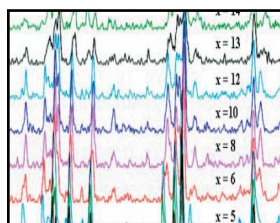


Electroquímica de los monofosfatos de tungsteno $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ ($m=4$ y 6) ante la inserción de litio

Francisco E. Longoria Rodríguez, Azael Martínez de la Cruz
División de Estudios de Posgrado, FIME-UANL
azmartin@gama.fime.uanl.mx



RESUMEN

En este trabajo se presenta un estudio de los cambios estructurales provocados por la inserción electroquímica de litio en los miembros de la familia de bronce de monofosfato de tungsteno $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$, donde $m=4$ y 6 . El estudio electroquímico reveló que la inserción de litio en los monofosfatos procede a través de distintos procesos de reducción. La naturaleza de cada uno de los procesos fue elucidada a través de la cinética de inserción y posteriormente fueron asociados con cambios estructurales mediante la técnica de difracción de rayos-X in-situ al ciclado de la celda electroquímica.

PALABRAS CLAVE

Bronces de tungsteno, inserción de litio, baterías de litio.

ABSTRACT

The electrochemical lithium insertion process has been studied in the family of monophosphate tungsten bronzes $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$, where $m=4$ and 6 . Structural changes in the pristine oxides were followed as lithium insertion proceeded. Through potentiostatic intermittent technique, the different processes which take place in the cathode during the discharge of the cell were analysed. By means of in situ X-ray diffraction experiments we have detected the nature of different phases $\text{Li}_x(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ formed and we have established a correlation with the reversible/irreversible processes detected during the electrochemical insertion.

KEYWORDS

Tungsten bronzes, lithium insertion, lithium batteries.

INTRODUCCIÓN

En años recientes numerosos óxidos de metales de transición han sido estudiados extensamente, dada su aplicación potencial como electrodos en baterías recargables de litio o como materiales activos en diversos dispositivos electroquímicos.¹⁻² La capacidad de estos materiales viene determinada por su habilidad para reaccionar con litio a través de una reacción de inserción.

En este sentido, varias técnicas electroquímicas han sido desarrolladas con el fin de conocer los mecanismos inherentes a este tipo de reacciones.³⁻⁴ Por ejemplo, el diagrama voltaje composición E(x), provee información acerca de la termodinámica de la reacción de inserción: un dominio de solución sólida puede ser identificado por una variación continua del potencial con respecto a la composición, debido a la tendencia natural a la igualación del potencial químico de los electrodos participantes en la reacción. Por otro lado, la presencia de una meseta de potencial en un intervalo de composición puede ser asociada a una transición de primer orden, donde una fase es formada a expensas de otra. Sin embargo, debido a las características propias de los experimentos de inserción, en la mayoría de las ocasiones no es posible confirmar mediante técnicas de análisis los mecanismos antes mencionados. La técnica de rayos-X in-situ es una herramienta valiosa en el monitoreo de los cambios estructurales que sufre el electrodo de inserción durante el funcionamiento de una celda electroquímica, facilitando así, la validación de los mecanismos propuestos para la reacción de inserción.

Los óxidos que se estudiaron en este trabajo pertenecen a la familia de compuestos conocida como bronce de tungsteno.⁵ La estructura cristalina que presentan los miembros de esta familia de óxidos, como común denominador, está asociada con la estructura tipo ReO_3 . Así, la presencia de octaedros del tipo WO_6 unidos por sus vértices que se repiten a lo largo de los 3 ejes cristalográficos, generan túneles vacíos donde es factible la inserción de un ion para formar lo que se conoce como bronce de tungsteno. La gran adaptabilidad que presenta la estructura de WO_3 permite fenómenos como cambios considerables en la estequiometría del óxido, así como la sustitución de unidades WO_6 manteniendo en gran medida la estructura base del óxido de partida. Así, mediante la sustitución de unidades WO_6 por grupos PO_4 se da origen a la formación de una nueva familia de bronce denominada ahora como bronce de fosfato de tungsteno.⁶⁻⁸

Existen tres familias de bronce de fosfato de tungsteno, las cuales se muestran en la tabla I.

Tabla I. Familias de bronce de fosfatos de tungsteno.

Familia	Fórmula General	Tipo de Túneles
Monofosfatos de Tungsteno	$(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$	Pentagonales
Monofosfatos de Tungsteno	$A_x(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$	Hexagonales
Difosfatos de Tungsteno	$A_x(\text{P}_2\text{O}_4)_2(\text{WO}_3)_{2m}$	Hexagonales

Todas ellas se pueden definir estructuralmente como octaedros WO_6 separados por hileras de tetraedros de grupos fosfato, entre las uniones de los octaedros y tetraedros se forman una diversidad de túneles que da el nombre a cada familia de los fosfatos.

Como parte de un estudio sistemático que venimos realizando sobre las posibilidades de los bronce de monofostato de tungsteno como electrodos de inserción, en el presente trabajo se presenta el estudio de los miembros $m = 4$ y 6 de la familia $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ con túneles pentagonales MPTBp.⁹ Como se muestra en la figura 1, las estructuras de estos bronce están formadas por octaedros tipo WO_6 unidos por tetraedros de composición PO_4 donde cada tetraedro está unido por las esquinas a los octaedros WO_6 . También puede describirse como una capa de octaedros de anchura variable conectados por hileras sencillas de unidades PO_4 , la unión entre los octaedros y los tetraedros forma túneles pentagonales los cuales están vacíos.

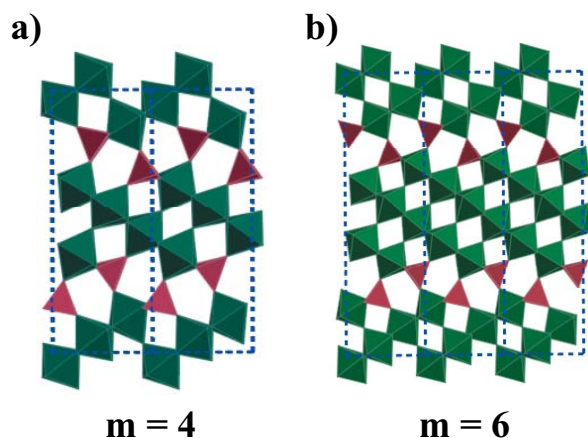


Fig. 1. Estructuras de los miembros de la familia de bronce de monofostato de tungsteno $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$: a) $\text{P}_4\text{W}_8\text{O}_{32}$ ($m=4$) y b) $\text{P}_4\text{W}_{12}\text{O}_{44}$ ($m=6$).

Los MPTBp muestran propiedades eléctricas dimensionales,¹⁰ magnéticas¹¹ e incluso ópticas de mucho interés dadas sus posibles aplicaciones.¹² El carácter dimensional de los monofosfatos está estrechamente relacionado con su estructura cristalina, la cual se puede describir eléctricamente como capas de octaedros conductoras de composición WO_6 separadas por hileras de tetraedros aislantes PO_4 .

Este trabajo tiene como finalidad aprovechar las ventajas de la técnica de difracción de rayos-X in-situ, para estudiar la evolución estructural de los MPTBp ante la inserción electroquímica de litio.

CONDICIONES EXPERIMENTALES

La síntesis de los bronceos se llevó a cabo en dos pasos. Primeramente una mezcla estequiométrica de $(NH_4)_2HPO_4$ y WO_3 fue tratada térmicamente a $650^\circ C$ para descomponer el fosfato de amonio. Posteriormente, al producto de esta descomposición se le agregó una cantidad apropiada de W para alcanzar la estequiometría deseada, se colocó en una ampolleta de cuarzo, se selló al vacío y se trató térmicamente a $1000^\circ C$ por 9 días.

La caracterización estructural de los óxidos de partida, así como de las fases insertadas, fue realizada en un difractómetro de rayos-X SIEMENS D-5000 el cual opera con la radiación de $Cu K\alpha$ ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$). Para el primer caso, los datos fueron tomados entre los ángulos 2θ de 5 a 90° con una velocidad de barrido de $0.05^\circ/2s$. Para la caracterización de las fases insertadas, el barrido de radiación fue entre los ángulos de 5 a 60° a una velocidad de $0.01^\circ/8s$.

La inserción electroquímica de litio fue realizada en una celda tipo Swagelok en la que una pastilla de litio actuó como electrodo negativo. Como electrodo positivo se utilizó una pastilla de 7 mm de diámetro constituida por 89% de material activo, 10% de carbón amorfo conductor y 1% de compactante (EPDT en ciclohexano). Como electrolito, fue utilizada una solución 1 mol dm^{-3} de $LiPF_6$ en una mezcla $1:1$ de carbonato de etileno y de carbonato de dimetilo. Debido a la alta reactividad del litio metálico, todas las operaciones asociadas al ensamblaje de la celda fueron realizadas dentro de una caja seca MBraun cuyo contenido de O_2 y vapor de H_2O es menor a 1 ppm . Las celdas ensambladas fueron conectadas

a un sistema multicanal potencioestado/galvanostato tipo MacPile II, donde fueron descargadas en modo potencioestático con una velocidad de barrido de $10 \text{ mV}/0.5 \text{ h}$. Una vez alcanzados los valores mínimos de potencial predeterminados vs Li^+/Li^0 , el sentido del barrido fue invertido con el fin de restituir a la celda a su estado inicial de carga.

La toma de rayos-X de manera simultánea a la inserción de litio se llevó a cabo en una celda electroquímica especialmente diseñada para este propósito.¹³ Los experimentos se realizaron aplicando una densidad de corriente de $390 \mu A/cm^2$ por $1.5-2 \text{ h}$ empleando el mismo periodo de tiempo para la relajación del sistema. Los rayos-X fueron tomados únicamente cuando el sistema estuvo en equilibrio (tomando esta condición como cierta cuando el voltaje de la celda experimentó una variación menor a $20 \text{ mV}/h$). Usualmente se utilizó una velocidad de barrido de $0.5^\circ/2s$ en un rango de 5 a 60° en 2θ .

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 2 se muestra la variación típica del potencial en función de la cantidad de litio insertado de dos celdas de configuración $Li/\text{electrolito}/(PO_2)_4(WO_3)_{2m}$, donde a) $m = 4$ y b) $m = 6$, cuando éstas fueron sometidas a un ciclo de carga-descarga entre los límites de potencial de 3.15 a 0.01 V vs Li^+/Li^0 bajo condiciones potencioestáticas. La máxima cantidad de litio insertado fue de 52 y 72 Li /fórmula respectivamente, conduciendo a una alta capacidad específica de las celdas (del orden de 600 Ah/Kg en cada caso). No obstante, cerca de la mitad de la capacidad de las celdas fue perdida luego del primer ciclo de carga-descarga debido a la incapacidad del sistema para remover una gran cantidad de litio durante el correspondiente proceso de carga.

La imposibilidad del sistema por mantener una alta capacidad ante subsecuentes ciclos de carga-descarga tiene su origen en los distintos procesos electroquímicos observados durante la descarga de las celdas, mismos que son evidenciados en la figura 2 como regiones de potencial constante (marcadas con letras), o bien variable (etiquetadas con números romanos), en función de la composición de litio insertado. En primera instancia, una variación

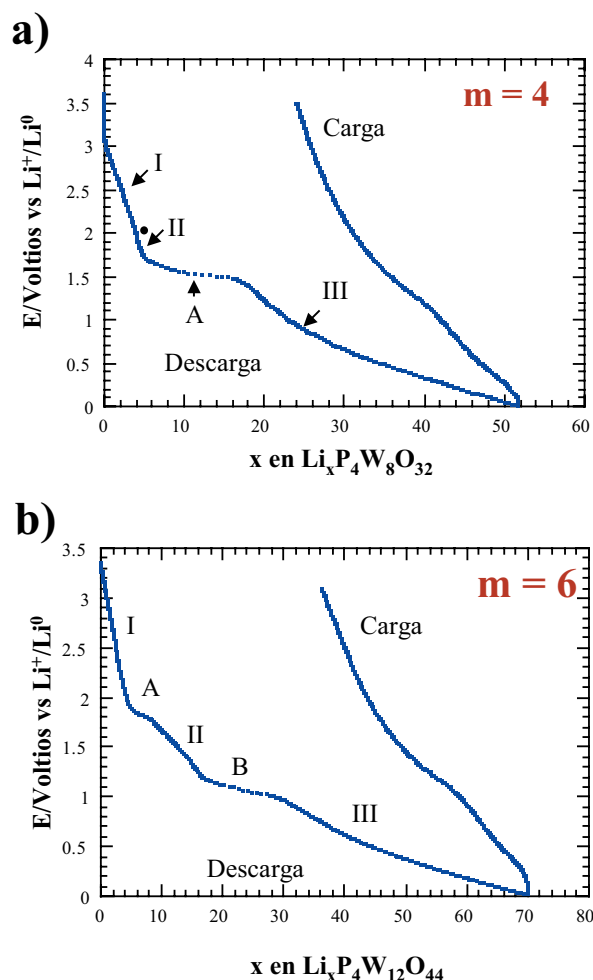


Fig. 2. Diagramas voltaje-composición, $E(x)$, para celdas electroquímicas de configuración Li/electrolito/MPTBp durante el primer ciclo de carga-descarga de la celda hasta 0.01V vs Li^+/Li^0 bajo condiciones potencioestáticas.

continua de potencial en función de la composición denota la formación gradual de una solución sólida; mientras que una constancia en el valor del potencial para un intervalo de composición dado está asociada con una transición de fase de primer orden.

Aunque durante el proceso de descarga se evidenciaron varios procesos electroquímicos en el electrodo de inserción, las correspondientes curvas de carga en cada caso mostraron un comportamiento monótono de la variación del potencial en función de la composición. Lo anterior trae como consecuencia que, al menos, debe existir un proceso de naturaleza irreversible durante la descarga de la celda.

Para determinar lo anterior, se procedió a limitar el potencial mínimo hasta el cual se realizó la descarga de cada celda. En cada caso, se eligieron como potenciales mínimos de trabajo aquellos asociados con la presencia de los distintos procesos electroquímicos observados en la figura 2. La figura 3 muestra un ciclo completo de carga-descarga de cada uno de los bronce estudiados como material activo, limitando en cada caso el potencial mínimo de trabajo hasta donde la inserción de litio ocurre de manera reversible. Así, por una simple comparación de los diagramas $E(x)$ de las figuras 2 y 3, se puede concluir que el proceso de naturaleza irreversible presente en todos los casos es la región de potencial semiconstante marcada como A para el bronce $\text{P}_4\text{W}_8\text{O}_{32}$ y B para el monofosfato $\text{P}_4\text{W}_{12}\text{O}_{44}$. Dicha

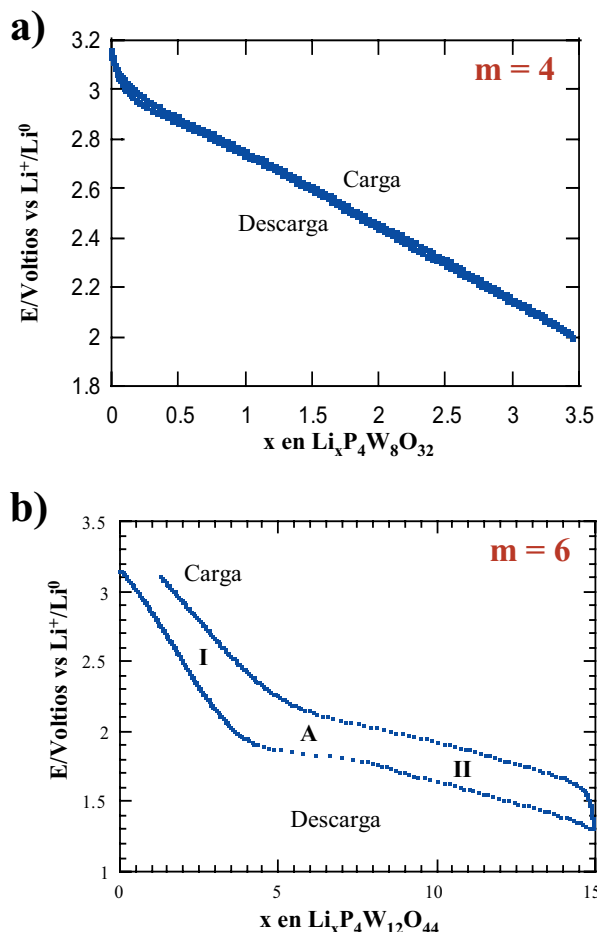


Fig. 3. Diagramas de Voltaje-Composición para un ciclo de carga-descarga hasta un potencial justo antes del proceso irreversible de celdas de configuración Li//MPTBp bajo condiciones potencioestáticas.

región, asociada con una transición de primer orden, aparece a 1.5 V para $m = 4$ y a 1.0 V vs Li^+/Li^0 para $m = 6$. La naturaleza de dicha transformación, elucidada también a través de la cinética de la reacción, será comentada durante el análisis de la difracción de rayos-X in situ más adelante.

Para confirmar nuestra primera interpretación del diagrama $E(x)$, se analizó a detalle la relajación de la corriente para cada paso de potencial en experimentos potenciostáticos. El análisis de las curvas de relajación mostró que cuando el sistema atravesó las regiones de potencial variable en función de la composición en la figura 2, las curvas $I-t$ presentaron un comportamiento homogéneo, típico de la formación de soluciones sólidas.

Por otro lado, cuando el sistema atravesó las zonas de potencial semi-constante en función de la composición, las curvas adquirieron un comportamiento heterogéneo, indicativo de una región bifásica donde tiene lugar una transición de primer orden. En la figura 4a se muestra el diagrama

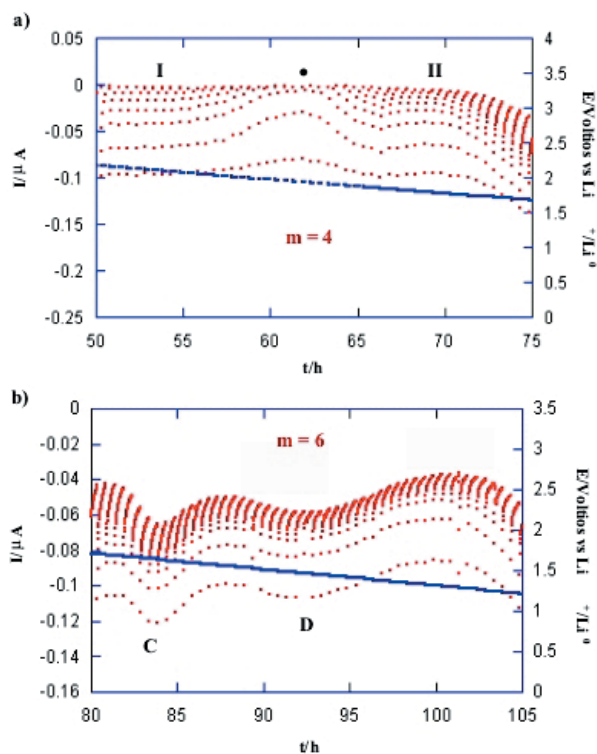


Fig. 4. Regiones del cronoamperograma en las zonas vecinas a las transiciones de fase que experimenta el electrodo a) $\text{P}_4\text{W}_8\text{O}_{32}$ y b) $\text{P}_4\text{W}_{12}\text{O}_{44}$ durante la inserción de litio.

$I(t)$ en la zona vecina a la transición $\text{I} \rightarrow \text{II}$ observada en el monofosfato $m = 4$ (marcada con un punto en la figura 2a). En ésta se observa que la intensidad de corriente decae a cero antes de aplicar un nuevo paso de potencial. De aquí se deduce que la difusión de litio es el mecanismo que gobierna la reacción de inserción en todo el intervalo de composición que incluye a las regiones I y II. Por lo anterior, el proceso detectado entre la solución sólida I y II puede atribuirse a la existencia de una transición continua de fase. Mención especial merece el proceso marcado como II en la figura 2b ($m=6$). El análisis de las curvas de relajación $I-t$, ver figura 4b, muestra dos mínimos de reducción (indicados como C y D) asociados igualmente a transiciones de primer orden, las cuales separan regiones intermedias de soluciones sólidas.

Con el propósito de caracterizar estructuralmente las distintas fases $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_8\text{O}_{32}$ y $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_{12}\text{O}_{44}$, hemos seguido la evolución del enrejado cristalino a medida que el litio fue insertado mediante la técnica de difracción de rayos-X in situ. Así, durante la descarga de celdas electroquímicas con configuración $\text{Li}/\text{electrolito}/(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ se fueron tomando datos de difracción de rayos-X que nos permitieron establecer una correlación entre el mecanismo de inserción propuesto y los diagramas de difracción obtenidos para cada caso. Como se desprende de la figura 5, la introducción de los primeros 4 litios en $\text{P}_4\text{W}_8\text{O}_{32}$ ($m = 4$) no produce ningún cambio en el patrón de difracción, observándose sólo un ligero desplazamiento de las reflexiones observadas, provocando un cambio en

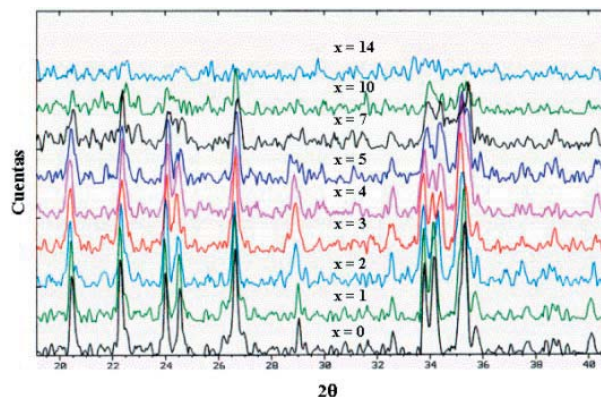


Fig. 5. Diagramas de difracción de rayos-X de $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_8\text{O}_{32}$ tomados durante la inserción electroquímica de litio.

los parámetros de celda, comportamiento típico de distintas composiciones dentro de una misma solución sólida $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_8\text{O}_{32}$ ($0 < x < 4$).

En la tabla II, se muestran la evolución de los parámetros de celda a medida que se inserta litio en el bronce $\text{P}_4\text{W}_8\text{O}_{32}$, determinados por el método Rietveld. Para composiciones con $x > 4$, se observa una gradual disminución en las intensidades de las líneas de difracción indicando una incipiente amorfización del material. Tal situación queda de manifiesto cuando para una composición de $\text{Li}_{14}\text{P}_4\text{W}_8\text{O}_{32}$ desaparecen totalmente las reflexiones correspondientes al material cristalino.

Para el caso de $m = 4$, recordemos que después de la introducción de los primeros 4 litios aparece la transición de fase de primer orden (A) responsable de la irreversibilidad del sistema. Tal irreversibilidad es ahora justificada por el hecho de que la entrada de más de 4 litios trae consigo la destrucción del enrejado cristalino del óxido de partida. Esta situación debe ocurrir debido a que el carácter tridimensional de la estructura de $\text{P}_4\text{W}_8\text{O}_{32}$ no soporta la cantidad de litio insertada.

Tabla II. Evolución de los parámetros de celda $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_8\text{O}_{32}$ en función del litio insertado.

x en $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_8\text{O}_{32}$	a/Å	b/Å	c/Å	R-Factor
0	5.283(6)	6.569(0)	17.355(3)	3.09
1	5.283(8)	6.568(9)	17.371(8)	3.23
2	5.283(1)	6.568(7)	17.400(3)	3.65
3	5.283(4)	6.569(2)	17.419(0)	2.89
4	5.283(6)	6.568(7)	17.453(8)	3.99

La figura 6 muestra una serie de difractogramas obtenidos durante la inserción electroquímica de litio en $\text{P}_4\text{W}_{12}\text{O}_{44}$ ($m = 6$). En primera instancia, la inserción de litio procedió a través de la formación de una solución sólida de composición $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_{12}\text{O}_{44}$ ($0 < x < 4$). El correspondiente diagrama de difracción para $x = 4$ muestra que la estructura cristalina del óxido de partida se mantuvo con un ligero cambio en los parámetros de celda, como es de esperar durante la formación de una solución sólida. En la tabla III se muestran en resumen los resultados del análisis estructural de los patrones de difracción por el método de Rietveld de las distintas fases litadas de interés. Luego de la inserción de los primeros 4 litios, para $x = 5$ y $x = 6$, composiciones incluidas dentro de la región de potencial constante marcada como A en la figura 2, los diagramas de difracción mostraron la presencia de nuevas reflexiones propias de la aparición de una nueva fase cristalina de matriz monoclinica (ver tabla III).

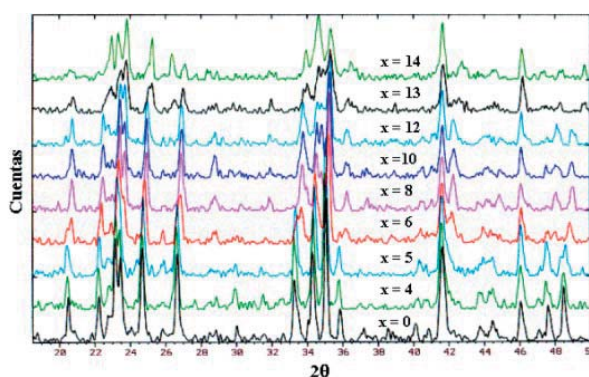


Fig. 6. Diagramas de difracción de rayos-X de $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_{12}\text{O}_{44}$ tomados durante la inserción electroquímica de litio.

Tabla III. Evolución de los parámetros de celda $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_{12}\text{O}_{44}$ en función del litio insertado.

x en $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_{12}\text{O}_{44}$	Tipo de celda	Grupo espacial	Parámetros de Celda				R-Factor
			a/Å	b/Å	c/Å	β	
0	Ortorrónica	$P2_12_1$	5.2929	6.5590	23.5457	90.00	3.02
1	Ortorrónica	$P2_12_1$	5.2901	6.5578	23.5570	90.00	4.60
2	Ortorrónica	$P2_12_1$	5.2887	6.55858	23.5641	90.00	3.75
3	Ortorrónica	$P2_12_1$	5.2888	6.5578	23.5750	90.00	2.91
4	Ortorrónica	$P2_12_1$	5.2889	6.5600	23.5842	90.00	2.99
8	Monoclónica	-	17.5140	9.6772	18.7029	92.78	5.04
12	Monoclónica	-	17.3080	4.8136	18.0796	98.26	6.42
14	Monoclónica	-	21.2518	3.7894	23.3115	104.11	5.73

De acuerdo a nuestra interpretación de los resultados electroquímicos, la región de potencial constante corresponde con una transición de primer orden donde dos fases cristalinas coexisten en equilibrio. Así, las composiciones de $x = 5$ y $x = 6$ mostraron, además de la presencia de la fase $\text{Li}_4\text{P}_4\text{W}_{12}\text{O}_{44}$, la existencia de una nueva fase cristalina cuya composición corresponde con el máximo valor de litio en la región de potencial constante A, esto es, $\text{Li} \sim \text{P}_4\text{W}_{12}\text{O}_{44}$. La nueva fase formada se observa en su forma pura cuando analizamos el diagrama de difracción cuando $x = 8$. A partir de esta composición una segunda solución sólida es formada en el intervalo de composición de $8 < x < 9.3$ litios.

A partir de 9.5 y hasta 10 litios, se detecta una región de transición de fase (región C en la figura 4), el análisis por Rietveld determinó la formación de una nueva fase de matriz monoclinica que se presenta en estado puro en $x = 10$. Para composiciones de litio entre 10 y 12 se observa la existencia de una región de solución sólida, como lo denota el diagrama de difracción de rayos-X para $x = 12$. Para $x = 13$, la existencia de una nueva transición bifásica es de nuevo manifiesta por la presencia de una nueva fase cristalina con un tipo de celda monoclinica, misma que se observa en su forma pura para $x = 14$ (región D en la figura 4).

A partir de composiciones dentro de la transición de fase marcada con la letra B en la figura 2 ($15 < x < 30$), se observa una pérdida gradual de las reflexiones en los patrones de difracción, de tal manera que para cuando $x=22$, ocurre la desaparición total de las líneas de reflexión. Lo anterior indica que se está formando una nueva fase con una estructura amorfa, esta transformación corresponde a la transición de fase irreversible que presenta el bronce. La ausencia de líneas de difracción se mantuvo para composiciones incluidas dentro de la región III, mostrando así la naturaleza amorfa de esta fase.

Sobre la base de estos resultados, se puede establecer una total concordancia entre el estudio electroquímico y lo observado a través de los rayos-X in-situ para los bronces estudiados en este trabajo.

CONCLUSIONES

Durante el estudio de la inserción electroquímica de litio en los bronces $\text{P}_4\text{W}_8\text{O}_{32}$ y $\text{P}_4\text{W}_{12}\text{O}_{44}$ se detectó la existencia de varias regiones de solución sólida y zonas de transición de fase de primer orden. La transformación de la fase I a II para el caso del monofosfato $\text{P}_4\text{W}_8\text{O}_{32}$, ocurrió por un mecanismo que implica una transición continua de fase, como lo mostró un análisis de la cinética del sistema. El estudio por difracción de rayos-X en las fases $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_8\text{O}_{32}$ y $\text{Li}_x\text{P}_4\text{W}_{12}\text{O}_{44}$, con composiciones incluidas en todas las regiones observadas en los diagramas E(x) en ambos casos, mostró una total correlación con los datos obtenidos del estudio electroquímico.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al CONACYT su apoyo a través del proyecto 43800 y a la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL) por su aporte mediante los proyectos PAICYT (2004).

REFERENCIAS

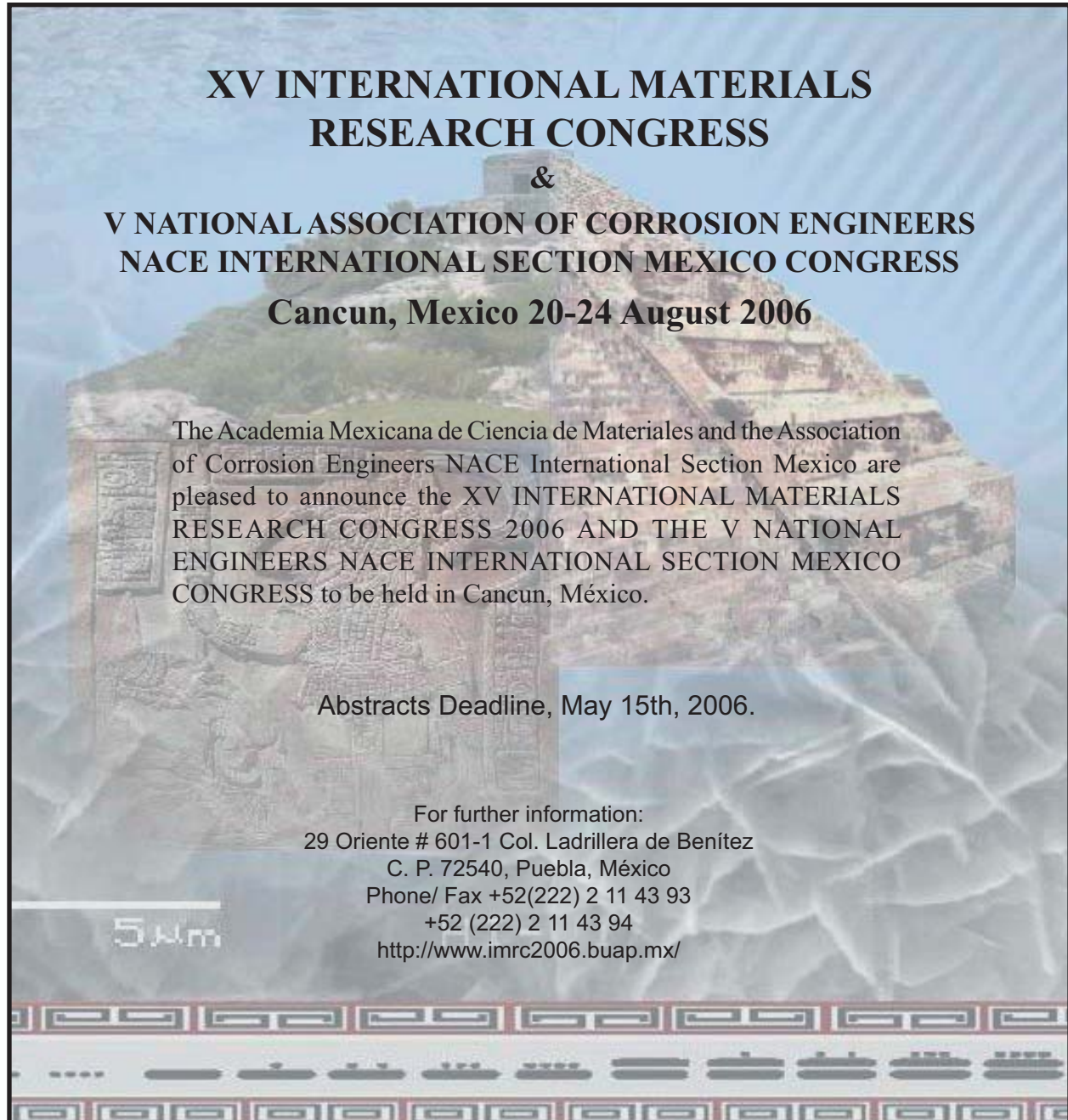
1. Manthiram A. y Kim J., Chem. Mater. 10 (1998) 2895.
2. Granqvist C.G., Solar Energy Materials & Solar Cells 60 (2000) 201.
3. Weppner W. y Huggins R.A., J. Electrochem. Soc. 124 (1977) 1569.
4. Chabre Y., Prog. Solid State Chem. 23 (1995) 1.
5. Hagenmuller P. en Comprehensive Inorganic Chemistry, vol. 4, Pergamon, Oxford (1973).
6. Greenblatt M., International Journal of Modern Physics B 7 (1993) 3937.
7. Roussel P., Labbé Ph. y Groult D., Acta Cryst. B56 (2000) 377.
8. Roussel P., Pérez O. y Labbé Ph., Acta Cryst. B57 (2001) 603.
9. Roussel P., Groult D., Maignan A. y Labbé Ph., Chem. Mater. 11 (1999) 2049.
10. Mascaraque A., Roca L., Avila J., Drouard S., Guyot H. y Asensio M.C., Phys. Rev. B 66 (2002) 115104-1.

11. Rötger A., Schlenker C., Dumas J., Wang E., Teweldemedhin Z. y Greenblatt M., *Synthetic Metals* 55 (1993) 2670.

12. Zhu Z.T., Musfeldt J.L., Koo H.J., Whangbo M.H., Teweldemedhin Z.S. y Greenblatt M.,

Chem. Mater. 14 (2002) 2607.

13. Herrera Sánchez R., Treviño L., Fuentes A.F., Martínez de la Cruz A., Torres Martínez Leticia M., *J. Solid State Electrochemistry* 4 (2000) 210.



**XV INTERNATIONAL MATERIALS
RESEARCH CONGRESS**
&
**V NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS
NACE INTERNATIONAL SECTION MEXICO CONGRESS**
Cancun, Mexico 20-24 August 2006

The Academia Mexicana de Ciencia de Materiales and the Association of Corrosion Engineers NACE International Section Mexico are pleased to announce the XV INTERNATIONAL MATERIALS RESEARCH CONGRESS 2006 AND THE V NATIONAL ENGINEERS NACE INTERNATIONAL SECTION MEXICO CONGRESS to be held in Cancun, México.

Abstracts Deadline, May 15th, 2006.

For further information:
29 Oriente # 601-1 Col. Ladrillera de Benítez
C. P. 72540, Puebla, México
Phone/ Fax +52(222) 2 11 43 93
+52 (222) 2 11 43 94
<http://www.imrc2006.buap.mx/>

5 μm