalación preparados por el método de expansión.

Compuesto	$D_h/D_v$
MoS <sub>2</sub> -dbutilamina	71
MoS <sub>2</sub> -dipentilamina	23
MoS <sub>2</sub> **	27

## 4.6 DISCUSIÓN

El desarrollo de esta tesis ha permitido establecer que la compactación del sulfuro de molibdeno y de sus compuestos de intercalación produce materiales con grados de orientación relativamente altos. Ello se evidencia, entre otros en los patrones de difracción de rayos-X en ambas posiciones, vertical y horizontal. Otro aspecto relevante en el caso del  $\text{MoS}_2$  es que a medida que la presión de compactación aumenta la densidad se acerca asintóticamente al valor conocido para el monocristal.

Un indicio claro de la orientación adoptada por las microláminas en la muestra compactada fue observado en el comportamiento de la conductividad electrónica con la presión. Así, durante el desarrollo de la curva de calibración, que permitió establecer la presión adecuada para obtener un factor anisotrópico óptimo, se observó un comportamiento no esperado. En la figura 4.4 se observa que los valores de conductividad no sólo son diferentes en las direcciones ortogonales evaluadas, sino que también cada uno de ellos muestra un comportamiento diferente con la presión. Esto es:

- La conductividad horizontal aumenta monótonicamente con la presión aplicada,
- La conductividad vertical tiene un comportamiento complejo. A bajas presiones, la tendencia es similar a la obtenida para el caso horizontal. A presiones mayores, la conductividad disminuye hasta llegar a ser alrededor de 10 veces menor que la horizontal.



Del análisis de los resultados es posible detectar al menos tres factores que influyen en el tal comportamiento:

- Distancia entre partículas.
- Grado de orientación de la microláminas.
- Valores de conductividad paralela y perpendicular a las microláminas en el monocristal.

Si se considerara una muestra isotrópica, una presión de compactación relativamente baja y una gran distancia entre granos, la conductividad dependería principalmente de la probabilidad que tengan los electrones de saltar de un grano a otro es decir de una resistencia interpartícula. A medida que la distancia entre granos disminuye esta resistencia disminuye y en consecuencia aumenta la conductividad.

Cuando la resistencia interpartícula es relativamente baja, entonces el grado de orientación comienza a ser importante.

Por otro lado, si bajo cualquier presión la resistencia interpartícula es cero, y se considera un sistema en paralelo, entonces a presión cero, las microláminas estarán estadísticamente orientadas. y la conductividad ( $\sigma$ ) quedará dada por:

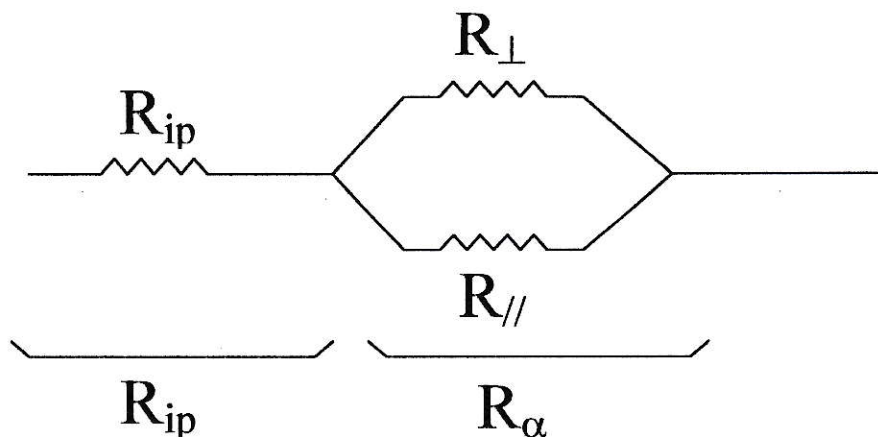
$$\sigma = \frac{\sigma_{0//} + \sigma_{0\perp}}{2} \quad \text{ec. 4.1}$$

donde  $\sigma_{0//}$  y  $\sigma_{0\perp}$  representan las conductividades paralela y perpendicular a las láminas en el monocristal respectivamente. En cualquier otro caso se debe considerar la porción de láminas ubicadas en posición horizontal y vertical.

Como una manera de explicar y generalizar tales hechos, se desarrolló un modelo para el comportamiento anisotrópico.

#### 4.6.1 DESARROLLO DE UN MODELO PARA EL COMPORTAMIENTO ANISOTRÓPICO DE LA CONDUCTIVIDAD ELECTRÓNICA EN MoS<sub>2</sub>

A partir del análisis descrito previamente se propone el circuito equivalente que representa las condiciones experimentales.



$R_{ip}$ : Resistencia interpartícula.

$R_{\perp}$ : Resistencia de todas las partículas perpendiculares.

$R_{//}$ : Resistencia de todas las partículas horizontales

$R_{\alpha}$ : Resistencia resultante de  $R_{//}$  y  $R_{\perp}$ .

De esta manera cualquier evaluación de la resistencia experimental de la muestra viene dada por la resistencia total  $R_T$  como:

$$R_T = R_{ip} + R_{\alpha} \quad \text{ec. 4.2}$$

La cual puede ser expresada como conductividades en la forma:

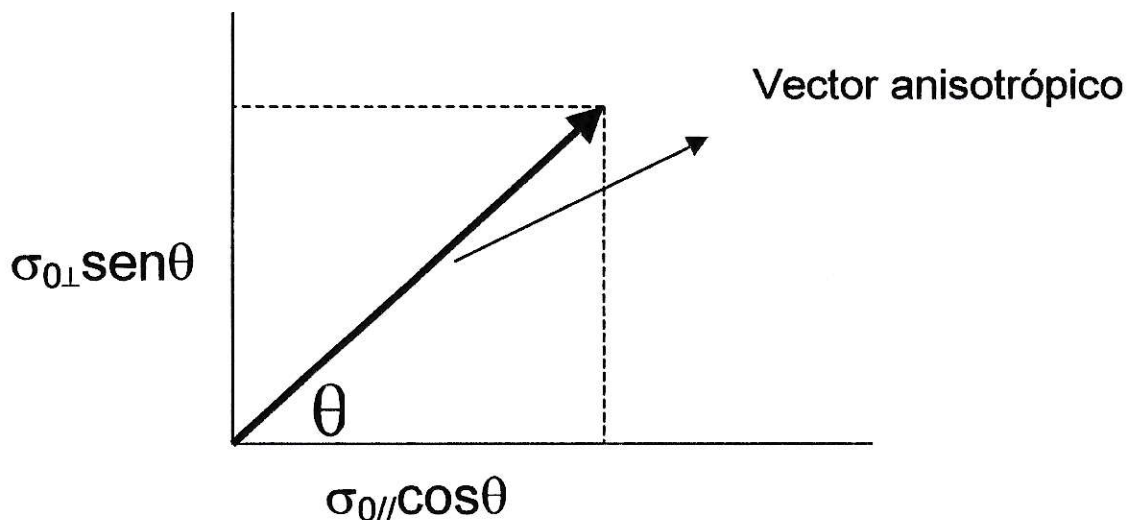
$$\sigma_T = \frac{\sigma_{ip} \cdot \sigma_{\alpha}}{\sigma_{ip} + \sigma_{\alpha}} \quad \text{ec. 4.3}$$

donde  $\sigma_T$ ,  $\sigma_{ip}$  y  $\sigma_{\alpha}$  representan la conductividad total, interpartícula y la resultante por efecto de la orientación respectivamente.

Dado que  $\sigma_T$  es un valor experimental, se deben determinar  $\sigma_{ip}$  y  $\sigma_{\alpha}$ .

#### 4.6.1.1 DETERMINACIÓN DE LA COMPONENTE CONDUCTIVIDAD ANISOTRÓPICA PURA $\sigma_{\alpha}$

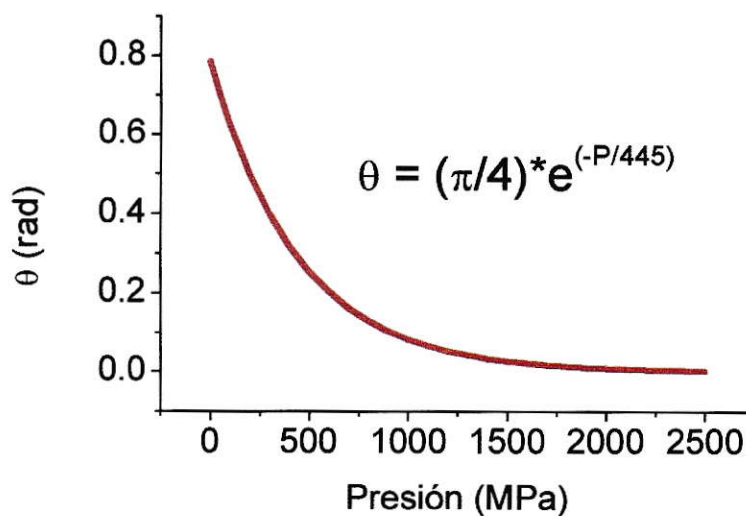
El valor que adquiera  $\sigma_{\alpha}$  depende tanto de la magnitud de la conductividad intrínseca de las partículas como del grado de orientación promedio de ellas, el cual es definido en función de un vector como el ilustrado en la siguiente figura:



**Figura 4.6** Definición del vector anisotrópico de la conductividad electrónica.

El ángulo  $\theta$  es función de la presión.  $\sigma_{0\perp}$  y  $\sigma_{0//}$  representan la conductividad intrínseca perpendicular y paralela a las láminas respectivamente.

El comportamiento del ángulo  $\theta$  con la presión se supondrá como un decaimiento exponencial con la presión, tal como es ilustrado en la siguiente figura.



**Figura 4.7** Comportamiento del ángulo anisotrópico  $\theta$  con la presión de compactación sobre muestras policristalinas.

Bajo estas condiciones, y suponiendo que la conductividad interpartícula es infinita, la conductividad anisotrópica evaluada viene dada por:

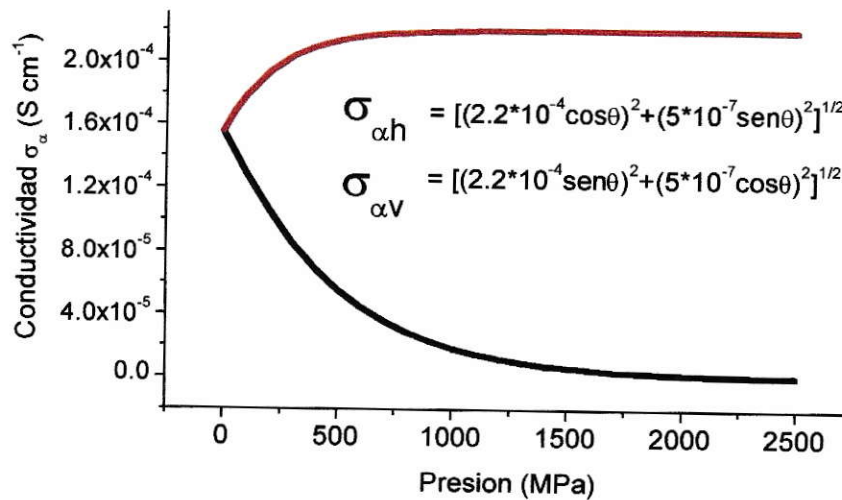
$$\sigma_{\alpha} = \left[ (\sigma_{0//} \cos \theta)^2 + (\sigma_{0\perp} \sin \theta)^2 \right]^{1/2} \quad 0 \leq \theta \leq \pi/2 \quad \text{ec. 4.4}$$

Para un mejor entendimiento de esta relación se supondrá que cuando la presión es cero el vector anisotrópico tiene un ángulo de  $\pi/4$  rad. y cuando la presión es infinita este ángulo es de 0 rad. Entonces se definen las conductividades anisotrópicas horizontal  $\sigma_{\alpha h}$  y vertical  $\sigma_{\alpha v}$  como:

$$\sigma_{\alpha h} = [(\sigma_{0//} \cos \theta)^2 + (\sigma_{0\perp} \sin \theta)^2]^{1/2} \quad 0 \leq \theta \leq \pi/4 \quad \text{ec. 4.5}$$

$$\sigma_{\alpha v} = [(\sigma_{0//} \sin \theta)^2 + (\sigma_{0\perp} \cos \theta)^2]^{1/2} \quad 0 \leq \theta \leq \pi/4 \quad \text{ec. 4.6}$$

El comportamiento teórico completo de la conductividad con la presión el cual considera sólo la orientación de las microláminas, es mostrado en la figura 4.8.



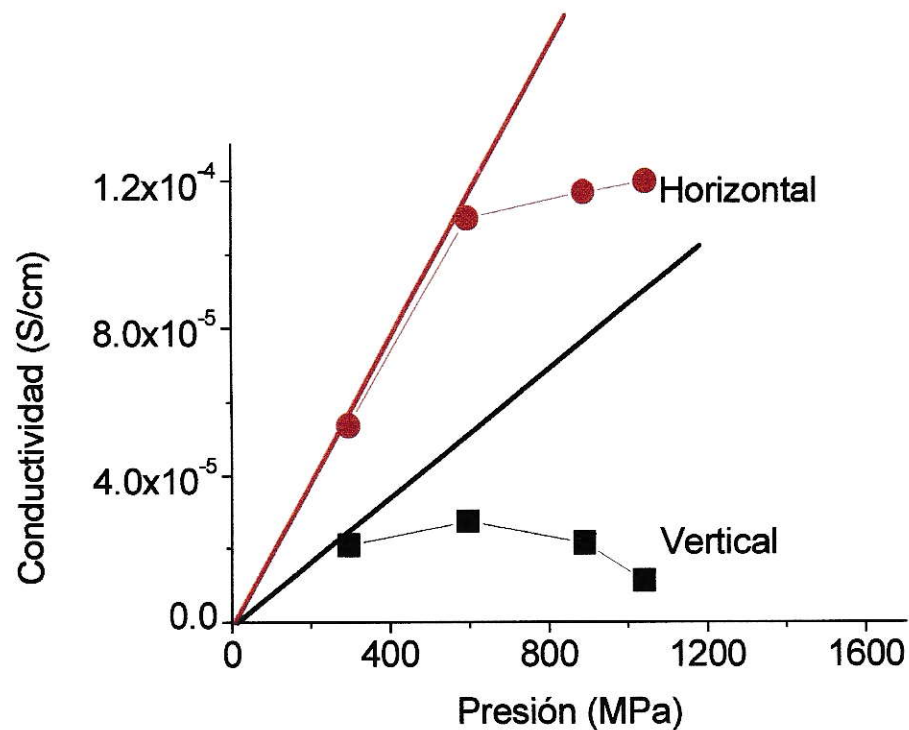
**Figura 4.8**

Comportamiento teórico de la conductividad horizontal ( $\sigma_{\alpha h}$ ) y vertical ( $\sigma_{\alpha v}$ ) con la presión.

Los valores de  $\sigma_{0//}$  y  $\sigma_{0\perp}$  fueron estimados a partir iteraciones de las curvas experimentales.

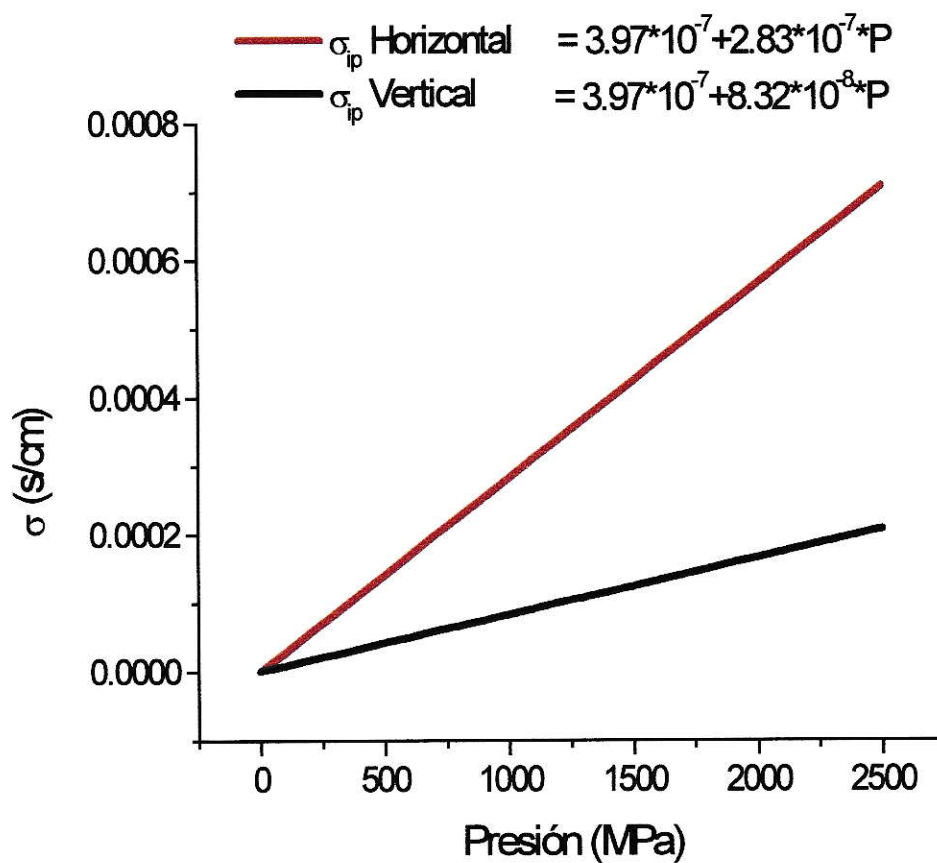
#### 4.6.1.2 DETERMINACIÓN DE LA COMPONENTE CONDUCTIVIDAD INTERPARTÍCULA PURA $\sigma_{ip}$

En este caso se supondrá que a presiones cercanas a cero, la conductividad total está gobernada sólo por la distancia interpartícula y que el comportamiento general puede ser bien representado por la parte de la curva a presiones cercanas a cero; también se supondrá que esa dependencia es lineal, tal como es ilustrado en la siguiente figura:



**Figura 4.9** Comportamiento lineal de la conductividad interpartícula horizontal ( $\sigma_{iph}$ ) y vertical ( $\sigma_{ipv}$ ) a presiones de compactación cercanas a cero.

El análisis de ambas rectas indica que éstas poseen una intersección con el eje de las abscisas en un mismo punto muy cercano a cero. Sin embargo, sus pendientes difieren; Ello implica que ambas rectas divergen cuando la presión tiende a infinito. El comportamiento de la conductividad debido sólo a la distancia interpartícula, se muestra en la siguiente figura:



**Figura 4.10** Comportamiento teórico de la conductividad interpartícula horizontal ( $\sigma_{iph}$ ) y vertical ( $\sigma_{ipv}$ ), extrapolado del comportamiento experimental a presiones de compactación cercanas a cero.

De esta forma el comportamiento de la conductividad interpartícula, evaluado en posición horizontal  $\sigma_{iph}$  y vertical  $\sigma_{ipv}$ , viene dado por las expresiones:

$$\sigma_{iph} = c_{//} + K_{//} \cdot P \quad \text{ec. 4.7}$$

$$\sigma_{ipv} = c_{\perp} + K_{\perp} \cdot P \quad \text{ec. 4.8}$$

donde  $c_{\perp}$ ,  $c_{//}$ ,  $K_{\perp}$  y  $K_{//}$  representan el intercepto con el eje de las abscisas vertical y horizontal y las pendientes de las rectas también obtenidas en las posiciones vertical y horizontal respectivamente.

#### 4.6.1.3 CORRELACIÓN TEÓRICO-EXPERIMENTAL DEL COMPORTAMIENTO ANISOTRÓPICO

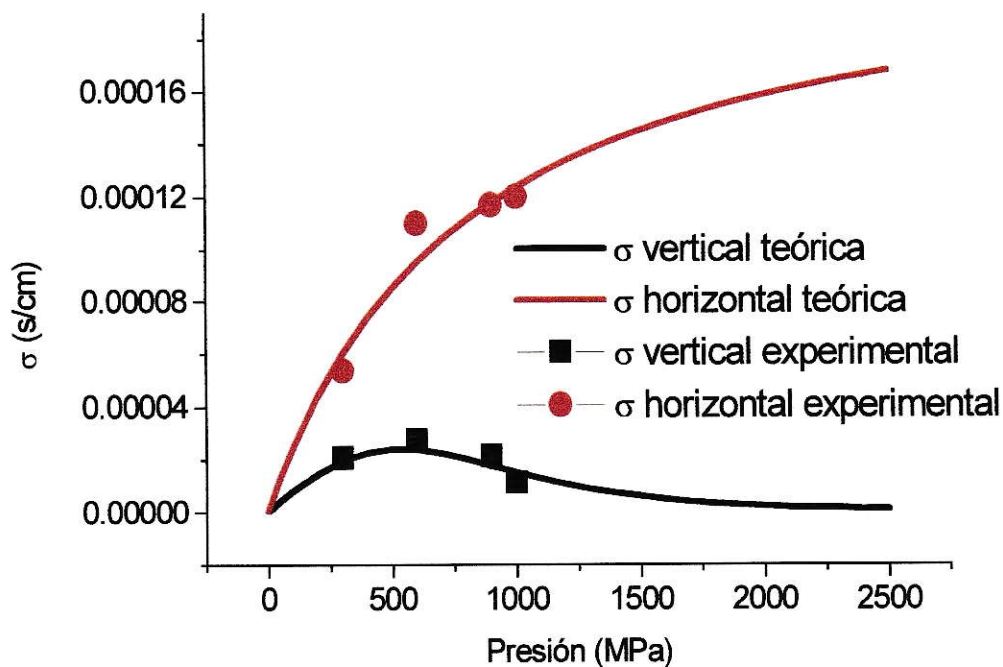
Una vez deducidas las expresiones para las contribuciones anisotrópicas e interpartícula puras e introduciéndolas en la ecuación 4.3, las conductividades horizontal y vertical, comparables a aquellas obtenidas experimentalmente, están dadas por:

$$\sigma_h = \frac{(c_{//} + K_{//} \cdot P) \cdot [(\sigma_{0//} \cos \theta)^2 + (\sigma_{0\perp} \sin \theta)^2]^{1/2}}{(c_{//} + K_{//} \cdot P) + [(\sigma_{0//} \cos \theta)^2 + (\sigma_{0\perp} \sin \theta)^2]^{1/2}} \quad \text{ec. 4.9}$$

$$\sigma_v = \frac{(c_{\perp} + K_{\perp} \cdot P) \cdot [(\sigma_{0//} \sin \theta)^2 + (\sigma_{0\perp} \cos \theta)^2]^{1/2}}{(c_{\perp} + K_{\perp} \cdot P) + [(\sigma_{0//} \sin \theta)^2 + (\sigma_{0\perp} \cos \theta)^2]^{1/2}} \quad \text{ec. 4.10}$$



En la siguiente figura se observa como las curvas teóricas, tanto la que representa la posición vertical como la horizontal, coligen bastante bien con aquellas obtenidas experimentalmente.

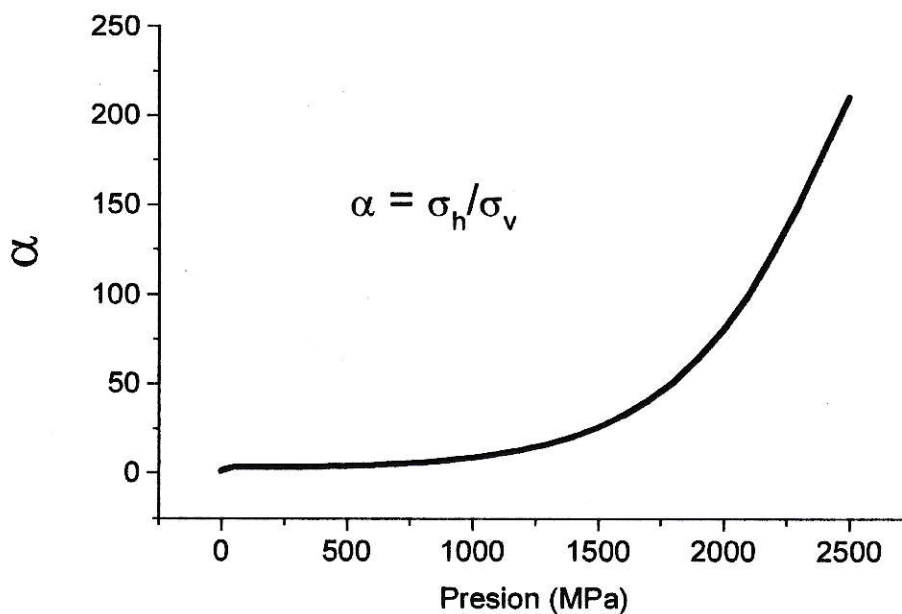


**Figura 4.11** Correlación teórico experimental de la conductividad total ( $\sigma_T$ ) evaluada en las posiciones horizontal ( $\sigma_h$ ) y vertical ( $\sigma_v$ ).

El modelo para el comportamiento anisotrópico de la conductividad eléctrica en sulfuro de molibdeno aquí presentado puede hacerse extensivo a cualquier tipo de compuestos laminares pues no existe ninguna condición especial para su aplicación.

#### 4.6.1.4 FACTOR ANISOTRÓPICO $\alpha_\sigma$

Una consecuencia del modelo expuesto es la obtención de la variación del factor anisotrópico de la conductividad electrónica  $\alpha_\sigma$  con la presión, tal como es reflejado en la siguiente figura.



**Figura 4.12** Evolución del factor anisotrópico  $\alpha_\sigma$  con la presión de compactación.

De este gráfico es posible rescatar que la anisotropía en la conductividad varía poco a bajas presiones y crece rápidamente a presiones mayores que 1500 MPa. Teóricamente, cuando la presión aplicada tiende a infinito, este factor es constante y toma un valor aproximado de 550, el cual debería corresponder al observado en el monocristal.

#### 4.6.2 EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA CONDUCTIVIDAD ELECTRÓNICA

Estudios del comportamiento de la conductividad electrónica con la temperatura permitieron determinar, por un lado, que la magnitud de la energía de activación es de 0.6 eV y, por otro, que ésta es igual para los casos horizontal y vertical (Fig. 4.5).

Es conocido que en un semiconductor, la magnitud de la conductividad para un sistema donde sólo existe un tipo de portadores de carga depende de: la diferencia de energía entre la banda de valencia y conducción, de la concentración de portadores de carga y de las dimensiones de la muestra.

El hecho experimental que muestra una igualdad en las energías de activación indicaría que el mecanismo de conducción es el mismo en ambos casos. Por otro lado, como se trata del mismo material, el número de portadores de carga también es el mismo. Además, considerando que las dimensiones de la muestra han sido normalizadas, lo observado no resulta del todo coherente. Por lo tanto es necesario recurrir a un análisis más profundo de las variables involucradas en la conductividad eléctrica para aclarar los hechos experimentales.

Una extensión del modelo presentado para la anisotropía en la conductividad electrónica permite justificar también tales hechos.

Si se considera que a presiones relativamente altas, la resistencia interpartícula es mucho menor que la resistencia intrínseca de las partículas, entonces en el análisis puede ser descartado el factor intergrano. Además dado que la presión de trabajo, establecida como óptima, fue de 1000 MPa en ángulo anisotrópico correspondiente es de 0.083 rad.

El modelo está basado en un circuito equivalente que considera elementos en paralelo; entonces la corriente eléctrica fluirá por aquellos elementos que presenten menor resistencia. Esto quiere decir que la energía de activación observada

experimentalmente corresponde a aquella en que las partículas se encuentran en posición paralela.

Ya fue mostrado que la conductividad anisotrópica horizontal y vertical están dadas por:

$$\sigma_{\alpha h} = \left[ (\sigma_{0//} \cos \theta)^2 + (\sigma_{0\perp} \sin \theta)^2 \right]^{1/2} \quad \text{ec. 4.11}$$

$$\sigma_{\alpha v} = \left[ (\sigma_{0//} \sin \theta)^2 + (\sigma_{0\perp} \cos \theta)^2 \right]^{1/2} \quad \text{ec. 4.12}$$

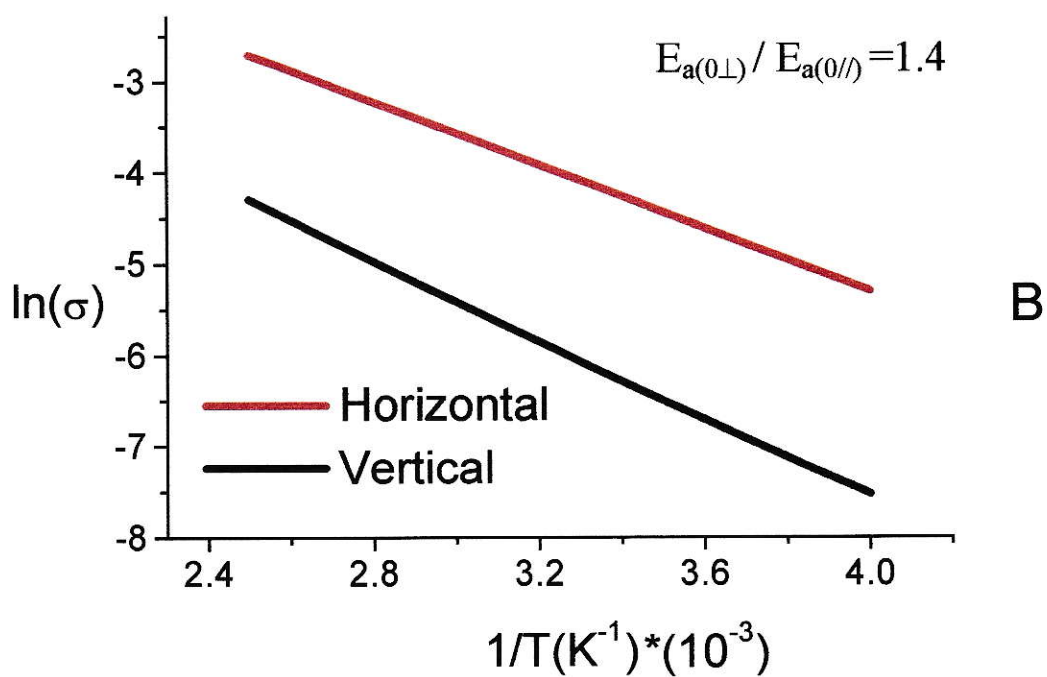
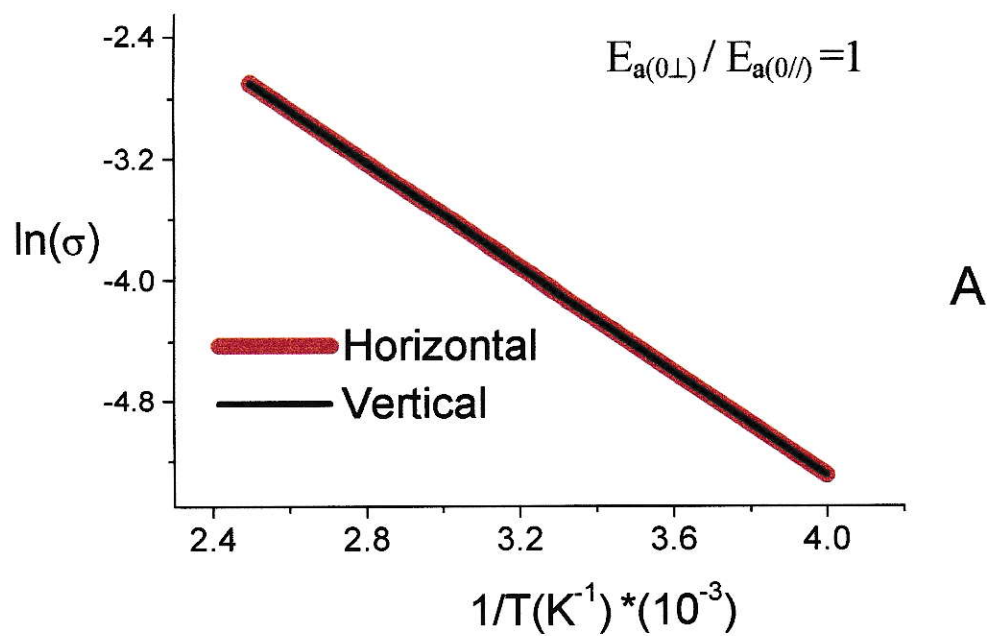
Las conductividades intrínsecas paralela ( $\sigma_{0//}$ ) y perpendicular ( $\sigma_{0\perp}$ ), son función de la temperatura de la siguiente forma:

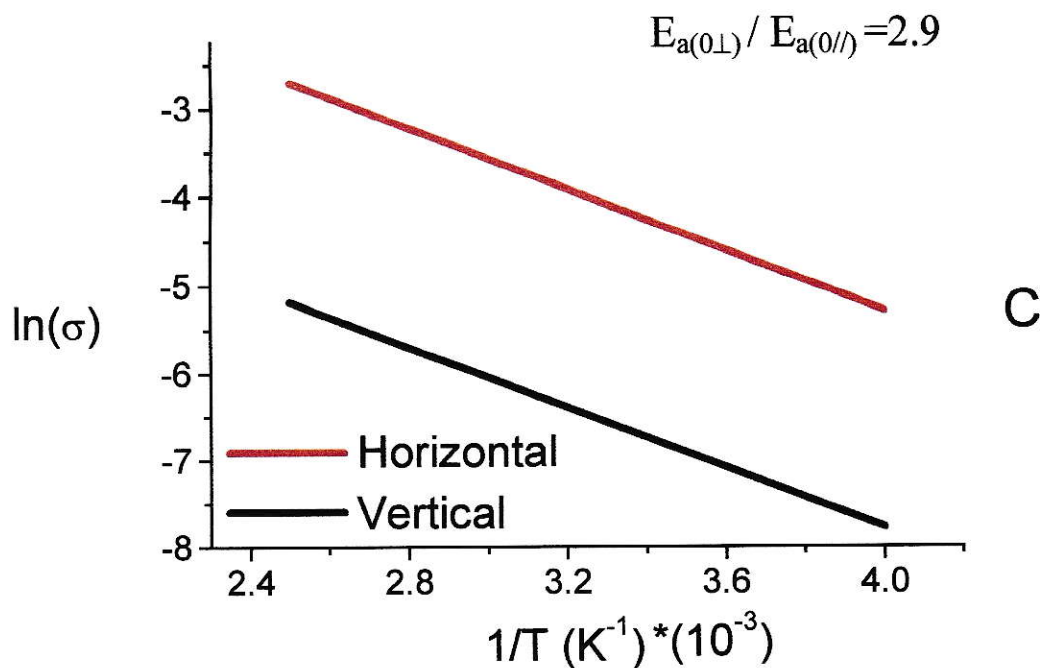
$$\sigma_{0//} = C_{//} \cdot e^{\left(\frac{-E_{a//}}{R \cdot T}\right)} \quad \text{ec. 4.13}$$

$$\sigma_{0\perp} = C_{\perp} \cdot e^{\left(\frac{-E_{a\perp}}{R \cdot T}\right)} \quad \text{ec. 4.14}$$

Bajo estas condiciones se estudiará el comportamiento de la energía de activación, manteniendo constante la correspondiente al proceso en paralelo y variando la del perpendicular.

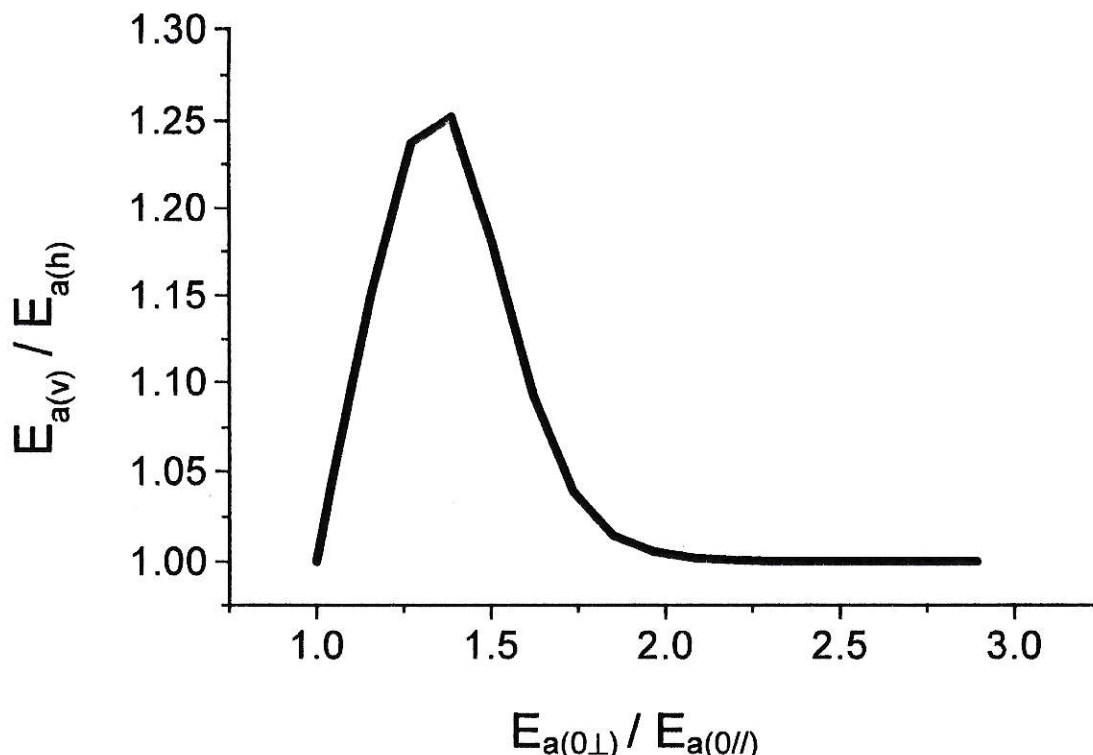
Los resultados son mostrados para tres casos representativos, de energías de activación, en los siguientes gráficos de Arrhenius.





**Figura 4.13** Representación de la variación de las energías de activación experimentales cuando las razones correspondientes al monocristal entre las posiciones perpendicular y paralela son:  
 A) 1  
 B) 1.4  
 C) 2.9

De las gráficas se desprende que la diferencia en las energías de activación  $E_{a(0\perp)}$  y  $E_{a(0//)}$  no se refleja necesariamente en el comportamiento experimental. Una detección de ésta sólo sería posible si las magnitudes de ambas son moderadamente diferentes tal como lo muestra la figura 4.14.



**Figura 4.14** Variación de la energía de activación determinada experimentalmente en las posiciones vertical y horizontal comparada con aquellas paralela y perpendicular a las láminas en el monocristal.

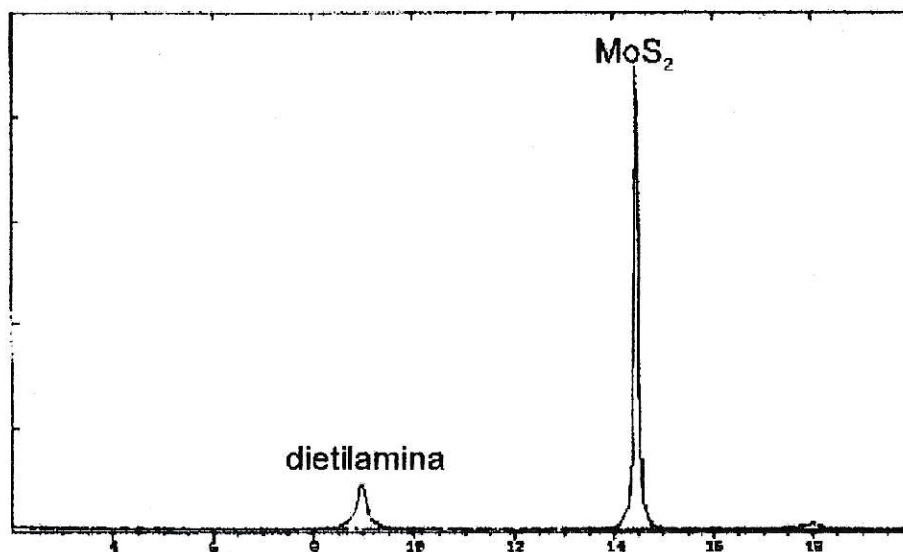
Según el gráfico, en el caso de sulfuro de molibdeno, una máxima diferencia en las energías de activación experimentales podría ser detectada sólo si una de ellas es 50% mayor que la otra. Si la magnitud de una de ellas es mayor que dos veces la magnitud de la otra entonces experimentalmente esta diferencia no se apreciaría.

En los experimentos desarrollados en el transcurso de esta tesis para determinar la anisotropía, no fue observada una diferencia entre las energías de activación de los casos horizontal y vertical. En consecuencia podemos asegurar que si la energía de activación observada fue de 0.6eV, debida a las partículas orientadas en posición paralela, entonces la energía de activación correspondiente al proceso perpendicular

debiera ser de 0.3 eV o menor.

### 4.6.3 ANISOTROPÍA EN COMPUESTOS DE INTERCALACIÓN

El factor anisotrópico en la conductividad electrónica para los compuestos intercalados con aminas es alrededor de 2.4. De acuerdo lo discutido con anterioridad y suponiendo que la conductividad en la dirección de los planos de las láminas sería mucho mayor que aquella vertical en el monocristal teórico, se puede suponer que en el caso de las aminas existe un mayor desorden que aquel que presentan las muestras de sulfuro de molibdeno. Esto se debería a la menor cristalinidad de los intercalatos de amina que se reflejan en los correspondientes patrones de difracción. (Fig. 4.15). La mejor definición de las líneas en el  $\text{MoS}_2$  así como su intensidad reflejan claramente lo antes expuesto.

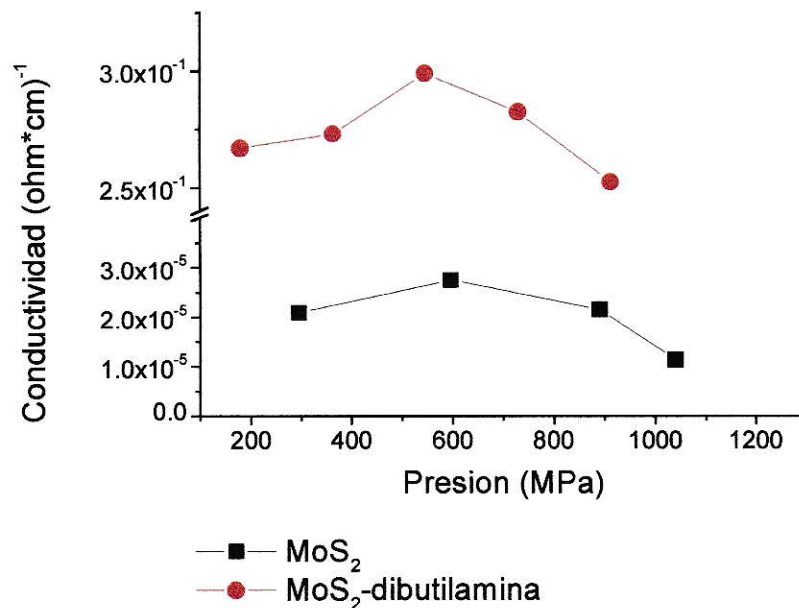


**Figura 4.15** Comparación de cristalinidad entre un compuesto de intercalación y  $\text{MoS}_2$ .

El comportamiento con la presión observado para el sulfuro de molibdeno, es



similar al observado para compuestos de intercalación. La figura 4.16 muestra las mismas tendencias observadas para el MoS<sub>2</sub> en el compuesto intercalado con dibutilamina, indicando que tal comportamiento es propio de materiales laminares que muestran anisotropía en la conducción eléctrica.

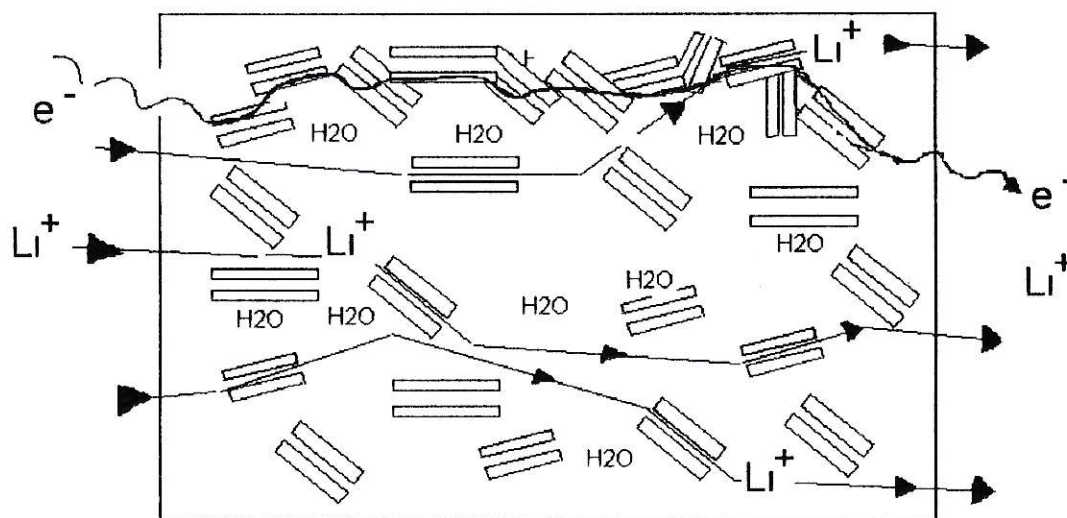


**Figura 4.16** Comparación del comportamiento de la conductividad electrónica con la presión entre MoS<sub>2</sub> y el compuesto intercalado con dibutilamina, evaluado en posición vertical.

Con respecto a la movilidad iónica, si se supone que una mayor distancia interlaminar produce una mayor conductividad iónica, entonces debería ser observado que si el largo de la cadena alifática aumenta también lo haría la conductividad. Esto es observado, aunque débilmente, para la propiedad medida en dirección horizontal, pero tal comportamiento se invierte para el caso vertical. Entonces es posible concluir que, dada la similitud en los valores de conductividad

tanto para el caso horizontal como vertical en el sistema en estudio, la magnitud de la conductividad no depende de la concentración ni de las pequeñas diferencias en las características fisicoquímicas de la especie huésped sino que más bien tal dependencia es debida tanto a la concentración de litio como a la orientación de las microláminas en el material comprimido.

Ya se evaluó que en el caso de la conductividad electrónica que la migración de los electrones se realiza principalmente en el seno de las láminas. Para el caso de la migración de los iones, tal migración puede lograrse tanto en los espacios de van der Waals como en espacios existentes entre una partícula y otra. La figura 4.17 muestra el caso ideal de un ordenamiento de micropartículas. En el se indican los caminos para la migración tanto de los electrones como de los iones.



Muestra prensada

**Figura 4.17** Esquema idealizado de muestra prensada: Los iones tienen dos caminos para migrar; interpartícula e interlaminares. Los electrones migran sólo por las láminas

Dado que los compuestos preparados por el precursor expandido poseen mayor

cantidad de litio entonces para éstos se espera que:

- Las propiedades medidas en la misma dirección muestren valores similares.
- La anisotropía de la conductividad iónica se vea incrementada con respecto a la electrónica.

Lo anterior es efectivamente observado cuando se comparan tanto los valores de conductividad como los índices anisotrópicos de ambas propiedades. En el caso de la conductividad electrónica ésta alcanza un valor promedio de cercano a 2.4 y para la iónica un valor promedio de 4.8.

En el caso del compuesto intercalado con dibutilamina por el método del exfoliado, se observa que el valor de la conductividad es un orden de magnitud menor que en el caso de los compuestos preparados con el precursor expandido. Lo anterior es coherente si se observa la cantidad de litio presente en cada uno de ellos. En el primero la cantidad de litio es cercana a 0.01 y en último cercana a la unidad.

La anisotropía observada muestra una apreciable diferencia entre la propiedad horizontal y vertical lo cual estaría de acuerdo con lo explicado en el caso de la conductividad iónica.

## CONCLUSIONES

- 1.- Los resultados obtenidos indican que la intercalación de litio y/o de fases con características dadoras en sulfuro de molibdeno sigue siendo un problema complejo en el que influye en forma determinante el método empleado.  
Lo anterior es experimentalmente válido para el caso de las aminas descrito en este trabajo. Los productos contienen además de litio y la amina, hidróxido y agua, en cantidades que están estrictamente relacionadas con el método utilizado.
- 2.- La intercalación de aminas en  $\text{MoS}_2$  origina productos que, en relación con otros compuestos laminares, tienen altas conductividades eléctricas. La estequiometría de los productos sin embargo, indica una contracción fuerte del huésped que debería estar asociado a un cambio estructural del mismo en el estado intercalado.
- 3.- Todos los compuestos laminares estudiados presentan propiedades anisotrópicas que pueden ser aumentadas por medios físicos como la presión en una dirección determinada. En esa forma se podría, en principio, llegar a la obtención de pseudo monocristales.  
Las manifestaciones mas claras se aprecian en cambios estructurales detectados por rayos-X y cambios en la conductividad eléctrica. El grado de anisotropía alcanzado es mayor para el  $\text{MoS}_2$  puro que para los compuestos intercalados con las aminas estudiadas debido esencialmente a la disminución de cristalinidad.

- 4.- Las propiedades anisotrópicas se pueden detectar no sólo en la estructura y en la conductividad electrónica sino que también en la conductividad iónica y coeficientes de difusión.
- 5.- A pesar de los avances que ha generado este trabajo en la comprensión de la química de intercalación en MoS<sub>2</sub>, quedan aun muchos problemas que sería interesante estudiar con mayor profundidad e un futuro cercano. Entre ellos:
- La estructura de la fase intercalada.
  - Los mecanismos de conducción electrónica.
  - La influencia del tamaño de partícula
  - Las propiedades de transporte anisotrópicas

Para ello se hace necesario, entre otros, la preparación de nuevos compuestos con diferentes propiedades de tamaño y estructura, el afinamiento de métodos para producir arreglos anisotrópicos mejores que los logrados por presión así como también la introducción de cálculos de mecánica molecular que permitan tratar mas cuantitativamente los ordenamientos producidos en los sistemas estudiados.

**BIBLIOGRAFÍA.**

- 1 G.P.Smestad, M.Graetzel; *J.Chem.Educ.*, (1998), 75, 752.
- 2 B.V.Ratnakumar, M.C.Smart, C.K.Huang, D.Perrone, S.Surampudi, S.G.Greenbaum.; *Electrochimica Acta*, (2000), 45, 1513.
- 3 K.Murata, S.Izuchi, Y.Yoshihisa; *Electrochimica Acta*, (2000), 45, 1501.
- 4 S.Guinot, E.Salmon, J.F.Penneaun, J.F.Fauvarque; *Electrochimica Acta*, (1998), 43, 1163.
- 5 M.Broussely, P.Biensan, B.Simon; *Electrochimica Acta*, (1999), 45, 3.
- 6 G.Meunier, R.Dormoy, A.Levasseur; *Materials Science and Engineering*, (1989), B3, 19.
- 7 A.Roberston, A.West, A.Ritchie; *Solid State Ionic*, (1997), 104, 1.
- 8 G-Y.Adachi, N.Imanaka, H.Aono; *Advanced Materials*, (1996), 8, 127.
- 9 M.Ménétrier, C.Delmas, A.Levasseur; *Materials Science and Engineering*, (1992), B15, 101.
- 10 M.Stanley Whittingham; *Prog.Solid St.Chem.*; (1978), 12, 41.
- 11 P.G.Bruce, *Polymer Electrolyte Reviews I*, J.R.Mac-Callum and C.A. Vincent Eds., 237, Elsevier Applied Science, London (1987)
- 12 Lesley Smart and Elaine Moore, "Solid State Chemistry", Editorial Chapman and Hall, 1992.
- 13 M.Kertesz, R.Hoffmann; *J.Am.Chem.Soc.*; (1984), 106, 3453.
- 14 P.Moreau, G.Ouvrard, P.Gressier, P.Ganal, J.Rouxel; *J.Phys.Chem.Solids*, (1996), 57, 1117.
- 15 R.Brec; *Materials Science and Engineering*, (1992), B15, 101.
- 16 R.H.Friend, A.D.Yofee; *Advances in Physics*, (1987), 36, 1.
- 17 M.A.Santa Ana, G. González; *Bol.Soc.Chil.Quim.*, (1992), 37, 157.

- 18 J.E.B. Randles; *Faraday Soc.*, (1947), 1, 11-15.
- 19 G.Lagaly, K.Beneke; *Electrochimica Acta*, (1991), 269, 1198.
- 20 D.W.Murphy, F.J.Di Salvo, G.W.Hull, J.V.Waszczak; *Inorganic Chemistry*, (1976), 15, 1.
- 21 R.Schöllhorn, E.Sick, A.Lerf; *Mat.Res.Bull*; (1975), 10, 1005.
- 22 R.Bissessur, M.Kanatzidis, J.L.Schindler, C.R.Kannewurf; *J.Chem.Soc.Chem.Comm.*; (1993), 1582.
- 23 M.A.Gee, R.F.Frindt, P.Joensen, S.R.Morrison; *Mat.Res.Bull*, (1986), 21, 543.
- 24 J.P.Lemmon, Michael, M.Lerner; *Solid St. Communications*, (1995), 94, 533.
- 25 R.Bissessur, J.L.Schindler, C.R.Kannewurf, M.Kanatzidis; *Mol.Cryst.Liq.Cryst*, (1994), 245, 249.
- 26 M.B.Dines; *Mat.Res.Bull.*; (1975), 10, 287.
- 27 D.W. Murphy, P.A. Christian, F.J.Di Salvo, J.V. Waszczak; *Inorg.Chem*, (1985), 18, 2800.
- 28 Joachim Maier, *Zeitschrift für Physikalisch*, (1984).
- 29 W.Preis, W.Sitte; *J.Electrochem.Soc*, (1998), 145, 2179.
- 30 W.Weppner, R.A.Huggins; *J.lectrochem. Soc. Solid-State Science and Technology*, (1977), 124, 1569.
- 31 Wernwr Weppner, Robert A.Huggins; *Ann.Rev.Mater.Sc*, (1978), 8, 269.
- 32 A.Honders, E.Young, A van Heeren, J. de Wit, G. Broers; *Solid State Ionics*, (1983), 9-10, 375.
- 33 J.O`M.Bokris, A.K.N.Reddy; *Electroquímica moderna*, Editorial Reverté, S.A., 1980.
- 35 J.Hutchison, R.Bissessur, D. Shriver; *Chem.Mater*, (1996), 1597.
- 34 C.Hoff, H.D.Wiemhöfer, O.Glumov, I.V.Murin; *Solid State Ionics*, (1997), 103, 445.

- 36 A.M.Hermann, R.Somoano, V.Hadek, A.Rembaum; *Solid State Comm*, (1973), 13, 1065.
- 37 W.M. Heckl, F.Ohnesorge,G.Binnig,M.Specht,M. Hashmi; *J.Vac.Sci.Technol*, (1991), B9, 1072.
- 38 S.F.Meyer, R.E.Howard, G.R Stewart, J.V Acrivos, T.H. Geballe.; *The Journal of Chemical Physics*, (1975), 62, 11.
- 39 Helmut Tributsch; *Faraday Discuss. Chem. Soc*, (1981), 70, 189.
- 40 F.R.Gamble, J.H.Osiecki, M.Casi, R.Pisharody, F.J.DiSalvo, T.H.Geballe; *Science*, (1971), 174, 493.
- 41 E.Figueroa, J.W.Brill, J.P.Selegue; *J.Phys.Chem. Solids.*, (1996), 57, 1123.
- 43 G.González, M.A.Santa-Ana, E.Benavente, J.P.Donoso, T.J.Bonagamba, N.C.Mello, H.Panepucci,; *Solid State Ionics* , (1996), 85, 225.
- 42 R.A.Vaia, S.Vasudevan, W.Krawiec, L.G.Scanlon, E.P. Giannelis; *Advanced Materials*, (1995), 7, 2.
- 44 G.González, M.A.Santa Ana,E.Benavente; *Electrochimica Acta* (1998), 43, 1327.
- 45 W.Y. Liang; *Materials Science and Engineering*, (1989), B3, 139.
- 46 J.A.Wilson, F.J. Di Salvo, S.Mahajan; *Adv.Phys.*, (1975), 24, 117.
- 47 J.A.Wilson, F.J. Di Salvo, S.Mahajan; *S.Phys.Rev.Lett.*, (1974), 32, 882.
- 48 S.Jimenez-Sandoval, D.Yang, R.F.Frindt, J.C.Irwin; *Physical Review B*, (1991), 44, 3955.
- 49 J.Heising, M.G.Kanatzidis; *J.Am.Chem.Soc.*, (1999), 121, 638.
- 50 P.Joensen, E.D.Crozier, N.Alberding, R.F.Frindt; *J.Phys. C. Solid State Phys*, (1987), 20, 4043.
- 51 R.Bissessur, J.Heising, W.Hirpo, M.Kanatzidis; *Chem.Mater.*, (1996), 8, 318.
- 52 P.C.Klipstein , R.H.Friend; *J.Phys.C : Solid State Phys*, (1984), 17, 2713.



- 53 P.G.Bruce, A.R.West; J.Solid State Chem., (1982), 44, 354.
- 54 Joon-Sung Bae, Su-II Pyun; Solid State ionics, (1996), 90, 251.
- 55 C.Julien, S.Saikh, G.Nazri.; Materials Science and Engineering, (1992), B15,
- 56 F. Mendizabal Emaldia; Tesis Doctoral; Facultad de Ciencias, Universidad de Chile, 1995.
- 57 Volumen molecular ( $\text{\AA}^3$ ) calculados a partir de la densidad de los líquidos.  
Dietilamina: 171.8; Dibutilamina 313.21; Dihexilamina 335.95
- 58 G. González M, E. Benavente, V. Sánchez and M.A. Santa Ana; Chemistry of Materials,(1999),11,2296.

## APÉNDICE 1

### ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA COMPLEJA

El método de espectroscopía de impedancia compleja consiste básicamente, en la medida de la respuesta de un sistema a la aplicación de una señal eléctrica sinusoidal  $U = U_0 \text{sen}(\omega \cdot t)$  de pequeña amplitud,  $U_0$ , en un amplio dominio de frecuencias ( $10^{-3}$  a  $10^7$ ). Dicha respuesta, consiste en otra señal sinusoidal de igual periodo, pero de distinta amplitud y ángulo de fase  $i = i_0 \text{sen}(\omega \cdot t - \delta)$ . La relación entre ambas señales define totalmente la impedancia ( $Z$ ) del sistema a una frecuencia dada, pudiéndose evaluar el módulo de la misma  $|Z|$  mediante el cociente  $U_0 / i_0$ , siendo  $\delta$  el ángulo de fase. Cada par de valores  $|Z|$  y  $\delta$  determinan, en coordenadas polares, el vector impedancia  $Z$ . La representación cartesiana de este vector impedancia será  $Z = Z' + Z''j$ , donde  $j$  es la unidad imaginaria  $(-1)^{1/2}$ ,  $Z' = |Z| \cos \delta$  y  $Z'' = |Z| \text{sen} \delta$ .

Una de las formas de estudiar la variación de la impedancia compleja en función de la frecuencia aplicada se efectúa con ayuda de los diagramas de Nyquist, (Fig. A-1. a, b y c) que consisten en la representación gráfica de la parte imaginaria  $Z''$  (eje de ordenadas) de la impedancia frente a la parte real  $Z'$  (eje de abcisas), para las diferentes frecuencias. Así, el diagrama de Nyquist se define como el lugar geométrico de la sucesión de puntos recorrido por el extremo de los vectores obtenidos al barrer el sistema a diferentes frecuencias. A partir de los datos de estos

diagramas se pueden obtener los parámetros electroquímicos de la muestra en estudio.

## CONCEPTO DE CIRCUITO EQUIVALENTE

Para analizar la variación de la impedancia con la frecuencia en una celda electroquímica, conviene representar el sistema objeto en estudio mediante un modelo integrado por elementos eléctricos ideales, que describa con gran aproximación el comportamiento de éste. El modelo así propuesto, se le conoce como circuito equivalente, de tal manera que a cada modelo propuesto le corresponderá un diagrama de Nyquist diferente. Generalmente, en el caso de sólidos, dicho circuito está constituido por una resistencia  $R_1$  y un condensador  $C_g$  en paralelo (circuito tipo Randles<sup>18</sup>) (fig. A-1 d, e y f), al cual le corresponde un diagrama de Nyquist,

## INFORMACIÓN DEDUCIDA DE LOS DIAGRAMAS DE IMPEDANCIA COMPLEJA

La notación compleja se muestra como una herramienta muy útil para representar la impedancia de cada uno de los componentes individuales del circuito.

Resistencia	$Z' = R; Z'' = 0$	R en Ohmios
Capacidad	$Z' = 0; Z'' = (-j / \omega C)$	C en Faradios
Inducción	$Z' = 0; Z'' = j \omega L$	L en Henrios

Puede demostrarse que en el caso de un circuito tipo Randles, muy común en sólidos policristalinos, la expresión matemática de la impedancia compleja  $Z$ , toma la forma:

$$Z(\omega) = \frac{R_1}{1 + \omega^2 \cdot C_g^2 \cdot R_1^2} + \frac{\omega \cdot C_g \cdot R_1^2}{1 + \omega^2 \cdot C_g^2 \cdot R_1^2} \cdot j, \quad \text{ecuación A-1}$$

donde la parte real  $Z'$  se expresa como:

$$Z'(\omega) = \frac{R_1}{1 + \omega^2 \cdot C_g^2 \cdot R_1^2},$$

y la parte imaginaria:

$$Z''(\omega) = \frac{\omega \cdot C_g \cdot R_1^2}{1 + \omega^2 \cdot C_g^2 \cdot R_1^2}$$

$\omega$  es la frecuencia

$R_1$  es la resistencia óhmica del material

$C_g$  es la capacidad del mismo

$j$  es el número imaginario  $(-1)^{1/2}$

Puesto que ambas componentes de la impedancia son función de la frecuencia, en general para cada valor de esta se obtienen un par de valores  $Z'$  y  $Z''$ . Geométricamente el diagrama de Nyquist de este modelo corresponde con una semicircunferencia que parte del origen (figura A1.a). Dicha semicircunferencia

representa a la envolvente de todos los extremos del vector impedancia que se define para cada una de las frecuencias de la onda aplicada.

Es interesante fijarse en alguna de las propiedades de este diagrama. Si se hace tender la frecuencia al infinito, en la ecuación A-1 se observa que las dos componentes de la impedancia tienden a cero, lo que geoméricamente implica que la semicircunferencia parte del origen. Cuando la frecuencia tiende a cero la componente imaginaria de la impedancia  $Z''$  tiende igualmente a cero, mientras que la parte real se hace igual a  $R_1$ , es decir, a partir del punto de corte de la semicircunferencia con el eje de las abscisas es posible determinar la resistencia de la muestra al paso de la corriente, lo que físicamente se justifica considerando que a bajas frecuencias los condensadores no conducen la corriente eléctrica, por lo que en este caso la señal aplicada pasará exclusivamente por la resistencia. Otra propiedad importante, es que en el punto mas alto de la semicircunferencia se verifica la siguiente relación:

$$C_g = \frac{1}{\omega_{\max} \cdot R_1}$$

Donde  $\omega_{\max}$  se corresponde con la frecuencia del máximo de la semicircunferencia, lo que permite una determinación sencilla de la capacidad del material a una temperatura dada. Otra forma de calcular la capacidad del material sería fijándose en la propiedad de que cuando la frecuencia tiende a infinito, se verifica que:

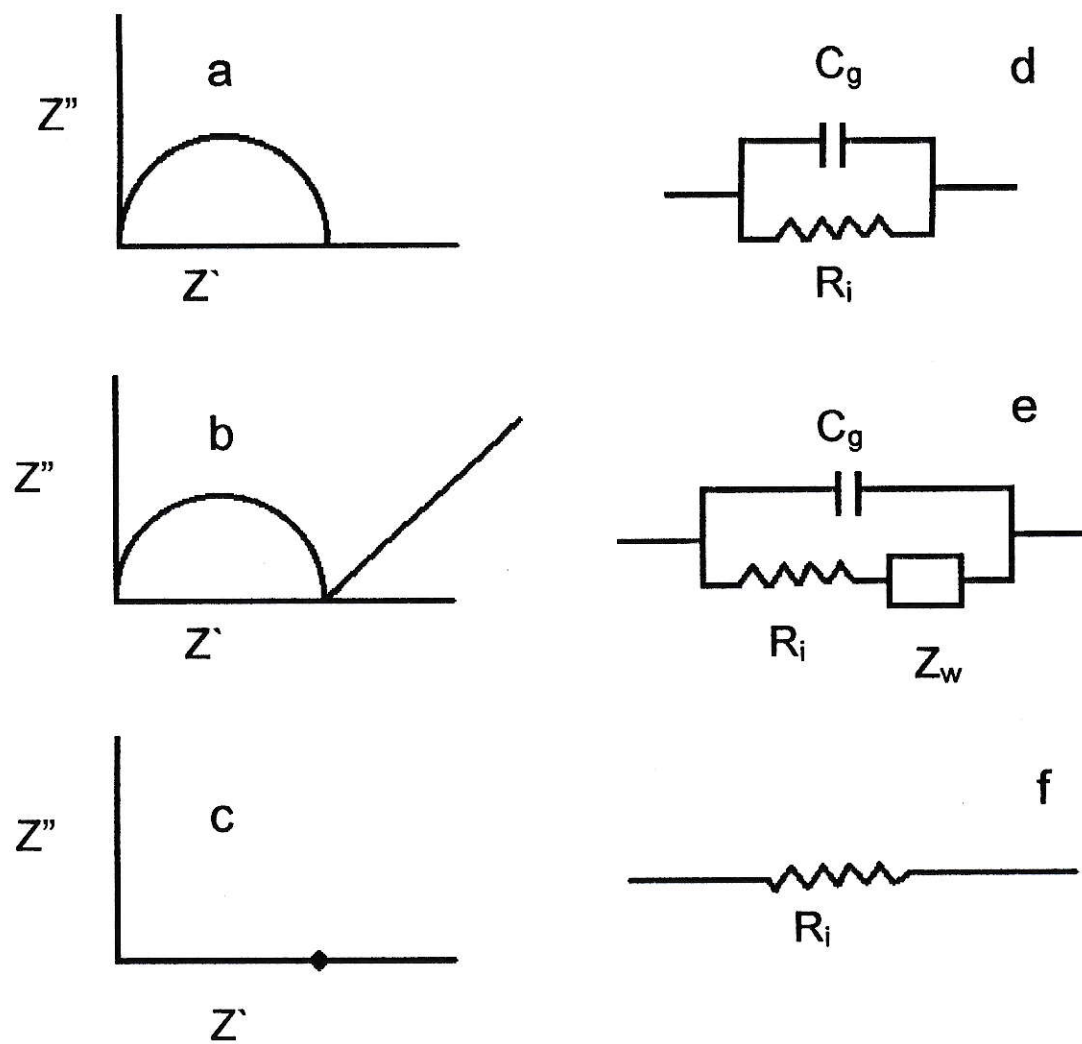
$$C_g = \frac{1}{\omega \cdot Z''}$$

En aquellos diagramas de impedancia en que en el dominio de las bajas frecuencias aparece una línea recta de pendiente igual a la unidad (fig. A-1.b), el circuito equivalente puede describirse como una modificación del circuito tipo Randles, consistente en la adición de un nuevo componente en serie con la resistencia  $R_1$  (fig. A-1 e), que se denomina impedancia de Warburg,  $Z_w$ . Se puede demostrar que dicho componente,  $Z_w$ , cumple con la relación:

$$Z_w = \sigma \cdot (\omega)^{-1/2} \cdot (1 - j)$$

Siendo  $\sigma$  el coeficiente de difusión de Warburg, que puede determinarse experimentalmente a partir de la pendiente de la recta que resulta al representar la parte real de la impedancia de Warburg,  $Z_w$ , en función de la inversa de  $\omega^{1/2}$ .

Cuando se trata de conductores electrónicos puros, en muchos casos no aparece el elemento de capacitancia puesto que éste es muy pequeño y sólo podría ser visualizado a frecuencias muy grandes (fig. A-1 c). En ese caso el diagrama de Nyquist revela sólo una acumulación de puntos en el eje de la impedancia real lo cual indica directamente la resistencia pura de la muestra, representado por un circuito equivalente como el mostrado en la figura A-1 f.



**Figura A-1** Diagramas de Nyquist (a, b, c) y la presentación de sus circuitos equivalentes (d, e, f) respectivamente.

## APÉNDICE 2

### DETERMINACIÓN DE POTENCIAL A TIEMPO INFINITO EN POLARIZACIÓN GALVANOSTÁTICA

La conductividad iónica en sólidos da cuenta de la migración de iones en una estructura rígida bajo la acción de un gradiente de potencial eléctrico. Tanto la técnica como el tipo de celda electroquímica apropiadas para determinarla, dependen de las propiedades del material. Para conductores mixtos iónico-electrónico es posible utilizar polarización galvanostática en celdas con electrodos que impidan el flujo de electrones.

Siguiendo la evolución del potencial durante el paso de una corriente constante, lo suficientemente pequeña para evitar reacciones laterales, tras un tiempo idealmente infinito se alcanza el potencial de equilibrio, el que dará cuenta de la conductividad iónica del material.

Estos experimentos de polarización presentan dos grandes dificultades. La primera es que la función que describe el fenómeno es analíticamente compleja, pudiendo sólo ser evaluada en situaciones extremas, a tiempos cercanos a 0 e infinito.

$$U = (4 \cdot U_{\infty} / \pi^2) \cdot (t / \tau)^{1/2} \quad t \leq \tau / 2$$

$$U = U_{\infty} - (8 \cdot U_{\infty} / \pi^2) \cdot e^{-t/\tau} \quad t \geq \tau / 2$$



La segunda es que los experimentos resultan normalmente demasiado largos, con lo cual no es posible evitar alteraciones por reacciones químicas entre los componentes de la celda.

Utilizando la base experimental presentada en el capítulo 3 para la determinación de la conductividad iónica y el coeficiente de difusión, se propone un método de cálculo para determinar los parámetros dinámicos, asociados a la migración de litio, utilizando una curva de polarización incompleta como la mostrada en la figura 3.2.

La función a tiempo largo puede ser linearizada de la siguiente forma:

$$\ln(U_{\infty} - U) = \ln\left(\frac{8U_{\infty}}{\pi^2}\right) - \frac{t}{\tau}$$

Pero para poder llevar a cabo esta linearización es necesario conocer el valor de  $U_{\infty}$ .

Este valor es obtenido de la siguiente manera:

### **PASO1:**

- Se estima un valor mínimo de  $U_{\infty}$ , el cual debe ser mayor que el potencial máximo obtenido en la curva experimental. Es decir :

$$U_{\infty} > U_{\max}$$

**PASO2:**

- El valor del potencial estimado se aplica sobre la función linealizada a tiempo largo y se obtiene una pendiente que da cuenta de  $\tau$ , el tiempo relativo característico para esta polarización.

**PASO3:**

- Con estos valores es posible entonces reconstruir una curva teórica que representaría la curva de polarización experimental.

**PASO4:**

-Las curva experimental y teórica se comparan tanto a tiempo corto como largo, de la cual se obtiene una desviación que en este caso corresponde al cuadrado de la diferencia entre los valores de potencial experimental y teórico.

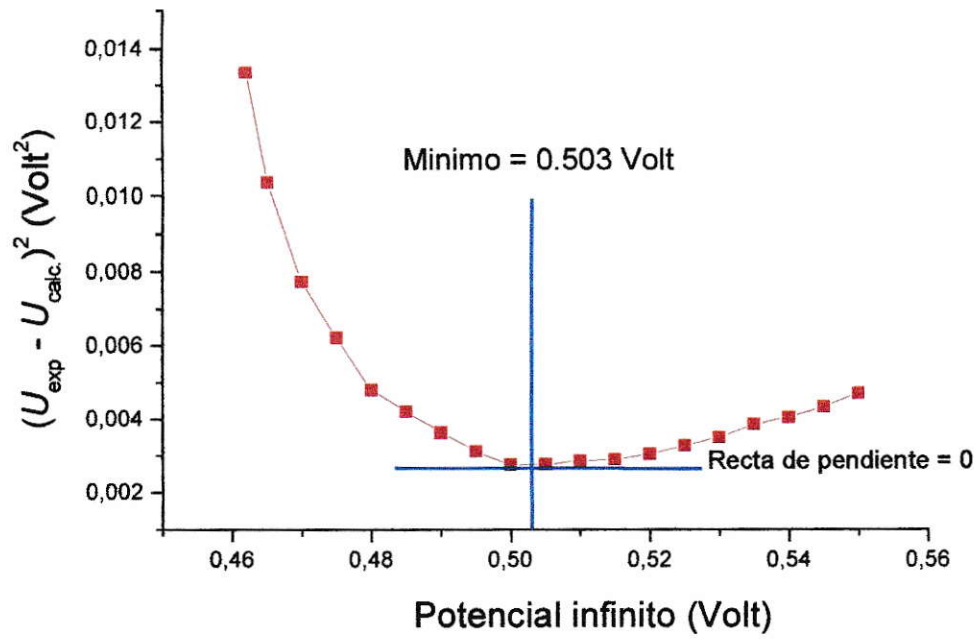
$$Desv. = \sum (U_{exp} - U_{calc})^2$$

**PASO5:**

- Para cada potencial estimado existe una desviación. Mientras menor es la desviación mejor es el potencial estimado.

Esto corresponde a una dependencia del potencial estimado con el error producido.

Al graficar las desviaciones en función del potencial estimado se obtiene un mínimo que corresponde entonces al potencial infinito (Fig. A-2. 1), con lo cual es posible determinar la conductividad iónica y la difusión del conductor mixto.



**Figura A-2** Desviación mínima del potencial a tiempo infinito con respecto a potenciales estimados teóricos.

## **PUBLICACIONES**

- " Temperature effects on diffusion of Lithium in MoS<sub>2</sub>".

M.A. Santana, **Víctor Sánchez**, And Guillermo González

Electrochimica Acta, 1995, v40,n11, pag 1773.

- "High electronic conductivity molybdenum disulfide-dialkylamine nanocomposites".

E.Benavente, **V.Sánchez**, M.A.Santa Ana and G.González.

Chemistry of Materials, 11, 9, 2296, (1999).

- " Dialkylamines-Molybdenum Disulfide. Intercalates. Synthesis, Characterization and Electrical Properties".

E.Benavente, **V.Sánchez**, M.A. Santa Ana and G.González.

Molecular Crystals and Liquid Crystals, en prensa.