UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Desarrollo de Materiales 2D Nanoestructurados Basados en Fosfatos de Vanadio Intercalados con Grafeno Para Capacitores Electroquímicos

Por
Jorge Alexis Zúñiga Martínez

EN OPCIÓN AL GRADO DE
Doctor en Ingeniería de Materiales

SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN, MÉXICO Mayo de 2025

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Desarrollo de Materiales 2D Nanoestructurados Basados en Fosfatos de Vanadio Intercalados con Grafeno Para Capacitores Electroquímicos

Por
Jorge Alexis Zúñiga Martínez

EN OPCIÓN AL GRADO DE
Doctor en Ingeniería de Materiales

SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN, MÉXICO Mayo de 2025

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica
Posgrado

Los miembros del Comité de Evaluación de Tesis recomendamos que la Tesis "Desarrollo de materiales 2D nanoestructurados basados en fosfatos de vanadio intercalados con grafeno para capacitores electroquímicos", realizada por el estudiante Jorge Alexis Zúñiga Martínez, con número de matrícula 1880644, sea aceptada para su defensa como requisito parcial para obtener el grado de Doctor en Ingeniería de Materiales.

El Comité de Evaluación de Tesis

Dr. Domingo Ixcóatl García Gutiérrez
Director

Dr. Raúl Lucio Porto
Co-director

Dr. David Avellaneda Avellaneda
Revisor

Dra. Sofía Vázquez Rodríguez
Revisor

Dr. Luis Alberto López Pavón
Revisor

Dr. Edgar González Juárez
Revisor

Dra. Minerva Villanueva Rodríguez
Revisor

Vo.Bo.

Dr. Simón Martínez Martínez
Subdirector de Estudios de Posgrado

Institución 190001

Programa 122608

Acta Núm. 367

Ciudad Universitaria, a 6 de agosto de 2025

Resumen

Los capacitores electroquímicos (CEs) han surgido como una alternativa prometedora debido a su capacidad de carga/descarga rápida, larga vida útil y alta potencia. Sin embargo, su baja densidad energética en comparación con las baterías convencionales representa un desafío crítico que limita su aplicación en dispositivos electrónicos avanzados y sistemas de movilidad eléctrica.

Esta tesis se centró en el desarrollo de materiales 2D nanoestructurados basados en fosfatos de vanadio ($VOPO_4 \cdot 2H_2O$) y grafeno, modificados mediante la intercalación de iones de cobre, con el objetivo de mejorar el desempeño electroquímico de electrodos para CEs. La hipótesis principal planteó que la combinación de estos materiales permitiría mecanismos combinados de almacenamiento de energía: procesos capacitivos (doble capa eléctrica) y faradaicos rápidos (redox), optimizando así tanto la capacidad de almacenamiento como la velocidad de respuesta.

Los resultados demostraron que la intercalación de iones de Cu en la estructura de $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ generó el material $Cu_{0.16}VOPO_4 \cdot 2.5H_2O$, el cual exhibió un incremento significativo en la capacidad de carga específica (hasta 126 C g^{-1} en medio alcalino) en comparación con el material no modificado (60 C g^{-1}), debido a la contribución redox de los iones de cobre. Por otro lado, la incorporación de grafeno mejoró notablemente la conductividad eléctrica del material compuesto, facilitando una transferencia rápida de electrones y manteniendo una ventana electroquímica estable incluso a altas velocidades de barrido (500 mV s^{-1}). Además, los electrodos basados en estos materiales mostraron una excelente estabilidad electroquímica, con alta retención de capacitancia y eficiencia coulómbica después de 3000 ciclos de carga/descarga.

En conclusión, esta investigación validó la hipótesis inicial, demostrando que la sinergia entre fosfatos de vanadio, iones de cobre y grafeno permite el diseño de electrodos de alto rendimiento para CEs, capaces de operar mediante mecanismos capacitivos y faradaicos rápidos.

Agradecimientos

En primer lugar, quiero expresar mi más profundo agradecimiento a mi esposa, Cynthia Rubí Castro González, por ser mi pilar fundamental durante este arduo camino. Tu amor, paciencia y apoyo incondicional fueron la fuerza que me impulsó a seguir adelante incluso en los momentos más desafiantes. A mi querida hija, María Fernanda Zúñiga Castro, quien con su alegría y ternura iluminó cada día de este proceso. Eres mi mayor motivación y la razón por la que siempre busco ser mejor.

Un agradecimiento especial al Dr. Raúl Lucio Porto, no solo por animarme a emprender este doctorado, sino por guiarme con sabiduría y dedicación en cada etapa. Su mentoría en esta investigación, así como en esta etapa de mi vida fue invaluable para alcanzar este logro. Al Dr. Domingo Ixcoatl García Gutiérrez, cuya generosidad y apoyo facilitaron mi camino académico. Gracias por abrirme las puertas y brindarme las oportunidades que hicieron posible esta investigación. Al profesor Thierry Brousse, por sus valiosas colaboraciones desde Francia y por compartir su conocimiento, que enriqueció significativamente este trabajo. A los talentosos profesores e investigadores de la Universidad Autónoma de Nuevo León, quienes con su disposición me permitieron acceder a instrumentos y laboratorios esenciales para la elaboración de esta tesis.

Finalmente, a mi familia en general, por estar siempre pendiente de mí, por sus palabras de aliento y por creer en mí incluso cuando las cosas se complicaban. Este logro es también suyo.

A todos, mi eterno agradecimiento.

Índice de Contenido

Capítulo 1. Los Capacitores Electroquímicos 11

1.1 Introducción 11

1.2 Características y funcionamiento. 12

1.2.1 Capacitores electroquímicos de doble capa eléctrica. 14

1.2.2 Capacitores electroquímicos con pseudocapacitancia. 15

1.2.3 Capacitores electroquímicos con pseudocapacitancia por intercalación 16

1.2.4 Áreas de Oportunidad en el desarrollo de materiales para CEs 17

1.3 Materiales para capacitores electroquímicos. 19

1.3.1 Fosfatos de metales de transición 19

1.3.2 Materiales 2D nanoestructurados basados en fosfatos de metales de transición intercalados con grafeno para capacitores electroquímicos 23

1.3.3 Intercalación de materiales nanoestructurados. 24

1.4 Justificación 26

1.5 Hipótesis 27

1.6 Objetivo General. 27

1.7 Objetivos Específicos. 27

Capítulo 2. Metodología. 28

2.1 Caracterización estructural. 28

2.1.1 Difracción de rayos X (DRX). 28

2.1.2 Microscopía Electrónica de Barrido. 29

2.1.3 Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X 30

2.1.4 Espectroscopía infrarroja por trasformada de Fourier. 31

2.1.5 Espectroscopía vibracional Raman. 31

2.1.6 Análisis de área superficial específica BET. 32

2.2 Caracterización electroquímica 33

2.2.1 Preparación de electrodos de trabajo. 33
2.2.2 Celda electroquímica de tres electrodos. 34
2.2.3 Técnicas de caracterización electroquímica. 34
2.3 Síntesis y preparación de materiales. 38
2.3.1 Síntesis de Fosfato de Vanadio. 39
2.3.2 Fosfato de Vanadio intercalado con Grafeno 39
2.3.3 Fosfato de Vanadio intercalado con iones de Cobre (Cu-$VOPO_4$) 40
2.3.4 Preparación de Cu-$VOPO_4$ intercalado con Grafeno (CuV1G1) 41
Capítulo 3. Análisis y discusión de resultados. 42
3.1 Difracción de rayos X (DRX) 42
3.1.1 Fosfato de vanadio $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ 42
3.1.2 Fosfato de Vanadio intercalado con Grafeno 44
3.1.3 Fosfato de Vanadio intercalado con iones de Cobre (Cu-VOPO) 45
3.1.4 Cu-$VOPO_4$ intercalado con Grafeno. 46
3.2 Microscopía Electrónica de Barrido. 47
3.2.1 Fosfato de Vanadio $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ 47
3.2.2 Fosfato de Vanadio intercalado con iones cobre $Cu_{0.16}VOPO_4 \cdot 2.5H_2O$ 47
3.2.3 Fosfato de Vanadio intercalado con Grafeno 47
3.2.4 Fosfato de Vanadio intercalado con iones Cobre y Grafeno 48
3.3 Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X 49
3.4 Análisis de Área Superficial Específica BET. 50
3.5 Espectroscopía Infrarroja por Trasformada de Fourier. 51
3.5.1 Fosfato de Vanadio $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ 51
3.5.2 Fosfato de Vanadio intercalado con iones Cobre $Cu_{0.16}VOPO_4 \cdot 2.5H_2O$ 52
3.6 Espectroscopía Raman. 53

3.6.1 Fosfato de Vanadio $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ 53
3.6.2 Fosfato de Vanadio intercalado con Grafeno 54
3.6.3 Fosfato de Vanadio intercalado con iones Cobre $Cu_{0.16}VOPO_4 \cdot 2.5H_2O$ 55
3.6.4 Fosfato de Vanadio intercalado con iones Cobre y Grafeno 56
3.7 Análisis Electroquímico. 57
3.7.1 Electrodos de $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ y Grafeno. 57
3.7.2 Electrodo V1G1 59
3.7.3 Electrodo $Cu_{0.16}VOPO_4 \cdot 2.5H_2O$ 66
3.7.4 Electrodo CuV1G1 88
Capítulo 4. Conclusiones. 98
4.1 Conclusiones 98
4.2 Recomendaciones. 100
4.3 Anexos. 101
4.4 Bibliografía 110

Índice de Figuras

Figura 1. a) Mecanismos de carga para supercapacitores de doble capa eléctrica (izquierda) y pseudocapacitores (derecha). b) Gráfica de Ragone con diferentes sistemas de almacenamiento energía, ilustra la comparación de potencia específica vs energía específica. 13

Figura 2. Curvas de carga y descarga galvanostáticas típicas de baterías y de pseudocapacitancia por intercalación. 17

Figura 3. Estructura cristalina de a) $MnPO_4$•H2O, los octaedros rosas de MnO_6 conectan con los grupos de tetraedros amarillos de PO_4 formando túneles en 1D que alojan moléculas de agua representadas como esferas azules, y b) Estructura cristalina lamelar de $VOPO_4$•$2H_2O$ cuyos octaedros azules de VO_6 colindan con grupos PO_4 representados como tetraedros amarillos, los cuales forman laminas en 2D unidas por moléculas de agua. [41] [50]. 22

Figura 4. Estructura de un material compuesto de láminas de $VOPO_4$•$2H_2O$ y Grafeno. Los círculos azules y rojos representan moléculas o iones que pueden ser intercalados entre las láminas. 25

Figura 5. Difracción de haz de electrones sobre estructura cristalina. A-A': Primera capa atómica, B-B': Segunda capa atómica, d: distancia interplanar.. 29

Figura 6. Diagrama de Microscopio Electrónico de Barrido. 30

Figura 7. Dispersión Raman. 32

Figura 8. Grafica de función de presión en prueba de análisis superficial BET. 33

Figura 9. Señal de voltaje aplicada en Voltamperometría Cíclica. 35

Figura 10. Gráfica de Nyquist, cada círculo rojo representa una frecuencia diferente. 38

Figura 11. Difracción de Rayos X del $VOPO_4$•$2H_2O$, Grafeno y diferentes materiales combinados como: V1G1, $Cu_{0.16}VOPO_4$•$2.5H_2O$, y CuV1G1 43

Figura 12. a) Estructura cristalina de $VOPO_4$•$2H_2O$ y b) Estructura cristalina $Cu_{0.16}VOPO_4$•$2.5H_2O$. 44

Figura 13. Difracción de Rayos X de las combinaciones de $VOPO_4$•$2H_2O$ y Grafeno con diferentes relaciones de masa. 45

Figura 14. Micrografías SEM de (a) nanopartículas de $VOPO_4$•$2H_2O$, (b) nanopartículas de $Cu_{0.16}VOPO_4$•$2.5H_2O$, (c) Lamina de Grafeno, (d) material compuesto V1G1, y (e) material compuesto CuV1G1. 49

Figura 15. Espectro EDX de la muestra de $Cu_{0.16}VOPO_4•2.5H_2O$, la tabla insertada muestra los elementos medidos. 50
Figura 16. Isotermas de adsorción y desorción generadas por la técnica BET en a) $VOPO_4•2H_2O$ y b) $Cu_{0.16}VOPO_4•2.5H_2O$. 51
Figura 17. Espectro FTIR de $VOPO_4•2H_2O$ y $Cu_{0.16}VOPO_4•2.5H_2O$. 53
Figura 18. Espectro RAMAN de $VOPO_4•2H_2O$, Grafeno, y diferentes intercalaciones. 55
Figura 19. (a) Ventanas electroquímicas y (b) Capacitancias específicas en función de la velocidad de barrido en electrolitos alcalinos del $VOPO_4•2H_2O$. (c) Ventanas electroquímicas y (d) Capacitancias específicas en función de la velocidad de barrido en electrolitos alcalinos del Grafeno. 58
Figura 20. (a) Ventanas electroquímicas, (b) Capacitancias específicas en función de la velocidad de barrido y (c) porcentaje de retención de capacitancia y eficiencia coulómbica en función de 5000 ciclos en electrolitos alcalinos del electrodo de V1G1. 60
Figura 21. Evolución de ventanas electroquímicas del electrodo V1G1 a diferentes velocidades de barrido en electrolito: (a) 3M LiOH, (b) 3M NaOH y (c) 3M KOH. 60
Figura 22. Carga específica de V1G1 originada de un proceso de doble capa eléctrica, pseudocapacitivo y difusivo a una velocidad de barrido de 2 mVs^{-1}en electrolitos: (a) 3M LiOH, (c) 3M NaOH, y (e) 3M KOH. Porcentaje de la carga almacenada originada de un proceso de doble capa eléctrica, pseudocapacitancia, y difusivo a diferentes velocidades de barrido en electrolitos: (b) 3M LiOH, (d) 3M NaOH, (f) 3M KOH. 63
Figura 23. Espectroscopías de Impedancia Electroquímica del electrodo V1G1 en tres diferentes electrolitos. 65
Figura 24. a) Voltamperometrías cíclicas a 5 mVs^{-1} y b) carga específica en función de la velocidad de barrido de $Cu_{0.16}VOPO_4•2.5H_2O$. 67
Figura 25. Diagrama de Pourbaix de iones de cobre obtenida con una concentración iónica acuosa de 0.001mol/kg a una temperatura de 25 °C. Los datos fueron tomados del software FactStage versión 8.2 Versión Educativa. 68
Figura 26. Porcentaje de retención de capacidad de $Cu_{0.16}VOPO_4•2H_2O$ en función del número de ciclo en tres diferentes electrolitos. 69
Figura 27. Carga especifica de $Cu_{0.16}VOPO_4•2.5H_2O$ originada de la doble capa eléctrica, procesos pseudocapacitivos y difusivos a una velocidad de barrido de 5mVs^{-1} usando: a) 3M

LiOH, c) 3M NaOH y e) 3M KOH como electrolito. Porcentaje de carga almacenada originada de la doble capa eléctrica, procesos pseudocapacitivos y difusivos en función de la velocidad de barrido usand:o b) 3M LiOH, d) 3M NaOH y f) 3M KOH como electrolito. 73
Figura 28. Voltamperometrías cíclicas de electrodos de $Cu_{0.16}VOPO_4•2H_2O$ a diferentes velocidades de barrido en los electrolitos a) 3M LiOH, b) 3M NaOH, y c) 3M KOH. 74
Figura 29. Gráficas de Nyquist obtenidas de la espectroscopía de impedancia electroquímica de electrodos de $Cu_{0.16}VOPO_4•2.5H_2O$ a potencial de circuito abierto usando 3M LiOH, 3M NaOH, y 3M KOH. 75
Figura 30. Gráficas de Nyquist obtenidas mediante la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica por pasos con electrodos de $Cu_{0.16}VOPO_4•2.5H_2O$ en un rango de potencial de -0.9 a -0.1 V vs Hg/HgO con pasos de 0.1 V en: a),b) 3M LiOH, c),d) 3M NaOH, y e), f) 3M KOH 77
Figura 31. Valor de la resistencia a la transferencia de carga en función del potencial de voltaje aplicado en tres diferentes electrolitos. La curva negra representa el barrido catódico, y la curva roja representa el barrido anódico. Para referencia, la voltamperometría cíclica obtenida a 5 mVs^{-1} en cada electrolito es mostrada con líneas punteadas. 81
Figura 32. Esquema del posible mecanismo secuencial de oxidación/reducción de los átomos de Cu y V del $Cu_{0.16}VOPO_4•2.5H_2O$ en los electrolitos alcalinos 3M MOH ($M = Li^+$, Na^+y K^+). 85
Figura 33. Espesor activo del $Cu_{0.16}VOPO_4•2H_2O$ en función de potencial a una velocidad de barrido de 5 mVs^{-1} usando: a) 3M LiOH, b) 3M NaOH y c) 3M KOH como electrolito. 86
Figura 34. Voltamperometrías cíclicas del electrodo de $Cu_{0.16}VOPO_4•2H_2O$ obtenidas después de 5000 ciclos de carga/descarga a 50 mVs^{-1} en tres electrolitos alcalinos. 87
Figura 35. a) Voltamperometrías cíclicas a 5 mVs^{-1}, b) carga específica en función de la velocidad de barrido de CuV1G1 y c) retención de capacidad en 5000 ciclos y su eficiencia coulómbica. 89
Figura 36. Evolución de ventanas electroquímicas del electrodo CuV1G1 a diferentes velocidades de barrido en electrolito: (a) 3M LiOH, (b) 3M NaOH, y (c) 3M KOH. 91
Figura 37. Carga específica del electrodo CuV1G1 originada de la doble capa eléctrica, procesos pseudocapacitivos y difusivos a una velocidad de barrido de 5 mVs^{-1} usando: a) 3M

LiOH, c) 3M NaOH y e) 3M KOH como electrolito. Porcentaje de carga almacenada originada de la doble capa eléctrica, procesos pseudocapacitivos y difusivos en función de la velocidad de barrido usando: b) 3M LiOH, d) 3M NaOH y f) 3M KOH como electrolito. 95
Figura 38. Gráficas de Nyquist obtenidas de la espectroscopía de impedancia electroquímica de electrodos de CuV1G1 a potencial de circuito abierto usando 3M LiOH, 3M NaOH, y 3M KOH. 97

Índice de Tablas

Tabla 1. Capacitores electroquímicos con electrodos con mecanismo de Doble Capa Eléctrica 14
Tabla 2. Capacitores electroquímicos con electrodos con mecanismo pseudocapacitivo.... 15
Tabla 3. Capacitores electroquímicos con pseudocapacitancia por intercalación..... 17
Tabla 4. Compósitos de fosfatos de manganeso como materiales para electrodos. 21
Tabla 5. Tabla de fosfatos de Vanadio como materiales para electrodos..... 22
Tabla 6. Óxidos metálicos y óxidos metálicos combinados con diferentes alótropos de carbono utilizados como capacitores electroquímicos. 24
Tabla 7. Combinaciones de $VOPO_4$ y Grafeno según su relación de masas..... 40
Tabla 8. Composición experimental medida por EDX (en % atómico) y la composición atómica teórica del $Cu_{0.16}VOPO_4 \cdot 2.5H_2O$..... 50
Tabla 9. Cargas especificas obtenidas con electrodos de $VOPO_4$ con diferentes especies interlamelares en diferentes electrolitos alcalinos. 70
Tabla 10. Potenciales redox vs Hg/HgO de diferentes electrodos base Cobre en diferentes electrolitos alcalinos. 83
Tabla 11. Potenciales redox (E(V) vs Hg/HgO) observados en la voltamperometría cíclica de $Cu_{0.16}VOPO_4 \cdot 2H_2O$ y CuV1G1 en diferentes electrolitos a 5 mVs^{-1}..... 90

Capítulo 1. Los Capacitores Electroquímicos

1.1 Introducción

Hoy en día existe una creciente demanda energética en México como en el resto del mundo causada por la escasez de combustibles. Se ha pronosticado que la demanda de energía se duplicará para el año 2050 y se triplicará para finales del siglo [1, 2]. Debido a ello, se ha apostado por la generación de energías limpias en nuestro país, para que la aportación de estas en México sea del 50% para el 2050, respectivamente [3]. No obstante, las energías renovables como la fotovoltaica y la eólica, carecen de la capacidad para producir electricidad de manera ininterrumpida. [4], por lo que se requieren sistemas de almacenamiento de energía. Por otra parte, el desarrollo de nuevas tecnologías como dispositivos móviles, autos eléctricos y vehículos aéreos no tripulados ha incrementado la demanda por sistemas de almacenamiento de energía más eficientes que brinden autonomía y portabilidad [5].

Los capacitores electroquímicos (CEs) constituyen sistemas diseñados para el almacenamiento de energía y han cobrado gran importancia durante los últimos 15 años. La atención hacia los condensadores electroquímicos (CEs) radica en su capacidad de almacenamiento energético superior a la de los capacitores dieléctricos tradicionales, combinada con una rápida liberación de carga (en cuestión de segundos), una vida útil extendida (100,000 ciclos) [2] y un desempeño que supera al de las baterías convencionales. No obstante, persiste el desafío de mejorar su densidad energética (típicamente de 4 a 28 $Whkg^{-1}$) para equipararla al rango ofrecido por las baterías (20-150 $Whkg^{-1}$), además de garantizar tiempos de carga/descarga inferiores a 1 segundo. Estas mejoras son críticas para su aplicación en dispositivos electrónicos avanzados y sistemas de movilidad eléctrica, brindando autonomía y portabilidad [2, 6, 7]. El logro de estas metas requiere

avances simultáneos en tres áreas fundamentales: el desarrollo de materiales novedosos, la optimización de las arquitecturas electrodo-electrolito, y la comprensión avanzada de los procesos electroquímicos en la nanoescala.

El objetivo de esta tesis es estudiar los procesos electroquímicos de un electrodo según sean sus características físicas y químicas. A través de esta investigación, se espera contribuir al avance del conocimiento en el campo de los capacitores electroquímicos y su aplicación en la industria y en la vida cotidiana.

1.2 Características y funcionamiento.

Los capacitores electroquímicos (CEs) o también denominados supercapacitores, funcionan como sistemas de almacenamiento de energía. Estructuralmente, presentan similitudes con las baterías convencionales al estar compuestos por dos electrodos, un separador intermedio y un electrolito. Sin embargo, su mecanismo de operación difiere fundamentalmente: mientras las baterías almacenan energía mediante procesos volumétricos en los electrodos, los CEs realizan un almacenamiento superficial exclusivo en la interfase electrodo-electrolito. [2, 8]. Los CEs se clasifican en dos tipos de acuerdo con el mecanismo de almacenamiento con el que trabajan (Figura 1a). Los capacitores de doble capa eléctrica (EDLC) operan mediante un principio físico de almacenamiento energético, donde se establece una separación de cargas eléctricas en la interfase electrodo-electrolito. Este fenómeno implica la adsorción electrostática de iones del electrolito sobre la superficie del electrodo, generando así dos capas de carga opuesta. Por otro lado, los pseudocapacitores emplean un mecanismo electroquímico fundamentado en procesos faradaicos superficiales. En estos dispositivos, el almacenamiento ocurre mediante reacciones de oxidación-reducción (redox) reversibles, donde se produce transferencia electrónica entre el electrodo y las especies iónicas del electrolito. Durante este proceso, los iones electrolíticos compensan electrostáticamente las cargas generadas por las reacciones redox en la superficie del electrodo. [8].

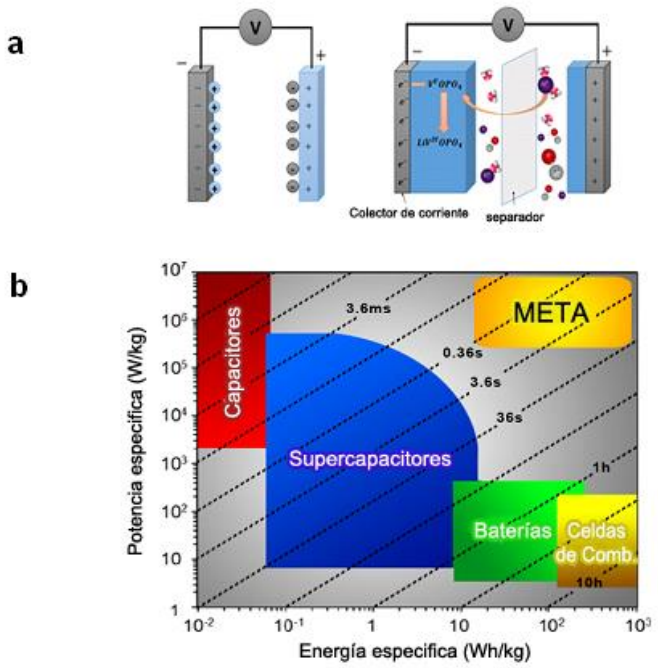

Figura 1. a) Mecanismos de carga para supercapacitores de doble capa eléctrica (izquierda) y pseudocapacitores (derecha). b) Gráfica de Ragone con diferentes sistemas de almacenamiento energía, ilustra la comparación de potencia específica vs energía específica.

La cantidad de energía específica (E) de un capacitor electroquímico puede cuantificarse mediante la expresión matemática presentada en la ecuación 1. En dicha relación, C representa la capacitancia específica, expresada en faradios por gramo (Fg^{-1}), mientras que V corresponde al potencial de operación de la celda en voltios (V).

Respecto a las características de potencia (P), se determina como el cociente entre la energía almacenada y el intervalo temporal requerido para el proceso de descarga (t), tal como se formaliza en la ecuación 2. [8, 9]

$$E = \frac{1}{2} C V^2 \tag{1}$$

$$P = \frac{E}{t} \tag{2}$$

El gráfico de Ragone (Figura 1b) compara la potencia y energía específica de distintos sistemas de almacenamiento. Los CEs se ubican entre los capacitores convencionales y las baterías. Materiales con alta área superficial y mesoporos incrementan los sitios activos, mejorando la capacitancia de los electrodos y, según la ecuación 1, su energía específica. [2, 7]. Para elevar la potencia específica es necesario reducir los tiempos de carga y descarga lo cual se consigue empleando materiales con alta conductividad eléctrica junto con nanoestructuras que faciliten el acceso de los iones del electrolito a los sitios activos [2, 7, 10].

1.2.1 Capacitores electroquímicos de doble capa eléctrica.

Los polimorfos del carbono mostrados en la Tabla 1 incluyendo grafeno, nanotubos de carbono y carbono activado empleados como electrodos en supercapacitores de doble capa electrostática satisfacen estos requisitos fundamentales [2]. La naturaleza puramente física del mecanismo de almacenamiento, al no involucrar reacciones redox, posibilita velocidades de carga-descarga superiores junto con una estabilidad cíclica mejorada en comparación con pseudocapacitores y baterías. No obstante, presentan limitaciones en cuanto a densidad energética (4 a 10 $Whkg^{-1}$ [7, 11, 12]) y capacitancia específica que se encuentra en el rango de (50 - 200 Fg^{-1}), valores inferiores a los obtenidos en dispositivos pseudocapacitivos [2, 7].

Tabla 1. Capacitores electroquímicos con electrodos con mecanismo de Doble Capa Eléctrica

Estructura a base de Carbono	Corriente especifica	Capacitancia Específica	Fuente
Puntos cuánticos Aerogel	0.5 A g^{-1}	294 F g^{-1}	[13]
Compósito de NTC y CA	0.118 A g^{-1}	170 F g^{-1}	[14]
Compósito de Grafeno	0.1 A g^{-1}	205 F g^{-1}	[15]

1.2.2 Capacitores electroquímicos con pseudocapacitancia.

Los óxidos de metales de transición como RuO_2, MnO_2, V_2O_5, Fe_3O_4, Co_3O_4 se emplean como materiales electroactivos en pseudocapacitores representando una opción viable frente a los electrodos de carbono convencionales [9, 10, 16-19]. Estos compuestos presentan múltiples estados de oxidación lo que posibilita el almacenamiento de más de un electrón por especie mediante procesos faradaicos incrementando significativamente tanto la capacitancia como la densidad energética del dispositivo (10 a 28 $Whkg^{-1}$). La Tabla 2 compara la capacitancia específica de estos óxidos metálicos demostrando valores notablemente superiores a los obtenidos con materiales carbonosos en supercapacitores de doble capa (Tabla 1) [2, 7, 8]. Entre estos materiales los óxidos de rutenio (RuO_2) y manganeso (MnO_2) han sido los más investigados cuyos mecanismos electroquímicos de carga-descarga se describen mediante las ecuaciones 3 y 4 respectivamente [7].

$$Ru^{IV}O_2 + xH^+ + xe^- \longleftrightarrow Ru^{IV}_{1-x}Ru^{III}_xO_2H_x \quad (3)$$

$$Mn^{IV}O_2 + X^+ + e^- \longleftrightarrow Mn^{III}OOX,\ X = H^+, Li^+, Na^+, K^+ \quad (4)$$

El óxido de rutenio hidratado ($RuOx{\cdot}xH_2O$) exhibe la mayor capacitancia reportada (870 Fg^{-1}) aunque su elevado costo restringe su uso comercial [20] Los demás óxidos presentan capacitancias en el rango 100 a 600 Fg^{-1} [7, 8, 10, 18]. Tres factores clave determinan su potencia específica: (1) su naturaleza semiconductora, (2) la conductividad iónica y (3) la cinética de las reacciones electroquímicas [20].

Tabla 2. Capacitores electroquímicos con electrodos con mecanismo pseudocapacitivo

Material del Electrodo	Potencia Específica	Capacitancia Específica	Fuente
RuO_2	17 kW kg^{-1}	644 F g^{-1}	[21]
V_2O_5	0.5 kW kg^{-1}	537 F g^{-1}	[22]
MnO_2	25 kW kg^{-1}	637 F g^{-1}	[23]

1.2.3 Capacitores electroquímicos con pseudocapacitancia por intercalación

Además de los dos tipos de mecanismos de almacenamiento de energía comúnmente estudiados en los capacitores electroquímicos (Doble capa y Pseudocapacitancia), se ha observado que una parte del mecanismo de la pseudocapacitancia depende de la intercalación/deintercalación de iones dentro de la estructura cristalina de los materiales activos (a través de túneles de 1D o 2D). Esta parte del mecanismo puede ser llamado “Pseudocapacitancia por intercalación”, y combina las ventajas de los principales mecanismos de almacenamiento de las baterías (almacenamiento de carga en el volumen del electrodo) y de los supercapacitores (almacenamiento de carga no controlado por la difusión) [24]. Como ha sido mencionado en la sección 1.2, las reacciones pseudocapacitivas solo ocurren cerca de la superficie del material, por otra parte, la pseudocapacitancia por intercalación permite a los iones del electrolito ocupar espacios dentro de los túneles del material, aumentando la carga del electrodo (como ocurre en las baterías) de una manera rápida (como ocurre con los supercapacitores) [24, 25]. La Tabla 3 muestra algunos ejemplos de materiales que poseen este mecanismo de almacenamiento, sus capacitancias especificas son comparables con las de los supercapacitores de doble capa eléctrica (Tabla 1) aunque no son superiores a los óxidos de metales de transición que utilizan el mecanismo de pseudocapacitancia de la Tabla 2. La principal diferencia entre la intercalación que ocurre en las baterías y la Pseudocapacitancia por intercalación se observa en las curvas de carga y descarga galvanostáticas (Figura 2), mientras que en las baterías la curva tiene regiones planas, en la pseudocapacitancia por intercalación la curva galvanostática presenta una pendiente semejante a las observadas en los supercapacitores. Otra diferencia radica en el cambio de fase cristalográfica que ocurre durante la carga y descarga en las baterías y que no ocurre en la pseudocapacitancia por intercalación, derivando en ciclos de carga y descarga más rápidos [25].

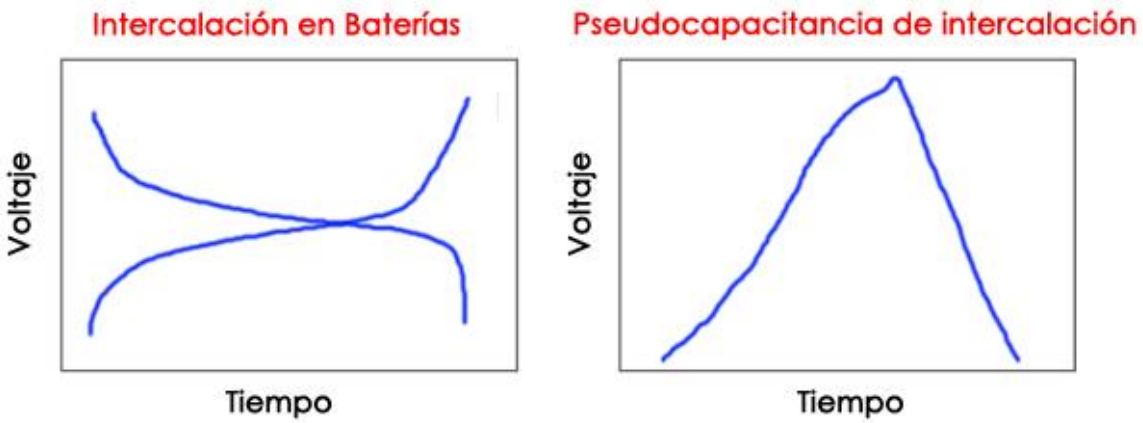

Figura 2. Curvas de carga y descarga galvanostáticas típicas de baterías y de pseudocapacitancia por intercalación.

Tabla 3. Capacitores electroquímicos con pseudocapacitancia por intercalación

Material del Electrodo	Rango de Voltaje	Capacitancia Específica	Fuente
MnO_2 lamelar	0 – 1V	280 F g^{-1}	[26]
α-V2O5 nanoalambres	0 – 0.9V	238 F g^{-1}	[27]
$K_{0.15}MnO_2$ nanocapas	0 – 0.9V	303 F g^{-1}	[28]
V_2O_5	-0.5 – 0.5V	155 F g^{-1}	[29]

1.2.4 Áreas de Oportunidad en el desarrollo de materiales para CEs

Las características ideales con las que debe de contar un material para su uso como electrodo en capacitores electroquímicos se mencionan a continuación [2, 7, 8].

Para incrementar la capacitancia:

a) Los materiales para electrodos de CEs deben de tener sitios activos redox que permitan reacciones reversibles superficiales. Materiales basados en metales de transición, como los óxidos o nitruros poseen átomos con diversos estados de oxidación logrando almacenar más de un electrón durante el proceso electroquímico superficial.

b) La composición química de la superficie debe contener ácidos de Brønsted, ácidos de Lewis, grupos -OH, H_2O, que permitan la inserción de iones y el movimiento de protones en la superficie del material.
c) Los materiales deben ser nanoestructurados para incrementar el área superficial y por lo tanto el número de sitios activos.

Para incrementar la potencia específica (reducir tiempo de descarga)
Los materiales deben ser conductores electrónicos. De esta forma hay una rápida respuesta de los materiales a los cambios de potencial.

a) La arquitectura cristalina requiere canales de difusión iónica en una dos o tres dimensiones que permitan la intercalación efectiva de especies electrolíticas. Las estructuras porosas optimizan el acceso de iones a los centros redox activos
b) La nanoestructura debe facilitar la movilidad iónica hacia los sitios activos siendo particularmente favorables los materiales con redes mesoporosas bien definidas.

Para incrementar la ventana electroquímica (voltaje de la celda).
Los pares redox determinan la ventana electroquímica (voltaje) que se puede utilizar en la celda y el cual depende a su vez de la composición química del material.

a) Las especies redox emergentes de los procesos electroquímicos superficiales deben ser estables. Es decir, no deben formar especies solubles, o especies que dejen de ser reversibles frente a los cambios de potencial. Esto depende del voltaje aplicado, la composición química y el electrolito utilizado.
b) La composición química del electrolito afecta la ventana de potencial, incrementándola o reduciéndola. En electrolitos acuosos la ventana de potencial tiene un máximo de 1.23 V debido a la electrolisis del agua. Sin embargo, los iones del electrolito también tienen un efecto considerable en el rango de potencial que se puede aplicar. Al utilizar electrolitos no acuosos, la ventana electroquímica puede ser mayor a 1.23 V.

Cabe destacar que según la ecuación 1 el aumento de la capacitancia o del voltaje operativo conduce directamente a una mayor energía específica en los supercapacitores electroquímicos. Asimismo, la reducción del tiempo de descarga resulta en una mejora sustancial de la potencia específica del dispositivo.

1.3 Materiales para capacitores electroquímicos.

1.3.1 Fosfatos de metales de transición

Los fosfatos de metales de transición se han estudiado recientemente, con el motivo de encontrar materiales electroactivos que puedan superar a los óxidos de metales de transición en términos de energía y potencia específica.

Particularmente aquellos fosfatos basados en vanadio y manganeso exhiben una notable diversidad estructural con redes cristalinas que presentan canales de difusión en una, dos o tres dimensiones, además de una amplia variedad de composiciones química [30]. En el sistema vanadio-fosfato, los compuestos más representativos incluyen $VOPO_4$, $VOHPO_4$ y VPO_4, los cuales corresponden a estados de oxidación +5, +4 y +3 respectivamente. Por su parte, los fosfatos de manganeso se manifiestan principalmente como $Mn_3(PO_4)_2$, $MnHPO_4$ y $MnPO_4$ mostrando estados de oxidación característicos de +2, +2 y +3 en cada caso.

La diversidad estructural y composicional de los fosfatos de vanadio y manganeso genera superficies químicamente complejas que presentan múltiples grupos funcionales incluyendo sitios ácidos Brønsted (-POH M-OH) centros ácidos de Lewis (M^{2+}, M^{3+}, M^{4+}, M^{+5}) pares redox monoelectrónicos (M^{5+}/M^{4+}, M^{4+}/M^{3+}) pares redox bielectrónicos (M^{5+}/M^{3+}, M^{4+}/M^{2+}) configuraciones de oxígeno puente (M-O-M M-O-P) y especies con oxígeno terminal (P=O, M^{5+}=O, M^{4+}=O) [31-33]. estos materiales además exhiben conductividad tanto iónica como electrónica [34, 35] el grupo PO_4

induce un efecto inductivo sobre los enlaces M-O modificando la estabilidad química y térmica alterando el comportamiento electroquímico y cambiando los potenciales redox de los iones metálicos lo que los diferencia significativamente de sus análogos óxidos. [36-37].

Los procesos electroquímicos superficiales en estos fosfatos están directamente influenciados por la configuración de los enlaces M-O-P (donde M representa vanadio o manganeso) dentro de sus diversas estructuras cristalinas. Esta particular disposición estructural afecta significativamente tanto la conductividad electrónica como iónica del material, además de modificar los potenciales redox asociados a los iones de vanadio y manganeso, los cuales varían notablemente entre las diferentes formas cristalinas.

Investigaciones recientes han explorado el uso de fosfatos de vanadio y manganeso como electrodos en dispositivos de almacenamiento de energía. La principal ventaja estructural de estos materiales frente a sus análogos óxidos radica en la incorporación del grupo fosfato (PO_4^{3-}) que posee un tamaño iónico mayor comparado con el grupo óxido (O^{2-}). Esta diferencia dimensional genera una red cristalina con canales de difusión en una, dos y tres dimensiones, facilitando: (i) La inserción y extracción de iones durante los procesos electroquímicos. (ii) Una mayor estabilidad estructural durante los ciclos repetidos de carga y descarga. (iii) Mejor rendimiento en aplicaciones de supercapacitores electroquímicos. [2, 7, 8, 38, 39].

El vanadio, como el manganeso, poseen multiples estados de oxidación (V^{2+}, V^{3+}, V^{4+}, V^{5+} y Mn^{2+}, Mn^{3+}, Mn^{5+}, respectivamente). Además, su peso molecular equivalente es inferior al del rutenio. Por estas razones, la capacitancia específica teórica del vanadio y del manganeso supera la de los compuestos de rutenio [20, 40].

La estructura cristalina del $MnPO_4 \cdot H_2O$, representada en la Figura 3a, se caracteriza por cadenas de octaedros de MnO_6 que se enlazan en sus vértices con grupos tetraédricos de PO_4^{3-}. Recientemente, se ha demostrado que esta estructura

contiene túneles unidimensionales (1D), los cuales permiten la intercalación de iones OH^- en un espesor activo de seis celdas unitarias (equivalente a 4.5 nm). Esto incrementa las reacciones redox reversibles que posiblemente involucran los pares redox Mn^{II}/Mn^{III} o Mn^{III}/Mn^{IV}. La capacitancia específica es de 210 Fg^{-1} con una ventana de potencial de entre -0.3 a 0.5 V vs Hg/HgO o -0.2 a 0.4 V vs Hg/HgO [41]. Como se puede notar, las ventanas de potencial de este material son reducidas (0.8 o 0.6 V), esto limita su aplicación en dispositivos de almacenamiento de energía. Debido a esta limitante, se han realizado investigaciones en donde utilizan compósitos de $MnPO_4•H_2O$ y polimorfos de carbono en capacitores electroquímicos con el fin de aumentar la energía específica del dispositivo (ver Tabla 4).

Tabla 4. Compósitos de fosfatos de manganeso como materiales para electrodos.

Material	Capacitancia Esp. (Fg^{-1})	Potencia Esp. ($kWkg^{-1}$)	Energía Esp. ($Whkg^{-1}$)	Ref.
$MnPO_4•H_2O$ nanoalambres/GO	287.9	$1.5 x10^2$	5.78	[42]
$Mn_3(PO_4)_2$/ grafeno	270	3.5	7.6	[43]
$Mn_3(PO_4)_2•3H_2O$/Grafeno	152	$0.17x10^{-3}$	$0.17x10^{-3}$	[31]

El fosfato de vanadio hidratado ($VOPO_4•2H_2O$) posee una estructura cristalina caracterizada por láminas de octaedros de VO_6 distorsionados. Estos octaedros se conectan mediante puentes de oxígeno a tetraedros del grupo PO_4^{3-}. Las moléculas de agua son cruciales, ya que mantienen unidas estas láminas a través de puentes de hidrógeno (Figura 3b) [44, 45]. Dichas láminas de $VOPO_4$ contienen canales bidimensionales (2D) para el transporte de iones, así como vías de difusión iónica, lo que posibilita la intercalación reversible de diversos iones, como Li^+, H^+, OH^-, entre otros. Recientemente, se ha demostrado la intercalación de iones Li^+ en los túneles 2D, operando en una ventana electroquímica de -1.2 a -0.2 V vs Hg/HgO. [37, 46-49]. Además, los pares redox V^{3+}/V^{4+}, V^{5+}/V^{4+} que el $VOPO_4•2H_2O$ posee, en conjunto con su estructura lamelar ha provocado diversos estudios para su aplicación en dispositivos de almacenamiento de energía. Por otra parte, se han preparado electrodos de $VOPO_4$ con grafeno para incrementar la conductividad electrónica de los materiales electroactivos y combinar ambos mecanismos de

almacenamiento de energía, la doble capa eléctrica y la pseudocapacitancia, con la intención de incrementar la potencia específica y energía específica, como se puede ver en la Tabla 5. Los reportes en la literatura lo señalan como un material con una amplia ventana de potencial con aplicación como electrodos para CEs.

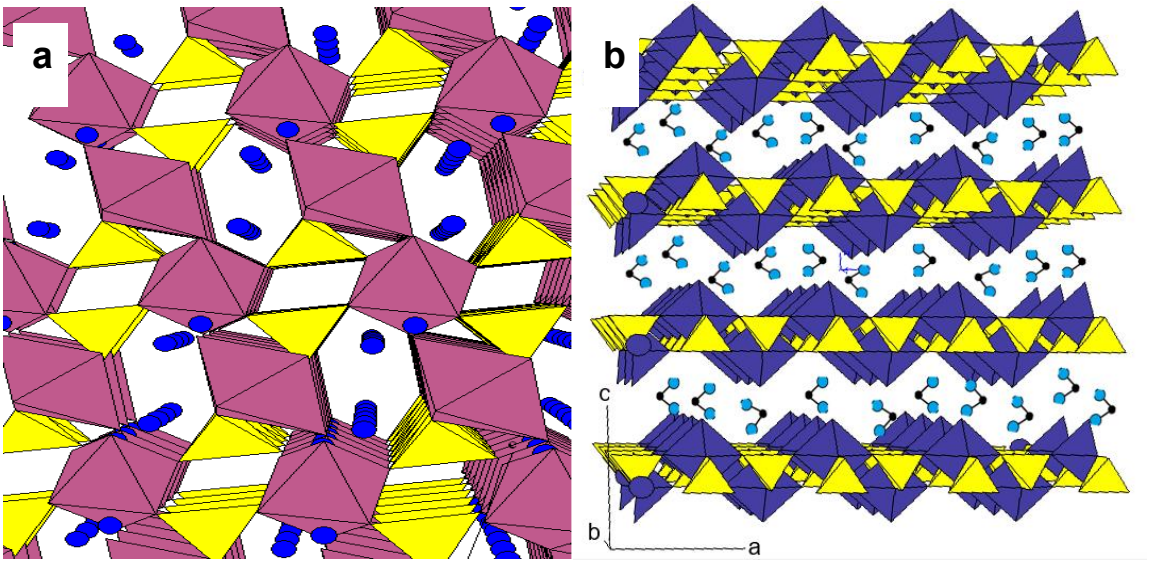

Figura 3. Estructura cristalina de a) $MnPO_4$•H2O, los octaedros rosas de MnO_6 conectan con los grupos de tetraedros amarillos de PO_4 formando túneles en 1D que alojan moléculas de agua representadas como esferas azules, y b) Estructura cristalina lamelar de $VOPO_4$•$2H_2O$ cuyos octaedros azules de VO_6 colindan con grupos PO_4 representados como tetraedros amarillos, los cuales forman laminas en 2D unidas por moléculas de agua. [41, 50].

Tabla 5. Tabla de fosfatos de Vanadio como materiales para electrodos

Material	Capacitancia	Potencia Esp. ($kWkg^{-1}$)	Energía Esp ($Whkg^{-1}$)	Ref.
$VOPO_4 \cdot H_2O$	202 Fg^{-1}	0.290	6.2	[44]
Compósito amorfo VOPO4/Grafeno	508 Fg^{-1}	0.250	70.6	[23]
3D VOPO4-Grafeno	527.9 Fg^{-1}	-	-	[51]

1.3.2 Materiales 2D nanoestructurados basados en fosfatos de metales de transición intercalados con grafeno para capacitores electroquímicos

Se han preparado materiales electroactivos para CEs basados en óxidos de metales de transición y grafeno u óxido de grafeno reducido (materiales 2D) con el fin de mejorar la respuesta electroquímica. En principio se busca incrementar la energía específica de los CEs al utilizar los dos mecanismos de almacenamiento de carga de ambos materiales, como la pseudocapacitancia generada por los procesos redox a los que se pueden someter los iones de metales de transición y la doble capa eléctrica generada por los polimorfos de carbono. Además, la alta conductividad eléctrica del grafeno u óxido de grafeno reducido permitiría incrementar la potencia específica de los CEs [8]. Sin embargo, todos los intentos, ya sea nanopartículas o estructuras en capas sobre grafeno, presentan valores similares a los materiales por separado. Desafortunadamente, no se ha logrado un avance significativo en cuanto a términos de capacitancia específica de estos materiales.

Tabla 6. Óxidos metálicos y óxidos metálicos combinados con diferentes alótropos de carbono utilizados como capacitores electroquímicos.

Material	Capacitancia Específica (Fg^{-1})	Referencia
RuO_2 hidratado /grafeno con partículas unidas a la estructura lamelar	570	[52]
RuO_2/Grafeno	528	[53]
RuO_2/Oxido de Grafeno Reducido (rGO)	521	[54]
Grafeno decorado con Óxido de manganeso	360	[55]
Nanofibras de carbono/MnO_2	311	[56]
Mn_3O_4/Grafeno	367	[57]
Compósito rGO/Co_3O_4	440.4	[58]
Nanocompósito Fe_3O_4/rGO	169	[59]
Nanocompósito Nano-barras de F_3O_4/rGO	252	[60]

Por otra parte, algunos de fosfatos de Vanadio y fosfatos de Manganeso que poseen estructuras lamelares han sido exfoliados (estructuras en 2D) para combinarlos con capas de grafeno y determinar su capacitancia específica como capacitores electroquímicos (ver Tablas 4 y 5). Estos resultados tampoco difieren significativamente de los reportados para óxidos de metales de transición y fosfatos de metales de transición (ver Tabla 6).

1.3.3 Intercalación de materiales nanoestructurados.

En busca de mejorar los mecanismos de almacenamiento de energía y estudiar las propiedades de los materiales 2D al cambiar su ambiente interlamelar se han hecho modificaciones al $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ donde las moléculas de agua son reemplazadas con iones hidratados u otras moléculas de diferentes tamaños y composición [61]. Por ejemplo, Peng et al. [62] sustituyó las moléculas de agua que unen las láminas de $VOPO_4$ con Trietilenglicol y Tetrahidrofluorano logrando así separar las láminas

desde 0.74 nm hasta 1.06 y 0.88 nm, respectivamente. Por otra parte, Ayyappan y Rammanan [63] reportaron por primera vez las estructuras $Ag_{0.43}VOPO_4 \cdot 2H_2O$, $Cu_{0.16}VOPO_4 \cdot 2.5H_2O$, y $Zn_{0.11}VOPO_4 \cdot 2.5H_2O$ resultantes de la intercalación de iones metálicos entre láminas de $VOPO_4$. Además de iones de metales de transición, también se han intercalado iones de metales alcalinos como son Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, y Cs^+ [64-66], demostrando que es posible controlar la intercalación de moléculas orgánicas, o iones metálicos de manera sencilla en la red cristalina del $VOPO_4 \cdot 2H_2O$, esto abre una nueva posibilidad de obtener propiedades electroquímicas diferentes a las que se han reportado para el $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ prístino. De esta manera, la combinación de $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ con Grafeno (Figura 4) puede combinar las mejores características de ambos materiales.

Figura 4. Estructura de un material compuesto de láminas de $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ y Grafeno. Los círculos azules y rojos representan moléculas o iones que pueden ser intercalados entre las láminas.

1.3.3.1 Materiales intercalados con iones de Cu.

La integración de iones de cobre intercalados en materiales para el almacenamiento de energía representa un campo de investigación emergente y prometedor. Recientemente, el uso de materiales intercalados con cobre ha demostrado mejoras significativas en el rendimiento de electrodos de batería. Por ejemplo, He Lin et al. [67] reportaron la intercalación de iones de cobre en $V_3O_7 \cdot H_2O$ para electrodos de baterías acuosas de zinc. La combinación de iones de cobre y agua estructural en

este material facilitó la difusión de iones de Zn^{2+} al reducir la resistencia electrostática, lo que a su vez optimizó el transporte iónico y mejoró la estabilidad del electrodo, alcanzando una retención del 98.7% después de 1000 ciclos de carga y descarga. De manera similar, se observó una mejora en electrodos de MnO_2 para baterías de zinc con la intercalación de iones Cu^{2+} [68] En este caso, los iones de Cu^{2+} generaron una estructura con mayor número de sitios activos, disminuyendo la barrera para los portadores de carga Zn^{2+} y optimizando la reversibilidad durante el ciclado, lo que se tradujo en una estabilidad del electrodo del 89.3%. Adicionalmente, se ha explorado la preintercalación de iones de cobre en un electrodo de δ-MnO_2 lamelar para potenciar la transferencia de H^+ en el espacio interlaminar [69]. Este estudio reveló que los iones de cobre expanden el espacio interlaminar, lo que posiblemente incrementa la contribución capacitiva del H^+ y estabiliza la estructura, resultando en una mejora del 62% en la retención de capacitancia después de 1500 ciclos. Estos hallazgos recientes subrayan las ventajas de la intercalación de iones de cobre en materiales para el almacenamiento de energía basados en mecanismos de intercalación iónica. Esto sugiere que materiales como el $VOPO_4 \cdot 2H_2O$, que también emplean este proceso para el almacenamiento de energía, podrían beneficiarse sustancialmente de la preintercalación de iones de cobre, lo que podría conducir a un aumento en la energía específica, las velocidades de carga y la retención de capacitancia.

1.4 Justificación

Se ha observado que el compuesto $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ presenta un proceso de intercalación/deintercalación acompañado de comportamientos capacitivos y pseudocapacitivos, incluso a altas velocidades de barrido. Los estudios electroquímicos indican que las moléculas de agua localizadas entre las láminas de $VOPO_4$ favorecen la movilidad iónica a través de los túneles bidimensionales, con una contribución predominante del proceso de intercalación en potenciales específicos. Además, se ha documentado la incorporación de diversas especies en el espacio interlaminar de $VOPO_4 \bullet 2H_2O$, incluyendo moléculas orgánicas y cationes alcalinos. Particularmente, la intercalación de iones Cu^{2+} en $VOPO_4 \bullet 2H_2O$ confiere

propiedades fisicoquímicas diferentes a las del material prístino. Sin embargo, hasta la fecha, no se han explorado las propiedades electroquímicas del $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ intercalado con Cu^{2+} como material de electrodo para almacenamiento de energía.

1.5 Hipótesis

Los materiales 2D basados en fosfatos de vanadio y grafeno, unidos mediante cationes de metales de transición almacenarán energía mediante procesos capacitivos y faradaicos rápidos con aplicación para electrodos en capacitores electroquímicos.

1.6 Objetivo General

Preparar materiales 2D nanoestructurados basados en Fosfatos de Vanadio y grafeno, estabilizados con iones de metales de transición, para utilizarlos como electrodos para capacitores electroquímicos.

1.7 Objetivos Específicos.

- Sintetizar Fosfato de Vanadio en 2D.
- Caracterizar estructuralmente los Fosfatos de Vanadio sintetizados.
- Determinar los mecanismos de almacenamiento de energía de los Fosfatos de Vanadio sintetizados.
- Preparar materiales compuestos de fosfatos de Vanadio con Grafeno.
- Preparar materiales compuestos de fosfatos de Vanadio con iones de metal de transición.
- Preparar materiales compuestos de fosfatos de Vanadio con iones de metal de transición y Grafeno.
- Caracterizar estructuralmente los materiales compuestos.
- Determinar los mecanismos de almacenamiento de los materiales compuestos sintetizados.

Capítulo 2. Metodología.

2.1 Caracterización estructural.

2.1.1 Difracción de rayos X (DRX).

La difracción de rayos X (XRD) es una técnica fundamentada en la interacción entre un haz de rayos X y un material cristalino con un arreglo atómico periódico. Cuando este haz incide sobre el cristal, los átomos difractan los rayos X, lo que genera un patrón de difracción distintivo. Este patrón contiene valiosa información sobre la estructura atómica del material. Si los haces dispersados por dos capas atómicas diferentes se encuentran en fase a un ángulo específico, se produce interferencia constructiva, lo que incrementa el número de conteos y da origen a un pico de difracción (Figura 5). Los ángulos donde ocurre esta interferencia constructiva se determinan mediante la ley de Bragg (Ecuación 5) [70]. El patrón de difracción obtenido con esta técnica proporciona datos sobre los índices de Miller, el grado de cristalinidad y la estructura cristalina del material examinado.

$$n\lambda = 2d \sin\theta \tag{5}$$

Donde λ es la longitud de onda del haz incidente, n es el orden de magnitud, d es la distancia del espaciamiento entre planos y θ es el ángulo de difracción. Las pruebas registradas en este trabajo fueron realizadas a temperatura ambiente con un difractómetro Empyrean Panalytical con radiación de CuKα (λ= 1.5406 Å) a 45 kV y 40 mA a pasos continuos.

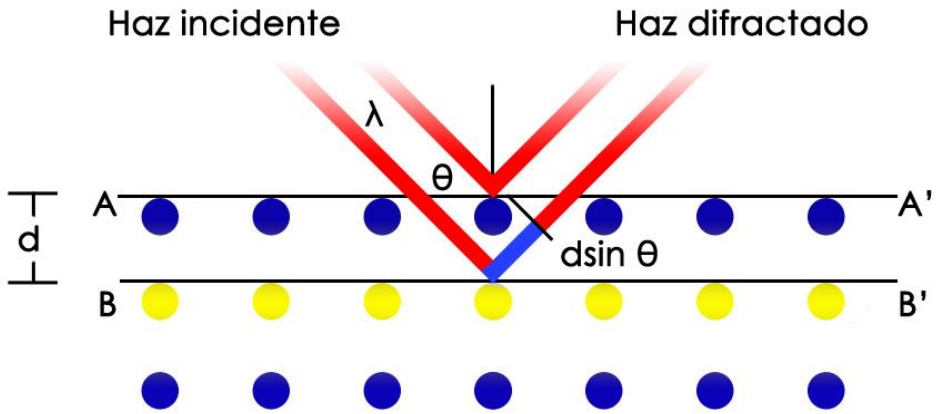

Figura 5. Difracción de haz de electrones sobre estructura cristalina. A-A': Primera capa atómica, B-B': Segunda capa atómica, d: distancia interplanar..

2.1.2 Microscopía Electrónica de Barrido.

La microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés: Scanning Electron Microscopy) es una técnica de caracterización morfológica de materiales a una resolución menor a 1 µm. La microscopía es obtenida al hacer incidir un haz de electrones generado de un filamento y controlado por electroimanes llamados "lentes electromagnéticas". El haz de electrones realiza un barrido a lo largo y ancho de la muestra, generando diferentes señales secundarias, a consecuencia de la interacción entre los electrones del haz con la superficie de la muestra, señales tales como: electrones secundarios con energías menores a 50 eV, electrones retrodispersados, Rayos X, electrones de Auger, y cátodoluminiscencia (Figura 6). Posteriormente son registrados por los detectores y codificados en forma de imagen, con información cuantitativa como morfología, texturas, conteo de partículas, composición química, o densidad de partículas [71]. El análisis morfológico de las partículas sintetizada en este trabajo fue realizado en un microscopio electrónico de barrido SEM HITACHI SU8020.

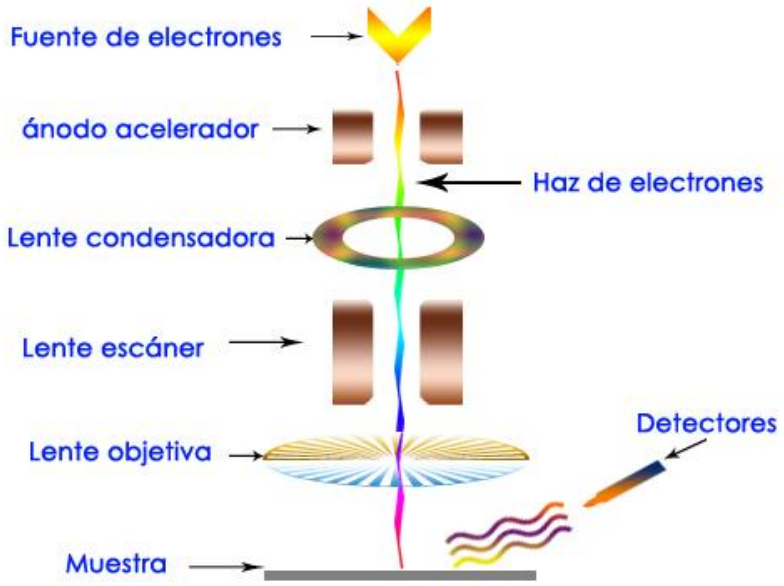

Figura 6. Diagrama de Microscopio Electrónico de Barrido.

2.1.3 Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X

La espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX o EDS) es una técnica analítica utilizada para la caracterización elemental y análisis químico de una muestra. Consiste en detectar y medir la energía de los rayos X que son emitidos por los átomos de un material cuando este es bombardeado con electrones de alta energía, generalmente dentro de un microscopio electrónico de barrido (Figura 6) o de transmisión. Cada elemento químico en la muestra emite rayos X con una energía característica y única, lo que permite identificar su presencia y determinar su concentración relativa. La técnica es particularmente útil para el análisis cualitativo y cuantitativo de la composición superficial o de un área específica en una muestra sólida. El análisis de espectroscopía de rayos X por energía dispersiva se realizó en un sistema EDAX Octane Elect EDS/EDX utilizando la metodología eZAF.

2.1.4 Espectroscopía infrarroja por trasformada de Fourier.

La radiación en el espectro infrarrojo se caracteriza por su baja energía, lo que le impide inducir transiciones electrónicas en los átomos. Adicionalmente, esta forma de radiación es absorbida por especies moleculares que presentan pequeñas diferencias energéticas entre sus estados vibracionales y rotacionales. Cuando una molécula absorbe luz infrarroja, experimenta un cambio neto en su momento dipolar como resultado de sus movimientos rotacionales y vibracionales. Es de esta forma que la radiación infrarroja interactúa con las moléculas, provocando alteraciones en ellas [72]. La Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) se distingue de la espectroscopía infrarroja convencional. A diferencia de esta última, que realiza un barrido de número de onda (cm^{-1}) para mostrar el porcentaje de transmitancia, la FTIR efectúa repeticiones del análisis en todo el espectro infrarrojo. Posteriormente, mediante la Transformada de Fourier, es capaz de determinar la transmitancia en cada número de onda. Esta técnica se emplea frecuentemente para la identificación de materiales, basándose en el reconocimiento de las señales correspondientes a los enlaces moleculares que los constituyen. El análisis de FTIR en este estudio se llevó a cabo utilizando un espectrofotómetro Thermo Scientific modelo Nicolet 6700. Para ello, se prepararon pastillas de Bromuro de Potasio (KBr) con una relación muestra:KBr de 1:50, empleando una resolución de $4cm^{-1}$ y 32 barridos.

2.1.5 Espectroscopía vibracional Raman.

Esta técnica fotónica se considera de alta resolución ya que proporciona de manera rápida información química y estructural de la mayoría de los materiales orgánicos e inorgánicos. Este análisis se basa en la dispersión inelástica de un haz de luz monocromática incidente sobre un material (Figura 7), generando ligeros cambios de frecuencia característicos de la muestra analizada. Esta técnica se realiza sobre el material a analizar de manera no destructiva, por lo que es sencilla la preparación para la prueba. La espectroscopía Raman incide un haz de luz monocromática de

frecuencia v_0 sobre el material, el cual es dispersado por la muestra. Una gran parte de la luz no presenta cambios de frecuencia y no aporta información sobre el material analizado. Una pequeña parte de la luz dispersada tiene nuevas frecuencias ($+v_r$ y $-v_r$) dependiendo de la composición molecular de la muestra, a este tipo se le conoce como frecuencias Raman y poseen características típicas de la química y el estado físico de la muestra [73]. Los espectros FT Raman de este trabajo se obtuvieron utilizando un espectrómetro Raman Thermo Scientific™ DXR™3xi equipado con una fuente láser de argón de 514 nm que operaba a 3 mW de potencia.

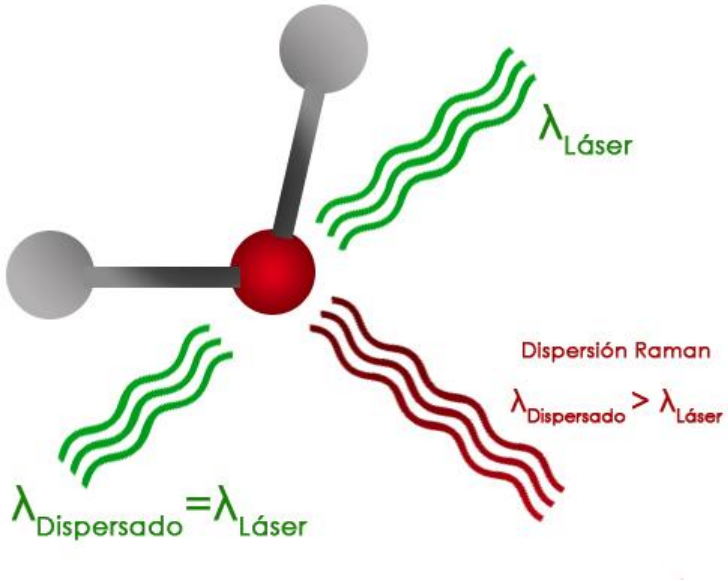

Figura 7. Dispersión Raman.

2.1.6 Análisis de área superficial específica BET.

El método de e Brunauer-Emmett-Teller, BET, utiliza gas nitrógeno de alta pureza que interacciona con el sólido a analizar. Durante la prueba la cámara donde está la muestra es llenada con el gas, debido al fenómeno de la adsorción una parte es adsorbida en la superficie expuesta del material (Figura 8), esto depende del área superficial, la temperatura, la presión y la fuerza de interacción entre gas y sólido. Diferentes cambios de presión son registrados durante el análisis debido a la

adsorción del nitrógeno. Posteriormente se libera el gas inyectado y se cuantifica el nitrógeno adsorbido en la superficie del material. Este tipo de análisis es muy utilizado en la caracterización de materiales nanoestructurados para conocer el área superficial (m^2g^{-1}) de la muestra. El área superficial se estudió a partir de las isotermas de adsorción con N_2 obtenidas en un equipo Quantachrome Autosorb II, a temperatura ambiente.

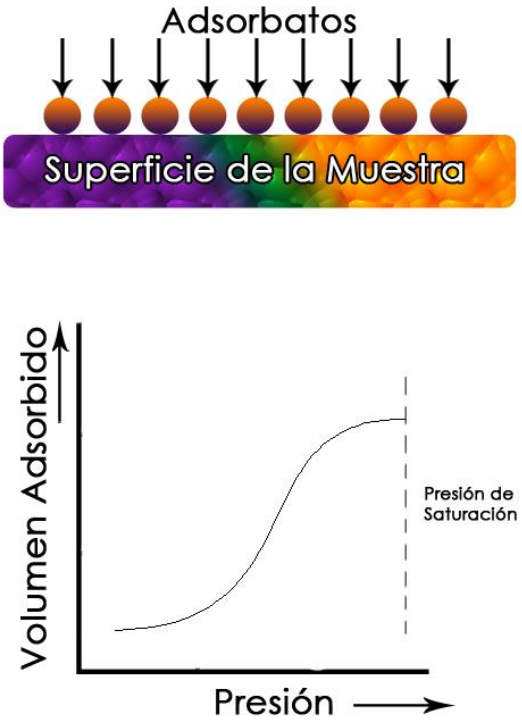

Figura 8. Grafica de función de presión en prueba de análisis superficial BET.

2.2 Caracterización electroquímica

2.2.1 Preparación de electrodos de trabajo.

Los electrodos utilizados en este trabajo se prepararon en forma de película en un mortero de ágata con la combinación del material activo del electrodo, carbón black

y politetrafluoretileno (PTFE, Sigma-Aldrich) en una relación de peso de 70:20:10, respectivamente, utilizando acetona para facilitar la combinación. El material pastoso obtenido fue aplanado con un rodillo hasta tener un espesor de 100 µm. Posteriormente se cortaron círculos de 6 mm de diámetro, cada uno se colocó sobre una malla de acero inoxidable y presionados a 1 Gpa. Como colector de corriente del electrodo se le colocó un cable de cobre a la malla de acero y se aplicó una resina epóxica para aislarlo.

2.2.2 Celda electroquímica de tres electrodos.

El rendimiento de los materiales sintetizados se evaluó utilizando una celda electroquímica de tres electrodos de 10 mL. Esta celda está compuesta por un electrodo de trabajo, cuya descripción se proporcionó previamente, un contraelectrodo de platino que cumple la función de cerrar el circuito electroquímico, y un electrodo de referencia de Mercurio/Óxido de Mercurio (Hg/HgO)n para pH básico del electrolito.

2.2.3 Técnicas de caracterización electroquímica.

Las caracterizaciones electroquímicas en este trabajo se realizaron en un potenciostato-galvanostato SP-150 (BioLogic Instruments), mediante las pruebas siguientes:

2.2.3.1 Voltamperometría cíclica

Esta técnica es una de las más utilizadas en la investigación de capacitores electroquímicos, de ella se puede obtener información de manera rápida como el comportamiento redox de los materiales, distinción de mecanismos de reacción y reacciones químicas. La voltamperometría cíclica (CV) realiza un barrido de

potencial hasta el límite superior E1 (Ventana electroquímica) e invierte el barrido hasta el límite inferior E2 (Figura 9), repitiendo este ciclo n veces, a una velocidad constante v. Durante este barrido se grafica la corriente a través del electrodo de trabajo para así obtener la capacitancia especifica, *C,* utilizando la ecuación 6, en la cual se utiliza la carga *Q* obtenida con esta técnica integrando el área bajo la curva en Coulombs, ΔV es la ventana de voltaje en Volts y *m* la masa del material activo en el electrodo de trabajo en gramos.

$$C\left({}^{F}/_{g}\right) = {}^{Q}/_{\Delta V m} \tag{6}$$

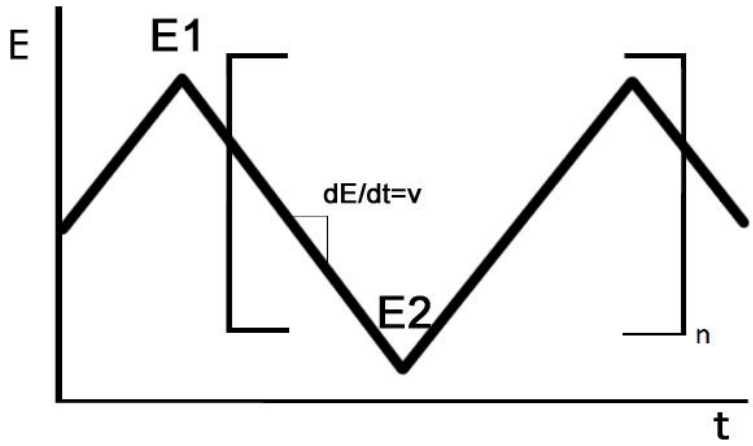

Figura 9. Señal de voltaje aplicada en Voltamperometría Cíclica.

2.2.3.2 Método Trassatti-Dunn

Durante el barrido de voltaje en la prueba de voltamperometría cíclica ocurren varios procesos electroquímicos con diferentes orígenes que contribuyen a la carga total del electrodo y dependen de la velocidad de barrido. Debido a esta dependencia de la velocidad de barrido, la carga total del electrodo puede ser sometida a un proceso matemático de deconvolución, según el mecanismo de origen mediante el análisis del método Trassatti-Dunn [74]. Este método consiste en la combinación del método de Trassatti en el cual la carga total almacenada se relaciona con la carga de la

superficie exterior atribuida solo a la doble capa eléctrica, a la carga interior atribuida a la pseudocapacitancia, y a procesos faradaicos como lo describe la ecuación 7.

$$q_T = q_o + q_i \tag{7}$$

Donde q_o es obtenida de la intercepción-x en la gráfica de la función lineal de la carga q(V) contra la velocidad de barrido $v^{-1/2}$, cuando $v \to \infty$ (ecuación 8).

$$q(V) = q_o + c_1 v^{-1/2} \tag{8}$$

La carga total q_T se obtiene del intercepción-x de la gráfica de la función lineal de $q(V)^{-1}$ contra la velocidad de barrido $v^{1/2}$ cuando $v \to 0$ (ecuación 9).

$$\frac{1}{q(V)} = \frac{1}{q_T} + c_2 v^{1/2} \tag{9}$$

De esta manera puede ser estimada la carga que proviene del proceso de la doble capa eléctrica y la carga total. Restando la carga de la doble capa eléctrica de la carga total se obtiene la carga interior, que puede provenir de al menos uno de los mecanismos de almacenamiento: pseudocapacitivo o faradaico. Por otra parte, el método de Dunn permite estimar la carga capacitiva de los procesos de la doble capa eléctrica y pseudocapacitivos, y la carga proveniente de los procesos dependientes de la difusión, como la intercalación de iones. La corriente capacitiva y pseudocapacitiva es proporcional a la velocidad de barrido, v, y a la corriente limitada a la difusión, $v^{1/2}$. De ahí que la corriente obtenida es la combinación de los procesos mencionados, como explica la ecuación 10. El reordenamiento de esta ecuación es similar a la ecuación de la recta pendiente (ecuación 11), permite estimar las constantes $k_1$como la pendiente, y $k_2$del intercepto-x de la gráfica $i(V)v^{-1/2}$ contra $v^{1/2}$ en cada potencial aplicado. Así se puede estudiar el origen de la corriente y de la misma manera el origen de la carga a cada potencial aplicado dentro de la ventana electroquímica.

$$i(V) = k_1 v + k_2 v^{1/2} \tag{10}$$

$$\frac{i(V)}{v^{1/2}} = k_1 v^{1/2} + k_2 \tag{11}$$

La deconvolución de los tres procesos de carga se logra restando la carga originada de la doble capa estimada con el método de Trasatti de la carga capacitiva obtenida con el método de Dunn (la cual se conforma de la carga de la doble capa eléctrica y la carga de la pseudocapacitancia). De esta manera, se obtienen valores calculados de las cargas provenientes de diferentes procesos como la doble capa eléctrica, la pseudocapacitancia y la carga faradaica.

2.2.3.3 Espectroscopía de impedancia electroquímica

La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE) es una técnica que se utiliza para medir las propiedades eléctricas y electroquímicas de materiales o sistemas en tiempo real. Esta técnica combina la espectroscopía (medición de las propiedades de un sistema basadas en su respuesta a señales electromagnéticas) con la impedancia electroquímica (medición de la resistencia y reactancia de un sistema a una corriente alterna). La espectroscopía de impedancia electroquímica se utiliza para estudiar materiales conductores, semiconductores, materiales biológicos, reacciones en electrodos que involucren una transferencia de electrones, reacciones en la superficie y el volumen del electrodo. La EIE permite además una mejor comprensión de la adsorción de especies en la superficie de los materiales y la difusión de especies dentro del material a modo de poder detectar mecanismos que ocurren en varios pasos, como puede ser la difusión de iones, del electrolito a la superficie del material y de la superficie del material hacia el interior del mismo (bulto) [75-76]. Esta técnica aplica una pequeña señal de voltaje alterno a potencial de circuito abierto, desde una frecuencia alta hasta una frecuencia más baja, generando una respuesta del material con una resistencia, real Re(Z), y una Resistencia imaginaria, Im(Z), dependientes de la frecuencia. Ya que la impedancia de una resistencia es independiente de la frecuencia y la impedancia de un capacitor es inversamente proporcional a la frecuencia, estas características de un material son fácilmente distinguibles con esta técnica [77]. Finalmente, la resistencia imaginaria y real obtenidas a distintas frecuencias forman una gráfica de Nyquist (Figura 10).

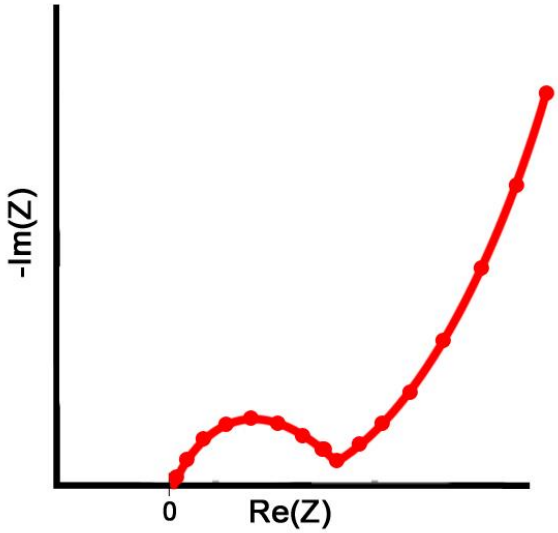

Figura 10. Gráfica de Nyquist, cada círculo rojo representa una frecuencia diferente.

2.2.3.4 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica por Pasos.

Debido a que la Espectroscopía de Impedancia electroquímica es altamente aplicable en el estudio de las reacciones electroquímicas que involucran transferencia de electrones, se puede realizar a diferentes potenciales aplicados en el electrodo, referenciados a un electrodo de referencia, al realizar la impedancia electroquímica a diferentes potenciales se puede observar la dependencia de potencial de los mecanismos electroquímicos que ocurren en los electrodos a lo largo de la ventana electroquímica, de esa manera se puede complementar la información obtenida por voltamperometría cíclica con esta técnica [75].

2.3 Síntesis y preparación de materiales.

En esta sección se detalla los métodos de síntesis de Fosfato de Vanadio, y la preparación novedosa y sencilla de Fosfato de Vanadio con Grafeno y Fosfato de Vanadio con iones de Cobre intercalado mediante baño ultrasónico.

2.3.1 Síntesis de Fosfato de Vanadio.

Para la obtención de este material se siguió la síntesis reportada por Park et. al. [78]. En 100 mL de H_2O desionizada se agregan los 31.5 mL de H_3PO_4 para obtener una solución transparente. Posteriormente se agregan 2 g de V_2O_5 y se pone en baño ultrasónico por 45 minutos. Al comenzar el baño ultrasónico se dispersa el V_2O_5 en la solución y se observa una dispersión color naranja. Durante el tiempo de ultrasonido la dispersión se torna color amarillo alrededor de los 30 minutos. Una vez finalizado el tiempo en el baño ultrasónico se observa una solución coloidal color amarilla (señal de la formación del $VOPO_4 \cdot 2H_2O$). El polvo color amarillo obtenido se filtró varias veces con vacío, se lavó con agua desionizada en varias ocasiones y acetona. Por último, el polvo obtenido se secó a 45°C.

La reacción que ocurre en la síntesis puede es descrita por la ecuación 12.

$$V_2O_5 + 2H_3PO_4 \rightarrow 2VOPO_4 + 3H_2O \quad (12)$$

2.3.2 Fosfato de Vanadio intercalado con Grafeno

Diferentes cantidades de $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ y Grafeno fueron exfoliados en viales separados usando un baño de ultrasonido durante 30 minutos (Tabla 7), las suspensiones de estos materiales se realizaron usando Dimetilacetamida (DMAC) como medio de dispersión. Posteriormente, la dispersión de Grafeno fue agregada a la suspensión de $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ y se volvió a dispersar en el baño ultrasónico por 30 minutos. La combinación de ambas suspensiones se dejó en reposo y después de varios minutos se observó una floculación en la suspensión, lo cual sugiere una interacción entre los materiales combinados. Después de 10 horas en reposo, la mezcla estaba completamente sedimentada y fue recolectada con filtración con vacío y lavada varias veces con agua desionizada y acetona para asegurar el secado a 40°C.

Como un experimento de control para el tiempo de precipitación, la misma cantidad de Grafeno fue dispersado en DMAC durante el mismo tiempo de ultrasonido, la completa precipitación fue obtenida hasta después de una semana en reposo, lo cual se puede tomar como una prueba adicional de la interacción entre el $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ y el Grafeno cuando sus dispersiones son combinadas.

Tabla 7. Combinaciones de $VOPO_4$ y Grafeno según su relación de masas

Nombre	Relación de masa $VOPO_4$:Grafeno	Tiempo de ultrasonido (min)
V1G1	1:1	30
V2G1	2:1	30
V1G2	1:2	30

2.3.3 Fosfato de Vanadio intercalado con iones de Cobre (Cu-$VOPO_4$)

Esta síntesis es realizada con un método sencillo de precipitación, esta novedosa metodología es de bajo costo y con tiempos más eficientes de preparación que los métodos hidrotermales reportados [63, 79, 80]. El $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ se exfolió en 2-propanol usando el baño ultrasónico por 30 minutos obteniendo una solución amarilla, posteriormente se le agrega una solución de $CuCl_2$ (0.01 M) en 2-propanol, resultando en una solución amarilla transparente, la cual se deja secar a temperatura ambiente en una caja Petri. Después de 24 horas de secado un polvo color amarillo es obtenido, posteriormente el polvo se lava con agua desionizada en repetidas ocasiones provocando un cambio de color a verde, lo cual sugiere un cambio parcial en el estado de oxidación en el que se encuentra el V^{5+} (color amarillo) a V^{4+} (color azul) que en combinación forman el color verde del polvo resultante. Al material obtenido con la intercalación se le llamó Cu-$VOPO_4$

2.3.4 Preparación de Cu-$VOPO_4$ intercalado con Grafeno (CuV1G1)

La misma cantidad de Cu-$VOPO_4$ y Grafeno se exfoliaron en viales separados usando un baño ultrasónico durante 30 minutos, las suspensiones de estos materiales se realizaron usando DMAC como medio de dispersión. Después, la dispersión de Grafeno se agregó a la suspensión de Cu-$VOPO_4$, posteriormente la combinación se dispersó en baño ultrasónico por 30 minutos. La mezcla de ambas suspensiones se dejó en reposo y después de varios minutos se observó una floculación en la suspensión. Después de 10 horas el material resultante estaba completamente sedimentado, el polvo fue obtenido con filtración al vacío y lavado varias veces con agua desionizada y acetona para facilitar el secado a 40°C. A este material se le llamó CuV1G1

Capítulo 3. Análisis y discusión de resultados.

3.1 Difracción de rayos X (DRX)

La Difracción de Rayos X fue realizada en estos materiales lamelares principalmente para determinar la pureza de los materiales sintetizados, su fase cristalina y, sobre todo, el plano cristalino (001), el cual es característico en este tipo de materiales lamelares debido a que revela la distancia de separación de las capas usando la ecuación de la ley de Bragg (ecuación 5).

3.1.1 Fosfato de vanadio $VOPO_4 \bullet 2H_2O$

El difractograma presentado en la Figura 11 exhibe picos de difracción bien definidos, lo que es indicativo de un material cristalino puro, sin la presencia de fases cristalinas adicionales. Este patrón coincide con la carta PDF #36-1472, la cual corresponde al $VOPO_4 \bullet 2H_2O$, caracterizado por una estructura tetragonal y un grupo espacial P4/n. La estructura de este material (Figura 12a) se describe mediante láminas infinitas compuestas por octaedros de VO_6 distorsionados (Figura 12a, en color azul). Dichos octaedros se conectan, a través de átomos de oxígeno (Figura 12a, esferas grises), a grupos tetraédricos de PO_4 (Figura 12a, en color amarillo), los cuales se alternan entre sí en la disposición.

Los octaedros de Vanadio están rodeados por oxígenos en su ecuador que forman parte de los tetraedros de PO_4. Uno de los dos oxígenos restantes consiste en el grupo V=O el cual se alterna arriba y abajo del octaedro a lo largo de la capa de $VOPO_4$ a lo largo de la dirección [110], con una longitud de enlace de 1.58 Å. El oxígeno contrario se encuentra coordinado a una molécula de agua donde el enlace V-O tiene una longitud de 2.58 Å. La segunda molécula de agua que mantiene unidas a las capas de $VOPO_4$ se une mediante puentes de hidrógeno con dos

grupos PO_4 de dos capas adyacentes [74]. El pico de difracción mayor es el del plano (001) el cual confirma una distancia interplanar de 7.40 Å similar al reportado en distintas investigaciones sobre el $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ [49, 81, 82]. Este pico de difracción es comúnmente estudiado para obtener más información sobre el ambiente interlamelar de este material, ya que algún cambio realizado en esta zona afecta directamente al ángulo de difracción [83].

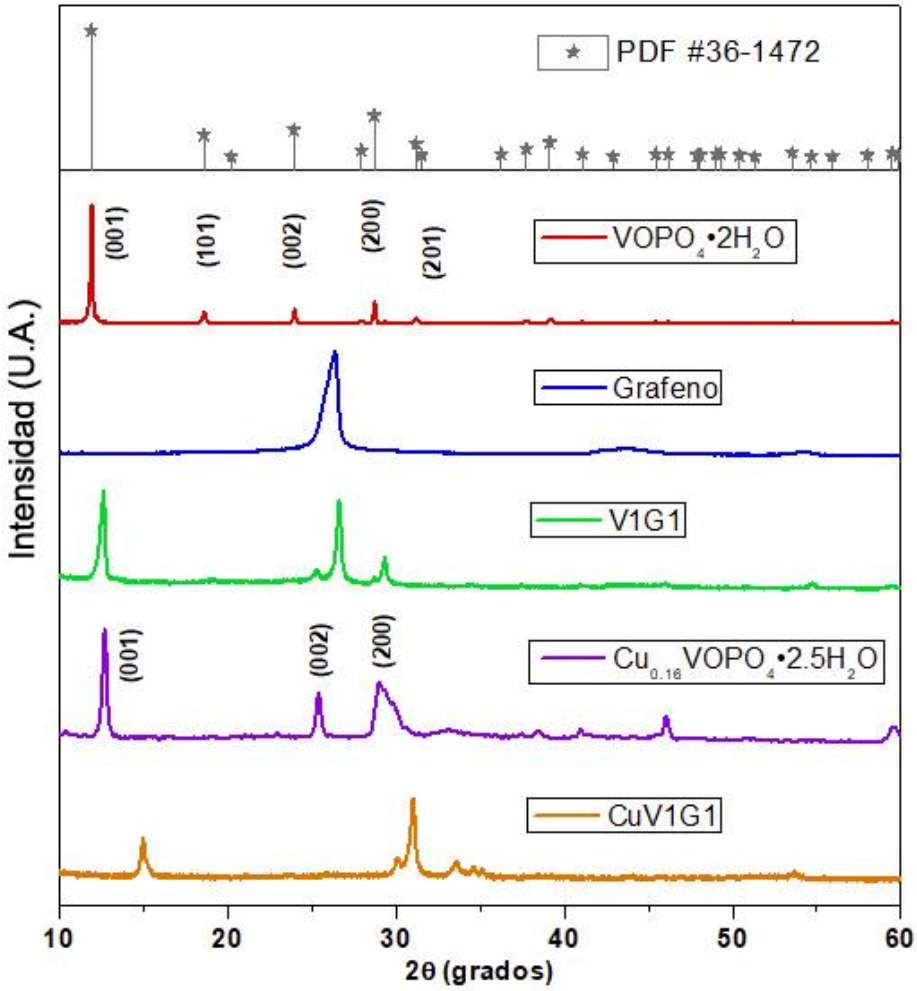

Figura 11. Difracción de Rayos X del $VOPO_4 \cdot 2H_2O$, Grafeno y diferentes materiales combinados como: V1G1, $Cu_{0.16}VOPO_4 \cdot 2.5H_2O$, y CuV1G1.

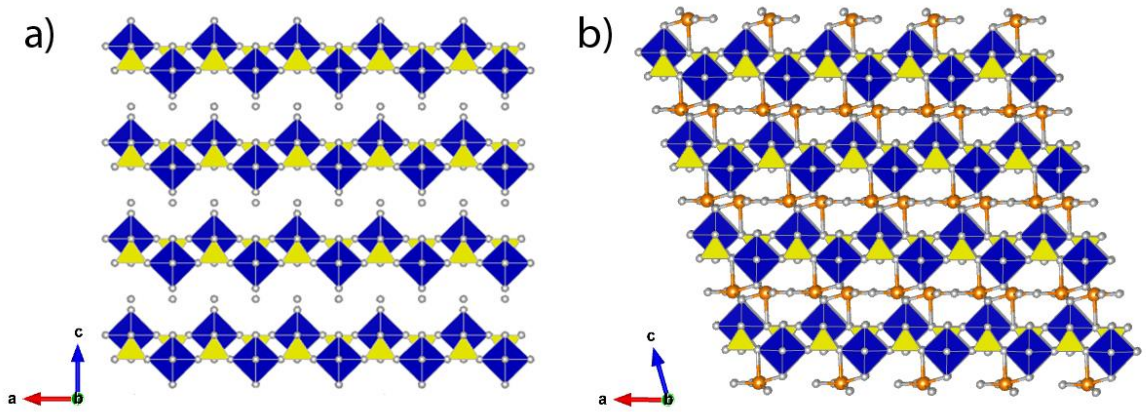

Figura 12. a) Estructura cristalina de $VOPO_4•2H_2O$ y b) Estructura cristalina $Cu_{0.16}VOPO_4•2.5H_2O$.

3.1.2 Fosfato de Vanadio intercalado con Grafeno

La Figura 13 muestra los diferentes difractogramas obtenidos de la combinación de $VOPO_4•2H_2O$ con láminas de grafeno. La reflexión principal del plano (001) de las láminas de $VOPO_4$ se encuentran en 2θ = 12°. Como resultado de las combinaciones V1G1, V2G1, V1G2, la reflexión (001) es desplazada a la derecha lo cual indica una disminución a un espacio interlamelar de 7.4 Å a 7.0 Å del $VOPO_4·2H_2O$ ocasionado por la parcial eliminación de moléculas de agua interlamelares por el procesos de intercalación con el grafeno [23, 36]. Otra prueba de la combinación de ambos materiales se observa en el pico de reflexión en 2θ = 26.3° (3.48 Å) la cual es típica del plano (002) del grafeno, lo que confirma la presencia de este en las muestras. Por último, vale mencionar que la relación de alturas de los picos principales ((001) para $VOPO_4•2H_2O$ y (002) para grafeno) cambia en función de la relación de masa utilizada en su respectiva síntesis, cuando se encuentra en exceso el $VOPO_4•2H_2O$ la altura del pico (001) es mayor que el (002) del grafeno y cuando el grafeno está en exceso, el pico (002) tiene mayor altura. Con esta observación se puede aseverar que la relación de masas entre ambos materiales se mantiene durante la síntesis. La selección del material V1G1 para esta tesis se basa en su relación estequiométrica equilibrada (1:1), que permite una interacción homogénea entre el $VOPO_4•2H_2O$ y el grafeno, evidenciada por la

proporción balanceada de los picos (001) y (002) en el difractograma de rayos X. Esta composición no solo confirma la presencia efectiva de ambos materiales, sino que también facilita el análisis de su sinergia estructural, evitando dominancia de un componente sobre el otro.

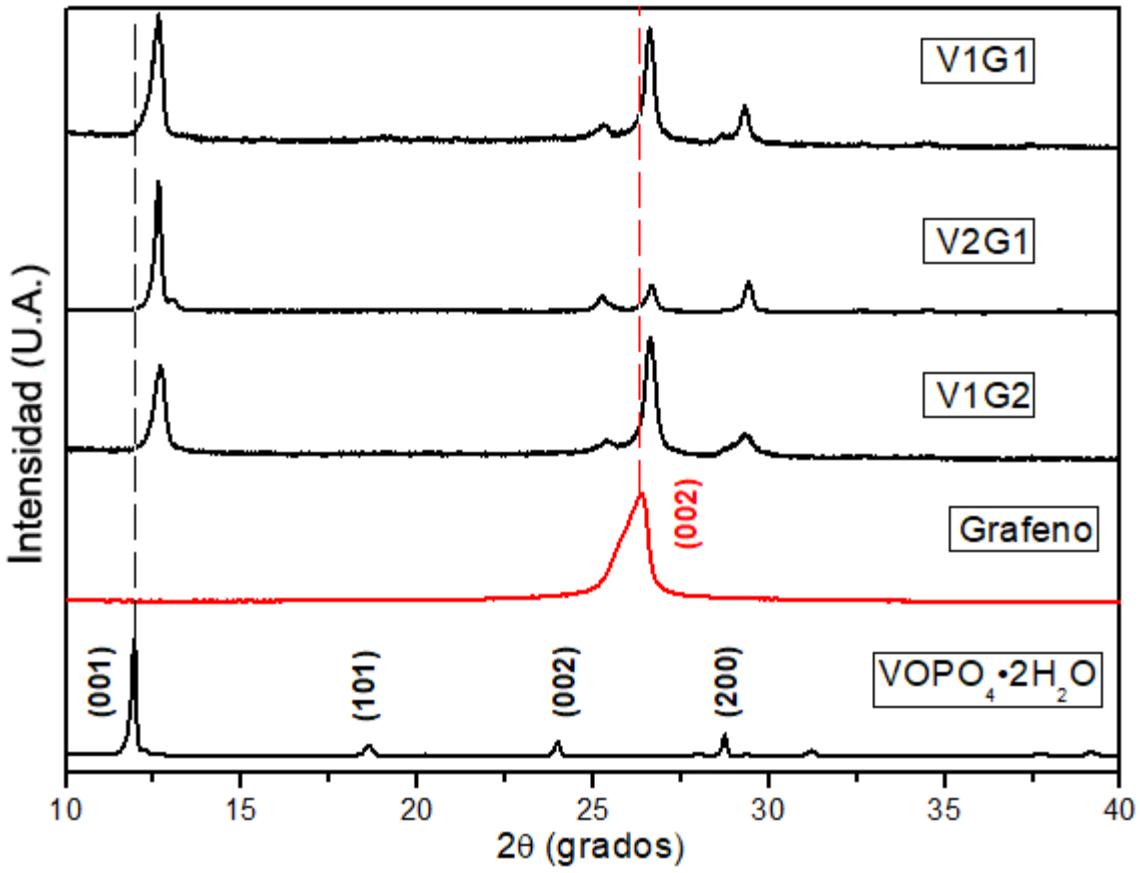

Figura 13. Difracción de Rayos X de las combinaciones de $VOPO_4•2H_2O$ y Grafeno con diferentes relaciones de masa.

3.1.3 Fosfato de Vanadio intercalado con iones de Cobre (Cu-VOPO)

La difracción de rayos X del material Cu-$VOPO_4$ se muestra en la Figura 11 para su comparación con los otros materiales intercalados basados en fosfatos de Vanadio. El material color verdoso formado durante la preparación es debido a la reducción parcial de V^{5+} a V^{4+} durante el proceso de exfoliación donde por otro lado el 2-propanol se oxida a 2-propanona. Durante la evaporación del medio de dispersión

a temperatura ambiente, los iones de Cu^{2+} quedan atrapados en el apilamiento de las láminas del $VOPO_4$ en un proceso de autoensamblaje gobernado por las fuerzas electroestáticas entre Cu^{2+} y la carga negativa de la superficie de las láminas de $VOPO_4$ [84]. El difractograma obtenido del análisis XRD del material Cu-$VOPO_4$ puede ser indexado a $Cu_{0.16}VOPO_4 \cdot 2.5H_2O$ (PDF#: 97-016-2386) con un sistema triclínico y un grupo espacial P-1. No se observaron otros picos de difracción correspondientes a otras fases cristalinas de especies de Vanadio, óxidos de Cobre, o fosfatos. La Figura 12b muestra las capas compuestas de octaedros de VO_6 y cada Oxígeno ecuatorial esta enlazado a un tetraedro de PO_4 resultando en capas que recorren perpendicular al eje *c*. Los iones Cu^{2+} localizados en el espacio interlamelar están unidos a cuatro moléculas de agua en posiciones ecuatoriales. Además, dos moléculas enlazadas a los oxígenos en las posiciones apicales y otras dos moléculas de agua unidas a los iones de Cu^{2+} también en posiciones apicales compartiendo el átomo de oxígeno con un tetraedro de PO_4. Las capas de $VOPO_4$ están desplazadas unas de otras formando cavidades donde se alojan los iones de Cu^{2+} [63], los cuales recorren paralelo al eje *a* y se alternan con moléculas de agua en el eje *b*. Esto deja un espacio interlamelar de alrededor de 6.92 Å, como puede ser estimado por su difracción de rayos X para el plano (001).

3.1.4 Cu-$VOPO_4$ intercalado con Grafeno.

La Figura 11 muestra el difractograma obtenido del material CuV1G1. Es notable la reflexión del plano (001) del $Cu_{0.16}VOPO_4 \cdot 2.5H_2O$ en $2\theta = 15°$ y la reflexión del plano (002) del Grafeno en $2\theta = 31°$, los cuales se encuentran desplazados hacia ángulos mayores respecto de sus respectivas reflexiones en los materiales sin combinar. Lo anterior indica un decremento en el espacio interlamelar de 6.92 Å a 5.90 Å en el $Cu_{0.16}VOPO_4 \cdot 2.5H_2O$ y de 3.4 Å a 2.9 Å en el Grafeno que ocurre durante el auto apilamiento de ambos materiales lamelares gobernado por fuerzas electroestáticas en la superficie de las láminas. Comparando la altura de los picos de reflexión los planos (001) y (002) es notable una altura mayor en el plano (002) del Grafeno, lo cual sugiere un exceso de grafeno en el material compuesto probablemente debido a la descomposición del $Cu_{0.16}VOPO_4 \cdot 2.5H_2O$ durante el proceso de intercalación.

3.2 Microscopía Electrónica de Barrido.

3.2.1 Fosfato de Vanadio $VOPO_4 \bullet 2H_2O$

La micrografía SEM de la Figura 14a muestra la morfología plana de las nanopartículas obtenidas en la síntesis de $VOPO_4 \bullet 2H_2O$, de acuerdo con la estructura cristalina en capas, con 70 nm de grosor y con un tamaño de partícula de alrededor de 1.5 µm.

3.2.2 Fosfato de Vanadio intercalado con iones cobre $Cu_{0.16}VOPO_4 \bullet 2.5H_2O$

Las nanopartículas de $Cu_{0.16}VOPO_4 \bullet 2.5H_2O$ se observan en la Figura 14b las cuales tienen una morfología plana con tamaños irregulares de 0.5 a 1.5 µm. Estas nanopartículas tienen un espesor de alrededor de 50 nm lo cual es menor que el espesor de las nanopartículas de $VOPO_4 \bullet 2H_2O$, probablemente por la reducción del espacio interlamelar observada por DRX ocasionado por la inserción de los iones de Cu^{2+}.

3.2.3 Fosfato de Vanadio intercalado con Grafeno

Para una mejor comparación se obtuvo una micrografía del grafeno utilizado para los materiales compuestos (Figura 14c), en la cual se observa una morfología plana con un tamaño de partícula mayor a 3 µm de ancho. Por otra parte, la micrografía del material compuesto V1G1 (Figura 14d) revela un apilamiento de las láminas de grafeno (señaladas en color amarillo) con un grosor de alrededor de 70 nm junto con apilamientos de $VOPO_4 \bullet 2H_2O$ (señaladas en verde) con aproximadamente el mismo espesor, cabe mencionar que el color agregado a la micrografía solo es para diferenciar las diferentes morfologías encontradas en la muestra no necesariamente para diferenciar las partículas de Grafeno y las de $VOPO_4 \bullet 2H_2O$. También en la micrografía es notable la cantidad de túneles entre los dos materiales lo cual puede ayudar a la intercalación de iones de electrolito aumentando la carga en el material

si se usa como electrodo en capacitores electroquímicos. En esta micrografía es apreciable el apilamiento tipo sándwich debido al asentamiento de las partículas lamelares sobre el plano (001).

3.2.4 Fosfato de Vanadio intercalado con iones Cobre y Grafeno

El material compuesto CuV1G1 también forma apilamientos sobre el plano 001 de las partículas, en la Figura 14d se aprecia el apilamiento de láminas de grafeno con un espesor de alrededor de 70 nm los cuales atrapan apilamientos de partículas lamelares más pequeñas de $Cu_{0.16}VOPO_4 \cdot 2.5H_2O$ (señaladas con verde), ambos materiales fueron identificados tomando en cuenta el tamaño de partícula que se muestran en las Figuras 14b y 14c. La micrografía revela una menor cantidad de $Cu_{0.16}VOPO_4 \cdot 2.5H_2O$ que se encuentra sobre y entre los apilamientos de láminas de grafeno, esta diferencia de cantidad es apreciable en la difracción de Rayos X (Figura 11) en el mayor número de conteos de la reflexión del plano (002) del Grafeno que del plano (001) del $Cu_{0.16}VOPO_4 \cdot 2.5H_2O$, una vez más se sugiere que una pérdida de este material durante el proceso de intercalación con Grafeno.

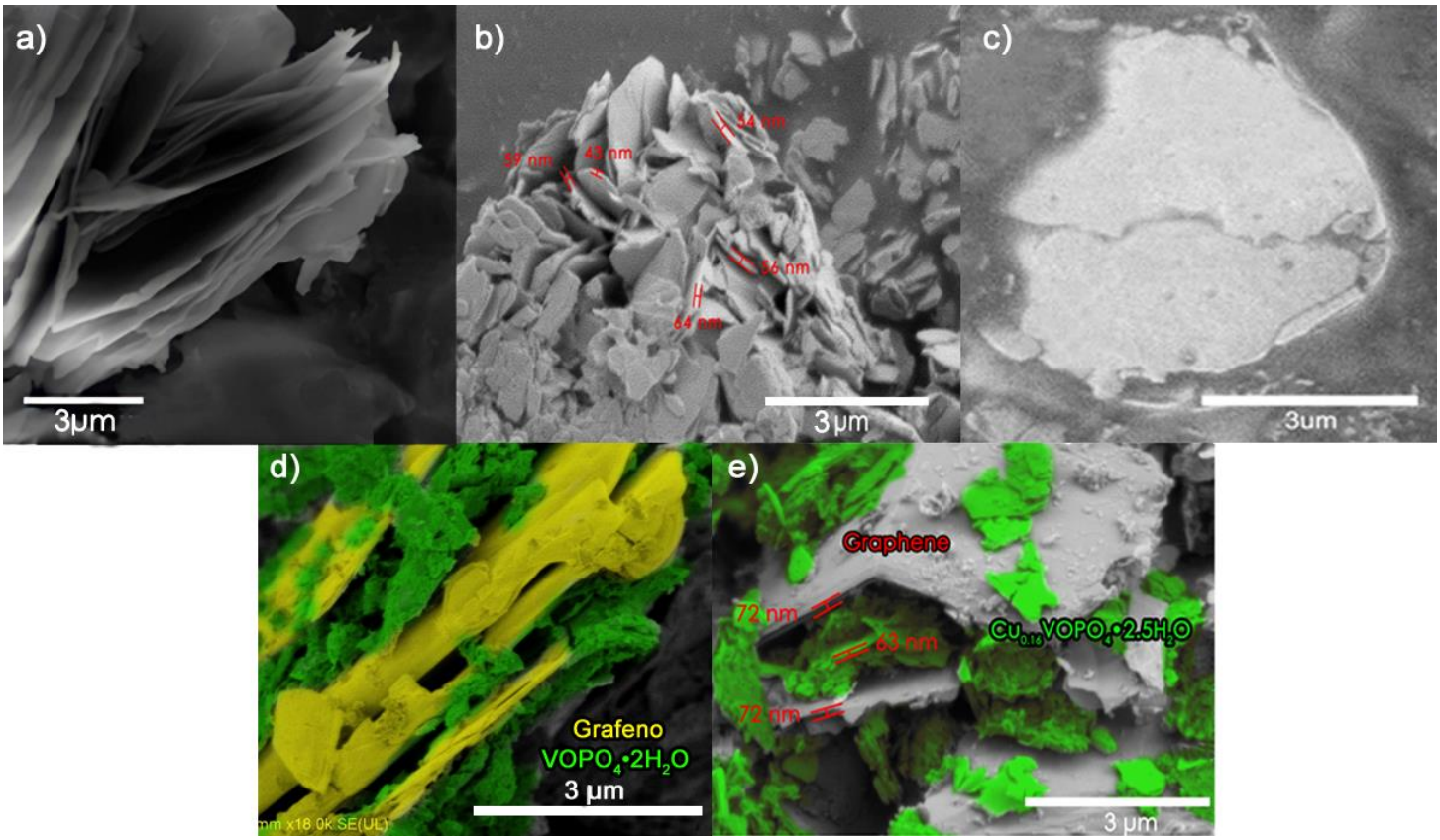

Figura 14. Micrografías SEM de (a) nanopartículas de $VOPO_4 \bullet 2H_2O$, (b) nanopartículas de $Cu_{0.16}VOPO_4 \bullet 2.5H_2O$, (c) Lamina de Grafeno, (d) material compuesto V1G1, y (e) material compuesto CuV1G1.

3.3 Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X

La exitosa incorporación de iones Cu^{2+} entre las capas de $VOPO_4$ se confirmó mediante un análisis EDX, como se muestra en la Figura 15. Los espectros EDX revelaron la presencia de elementos de Cu, V, P y O, lo que es consistente con la composición química esperada del $Cu_{0.16}VOPO_4 \bullet 2.5H_2O$. La Tabla 8 presenta una comparación detallada entre las composiciones experimental y teórica, demostrando una coincidencia cercana con solo desviaciones menores.

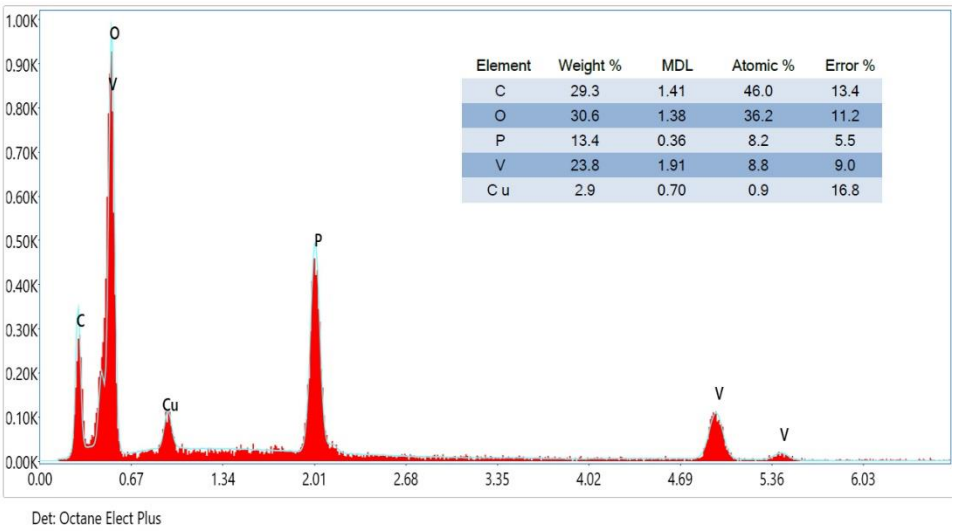

Figura 15. Espectro EDX de la muestra de $Cu_{0.16}VOPO_4•2.5H_2O$, la tabla insertada muestra los elementos medidos.

Tabla 8. Composición experimental medida por EDX (en % atómico) y la composición atómica teórica del $Cu_{0.16}VOPO_4•2.5H_2O$.

Elemento	% Atómico Experimental [a]	% Atómico Teórico [b]	Relación Experimental (Cu:Elemento)	Relación Teórica (Cu:Elemento)
Cu	1.66	1.75	-	-
V	16.27	10.92	0.10	0.16
P	15.16	10.92	0.11	0.16
O	66.91	76.41	0.02	0.02

[a] El C del porta muestras no está incluido en los cálculos.

[b] El H no está incluido en los cálculos.

3.4 Análisis de Área Superficial Específica BET.

El área superficial según la técnica BET para el $VOPO_4•2H_2O$ es de 14 m^2g^{-1}. El análisis BET de $VOPO_4•2H_2O$ mostrado de la Figura 16a muestra isotermas de adsorción y desorción con una histéresis que deja en evidencia la existencia de mesoporos en las partículas en donde las moléculas del gas nitrógeno puede interaccionar en este espacio durante la prueba.

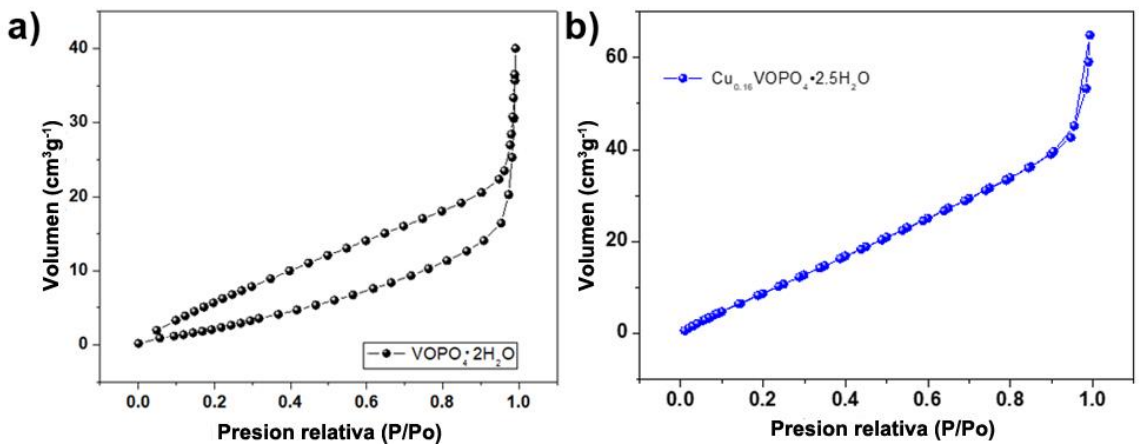

Figura 16. Isotermas de adsorción y desorción generadas por la técnica BET en a) $VOPO_4•2H_2O$ y b) $Cu_{0.16}VOPO_4•2.5H_2O$.

La superficie específica según la técnica BET para $Cu_{0.16}VOPO_4•2.5H_2O$ es de 61 m^2g^{-1}. Este valor es mayor que el obtenido con $VOPO_4•2H_2O$ en su estado original. Este aumento en la superficie está relacionado con la disminución del grosor de las partículas. La ausencia de histéresis en las isotermas de adsorción-desorción, como se ilustra en la Figura 16b, exhibe la falta de mesoporos en este material. Este cambio sugiere que parte del nitrógeno usado en la prueba es atrapado entre las capas de $VOPO_4$ con mayor facilidad que en $Cu_{0.16}VOPO_4•2.5H_2O$ debido a la presencia de especies intercaladas, que de acuerdo con el DRX contraen el espacio interlamelar. La falta de histéresis también fue observada en otros materiales a base de láminas de $VOPO_4$ intercaladas con especies como K^+ y CTAB [85].

3.5 Espectroscopía Infrarroja por Trasformada de Fourier.

3.5.1 Fosfato de Vanadio $VOPO_4•2H_2O$

El espectro FTIR del $VOPO_4•2H_2O$ se muestra en la Figura 17 confirma la presencia de los principales grupos funcionales del fosfato de vanadio, los cuales se encuentran a 680, 893 y 1038 cm^{-1} y pertenecen a las vibraciones de los doblamientos de V-O-P, las vibraciones del estiramiento de O-V-O, y las vibraciones de los estiramientos de V^{5+}=O, respectivamente [23, 86, 45]. Las bandas correspondientes a los estiramientos asimétricos del grupo PO_4^{3+} se encuentran en

950, 1077 cm^{-1} y la banda en 1164 cm^{-1} pertenece a un estiramiento simétrico [86]. La banda situada en 1617 cm^{-1} se atribuye a la vibración de estiramiento de H-O-H [23]. Por último, las bandas situadas en los números de onda 3062, 3350 y 3566 cm^{-1} están relacionadas a las moléculas de agua del $VOPO_4•2H_2O$ y pueden cambiar dependiendo de la fase o nivel de hidratación. En este caso, las bandas en 3062 y 3566 cm^{-1} se adjudican a las vibraciones de moléculas de agua libres en la estructura unidas por puentes de hidrógeno a los grupos PO_4^{3-} [86], y la banda en 3350 cm^{-1} pertenece a la molécula de agua unida al grupo V^{5+}=O localizado en el espacio interlamelar [86].

3.5.2 Fosfato de Vanadio intercalado con iones Cobre $Cu_{0.16}VOPO_4•2.5H_2O$

El análisis FTIR del $Cu_{0.16}VOPO_4•2.5H_2O$ revela una similitud en los principales modos de vibración del $VOPO_4•2H_2O$ (Figura 17), como son V-O-P, O-V-O, V^{5+}, y PO_4^{3-} los cuales se mantienen igual a 680, 893, 1036, y 1076 cm^{-1}, respectivamente. Esto indica que la estructura de capas de $VOPO_4$ no se modifica durante el proceso de intercalación de iones Cu^{2+} [64]. Sin embargo, la vibración del estiramiento del PO_4^{3-} (P-O) reportada en 950 cm^{-1} para $VOPO_4•2H_2O$ sufre un corrimiento a 960 cm^{-1} en el material $Cu_{0.16}VOPO_4•2.5H_2O$, esto sugiere un cambio en las moléculas de agua libres de la estructura localizadas en el espacio interlamelar [87]. Adicionalmente, un corrimiento desde 1617 cm^{-1} hasta 1642 cm^{-1} de la banda correspondiente a H-O-H sugiere enlaces de hidrógeno más débiles entre las moléculas de agua, resultando en una distorsión de la red de enlace de hidrógenos causada por la incorporación de los iones de Cu^{2+} en el espacio interlamelar [44, 64]. Las bandas en 3062, 3350, y 3566 cm^{-1} para $VOPO_4•2H_2O$ corresponden a moléculas de agua formando una red de puentes de hidrógeno en el espacio interlamelar [78], a moléculas de agua estructural parte de los octaedros de VO_6 [87] y a moléculas de agua libres de la estructura en el espacio interlamelar unidas a los grupos PO_4^{3-}, respectivamente. En el $Cu_{0.16}VOPO_4•2.5H_2O$, la banda que corresponde a las moléculas de agua que forma la red de puentes de hidrógeno en

el espacio interlamelar esta corrida hacia 3136 cm^{-1}, una nueva banda localizada en 3412 cm^{-1} puede ser atribuida a las vibraciones del enlace Cu-OH [88, 89] y la banda correspondiente a las moléculas de agua libres de la estructura tiene un corrimiento a 3556 cm^{-1}, sugiriendo un cambio importante en el ambiente interlamelar después de la incorporación de los iones de Cu^{2+}.

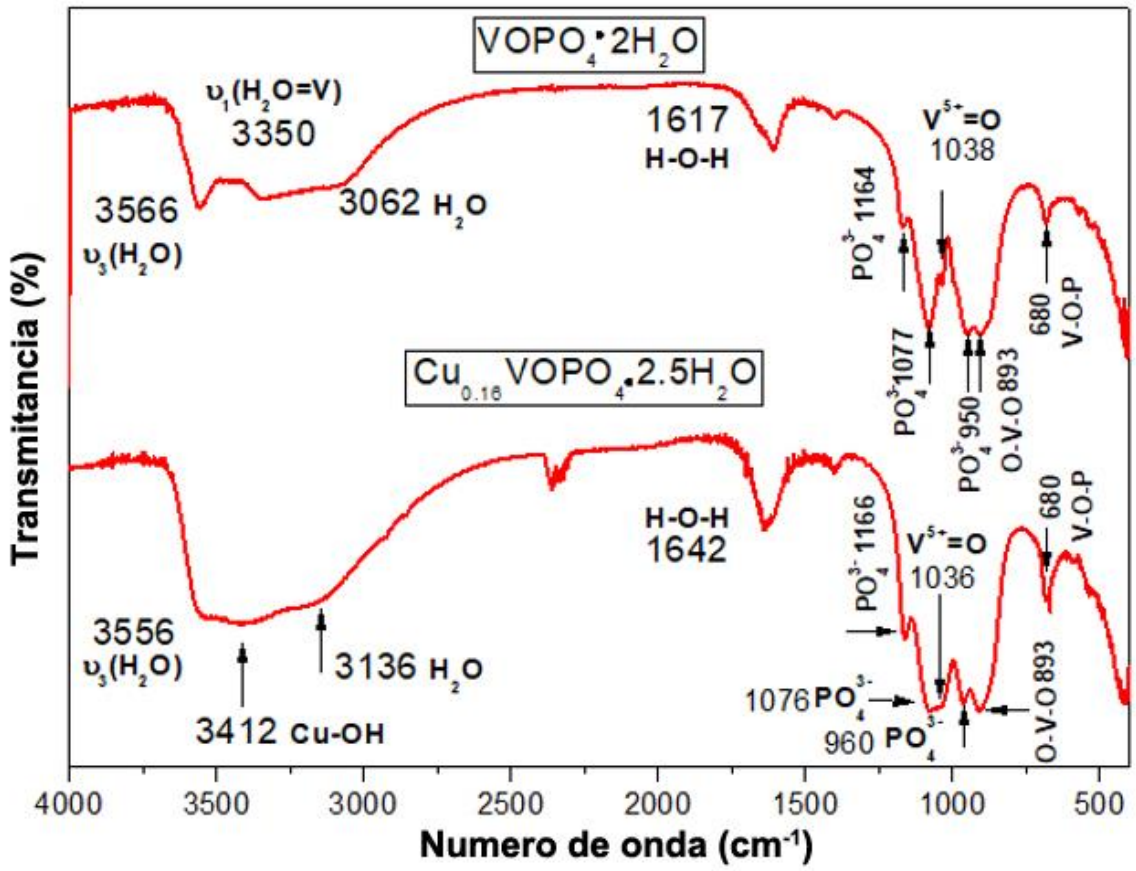

Figura 17. Espectro FTIR de $VOPO_4•2H_2O$ y $Cu_{0.16}VOPO_4•2.5H_2O$.

3.6 Espectroscopía Raman.

3.6.1 Fosfato de Vanadio $VOPO_4•2H_2O$

La Figura 18 muestra el espectro Raman del $VOPO_4•2H_2O$ con señales bien definidas de las vibraciones δ(O-V-O), del doblamiento simétrico $\nu_4(PO_4)$, del estiramiento simétrico $\nu_1(PO_4)$, de las señales de los enlaces V=O, y V-O-P, y se encuentran los números de onda 278, 535, 574, 941, 988, and 1031 cm^{-1},

respectivamente, estos números de onda coinciden con datos reportados para otros fosfatos de vanadio dihidratados [84, 90-93].

3.6.2 Fosfato de Vanadio intercalado con Grafeno

El material combinado V1G1 muestra las señales de los modos de vibración presentes en el $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ y las señales D y G del Grafeno (en 1350 cm^{-1}, y 1585 cm^{-1}, respectivamente [94]), esto confirma la presencia de ambos materiales en la muestra V1G1. Solo existen dos diferencias en las bandas con respecto al $VOPO_4 \cdot 2H_2O$. La primera, un corrimiento en la banda localizada en 918 cm^{-1} desde 941 cm^{-1} que se adjudica al estiramiento simétrico $\nu_1(PO_4)$, y está relacionada a una alteración en los puentes de hidrógeno entre las moléculas de agua con en el grupo O-P-O ocasionado por el proceso de intercalación con el Grafeno, esto sugiere una obstrucción en las uniones de láminas de $VOPO_4$ por medio de puentes de hidrógeno debido a la interferencia del Grafeno. La segunda, no se encontró la señal del V=O en 988 cm^{-1} observada en el $VOPO_4 \cdot 2H_2O$, esto sugiere una vacancia de oxígeno o una alteración en el enlace como consecuencia del proceso de exfoliación durante la preparación de este material [90].

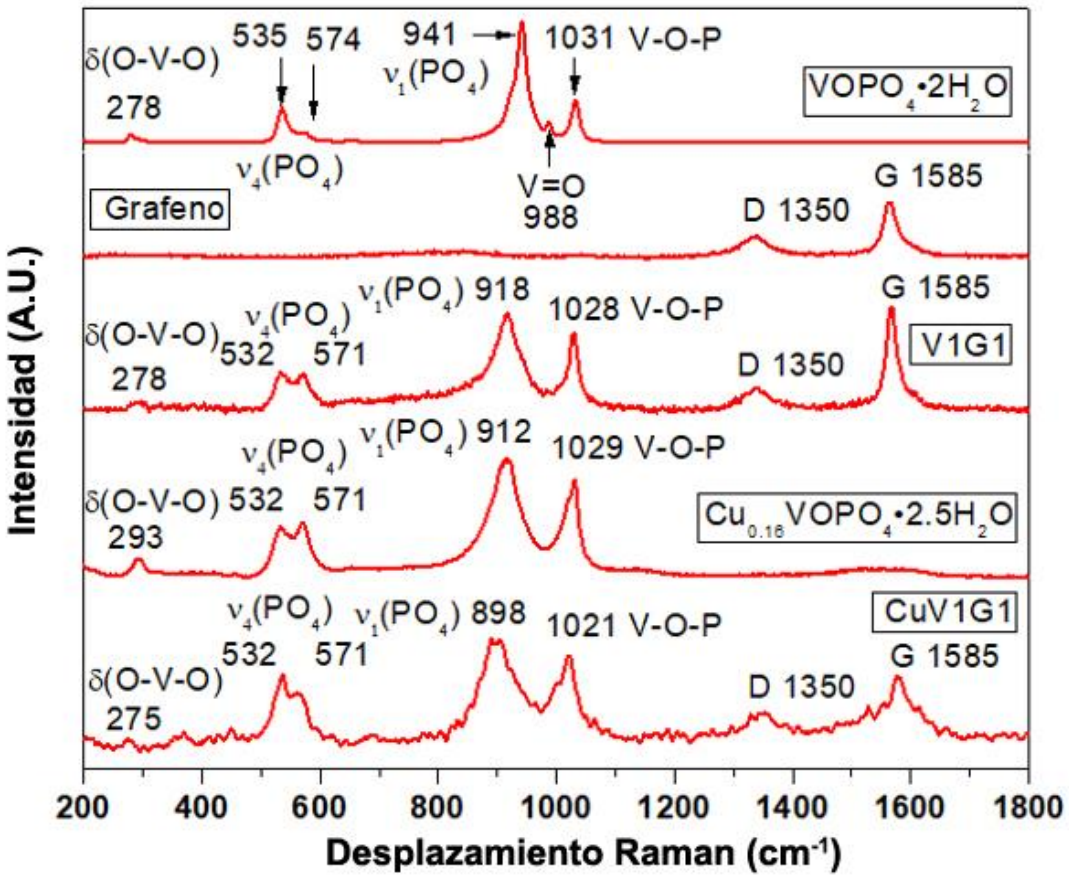

Figura 18. Espectro RAMAN de $VOPO_4$•$2H_2O$, Grafeno, y diferentes intercalaciones.

3.6.3 Fosfato de Vanadio intercalado con iones Cobre $Cu_{0.16}VOPO_4$•$2.5H_2O$

Es espectro Raman de $Cu_{0.16}VOPO_4$•$2.5H_2O$ tiene los principales modos de vibración observados en el $VOPO_4$•$2H_2O$, las bandas a 532 cm^{-1} y 571 cm^{-1} corresponden al doblamiento simétrico de $\nu_4(PO_4)$ y la banda en 1029 cm^{-1} corresponde a la vibración de V-O-P. Estas bandas sin cambios sugieren la preservación de las capas de $VOPO_4$ durante el proceso de intercalación de iones de Cu^{2+}. Sin embargo, existe un corrimiento en la vibración δ(O-V-O) desde 278 cm^{-1} a 293 cm^{-1}, el cual puede estar relacionado al cambio en la hidratación de la muestra [87]. Además, el corrimiento de 941 cm^{-1} a 912 cm^{-1} en la banda de estiramiento simétrico $\nu_1(PO_4)$ está relacionado a una alteración en el estiramiento

de los enlaces O-P-O causada por la pérdida de puentes de hidrógeno con las moléculas de agua en el espacio interlamelar durante el proceso de exfoliación. Lo anterior sugiere que la inserción de iones Cu^{2+} obstruye la formación de este tipo de enlaces de hidrógeno. Finalmente, la banda localizada en 988 cm^{-1} que corresponde al doble enlace V=O en $VOPO_4•2H_2O$ no es visible en el espectro Raman de $Cu_{0.16}VOPO_4•2.5H_2O$. Esto puede ser explicado si el proceso de exfoliación para la adición de iones de Cu^{2+} causa vacancias de oxígeno en los grupos V=O como se propuso por Wu et al. [90]

3.6.4 Fosfato de Vanadio intercalado con iones Cobre y Grafeno

El material compuesto CuV1G1 presenta un espectro Raman similar al material $Cu_{0.16}VOPO_4•2.5H_2O$ con los modos de vibración de $\nu_4(PO_4)$, y V-O-P, localizados en, 532 cm^{-1}, 571 cm^{-1}, y 1021 cm^{-1}, respectivamente, con las señales del Grafeno D y G en 1350 cm^{-1}, y 1585 cm^{-1}. Anteriormente se mencionó que la señal de la vibración δ(O-V-O) tuvo un desplazamiento de 278 cm^{-1} hasta 293 cm^{-1} probablemente por el cambio de hidratación en el $VOPO_4$ debido a la inserción de iones hidratados de Cu^{2+}, en el caso del CuV1G1 la señal de la vibración se encuentra en 275 cm^{-1}, esto puede ser una prueba más de la pérdida de $Cu_{0.16}VOPO_4•2.5H_2O$ durante el proceso de intercalación con Grafeno como anteriormente se sugirió en el análisis por DRX, además de que esta señal aparece en un número de onda similar al material V1G1. Por otra parte, la banda del estiramiento simétrico $\nu_1(PO_4)$ es afectada por cambios en la vibración del enlace O-P-O ocasionado por la reducción en los puentes de hidrógeno con moléculas de agua. Como se mencionó antes, debido a la exfoliación de $VOPO_4•2H_2O$ para la inserción de iones de Cu^{2+}, esta banda sufrió un desplazamiento desde 941 cm^{-1} hasta 912 cm^{-1}, y debido al proceso de exfoliación de $Cu_{0.16}VOPO_4•2.5H_2O$ para la intercalación con Grafeno esta banda tuvo un desplazamiento desde 912 cm^{-1} hasta 898 cm^{-1}, esto sugiere una mayor obstrucción por parte del Grafeno para la generación de puentes de hidrógeno.

3.7 Análisis Electroquímico.

3.7.1 Electrodos de $VOPO_4 \bullet 2H_2O$ y Grafeno.

El comportamiento electroquímico de los materiales sintetizados para este trabajo fue estudiado principalmente por la técnica llamada "Voltamperometría Cíclica" para conocer la ventana de operación (rango de voltajes en los que ocurren los procesos electroquímicos) de cada material. Investigaciones anteriores han estudiado el comportamiento del $VOPO_4 \bullet 2H_2O$ en diferentes valores de pH, revelando una mayor carga de energía usando un pH alcalino. La Figura 19a muestra las ventanas electroquímicas obtenidas en diferentes electrolitos usando un electrodo de $VOPO_4 \bullet 2H_2O$ como material activo. El estudio detallado de este material es descrito en trabajos anteriores [50, 74], en donde se demostró que en electrolito 3M LiOH, los cationes de Li^+ se intercalan en el espacio interlamelar del $VOPO_4 \bullet 2H_2O$ en toda la ventana electroquímica, incluso a velocidades de barrido de 100 mVs^{-1} contribuyendo un 47% de la carga acumulada. Por otro lado, a velocidades bajas de 5 mVs^{-1} el proceso de intercalación contribuye al 80% de la carga total del electrodo, un 19% proviene de procesos pseudocapacitivos, y solo el 1% emerge de la capacitancia de la doble capa eléctrica. La máxima capacitancia especifica de 70 Fg^{-1} se obtuvo a 5 mVs^{-1} en 3M LiOH (Figura 19b). Es importante mencionar la caída de capacitancia especifica en función del aumento de la velocidad de barrido que sufre el material en 3M LiOH, algo común de los mecanismos de intercalación [24]; lo anterior ocurre en menor medida con los electrolitos 3M NaOH y 3M KOH. Como se propuso en investigaciones anteriores, cuando es usado el electrolito 3M KOH, solo alrededor del 20% de la carga en el electrodo proviene de mecanismos por intercalación y un 70% de un mecanismo pseudocapacitivo [74], el comportamiento en 3M NaOH es similar al comparar ambas capacitancias específicas en función de la velocidad de barrido.

Las ventanas electroquímicas del Grafeno de -1.0 a 0 V vs Hg/HgO se muestran en la Figura 19c, en donde se observan ventanas rectangulares para los tres electrolitos, la máxima capacitancia específica obtenida a 2 mVs^{-1} es igual a 46, 48, y 49 Fg^{-1}, en 3M LiOH, 3M NaOH, y 3M KOH, respectivamente. Estos valores

disminuyen en función del aumento de la velocidad de barrido de una forma similar (Figura 19d). Esto sugiere que en cualquiera de estos tres electrolitos el electrodo de grafeno almacena sus cargas con los mismos mecanismos de almacenamiento. Los resultados del comportamiento electroquímico del $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ y Grafeno se tomaron como referencia para los materiales combinados preparados en esta investigación.

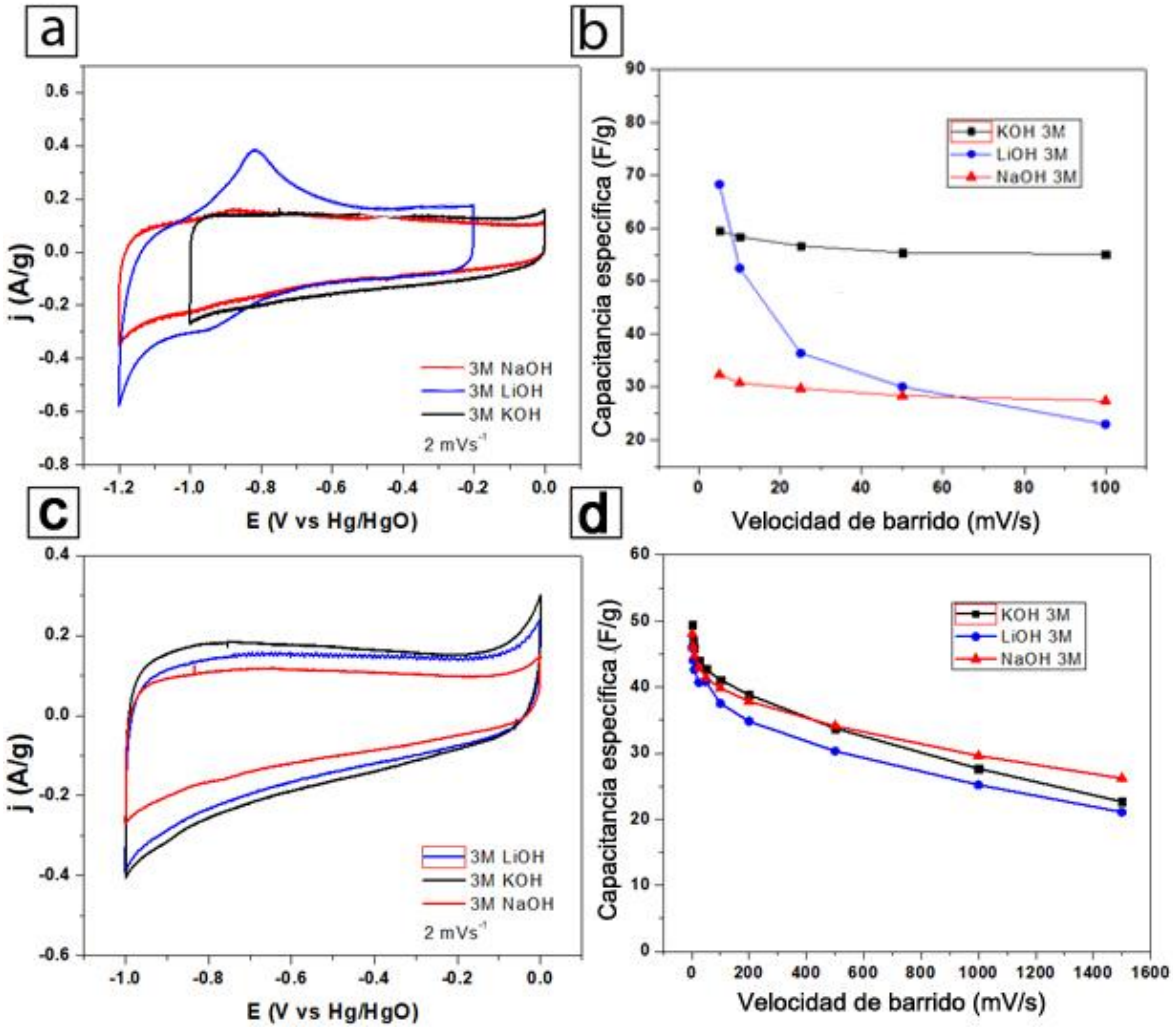

Figura 19. (a) Ventanas electroquímicas y (b) Capacitancias específicas en función de la velocidad de barrido en electrolitos alcalinos del $VOPO_4 \cdot 2H_2O$. (c) Ventanas electroquímicas y (d) Capacitancias específicas en función de la velocidad de barrido en electrolitos alcalinos del Grafeno.

3.7.2 Electrodo V1G1

Las pruebas electroquímicas realizadas en el electrodo de V1G1 se realizaron en tres diferentes electrolitos con el anión OH^- en común y con diferentes cationes; Li^+, Na^+, y K^+. Las voltamperometrías obtenidas del electrodo V1G1 en los electrolitos 3M LiOH, 3M NaOH y 3M KOH a una velocidad de barrido de 2 mVs^{-1} son mostradas en la Figura 20a. Las voltamperometrías tienen una forma rectangular típica de los capacitores con una ventana de potencial al igual que la del grafeno de -1.0 a 0 V vs Hg/HgO. Las curvas obtenidas mantienen su forma hasta velocidades de barrido superiores de 500 mVs^{-1}, esto sugiere una mayor conductividad aportada por el Grafeno. Las capacitancias especificas obtenida a 2 mVs^{-1} son 51, 70, y 64 Fg^{-1} para 3M LiOH, 3M NaOH y 3M KOH, respectivamente (Figura 20b). Notablemente en 3M LiOH existe un pico en -0.8 V vs Hg/HgO, esto sugiere un voltaje de intercalación debido a la presencia de las láminas de $VOPO_4$. Sin embargo, las pruebas de DRX y Raman muestran cambios en el ambiente entre las láminas de $VOPO_4$ debido al proceso de intercalación con el grafeno, lo que ocasiona un cambio en las propiedades de intercalación del ion Li^+ en el electrolito 3M LiOH obteniendo una capacitancia especifica más baja que con el material puro ($VOPO_4 \cdot 2H_2O$). Contrariamente en los electrolitos 3M NaOH y 3M KOH la capacitancia especifica aumentó, este cambio en el comportamiento según el electrolito sugiere una sinergia en el material compuesto con mejores propiedades electroquímicas cuando se usan los electrolitos 3M NaOH y 3M KOH.

Por otra parte, es importante mencionar el incremento en la retención de la capacitancia que ocurre en los tres electrolitos. Mientras que para el $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ la retención de capacitancia en electrolitos alcalinos es de alrededor del 93% después de 5000 ciclos [74], el material V1G1 tiene una retención de capacitancia superior al 95% para el 3M LiOH, 113% para el 3M NaOH y 110% para el 3M KOH después de los 5000 ciclos, manteniendo una eficiencia coulómbica de alrededor del 100% (Figura 20c). El aumento en la capacitancia específica que ocurre durante el ciclado en 3M NaOH y 3M KOH ha sido observado para supercapacitores a base de carbono y se adjudica a la activación del material por medio de la oxidación del grafeno permitiendo a iones tener una mayor difusión en la estructura [95-97].

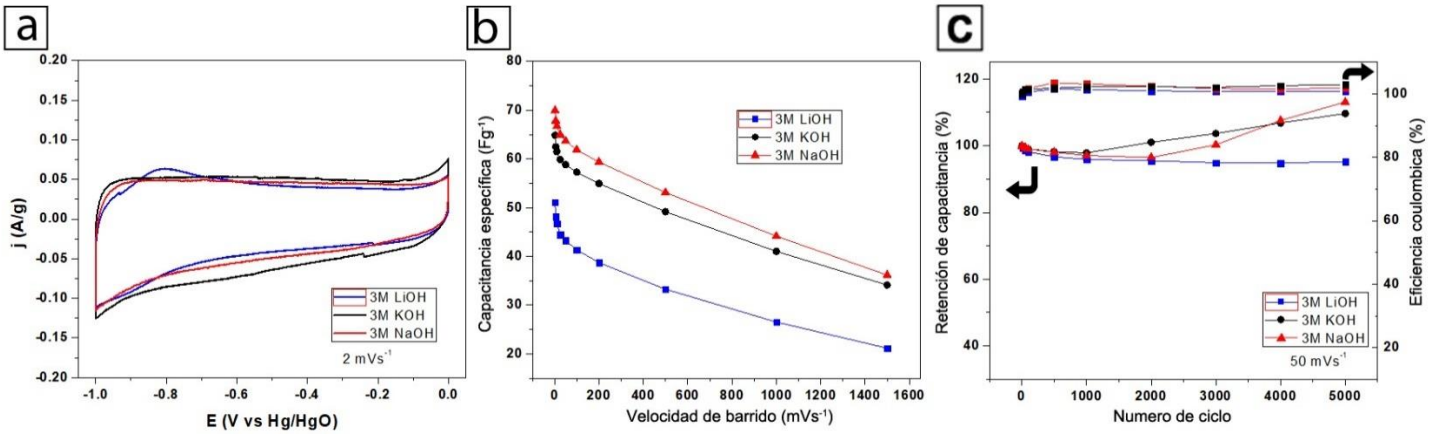

Figura 20. (a) Ventanas electroquímicas, (b) Capacitancias específicas en función de la velocidad de barrido y (c) porcentaje de retención de capacitancia y eficiencia coulómbica en función de 5000 ciclos en electrolitos alcalinos del electrodo de V1G1.

La Figura 21 muestra el crecimiento gradual de la ventana electroquímica en función de la velocidad de barrido. En los tres electrolitos es notable la forma quasi-rectangular que se mantiene en altas velocidades (500 mVs^{-1}), este comportamiento fue observado durante las pruebas de voltamperometría cíclica del grafeno. Los orígenes de la capacitancia específica y la retención de capacitancia superiores del V1G1 se estudiaron por medio de un análisis cinético más detallado de las voltamperometrías cíclicas de 2 mVs^{-1} a 500 mVs^{-1} en los 3 electrolitos.

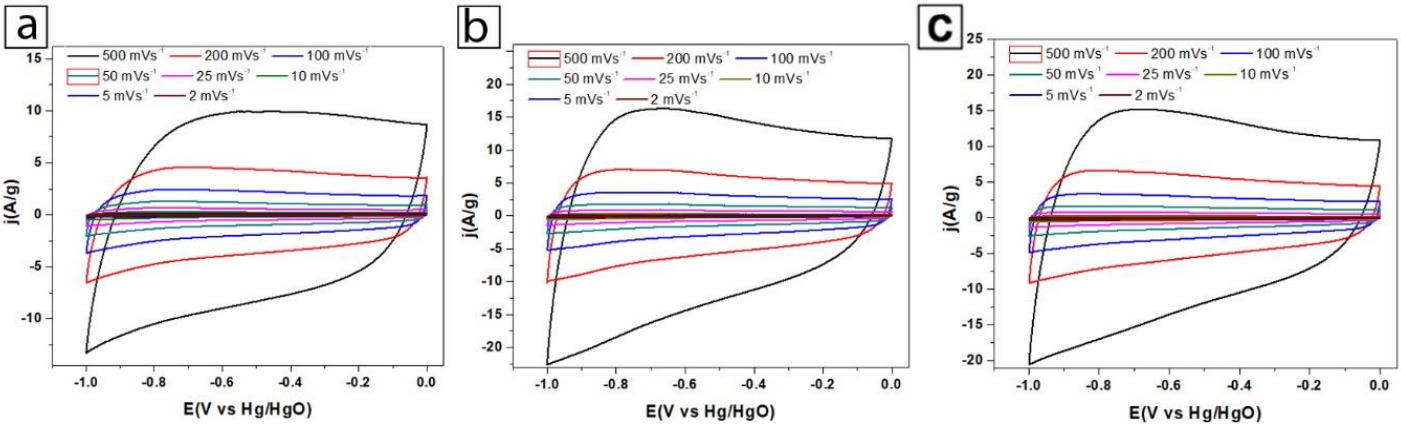

Figura 21. Evolución de ventanas electroquímicas del electrodo V1G1 a diferentes velocidades de barrido en electrolito: (a) 3M LiOH, (b) 3M NaOH y (c) 3M KOH.

La Figura 22 muestra la deconvolución de diferentes corrientes a lo largo de la ventana electroquímica con el método Trassatti-Dunn en los tres electrolitos alcalinos a una velocidad de barrido de 2 mVs^{-1}. En 3M LiOH (Figura 22a) una mayor

contribución de carga proveniente de un proceso difusivo se encuentra alrededor de -0.8 V vs Hg/HgO, al igual que lo observado en $VOPO_4 \bullet 2H_2O$, donde se adjudica este proceso a la intercalación de cationes de Li^+ en el espacio interlamelar [74]. Alrededor del 60% del total de la carga proviene de un proceso difusivo, un 22% de la carga se origina de procesos pseudocapacitivos y un 18% nace de la doble capa eléctrica (Figura 22b). Por otro lado, a velocidades de barrido altas como es 100 mVs^{-1}, la carga difusiva disminuye hasta 16%. La carga que proviene de un proceso difusivo es menor que en $VOPO_4 \bullet 2H_2O$ (80% a 5 mVs^{-1} y 47 % a 100 mVs^{-1}), probablemente debido al proceso de combinación con el grafeno donde se exfolian las láminas de $VOPO_4$ alterando el ambiente interlamelar reduciendo la cantidad de moléculas de agua que originalmente unen las láminas de $VOPO_4$ favoreciendo la intercalación de iones de Li^+. En el rango de voltaje de -0.7 a -0.2 V vs Hg/HgO, el proceso difusivo disminuye y los procesos pseudocapacitivos gobiernan el total de la carga, esto concuerda con la forma rectangular de la ventana electroquímica típica de un capacitor (Figura 20a), y con lo observado para el $VOPO_4 \bullet 2H_2O$. Por último, a 500 mVs^{-1} el proceso difusivo representa el 7% de la carga total, esto coincide con la evolución de la ventana electroquímica a velocidades altas donde los picos redox no son distinguibles (Figura 21a).

La Figura 22c muestra el análisis de las corrientes del electrodo de V1G1 en electrolito 3M NaOH, la contribución de un proceso difusivo en este electrolito es el 40% de la carga total, 26% proviene de procesos pseudocapacitivos y un 34% se origina de la carga de la doble capa eléctrica (Figura 22d). Es notable la reducción en la contribución de la carga difusiva en el potencial -0.8 V vs Hg/HgO en comparación con el 3M LiOH, esto sugiere una mayor dificultad para la intercalación por parte de los iones Na^+ que los iones Li^+. Lo anterior puede ser explicado por el cambio en el ambiente interlamelar del $VOPO_4 \bullet 2H_2O$, debido al proceso de exfoliación e intercalación con láminas de Grafeno, donde las moléculas de agua que unen las láminas de $VOPO_4$ actúan como vías de difusión para la intercalación de iones [74, 85]. La contribución de la pseudocapacitancia es mayor en este voltaje y disminuye en cuanto el potencial se vuelve menos negativo y se acerca a 0 V. A una velocidad de barrido de 500 mVs^{-1} una contribución de 55% de la carga total

nace de la doble capa eléctrica y un 45% de la pseudocapacitancia y un 5% proviene de la difusión. Lo anterior descrito es similar al comportamiento de los capacitores electroquímicos, además de la ventana electroquímica en forma quasi-rectangular a cualquier velocidad de barrido (Figura 22b).

Para el electrolito 3M KOH a una velocidad de barrido de 2 mVs^{-1} la contribución de carga por parte de procesos difusivos es de 45%, un 20% de la carga total proviene de procesos pseudocapacitivos, y un 35% se origina de la doble capa eléctrica (Figura 22e), estos valores se asemejan a los obtenidos en el electrolito 3M NaOH. Esto es una evidencia a lo planteado anteriormente, en estos dos electrolitos los mecanismos de almacenamiento son similares, de ahí que la capacitancia específica y retención de la capacitancia sean similares. Es necesario mencionar que la mayor contribución de la pseudocapacitancia en la ventana electroquímica ocurre en -0.8 V vs Hg/HgO, cuando en $VOPO_4•2H_2O$ ocurre en -0.9 V vs Hg/HgO, además, la contribución de este mecanismo en ambos materiales disminuye en cuanto el potencial tiende a 0 V. La contribución a la carga por parte de la difusión es casi constante en ambos materiales en 3M KOH en el rango de voltaje de -0.8 V a -0.2 V vs Hg/HgO. Sin embargo, este proceso difusivo disminuye en cuanto la velocidad de barrido aumenta (Figura 22f), esto indica que la intercalación de iones K^+ se dificulta más en comparación con la intercalación de iones Li^+ en el mismo material, esto ocurre también con $VOPO_4•2H_2O$ [74]. Por último, la pseudocapacitancia es el mecanismo que domina la carga total a 100 mVs^{-1} en el electrodo de $VOPO_4•2H_2O$ [74], en contraste con el material V1G1, el mecanismo dominante a cualquier velocidad de barrido es la doble capa eléctrica, gracias a la presencia de grafeno. Este material aporta una mayor carga en comparación con la contribución de las láminas de $VOPO_4$, cuya carga proviene principalmente de mecanismos pseudocapacitivos. Debido a esto, la forma rectangular de las ventanas de V1G1 en altas velocidades se conserva en los tres electrolitos, otorgada por los mecanismos rápidos de doble capa eléctrica y a la mayor conductividad que aporta el Grafeno [2, 8, 97].

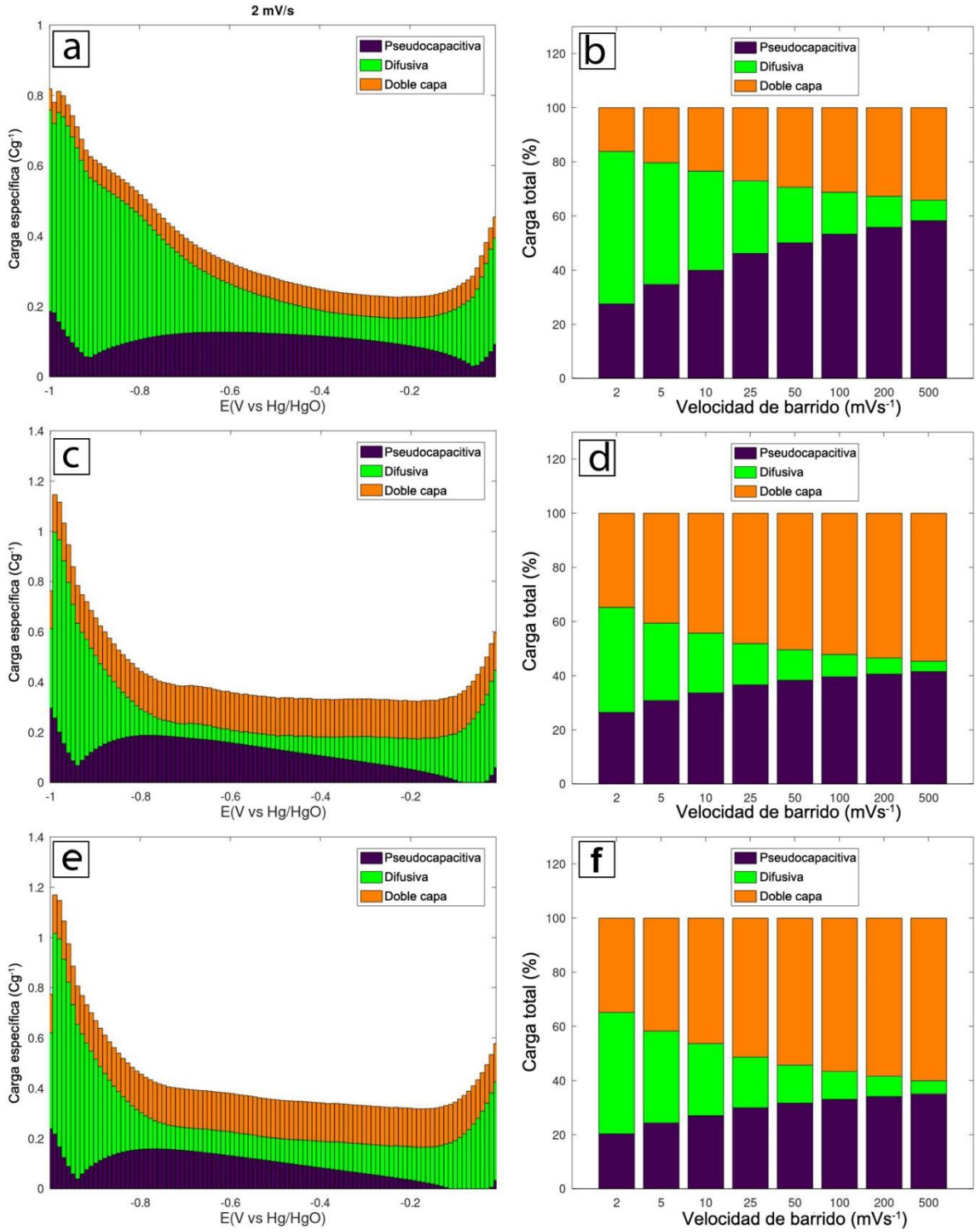

Figura 22. Carga específica de V1G1 originada de un proceso de doble capa eléctrica, pseudocapacitivo y difusivo a una velocidad de barrido de 2 mVs^{-1}en electrolitos: (a) 3M LiOH, (c) 3M NaOH, y (e) 3M KOH. Porcentaje de la carga almacenada originada de un proceso de doble capa eléctrica, pseudocapacitancia, y difusivo a diferentes velocidades de barrido en electrolitos: (b) 3M LiOH, (d) 3M NaOH, (f) 3M KOH.

La Figura 23 muestra las gráficas de Nyquist obtenidas de la prueba de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE) para el V1G1 en los tres electrolitos, realizada en un rango de frecuencias de 10 mHz a 100 kHz a voltaje de circuito abierto. Los valores para la Resistencia Eléctrica en Serie (RES) es diferente en los tres electrolitos, siendo el orden siguiente de mayor a menor 3M LiOH > 3M KOH > 3M NaOH. Aunque el valor de este parámetro depende de la resistencia de la solución, la resistencia de la construcción del electrodo, la resistencia del material activo y la resistencia de los contactos, la variación entre ellos es menor a 0.5 Ω, por lo que puede ser considerada una influencia en el funcionamiento del electrodo en diferentes electrolitos. Por otra parte, la Resistencia a la Transferencia de Carga (R_{ct}) es tomada como el diámetro del semicírculo [98, 99] y está relacionada a los iones del electrolito alcanzando los sitios activos a través del electrodo de trabajo. La R_{ct} obtenida en 3M LiOH es menor que en 3M KOH y que en 3M NaOH, esto puede explicar el pico de carga difusiva solo observada en 3M LiOH atribuida a la difusión de iones Li^+ entre láminas de $VOPO_4$ que tiene el material V1G1.

En la región de frecuencias medias después del semicírculo en los tres electrolitos se observa una línea semirecta con una pendiente de 45° conocida como impedancia Warburg, este proceso es asociado a la difusión de iones en el material del electrodo [100]. Esto coincide con lo observado en el análisis del método Trasatti-Dunn donde para los tres electrolitos una parte de la carga total proviene de un mecanismo de difusión, siendo en 3M LiOH donde la impedancia Warburg abarca un mayor número de frecuencias (Puntos en la gráfica) y donde la carga proveniente de un proceso difusivo es mayor.

Por último, se observa en la región de bajas frecuencias la recta tiende hacían el eje de la impedancia real (Z_{Re}) en 3M LiOH, este comportamiento se conoce como difusión tipo Warburg con tendencia finita [101], es decir, se considera como una difusión limitada debido a que la difusión solo ocurre en una cierta profundidad. Esta difusión finita fue calculada como 4.4 nm de espesor activo para la inserción de iones Li^+ y solo de 1.0 nm para inserción de iones K^+ dentro de los túneles de $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ [74]. Este menor espesor activo para los iones K^+ reportado para

$VOPO_4 \cdot 2H_2O$ explica porque en el electrodo de V1G1 en 3M KOH la recta no se dobla hacia el eje Z_{Re} para en 3M KOH. Esto también es observado en 3M NaOH, además, como se discutió en el análisis del método Trassatti-Dunn los procesos de la doble capa eléctrica y la pseudocapacitancia contribuyen un mayor porcentaje al total de la carga en 3M KOH y 3M NaOH.

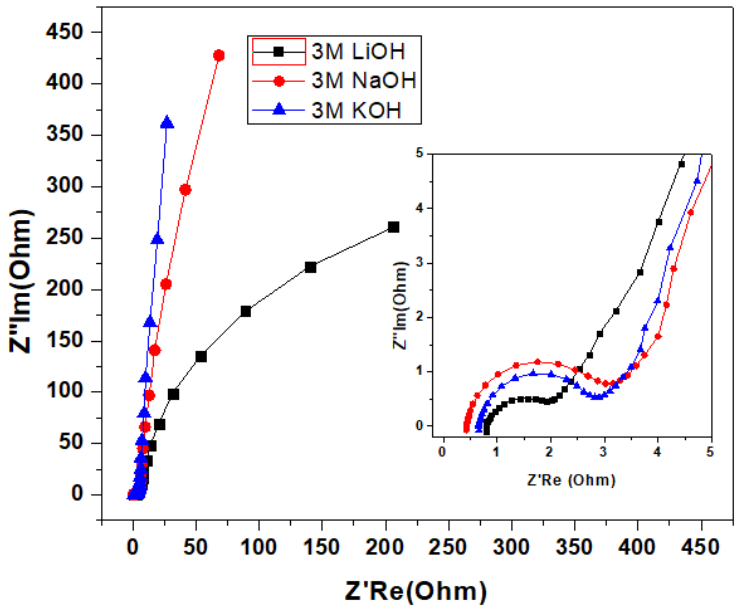

Figura 23. Espectroscopías de Impedancia Electroquímica del electrodo V1G1 en tres diferentes electrolitos.

Los resultados anteriores demuestran que la combinación de $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ con Grafeno promueve los mecanismos de doble capa eléctrica aumentando la velocidad de carga y descarga, así como el número de ciclos de carga/descarga. Aunque la contribución a la carga total de la pseudocapacitancia por intercalación es menor en V1G1 que en $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ usando como electrolito 3M LiOH, en los electrolitos 3M NaOH y 3M KOH se observa un aumento en la capacitancia especifica. Esto sugiere que la combinación de $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ con Grafeno mediante un método de síntesis, mejora los mecanismos capacitivos aumentando la taza de carga/descarga y ciclado.

3.7.3 Electrodo $Cu_{0.16}VOPO_4 \bullet 2.5H_2O$

Las pruebas electroquímicas en el electrodo $Cu_{0.16}VOPO_4 \bullet 2.5H_2O$ fueron realizadas siguiendo la misma metodología de la sección 2.2 de este trabajo. Las voltamperometrías cíclicas de $Cu_{0.16}VOPO_4 \bullet 2.5H_2O$ en los electrolitos 3M LiOH, 3M NaOH y 3M KOH obtenidas a 5 mVs^{-1} son mostradas en la Figura 24a. La forma de la ventana electroquímica difiere de la del $VOPO_4 \bullet 2H_2O$ en electrolitos alcalinos [74] y es similar a los voltamperogramas obtenidos de materiales con electrodos de batería, los cuales presentan picos de oxidación-reducción bien definidos [4, 6, 76]. Para los tres electrolitos, la ventana de potencial obtenida es de 1.0 V (-1.0 a 0 V vs Hg/HgO). Las voltamperometrías presentan dos picos principales de oxidación-reducción tanto en barridos catódicos como anódicos, atribuidos a una contribución faradaica de los iones Cu^{2+} interlamelares para los tres electrolitos. En 3M LiOH, el barrido catódico muestra el primer pico de oxidación llamado Ox(1) a -0.35 V vs Hg/HgO, y el segundo pico de oxidación llamado Ox(2) en -0.12 V vs Hg/HgO. El barrido anódico muestra los picos de reducción llamados Red(1) y Red(2) en -0.34 y -0.75 V vs Hg/HgO, respectivamente. Por otro lado, en 3M NaOH y 3M KOH, los picos de oxidación-reducción son similares en el barrido catódico, el pico Ox(1) se encuentra en -0.4 V vs Hg/HgO y el pico Ox(2) en -0.13 V vs Hg/HgO. Además, en ambos electrolitos de 3M NaOH y 3M KOH se encuentra un pico anódico Red(1) a -0.35 V vs Hg/HgO, y el pico Red(2) para 3M NaOH se centra en -0.75 V vs Hg/HgO (como en el caso de 3M LiOH) y -0.82 V vs Hg/HgO para 3M KOH.

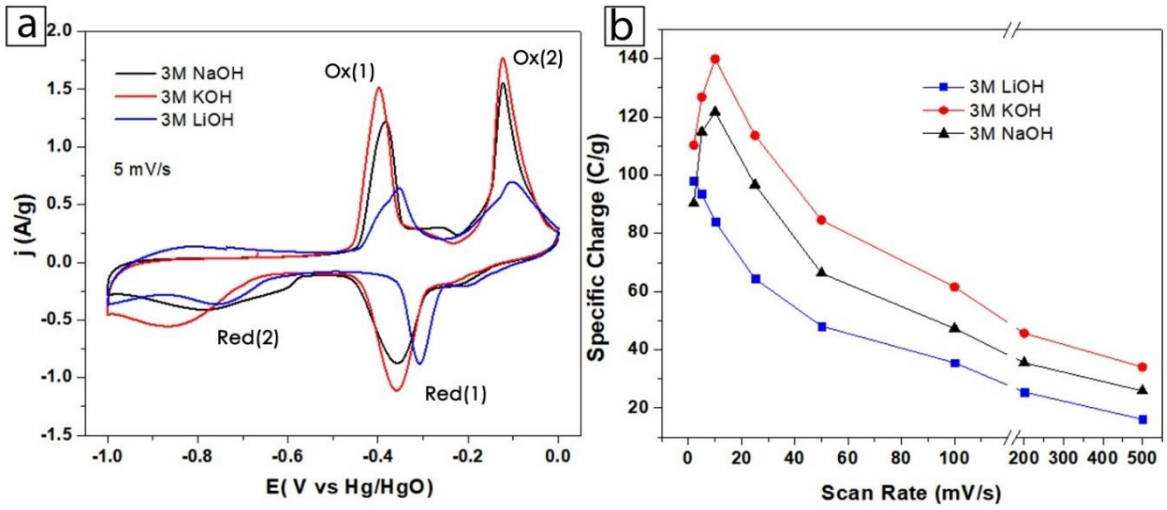

Figura 24. a) Voltamperometrías cíclicas a 5 mVs^{-1} y b) carga específica en función de la velocidad de barrido de $Cu_{0.16}VOPO_4 \bullet 2.5H_2O$.

El diagrama de Pourbaix de las especies acuosas de cobre de la Figura 25 se puede utilizar como una primera aproximación para la interpretación de los picos de oxidación-reducción en la voltamperometría cíclica. Aunque los iones Cu^{2+} en una solución acuosa no se encuentran en el mismo entorno que los iones Cu^{2+} entre capas de $VOPO_4$, se espera una reducción termodinámicamente favorable de los iones Cu^{2+} intercalados a Cu^0 cuando el electrodo $Cu_{0.16}VOPO_4 \cdot 2.5H_2O$ es operado en electrolitos alcalinos, ya que los voltajes de circuito abierto obtenidos son iguales a -0.60 V vs SHE en 3M LiOH (pH = 12.55), -0.34 V vs SHE en 3M NaOH (pH = 14.02) y -0.45 V vs SHE en 3M KOH (pH = 14.34). Por lo tanto, se atribuye el pico Ox(1) a la oxidación parcial de Cu^0 a Cu^+ y el pico Ox(2) a la oxidación parcial de Cu^+ a Cu^{2+}. Así como el pico Red(1) se atribuye a una reducción parcial de Cu^{2+} a Cu^+ y el pico de corriente Red(2) a una reducción parcial de Cu^+ a Cu^0. El proceso faradaico deja una carga almacenada gravimétrica de 93 Cg^{-1} en 3M LiOH, 114 Cg^{-1} en 3M NaOH y 126 Cg^{-1} en 3M KOH a una velocidad de barrido de 5 mVs^{-1} (Figura 24b).

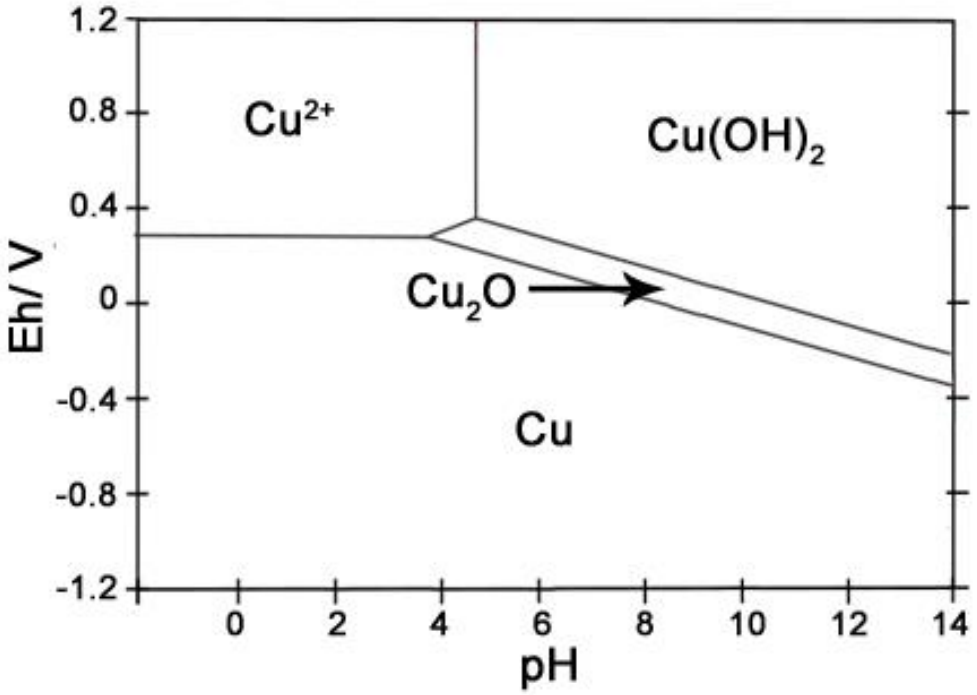

Figura 25. Diagrama de Pourbaix de iones de cobre obtenida con una concentración iónica acuosa de 0.001mol/kg a una temperatura de 25 °C. Los datos fueron tomados del software FactStage versión 8.2 Versión Educativa.

La mayor carga específica fue obtenida a 10 mVs^{-1} en 3M NaOH y 3M KOH (120 y 140 Cg^{-1}, respectivamente). La menor capacidad específica a 5 mVs^{-1} podría estar relacionada con la notable pérdida de capacidad de un ciclo al siguiente ciclo, como se observa en la Figura 26. La disminución en la retención de capacidad durante los primeros 10 ciclos es 30% para 3M LiOH, 40% en 3M NaOH y 53% para 3M KOH. La deficiente ciclabilidad de $Cu_{0.16}VOPO_4 \cdot 2.5H_2O$ podría estar relacionada con la extracción de iones Cu^{2+} en el electrolito, o una transformación del material durante los ciclos iniciales de carga/descarga.

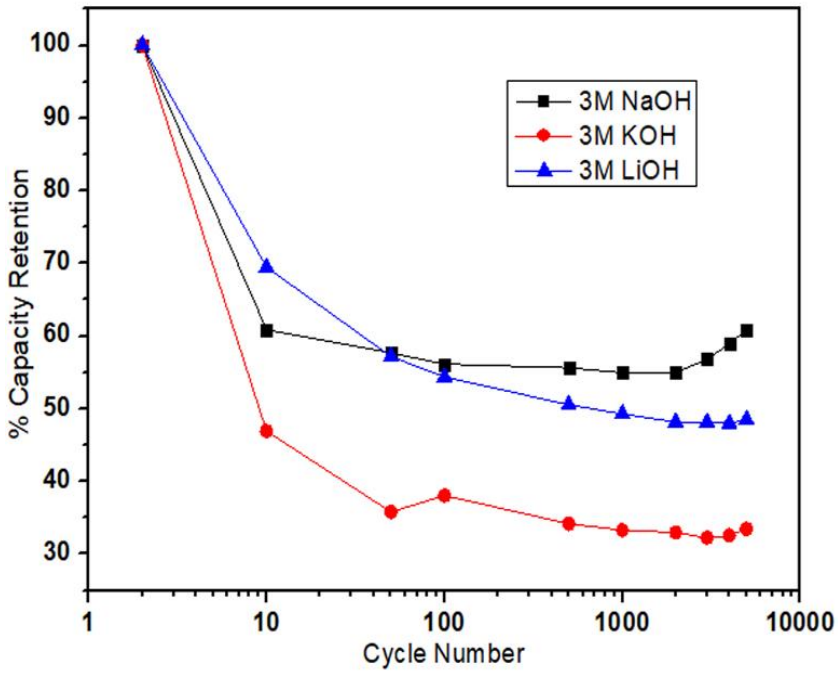

Figura 26. Porcentaje de retención de capacidad de $Cu_{0.16}VOPO_4•2H_2O$ en función del número de ciclo en tres diferentes electrolitos.

Los resultados experimentales muestran que la carga específica del electrodo $Cu_{0.16}VOPO_4•2.5H_2O$ aumentó en el orden: 3M LiOH < 3M NaOH < 3M KOH. Esto indica que el tamaño de los cationes podría haber desempeñado un papel crucial en la pseudocapacitancia de intercalación. Sin embargo, esta tendencia no es consistente con el radio iónico de los cationes Li^+ (0.60 Å), Na^+ (0.95 Å) y K^+ (1.33 Å), ya que es posible que cationes más pequeños puedan acceder más fácilmente al espacio interlamelar (6.92 Å). Por lo tanto, la carga específica más alta debería obtenerse en 3M LiOH. Sin embargo, se encontró que el pH de los electrolitos tuvo un efecto significativo en la carga específica, con valores más altos observados a pH más elevados. El aumento en la carga específica a un pH más alto se atribuye a un mayor número de iones K^+ disociados de aniones OH^-, como se evidencia por el pH del electrolito 3M KOH. Esto significa que hay más iones K^+ solvatados disponibles para intercalar en los sitios activos de las capas de $VOPO_4$, lo que resulta en una mayor electro-adsorción acoplada con los pares redox V^{5+}/V^{4+}, lo que

a su vez lleva al almacenamiento de más electrones. Sin embargo, la observación previa no es coherente con resultados anteriores de especies intercaladas mostradas en la Tabla 9, donde se obtuvo una carga específica más alta con el electrolito de menor tamaño de cationes (3M LiOH), lo que sugiere que el mecanismo de almacenamiento de carga de $Cu_{0.16}VOPO_4•2.5H_2O$ es diferente del $VOPO_4•2H_2O$ a partir de la intercalación de cationes de cobre.

Tabla 9. Cargas especificas obtenidas con electrodos de $VOPO_4$ con diferentes especies interlamelares en diferentes electrolitos alcalinos.

	Carga especifica (C/g) in:			Especies interlamelares	Ref.
Electrodo	*3M LiOH*	*3M NaOH*	*3M KOH*		
$VOPO_4•2H_2O$	68.3	-	59.2	H_2O	[74]
$K_{0.5}VOPO_4•1.5H_2O$	11.7	-	15.6	K^+ y H_2O	[85]
CTAB•$VOPO_4$	5.2	-	-	CTAB	[85]
$Cu_{0.16}VOPO_4•2.5H_2O$	93.5	114.8	126.7	Cu^{2+} y H_2O	Este trabajo

Para comprender más a fondo los mecanismos involucrados en el almacenamiento de carga de $Cu_{0.16}VOPO_4•2.5H_2O$, es necesario realizar una deconvolución de la carga total en la contribución de carga de la doble capa eléctrica (EDL), la contribución de carga pseudocapacitiva y la carga proveniente de procesos de intercalación, como se ha realizado para $VOPO_4•2H_2O$ y $K_{0.5}VOPO_4•1.5H_2O$ utilizando el método acoplado Trasatti-Dunn [74, 85].

La Figura 27 muestra los voltamperogramas deconvolucionados para tres electrolitos y el porcentaje de carga que proviene de diferentes procesos de carga en función de la velocidad de barrido. La metodología para la deconvolución de los voltamperogramas se ha discutido previamente en la sección 2.2.3.2. La Figura 27a evidencia la dependencia del potencial del proceso de intercalación de este material en 3M LiOH. Se observa un incremento en la difusión a -0.8 V vs Hg/HgO; este mismo potencial de intercalación se observó en la deconvolución de $VOPO_4•2H_2O$ en 3M LiOH y se atribuyó a la intercalación de cationes del electrolito a través de túneles 2D formados por moléculas de agua en el espacio interlamelar [74], por lo

tanto, se atribuye este potencial de intercalación a la migración de cationes del electrolito a través de moléculas de agua estructurales libres que aún funcionan como un camino de intercalación iónica entre las capas de $VOPO_4$, ya que este material está más hidratado que el $VOPO_4•2H_2O$ original, además, este potencial de intercalación es diferente de los relacionados con los iones Cu^{2+}. Desde -0.7 V hasta -0.4 V vs Hg/HgO, la corriente de intercalación permanece en su mínimo en toda la ventana de potencial. A -0.35 V vs Hg/HgO, es evidente el pico de la corriente de intercalación, que corresponde al mismo potencial donde está presente el pico Ox(1). Además, un amplio pico que va desde -0.2 V hasta -0.1 V vs Hg/HgO muestra el proceso de difusión que ocurre en el pico Ox(2). Asimismo, a una velocidad de barrido de 5 mVs^{-1} en el electrolito 3M LiOH, el proceso de intercalación contribuye al 92 % del almacenamiento total de carga para $Cu_{0.16}VOPO_4•2.5H_2O$, como se muestra en la Figura 27b. En comparación, el $VOPO_4•2H_2O$ original a la misma velocidad de barrido mostró que el proceso de intercalación contribuyó el 80 % del almacenamiento de carga debido a la presencia de moléculas de agua interlamelares que facilitan la intercalación iónica. A pesar de la posible alteración en la vía de intercalación iónica causada por los iones de cobre intercalados en $Cu_{0.16}VOPO_4•2.5H_2O$, las moléculas de agua interlamelar aún facilitan la intercalación iónica. Por lo tanto, la contribución de intercalación de $Cu_{0.16}VOPO_4•2.5H_2O$ en 3M LiOH es del 72 % a una velocidad de barrido de 100 mVs^{-1}, mientras que $VOPO_4•2H_2O$ solo contribuye con el 47 %. Incluso a altas velocidades de barrido, como 500 mVs^{-1}, la contribución de intercalación de $Cu_{0.16}VOPO_4•2.5H_2O$ en 3M LiOH se mantiene en un 55 %.

En 3M NaOH se estudió la dependencia del potencial del proceso de intercalación (Figura 27c). El pico de corriente de intercalación en -0.8 V vs Hg/HgO se atribuye a la intercalación de cationes Na^+ a través de moléculas de agua estructurales libres presentes en los túneles 2D de $Cu_{0.16}VOPO_4•2.5H_2O$. A diferencia del comportamiento observado en 3M LiOH, donde la corriente de intercalación mínima se encontró en un rango de potencial de -0.7 V a -0.4 V vs Hg/HgO, en este caso se observó a -0.56 V vs Hg/HgO, donde no se detectaron procesos de oxidación ni

reducción. El pico de intercalación centrado a -0.4 V vs Hg/HgO se atribuyó al pico Ox(1). Además, el pico de corriente de intercalación a -0.1 V vs Hg/HgO corresponde al pico Ox(2), ambos observados en la técnica de voltamperometría cíclica (Figura 24a). La contribución de intercalación a la carga total en 3M NaOH se puede observar en la Figura 27d. Específicamente, a una velocidad de barrido de 5 mVs^{-1}, la intercalación representa el 90% de la carga total, valor inferior al observado en 3M LiOH. Sin embargo, incluso a una velocidad de barrido más alta de 500 mVs^{-1}, la intercalación aún representa el 50% de la carga total, lo que indica un mecanismo faradaico rápido.

La contribución del proceso de intercalación de $Cu_{0.16}VOPO_4 \cdot 2.5H_2O$ en 3M KOH se revela en la Figura 27e. Los resultados muestran una intercalación que depende del potencial aplicado. El amplio pico de intercalación centrado a -0.8 V vs Hg/HgO puede atribuirse a la intercalación de iones K^+, ya que este mismo potencial se asignó a la intercalación de iones K^+ dentro de las moléculas de agua interlamelar de $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ utilizando 3M KOH como electrolito [85]. La corriente de intercalación mínima se observó en un rango de potencial de -0.55 V a -0.7 V vs Hg/HgO, mientras que el pico máximo de intercalación se encontró a -0.4 V vs Hg/HgO, en concordancia con el pico Ox(1). Otro pico de intercalación se observó a -0.12 V vs Hg/HgO, correspondiente al pico Ox(2). La contribución de la intercalación a la carga total se evaluó (Figura 27f). A una velocidad de barrido de 5 mVs^{-1}, la carga de intercalación representa el 86% de la carga total, lo que disminuye al 40% a una velocidad de barrido más alta de 500 mVs^{-1}. Estos resultados sugieren que $Cu_{0.16}VOPO_4 \cdot 2.5H_2O$ posee un mecanismo de intercalación útil para aumentar la pseudocapacitancia por intercalación.

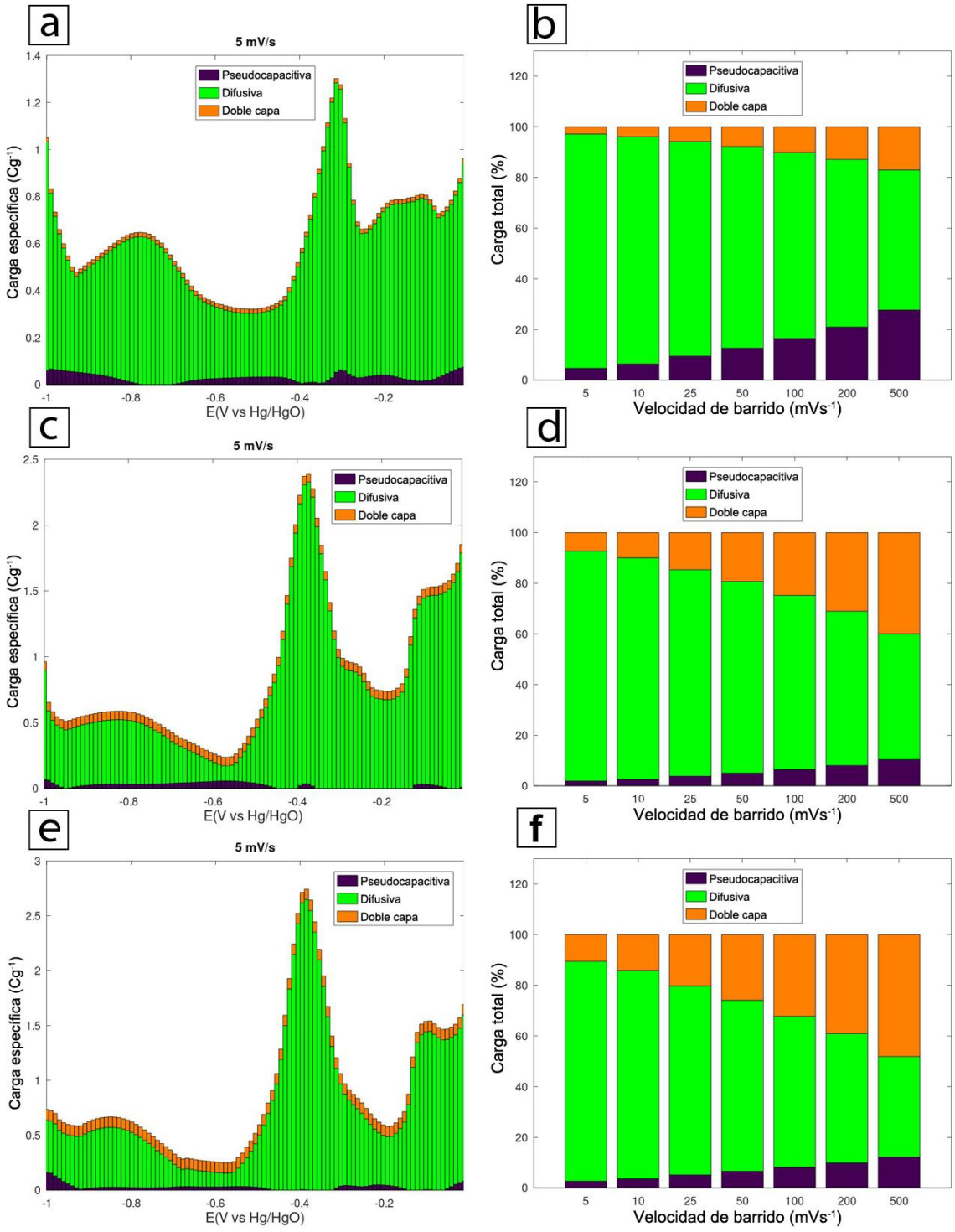

Figura 27. Carga especifica de $Cu_{0.16}VOPO_4 \bullet 2.5H_2O$ originada de la doble capa eléctrica, procesos pseudocapacitivos y difusivos a una velocidad de barrido de $5mVs^{-1}$ usando: a) 3M LiOH, c) 3M NaOH y e) 3M KOH como electrolito. Porcentaje de carga almacenada originada de la doble capa eléctrica, procesos pseudocapacitivos y difusivos en función de la velocidad de barrido usand:o b) 3M LiOH, d) 3M NaOH y f) 3M KOH como electrolito.

Como es de esperar para un material de electrodo gobernado por procesos faradaicos, la contribución de la carga de intercalación disminuye con el incremento de la velocidad de barrido, dejando una mayor contribución pseudocapacitiva en los tres electrolitos a velocidades de barrido altas (Figuras 26b, 26d y 26f). Es importante mencionar que, aunque los picos de oxidación y reducción se ensanchan a medida que aumenta la velocidad de barrido, los picos Ox(1) y Ox(2) siguen siendo visibles hasta 25 mVs^{-1}. Los picos Red(1) y Red(2) siguen siendo visibles hasta 500 mVs^{-1} (Figura 28). Este comportamiento típico de batería de $Cu_{0.16}VOPO_4 \cdot 2.5H_2O$ sugiere el uso de este material como ánodo para una rápida velocidad de carga/descarga.

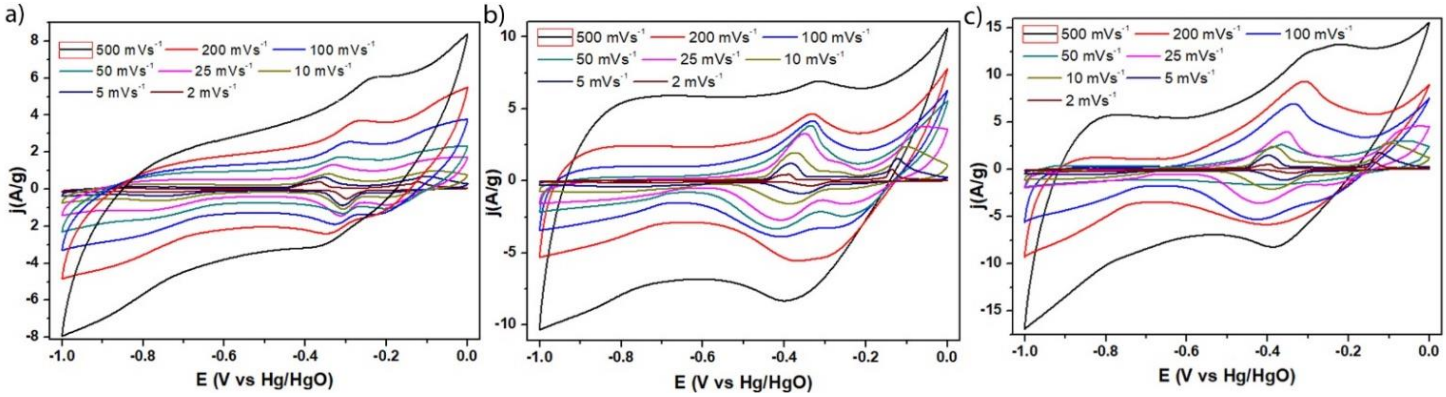

Figura 28. Voltamperometrías cíclicas de electrodos de $Cu_{0.16}VOPO_4 \cdot 2H_2O$ a diferentes velocidades de barrido en los electrolitos a) 3M LiOH, b) 3M NaOH, y c) 3M KOH.

Por otra parte, se realizó Espectroscopía de Impedancia Electroquímica en un rango de frecuencia de 10 mHz a 100 kHz, en los tres electrolitos con el electrodo $Cu_{0.16}VOPO_4 \cdot 2.5H_2O$ en potencial de circuito abierto. Las curvas de impedancia obtenidas con los electrodos en su estado prístino se pueden observar en la Figura 29. El inserto en la Figura 29 detalla la región de frecuencia alta a media para cada electrolito, revelando que la resistencia eléctrica en serie (ESR, por sus siglas en inglés) permanece igual para los tres electrolitos. El valor de ESR se obtiene como la primera intersección del eje x en frecuencias altas y surge de la resistencia total en el sistema, incluyendo la resistencia de la solución, la resistencia del electrodo y

la resistencia del contacto eléctrico. La representación de Nyquist obtenida para el electrodo $Cu_{0.16}VOPO_4•2.5H_2O$ en su estado original usando 3M de LiOH como electrolito es similar a la obtenida para $VOPO_4•2H_2O$ en el mismo electrolito [74], el segundo semicírculo es relacionado con una resistencia de transferencia de carga más grande (Rct, por sus siglas en ingles) y una impedancia de Warburg como resultado de la intercalación de iones Li^+ a través de las moléculas de agua en el espacio interlamelar, también evidenciado por el método Trasatti-Dunn (Figura 27a).

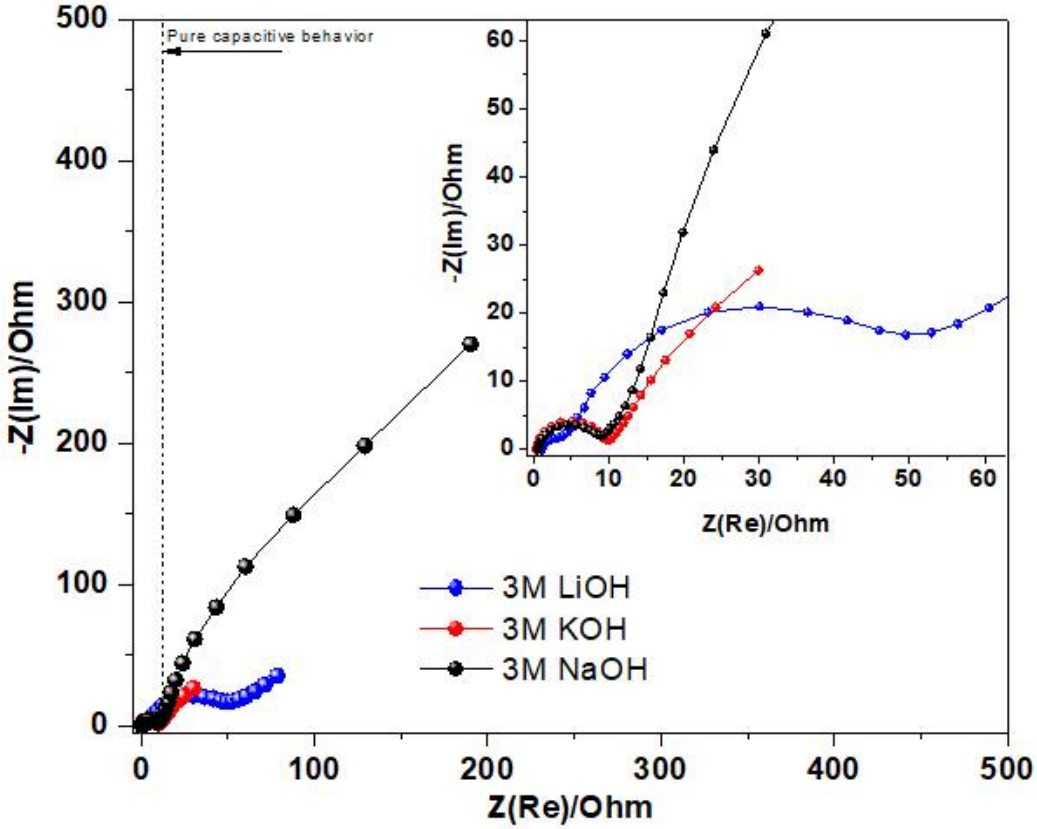

Figura 29. Gráficas de Nyquist obtenidas de la espectroscopía de impedancia electroquímica de electrodos de $Cu_{0.16}VOPO_4•2.5H_2O$ a potencial de circuito abierto usando 3M LiOH, 3M NaOH, y 3M KOH.

Además, la representación de Nyquist obtenida con 3M de NaOH presenta una forma curvada a medida que las frecuencias se vuelven más lentas, este cambio en la pendiente es el resultado de la pérdida del componente Z_{Im} debido a una contribución menos capacitiva, esto indica que el proceso de intercalación de iones Na^+ tiene lugar a frecuencias más bajas debido a una velocidad de intercalación

más rápida en comparación con el tiempo de recombinación. Este comportamiento, conocido como difusión de Warburg de longitud finita de límite abierto [102-104], proporciona evidencia de la capa de difusión limitada de $Cu_{0.16}VOPO_4 \cdot 2.5H_2O$ en acuerdo con la actual deconvolución utilizando el método Trasatti-Dunn (Figura 27d). Además, la representación de Nyquist obtenida en 3M de KOH muestra un Rct similar al obtenido con 3M de NaOH, esto sugiere un proceso similar de transferencia electrónica en estos electrolitos. Como en el caso anterior, la presencia de una difusión de Warburg de longitud finita de límite abierto se evidencia en la región de frecuencia baja como una línea curveada, esto es una firma de una capa limitada de difusión iónica [101], en acuerdo con el método Trasatti-Dunn (Figura 27f). Se ha reportado una gráfica de Nyquist similar para $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ en 3M de KOH, este comportamiento se explicó como un proceso mixto de intercalación y reacciones sucesivas de oxidación-reducción en la superficie [74]. Aunque el $Cu_{0.16}VOPO_4 \cdot 2.5H_2O$ tiene iones Cu^{2+} intercalados que podrían dificultar la intercalación de cationes, como se observó con los iones K^+ entre las capas de $VOPO_4$ en el material $K_{0.5}VOPO_4 \cdot 1.5H_2O$ [85], hay tres diferencias que deben considerarse. (i) El espacio interlamelar de $Cu_{0.16}VOPO_4 \cdot 2.5H_2O$ es más grande que el de $K_{0.5}VOPO_4 \cdot 1.5H_2O$ (6.92 Å y 6.38 Å, respectivamente), esta propiedad podría permitir la inserción de iones incluso cuando están solvatados. (ii) El tamaño del ion Cu^{2+} es menor que el del ion K^+ (0.73 Å y 1.33 Å, respectivamente), dejando un espacio basal más grande para la intercalación de iones. (iii) El nivel de hidratación de $Cu_{0.16}VOPO_4 \cdot 2.5H_2O$ es mayor que el de $K_{0.5}VOPO_4 \cdot 1.5H_2O$, como se informó para $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ [74] y otros compuestos laminados [105, 106], la presencia de moléculas de agua en el espacio interlamelar es necesaria para maximizar la carga originada por un proceso de intercalación/deintercalación. Por lo tanto, la evidencia anterior confirma que la contribución de carga de intercalación aumenta mediante la adición de iones Cu^{2+} entre las capas de $VOPO_4$.

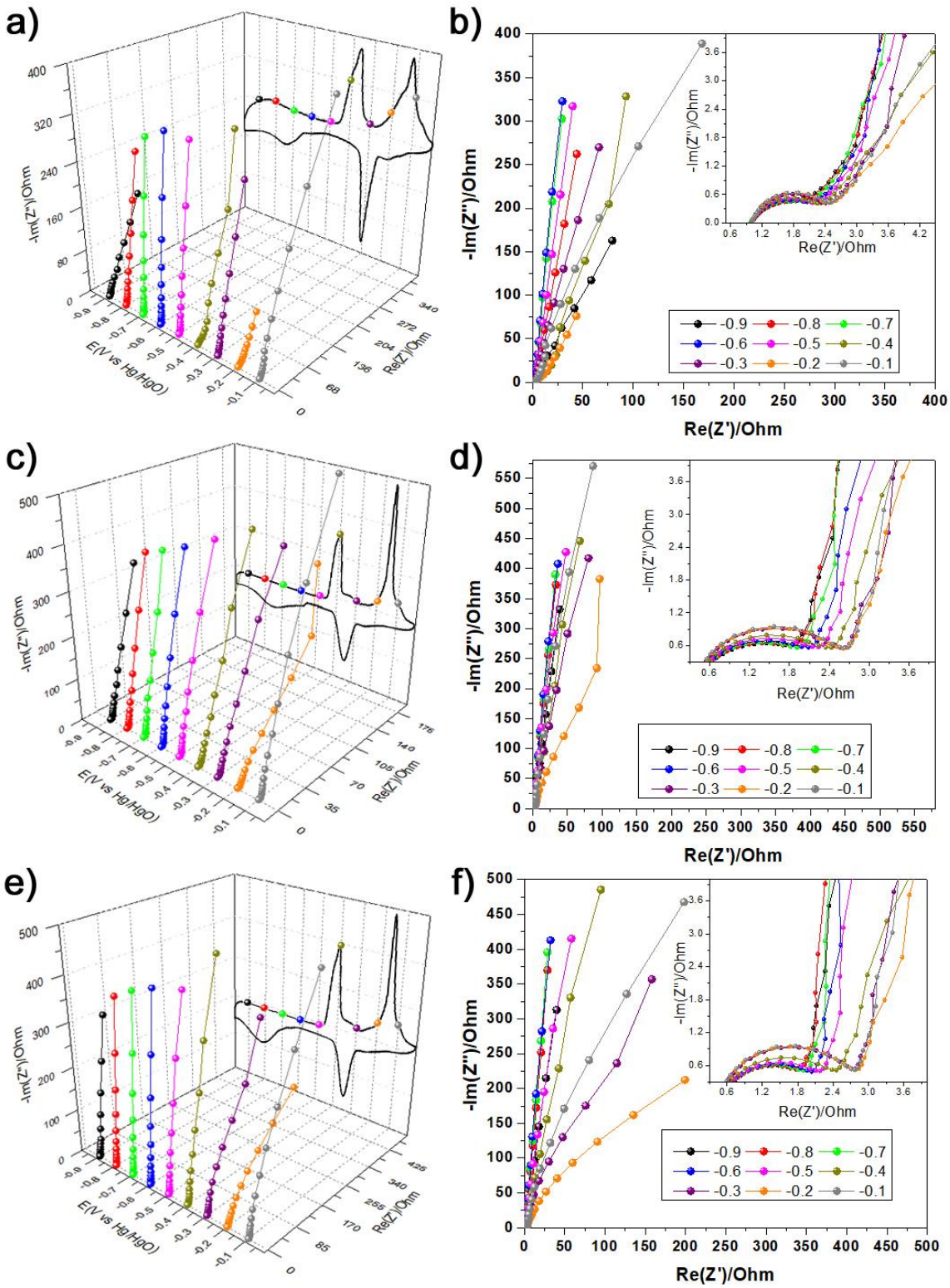

Figura 30. Gráficas de Nyquist obtenidas mediante la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica por pasos con electrodos de $Cu_{0.16}VOPO_4 \bullet 2.5H_2O$ en un rango de potencial de -0.9 a -0.1 V vs Hg/HgO con pasos de 0.1 V en: a),b) 3M LiOH, c),d) 3M NaOH, y e), f) 3M KOH

Para comprender mejor el papel del cobre (Cu) en el comportamiento electroquímico, se llevó a cabo Espectroscopía de Impedancia Electroquímica por Pasos (EIEP), en un rango de frecuencia de 10 mHz a 100 kHz a diferentes potenciales dentro del intervalo de ventana de potencial (-0.9 a -0.1 V vs Hg/HgO, con incrementos de 0.1 V). Los gráficos Nyquist a pasos se muestran para los tres electrolitos en la Figura 30. Para una mejor comprensión de la técnica EIEP, las Figuras 30a, 30c y 30e muestran el voltamperograma cíclico obtenido a 5 mV/s en su respectivo electrolito y los voltajes donde se realizó la EIEP se indican con puntos. En una comparación global entre los electrolitos utilizados, se obtiene la misma Resistencia de Serie Equivalente (ESR, por sus siglas en inglés) para los tres electrolitos en todos los potenciales aplicados, el origen de este valor se explicó anteriormente. Además, se destacan dos observaciones consistentes en los tres electrolitos: primero, la presencia de una pendiente en la región de baja frecuencia, que varía según el potencial aplicado, como se anticipó por la dependencia de la intercalación al potencial. Esta observación concuerda con los hallazgos del método Trasatti-Dunn (Figura 27a, 27c, 27e), indicando que la intercalación de iones ocurre con diferentes magnitudes según el potencial aplicado en todo el rango. Y segundo, se observa una variación de la Rct en función del potencial aplicado como consecuencia de los diferentes mecanismos involucrados en el almacenamiento de energía que ocurren en función del potencial aplicado (Figura 31).

La Figura 30b muestra los gráficos Nyquist en 2D obtenidos utilizando la técnica EIEP empleando 3M de LiOH como electrolito. A -0,9 V vs Hg/HgO, se observa un desvío de un comportamiento puramente capacitivo, lo que indica una contribución pseudocapacitiva significativa que emerge a este potencial, en concordancia con el método Trasatti-Dunn, que identifica el inicio de un amplio pico que indica el inicio de la contribución de intercalación (Figura 27a) centrado en -0.8 V vs Hg/HgO, donde la EIEP también muestra una cola doblada, señal de que se está produciendo un proceso pseudocapacitivo en estos potenciales. Siguiendo los potenciales -0.7, -0.6 y -0.5 V vs Hg/HgO se observa una respuesta similar a un comportamiento capacitivo a bajas frecuencias (Figura 30b) y una disminución de la Rct (Figura 31), estos hallazgos están relacionados con el comportamiento quasi-rectangular

observado en la voltamperometría cíclica en este rango de potenciales (Figura 24a) debido a la falta de procesos faradaicos que ocurren en este rango. El gráfico Nyquist obtenido a -0.4 V vs Hg/HgO revela una pendiente notable que indica la contribución de mecanismos faradaicos, como se estimó previamente con el método Trasatti-Dunn (Figura 27a), este potencial está relacionado con el pico Ox(1) (-0.35 V vs Hg/HgO). La Rct aumenta en estos potenciales, lo que indica la presencia de un proceso de transferencia de electrones diferente a los que ocurren a potenciales más negativos. Este proceso de transferencia de electrones se atribuye a la oxidación parcial de Cu^0 a Cu^+, propuesta para el pico Ox(1). A -0.3 V vs Hg/HgO, la pendiente en bajas frecuencias tiende a ser dominada por el componente Z_{Re}, esto sugiere que la oxidación de Cu está ocurriendo parcialmente cerca del potencial donde se encuentra el pico Ox(1), esto se observa como hombros del pico Ox(1) en la voltamperometría cíclica (Figura 24a). Es importante mencionar que la Rct obtenida a este potencial es mayor que en potenciales más negativos, esto sugiere que la transferencia de electrones se dificulta en este potencial. El gráfico Nyquist obtenido a -0.2 V vs Hg/HgO se encuentra en un hombro del pico Ox(2) (-0.12 V vs Hg/HgO). A este potencial se encuentra la contribución menos capacitiva de todo el rango de potencial, esto se observa como un cambio en la pendiente en la región de bajas frecuencias en el gráfico Nyquist. Esto sugiere que a este potencial la energía almacenada está gobernada por los procesos faradaicos, debido al transporte de electrones que ocurre en el pico Ox(2) para la oxidación de Cu^+ a Cu^{2+}. Finalmente, a -0.1 V vs Hg/HgO, debido a que el valor en el gráfico Nyquist se obtiene después de la oxidación de Cu^+ a Cu^{2+}, resulta en una mayor Rct y una mayor contribución de un proceso capacitivo (más componente ZIm en la región de bajas frecuencias que a -0.2 V vs Hg/HgO).

Los gráficos Nyquist obtenidos a diferentes potenciales utilizando 3M de NaOH se muestran en la Figura 30c. La pendiente ligeramente doblada a -0.9 V vs Hg/HgO (Figura 30d) sugiere una pequeña contribución pseudocapacitiva que se relaciona con una transferencia de electrones derivada de un proceso redox de V^{5+}/V^{4+}. Según los resultados usando el método Trasatti-Dunn (Figura 24c), este potencial exhibe una contribución de almacenamiento de carga relativamente menor por parte del

mecanismo pseudocapacitivo y emerge un pico prominente que indica una contribución de intercalación, lo cual puede explicarse por la electroadsorción de iones Na+ en la superficie de las capas de $VOPO_4$, facilitada por el cambio en el estado de oxidación de los átomos de Vanadio (V^{5+}/V^{4+}). Además, las curvas en el rango de potenciales de -0.8 V a -0.5 V vs Hg/HgO son casi paralelas al eje Z_{Im}, lo que indica un comportamiento capacitivo en concordancia con el comportamiento cuasi-rectangular observado en el mismo rango de potenciales del voltamperograma cíclico (Figura 24a). A -0.4 V vs Hg/HgO, el gráfico Nyquist se obtiene en el pico Ox(1), la desviación del comportamiento puramente capacitivo es evidente como consecuencia de la propuesta de oxidación Cu^0/Cu^{1+}. Posteriormente, el gráfico Nyquist obtenido a -0.3 V vs Hg/HgO muestra un cambio de pendiente en la región de bajas frecuencias, esto sugiere que el cambio en el estado de oxidación de Cu induce una mayor contribución de carga de intercalación. Es importante mencionar que la Rct aumenta de -0.7 a -0.3 V vs Hg/HgO (Figura 24b), esto sugiere una transferencia de carga reversible en el electrodo en este rango de potencial, como también se observa en la barrida anódica. A -0.2 V vs Hg/HgO, el gráfico Nyquist se obtiene antes del potencial Ox(2) (-0.13 V vs Hg/HgO) en la barrida catódica, el gráfico Nyquist presenta la mayor desviación del comportamiento puramente capacitivo como una pendiente doblada hacia el eje Z_{Re} en bajas frecuencias, esto sugiere que el proceso de oxidación Cu^{1+}/Cu^{2+} tiene lugar en un rango de potencial cercano al centro del pico Ox(2), así como un aumento en la contribución de intercalación, como se muestra en el método Trasatti-Dunn. Además, esta intercalación se atribuye a los iones Na^+ que compensan el cambio en la carga de Cu. Finalmente, el gráfico Nyquist a -0.1 V vs Hg/HgO se produce después del pico Ox(2), mostrando un comportamiento más capacitivo en comparación con -0.2 V vs Hg/HgO. Esta contribución capacitiva podría surgir de una recombinación de iones Na^+ después del cambio de oxidación de Cu^{1+}/Cu^{2+}.

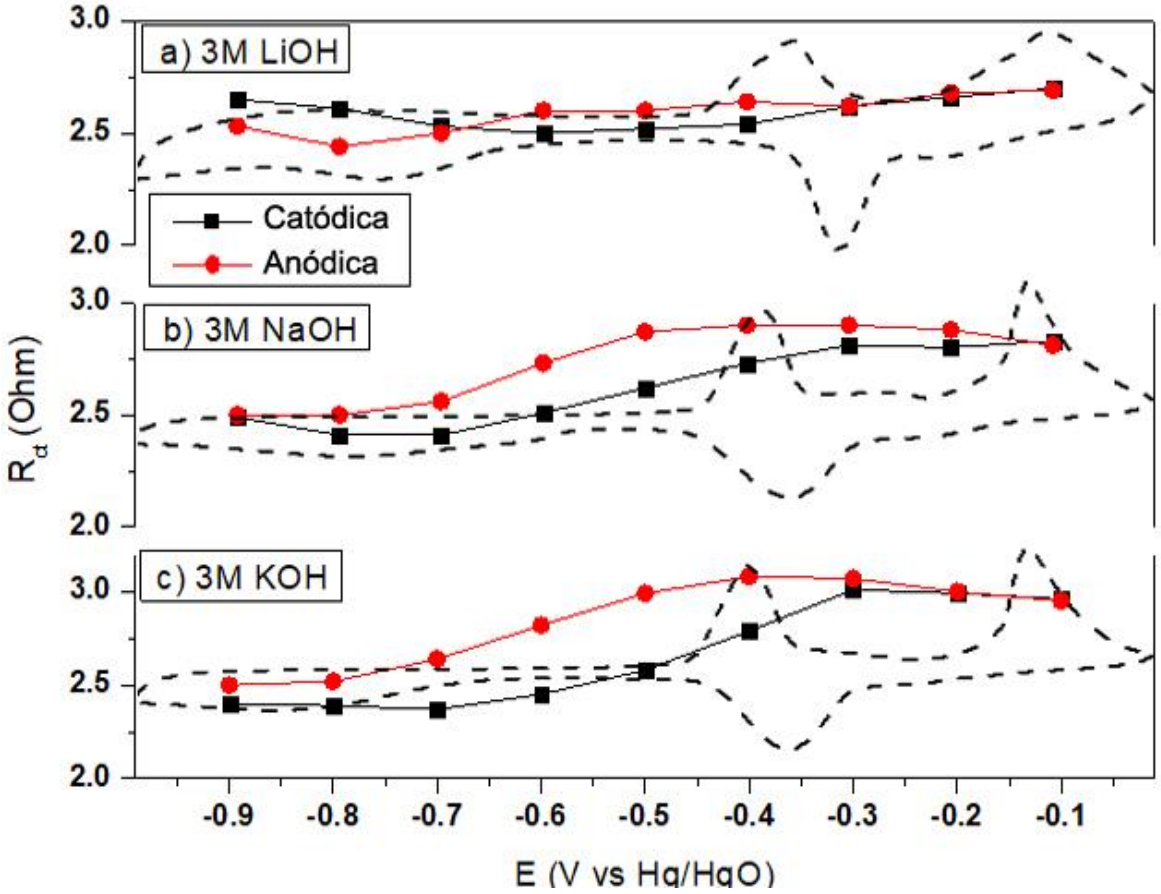

Figura 31. Valor de la resistencia a la transferencia de carga en función del potencial de voltaje aplicado en tres diferentes electrolitos. La curva negra representa el barrido catódico, y la curva roja representa el barrido anódico. Para referencia, la voltamperometría cíclica obtenida a 5 mVs^{-1} en cada electrolito es mostrada con líneas punteadas.

Se presentan los gráficos Nyquist del EIEP para el electrolito 3M KOH en la Figura 30e. La pendiente ligeramente curvada observada a -0.9 V vs Hg/HgO (Figura 30f) sugiere una contribución pseudocapacitiva al total de la carga. Este comportamiento pseudocapacitivo a este mismo potencial ha sido informado previamente para un electrodo de $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ en un electrolito de 3M KOH [74] donde se asoció con la electroadsorción superficial de iones K^+ y un proceso redox concurrente. Esta interpretación concuerda con el método Trasatti-Dunn, que muestra una pequeña contribución al almacenamiento de carga de un mecanismo pseudocapacitivo a este potencial y una contribución prominente de carga de intercalación, que podría explicarse como una intercalación de iones K^+ que son electroadsorbidos para

compensar el cambio en el estado de oxidación del Vanadio. Además, las curvas dentro del rango de potenciales de -0.8 V a -0.5 V vs Hg/HgO muestran una alineación casi paralela con el eje Z_{Im}, lo que indica un comportamiento capacitivo consistente con la forma quasi-rectangular observada en el voltamperograma cíclico correspondiente (Figura 24a). A -0,4 V vs Hg/HgO, el gráfico Nyquist se captura en el pico Ox(1), mostrando una desviación del comportamiento puramente capacitivo atribuible a la propuesta oxidación Cu^0/Cu^{1+}. Posteriormente, a -0.3 V vs Hg/HgO, el gráfico Nyquist muestra un cambio de pendiente a bajas frecuencias, lo que sugiere que la oxidación de Cu^0 conduce a una mayor contribución de carga de intercalación. Es digno de destacar que la resistencia de transferencia de carga (Rct) también aumenta durante la barrida catódica (-0.7 V a -0.3 V vs Hg/HgO) y disminuye durante la barrida anódica (Figura 31c), lo que implica una transferencia de carga reversible dentro de este rango de potencial. Continuando a -0.2 V vs Hg/HgO, el gráfico Nyquist precede al potencial Ox(2) (-0.13 V vs Hg/HgO) durante la barrida catódica. Este gráfico Nyquist muestra la desviación más significativa del comportamiento puramente capacitivo, caracterizada por una gráfica curvada hacia el eje Z_{Re} a bajas frecuencias. Este comportamiento indica que el proceso de oxidación Cu^{1+}/Cu^{2+} ocurre dentro de un rango de potencial cerca del centro del pico Ox(2), lo que resulta en una mayor contribución de intercalación, corroborado por el método Trasatti-Dunn. Además, esta intercalación se puede atribuir a la acción compensatoria de los iones K^+, mitigando el cambio en la carga de Cu^{2+}. Finalmente, a -0.1 V vs Hg/HgO, el gráfico Nyquist ocurre después del pico Ox(2), mostrando un comportamiento capacitivo más pronunciado en comparación con -0.2 V vs Hg/HgO. Esta contribución capacitiva es probablemente una consecuencia de la recombinación de los iones K^+ después de la transición de oxidación Cu^{1+}/Cu^{2+}.

Tabla 10. Potenciales redox vs Hg/HgO de diferentes electrodos base Cobre en diferentes electrolitos alcalinos.

Material	Discos de cobre policristalino [107]	Electrodo de barra de Cu [108]	Barras de cobre policristalino [109]	Cobre policristalino [110]	Birnesita con iones Cu intercalado [111]	$Cu_{0.16}VOPO_4 \cdot 2.5H_2O$ [Este trabajo]		
Electrolito	1M KOH	0.1 M NaOH	0.1M NaOH	4M NaOH	9.6M NaOH	3M LiOH	3M NaOH	3M KOH
Par redox	Corriente catódica							
Cu/Cu^{1+} Ox(1)	-0.393	-0.400	-0.400	-0.430	-0.412	-0.350	-0.400	-0.400
Cu^{1+}/Cu^{2+} Ox(2)	-0.037	-0.083	-0.140	-0.153	-0.151	-0.120	-0.130	-0.130
	Corriente anódica							
Cu^{2+}/Cu^{1+} Red(1)	-	-0.483	-0.800	-0.319	-0.328	-0.340	-0.350	-0.350
Cu^{1+}/Cu Red(2)	-	-0.750	-0.700	-0.583	-0.948	-0.750	-0.750	-0.820

Basándose en la discusión anterior, el mecanismo de almacenamiento implica dos procesos redox clave: uno asociado con las especies de vanadio y el otro con las especies de cobre intercaladas.

En primer lugar, ocurre un proceso de transferencia de un electrón a través del par redox V^{5+}/V^{4+} durante la intercalación y la electroadsorción superficial de cationes electrolíticos (Li^+, Na^+ o K^+) en la estructura cristalina. Esto se evidencia mediante el método de Trasatti-Dunn (Figura 24) junto con en el análisis EIEP (Figura 30). Este proceso participa en las ecuaciones 13 y 14. En segundo lugar, la presencia de iones Cu^{2+} interlaminares introduce actividad redox adicional, involucrando dos mecanismos distintos de transferencia de un electrón:

1. La reducción de Cu^{2+} a Cu^{1+} (par redox Cu^{2+}/Cu^{1+}), descrita por la Ecuación 13.
2. La **reducción de Cu^{1+} a Cu^0 (par redox Cu^{1+}/Cu^0), descrita por la Ecuación 14.

Es importante destacar que estos mecanismos no consideran la extracción de Cu ni la formación de una capa de pasivación de CuO, fenómenos que podrían ocurrir bajo ciertas condiciones.

Aunque la evidencia aquí presentada no es suficiente para identificar con precisión los pares redox, varios informes han señalado picos redox similares de cobre utilizando la técnica de voltamperometría en electrolitos alcalinos a los potenciales mostrados en la Tabla 10, utilizando electrodos de materiales a base de cobre. La pequeña diferencia en los potenciales de redox asignados al mismo par redox en este trabajo se debe a la diferencia en el pH de los electrolitos (3M LiOH pH = 12.5, 3M NaOH pH = 14.02 y 3M KOH pH = 14.34) y a la naturaleza del electrodo. Además, en comparación con los electrodos basados en cobre presentados en la Tabla 10, el material $Cu_{0.16}VOPO_4 \bullet 2.5H_2O$ del electrodo posee iones de cobre intercalados entre las capas de $VOPO_4$, esta variación en las condiciones experimentales explica la diferencia de potencial en la que ocurren los pares redox en comparación con los reportados [107-111].

$$2M^+ + 2e^- + Cu^{II}_{0.16}V^{V}OPO_4 \bullet 2.5H_2O \leftrightarrow 2M^+\text{-}Cu^{I}_{0.16}V^{IV}OPO_4 \bullet 2.5H_2O \ (M = Li^+, Na^+, \text{or } K^+) \quad (13)$$

$$2M^+ + 2e^- + Cu^{I}_{0.16}V^{V}OPO_4 \bullet 2.5H_2O \leftrightarrow 2M^+\text{-}Cu^{0}_{0.16}V^{IV}OPO_4 \bullet 2.5H_2O \ (M = Li^+, Na^+, \text{or } K^+) \quad (14)$$

El mecanismo conceptual propuesto, ilustrado como un proceso secuencial de oxidación/reducción, se muestra en la Figura 32.

En la etapa 1, durante el barrido anódico a -0.8 V vs Hg/HgO, los cationes del electrolito se desintercalan permitiendo que las moléculas de agua se intercalen como moléculas de agua libre. Esto inicia el proceso de oxidación de V^{4+} a V^{5+}, un proceso propuesto previamente [74, 85], Es importante mencionar que para el electrodo de $VOPO_4 \bullet 2H_2O$ en electrolitos alcalinos (3M LiOH y 3M KOH), se ha informado que los mecanismos pseudocapacitivos y difusivos ocurren en toda la ventana de potencial (-1.2 a -0.2 V vs Hg/HgO) y solo cerca de la superficie de la partícula [74]. En la etapa 2, en el potencial correspondiente al pico Ox(1), se propone una oxidación parcial de V^{4+} a V^{5+}, junto con la oxidación de Cu^0 a Cu^{1+}. En la etapa 3, se propone la oxidación de Cu^{1+} a Cu^{2+}, etiquetado como Ox(2), acompañada por la oxidación del V^{4+} restante a V^{5+}.

Durante el barrido catódico, la Etapa 4 implica la reducción de Cu^{2+} a Cu^{1+}, etiquetado como Red(1), así como una reducción parcial de V^{5+} a V^{4+}. En la etapa 5, los iones Cu^{1+} se reducen a Cu^{0}, seguido de la reducción parcial de V^{5+} a V^{4+}. Finalmente, en la etapa 6, un mayor número de cationes electrolíticos se intercalan y electro-adsorben para compensar la reducción parcial de V^{5+} a V^{4+}, como se informó previamente [74, 85].

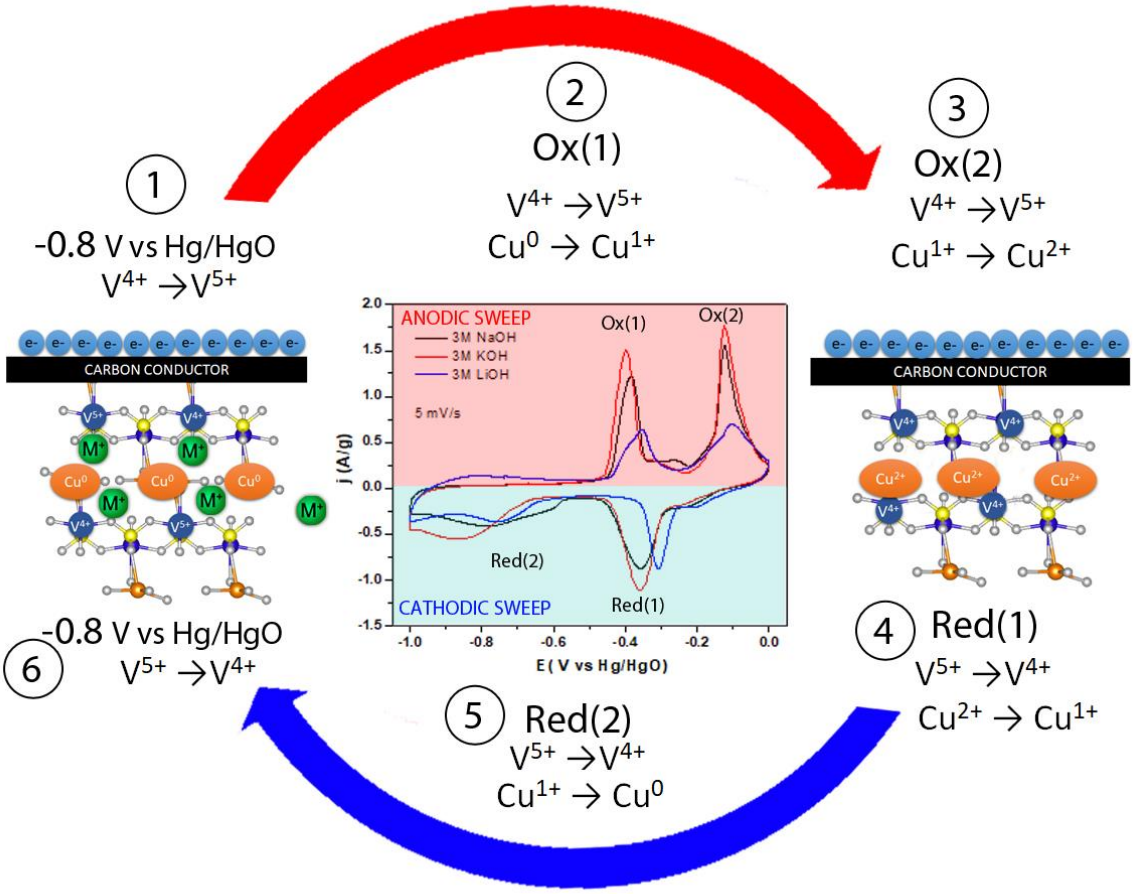

Figura 32. Esquema del posible mecanismo secuencial de oxidación/reducción de los átomos de Cu y V del $Cu_{0.16}VOPO_4 \cdot 2.5H_2O$ en los electrolitos alcalinos 3M MOH (M = Li^+, Na^+ y K^+).

Para elucidar la magnitud del proceso propuesto, la Figura 33 proporciona una estimación del espesor activo, calculado a partir de las cargas controladas por difusión almacenadas en función del potencial aplicado. El espesor activo representa la profundidad a la que los iones se difunden en la estructura cristalina y se determina utilizando la Ecuación (15), basándose en un proceso de transferencia de un electrón:

$$Espesor\ Activo = Q_D * S^{-1} * MM * F^{-1} * \rho^{-1} \quad (15)$$

Donde, Q_D es la carga difusiva en Cg^{-1}, S es el área superficial específica del material activo en gcm^{-2}, MM es el peso molecular en g mol^{-1}, F es la constante de Faraday, y ρ es la densidad del material activo en g cm^{-3}. Para este cálculo, se utilizó una densidad teórica de 2.66 gcm^{-3}.

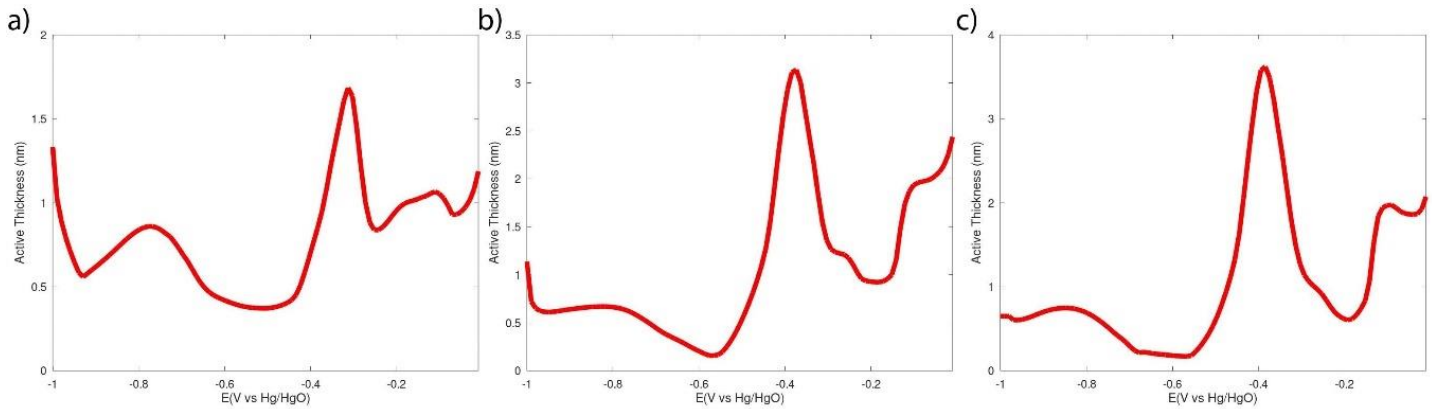

Figura 33. Espesor activo del $Cu_{0.16}VOPO_4 \bullet 2H_2O$ en función de potencial a una velocidad de barrido de 5 mVs^{-1} usando: a) 3M LiOH, b) 3M NaOH y c) 3M KOH como electrolito.

Cuando se emplea 3M LiOH como electrolito, el espesor activo durante la etapa inicial del proceso de oxidación secuencial (-0.8 V vs Hg/HgO) se calcula en 0.86 nm o también 1.3 celdas unitarias (C.U.). En la subsecuente Etapa 2 (-0.35 V vs Hg/HgO), el espesor activo aumenta a 1.7 nm (2.7 C.U.), mientras que en la Etapa 3 (-0.12 V vs Hg/HgO), se estabiliza en 1.0 nm (1.6 C.U.). Para 3M NaOH, el espesor activo en la etapa inicial es de 0.67 nm (1 C.U.). En la Etapa 2, el espesor activo

máximo calculado es de 3.14 nm (5 C.U.), y en la Etapa 3, es de 1.98 nm (3 C.U.). Finalmente, en 3M KOH, el espesor activo en la primera etapa se estima en 0.77 nm (1.2 C.U.). En la Etapa 2, alcanza los 3.6 nm (5.7 C.U.), y en la Etapa 3, se estabiliza en 1.9 nm (3 C.U.).

Por último, la formación de una película de CuO puede ocurrir en la superficie debido a la oxidación de iones Cu^{2+} a pH elevado y potenciales cercanos al pico Ox(2) [109, 110]. Esta película estable de CuO inhibe la reversibilidad de las reacciones electroquímicas, lo que conduce a una intensidad reducida del pico Red(2). La rápida pérdida de capacidad observada en la Figura 26 puede atribuirse a la formación de una capa pasiva de especies $CuO/Cu(OH)_2$, lo que disminuye la actividad de los picos Ox(1) y Red(2), acelerando así la disminución de la capacidad.

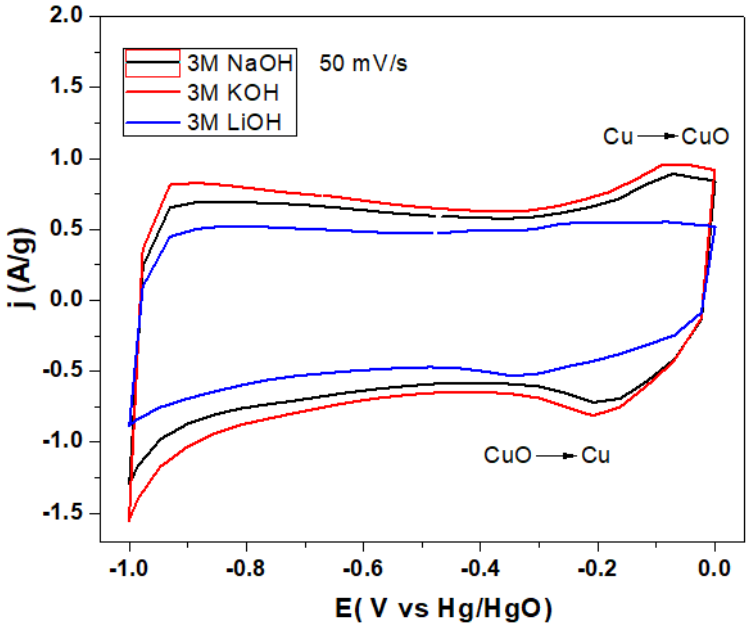

Figura 34. Voltamperometrías cíclicas del electrodo de $Cu_{0.16}VOPO_4{\bullet}2H_2O$ obtenidas después de 5000 ciclos de carga/descarga a 50 mVs^{-1} en tres electrolitos alcalinos.

Después de 5000 ciclos de carga/descarga, la retención de capacitancia tiende a aumentar. Esta mejora se atribuye a la formación completa de la capa superficial de CuO, donde se propone que la reacción descrita en la ecuación 16 ocurre en conjunto con la aparición de nuevos picos redox a -0.2 V vs Hg/HgO en 3M LiOH y

-0.1 V vs Hg/HgO en electrolitos de 3M NaOH y 3M KOH (Figura 34). La presencia de iones Cu^{2+} en el espacio interlaminar del fosfato de vanadio mejora significativamente la capacidad debido a los procesos redox adicionales que involucran al cobre, en comparación con estudios previos del comportamiento electroquímico del $VOPO_4$ con diferentes especies interlaminares (Tabla 9).

$$Cu + 2OH^- \leftrightarrow CuO + H_2O + 2\ e^- \quad (16)$$

3.7.4 Electrodo CuV1G1

En la sección anterior se discutieron con detalle las propiedades electroquímicas que presenta el material $Cu_{0.16}VOPO_4 \cdot 2.5H_2O$ en electrolitos alcalinos específicos. La principal desventaja de este material fue la rápida perdida de la carga en cada ciclo de carga y descarga, probablemente a la formación de CuO en la superficie del material o a la perdida de iones Cu por ciclado. Dado que para el $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ la retención de capacitancia en electrolitos alcalinos después de 5000 ciclos es de alrededor del 93% en 3M LiOH [74] y que el material compuesto V1G1 mostró una retención de capacitancia superior al 95%, 113% y 110% en 3M LiOH, 3M NaOH y 3M KOH, respectivamente, después de los 5000 ciclos manteniendo una eficiencia coulómbica de alrededor del 100% (Figura 20c); la combinación de $Cu_{0.16}VOPO_4 \cdot 2H_2O$ con grafeno en teoría debería modificar los mecanismos de carga y descarga anteriormente propuestos para mejorar la retención de carga durante los ciclos de carga/descarga.

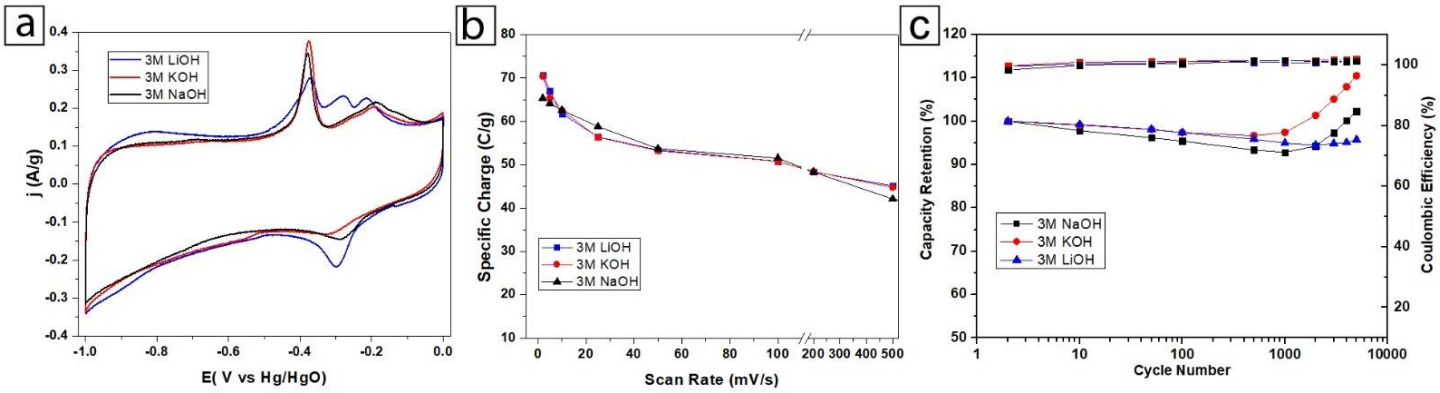

Figura 35. a) Voltamperometrías cíclicas a 5 mVs^{-1}, b) carga específica en función de la velocidad de barrido de CuV1G1 y c) retención de capacidad en 5000 ciclos y su eficiencia coulómbica.

Los voltamperogramas del material nombrado CuV1G1 usando los electrolitos alcalinos 3M LiOH, 3M NaOH y 3M KOH son mostrados en la Figura 35a. La ventana electroquímica obtenida en los tres electrolitos presenta el mismo ancho de ventana de los electrodos de grafeno (Figura 20a) y $Cu_{0.16}VOPO_4 \cdot 2.5H_2O$ (Figura 24a). Es evidente la presencia de las reacciones anteriormente observadas con el electrodo de $Cu_{0.16}VOPO_4 \cdot 2.5H_2O$ con una diferencia en el potencial en el cual ocurren las reacciones Ox(1), Ox(2), Red(1) y Red(2) (Tabla 11). En el electrolito 3M LiOH, en el barrido anódico son observados tres picos de oxidación, a diferencia de la voltamperometría del electrodo de $Cu_{0.16}VOPO_4 \cdot 2.5H_2O$ donde solo son observados dos picos de oxidación (Figura 24a). Esto sugiere que la conductividad aportada por la combinación con el grafeno facilita la transferencia de electrones causando el cambio en el potencial en el cual ocurren las reacciones, definiendo mejor los diferentes potenciales redox que ocurren en 3M LiOH. Por otra parte, en los electrolitos 3M NaOH y 3M KOH, el mismo número de picos redox es obtenido. En la Tabla 11 se muestran los potenciales en los cuales se encuentran los picos redox de este material. La diferencia en los potenciales redox en comparación con el electrodo de $Cu_{0.16}VOPO_4 \cdot 2H_2O$ sugiere un cambio en la superficie del material al combinarse con el grafeno provocando una diferencia en los procesos redox superficiales.

Tabla 11. Potenciales redox (E(V) vs Hg/HgO) observados en la voltamperometría cíclica de $Cu_{0.16}VOPO_4•2H_2O$ y CuV1G1 en diferentes electrolitos a 5 mVs^{-1}.

Material	$Cu_{0.16}VOPO_4•2.5H_2O$			CuV1G1		
Electrolito	3M LiOH	3M NaOH	3M KOH	3M LiOH	3M NaOH	3M KOH
Par redox						
Cu/Cu^{1+} Ox(1)	-0.350	-0.400	-0.400	-0.370	-0.380	-0.375
Cu^{1+}/Cu^{2+} Ox(2)	-0.120	-0.130	-0.130	-0.210 -0.277	-0.180	-0.190
Cu^{2+}/Cu^{1+} Red(1)	-0.340	-0.350	-0.350	-0.300	-0.280	-0.310
Cu^{1+}/Cu Red(2)	-0.750	-0.750	-0.820	-0.520	-0.700	-0.550

La Figura 35b muestra las cargas especificas obtenidas con el electrodo CuV1G1 a diferentes velocidades, en los electrolitos 3M LiOH, 3M NaOH, y 3M KOH la carga específica obtenida a 5 mVs^{-1} es 67 Cg^{-1}, 65 Cg^{-1}, y 64 Cg^{-1}, respectivamente. Estos resultados son menores en comparación con los obtenidos en el electrodo de $Cu_{0.16}VOPO_4•2.5H_2O$ a la misma velocidad de barrido (93 Cg^{-1}, 114 Cg^{-1}, y 126 Cg^{-1}, en 3M LiOH, 3M NaOH y 3M KOH, respectivamente). La disminución en la carga almacenada de CuV1G1 es relacionada a la disminución de la masa activa en el electrodo al combinar este material con grafeno mediante síntesis. Además, las cargas especificas obtenidas en los tres electrolitos son similares, este comportamiento es independiente del catión que se encuentre en el electrolito, sugiriendo que la adición del grafeno en la estructura limita los procesos redox a la superficie ya que como se observó en la difracción de rayos X, la estructura sufrió una reducción de los planos (001) y (002) del $Cu_{0.16}VOPO_4•2.5H_2O$ y del grafeno, respectivamente (Figura 11). Limitando las reacciones redox a la superficie y obstaculizando la intercalación de los cationes del electrolito.

Es importante mencionar que la disminución de la capacitancia en función del aumento de la velocidad de barrido en el rango de 5 a 500 mVs^{-1} en el electrodo de $Cu_{0.16}VOPO_4•2.5H_2O$ es de alrededor del 83%, 78%, y 73% en 3M LiOH, 3M NaOH y 3M KOH, respectivamente (Figura 24b). En comparación, el electrodo CuV1G1 a una velocidad de 500 mVs^{-1} presenta una carga especifica de 45, 44 y 42 Cg^{-1}, en 3M LiOH, 3M NaOH, y 3M KOH, respectivamente, lo que representa una caída de

capacidad especifica con el aumento de la velocidad de barrido en el rango de 5 a 500 mVs^{-1} de 64%, 67% y 60%, lo que es notablemente menor que en el material $Cu_{0.16}VOPO_4 \cdot 2.5H_2O$, lo cual es adjudicado al aumento en la conductividad del material activo en este electrodo debido a la presencia del grafeno, y a la disminución de los procesos de intercalación debido a la disminución del espacio interlamelar del material CuV1G1.

La Figura 35c muestra la retención de la capacidad durante 5000 ciclos de carga y descarga del electrodo CuV1G1 en los tres electrolitos alcalinos manteniendo una eficiencia coulómbica del 100 %. En 3M LiOH la retención de capacidad después de 5000 ciclos es del 95%. Además, con el electrolito 3M NaOH la retención de capacidad obtenida después de 5000 ciclos es del 102%. Por otra parte, usando 3M KOH como electrolito, la retención de capacidad es de 110%. Notablemente la retención de capacidad es mayor al 100% en los electrolitos 3M NaOH y 3M KOH, esto también fue observado en el electrodo V1G1 (Sección 3.7.1), lo cual se adjudica a la oxidación del grafeno durante el ciclado permitiendo a iones tener una mayor difusión en la estructura debido a la activación del material [95-97].

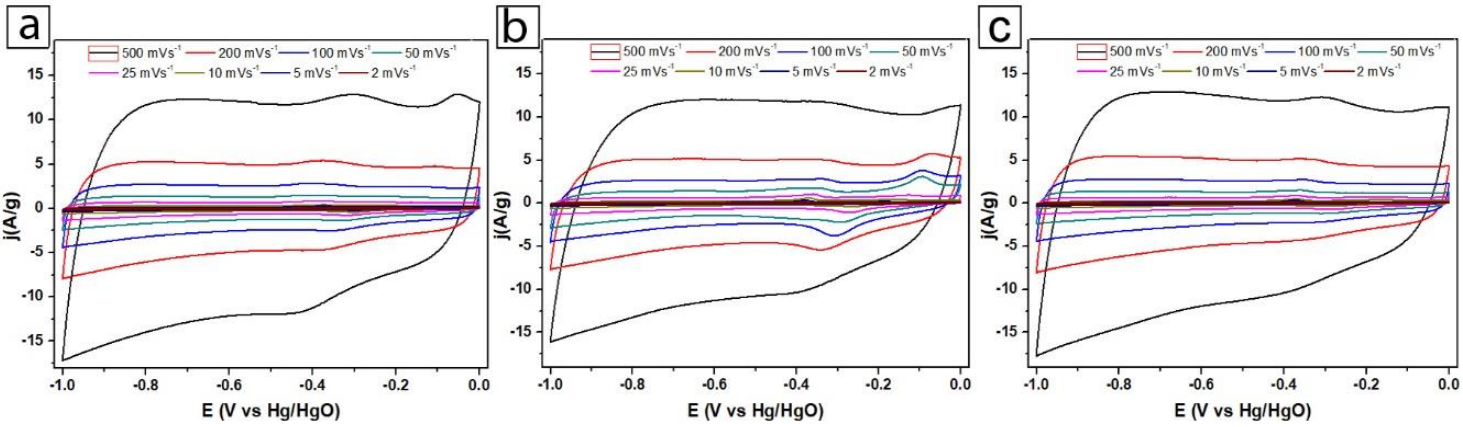

Figura 36. Evolución de ventanas electroquímicas del electrodo CuV1G1 a diferentes velocidades de barrido en electrolito: (a) 3M LiOH, (b) 3M NaOH, y (c) 3M KOH.

La evolución de la ventana electroquímica con el aumento de la velocidad de barrido en los tres electrolitos es mostrada en la Figura 36. Es notable la conservación de la forma casi-rectangular de las ventanas electroquímicas hasta velocidades altas (500 mVs^{-1}), este comportamiento fue observado en el electrodo de V1G1 (Figura

21) y se adjudica a la conductividad aportada por el grafeno. Las voltamperometrías presentan ondas en las corrientes anódicas y catódicas que se adjudican a los procesos redox Ox(1), Ox(2), Red(1), Red(2) descritos en la sección 3.6.3 para el electrodo de $Cu_{0.16}VOPO_4•2.5H_2O$ (Figura 24a), es importante recalcar que estas corrientes están mejor definidas a altas velocidades de barrido en CuV1G1 que con el electrodo $Cu_{0.16}VOPO_4•2.5H_2O$ debido a la presencia del grafeno, el cual aumenta la conductividad permitiendo una transferencia de carga más rápida.

Los orígenes de la capacitancia específica y la retención de capacitancia del material CuV1G1 se estudiaron por medio de un análisis cinético más detallado de las voltamperometrías cíclicas de 5 mVs^{-1} a 500 mVs^{-1} en los tres electrolitos por medio del método de Trasatti-Dunn. La metodología para la deconvolución de los voltamperogramas se ha discutido previamente en la sección 2.2.3.2. Este método de análisis de las voltamperometrías divide la corriente total en las corrientes originadas de la doble capa eléctrica, la pseudocapacitiva y la intercalación, revelando a que potencial ocurren los diferentes mecanismos.

La Figura 37a exhibe la deconvolución del voltamperograma del electrodo CuV1G1, adquirido a una velocidad de 5 mVs^{-1} en 3M LiOH. La carga pseudocapacitiva se manifiesta en toda la ventana electroquímica (-1.0 a 0 V vs Hg/HgO), conforme a lo reportado en estudios previos sobre $VOPO_4•2H_2O$ [71]. Este resultado se atribuyó al cambio de estado de oxidación del V^{5+}/V^{4+}. Los resultados indican que las láminas de $VOPO_4$ en el CuV1G1 mantienen su función como sitios redox con la presencia de 3M LiOH. Se observa una contribución significativa de carga difusiva en potenciales más negativos, decreciendo a potenciales menos negativos. Esta tendencia, también documentada en los electrodos de $VOPO_4•2H_2O$ y $K_{0.5}VOPO_4•1.5H_2O$ [74, 85], revela dos picos de carga difusiva a -0.37 V y -0.30 V vs Hg/HgO, coincidentes con los observados en la voltamperometría cíclica del electrodo de $Cu_{0.16}VOPO_4•2.5H_2O$ (Tabla 11). Estos picos corroboran la presencia de iones de Cu en la estructura del CuV1G1, derivados del $Cu_{0.16}VOPO_4•2.5H_2O$. Además, La diferencia en los potenciales de estos procesos redox se atribuye a las variaciones experimentales y a la mejora de la conductividad del material gracias a la inclusión de grafeno. El desplazamiento de los picos redox del Cu sugiere que el

mecanismo de transferencia de electrones propuesto en la sección 3.6.3 se ve facilitado por las láminas de grafeno. Este hallazgo se respalda con el comportamiento de la carga específica al aumentar la velocidad de barrido de 5 a 500 mVs^{-1} (Figura 35b), donde se observa una disminución del 60%, en comparación con el electrodo de $Cu_{0.16}VOPO_4 \cdot 2.5H_2O$, que presenta una caída del 84% en el mismo rango de velocidad de barrido (Figura 24b).

La Figura 37b ilustra una disminución de la contribución de corriente difusiva con el aumento de la velocidad de barrido del electrodo de CuV1G1, además de un aumento de la contribución pseudocapacitiva la cual representa el 65% de la carga específica de 45 Cg^{-1} a 500 mVs^{-1} en 3M LiOH. Estos valores distan del electrodo de $Cu_{0.16}VOPO_4 \cdot 2.5H_2O$ donde el mayor porcentaje de contribución a la carga total es la carga difusiva, y solo se obtiene una carga especifica de 16 Cg^{-1} en el mismo electrolito a la misma velocidad de barrido. Estos resultados sugieren que la incorporación de grafeno en la estructura favorece el mecanismo de transferencia de electrones, al disminuir la contribución por parte de la difusión y aumentar la conductividad, así como la contribución de mecanismos pseudocapacitivos.

Por otra parte, la Figura 37c muestra la deconvolución usando el método Trasatti-Dunn de la voltamperometría de CuV1G1 a 5 mVs^{-1} en 3M NaOH. Esta figura revela tres picos de difusión en -0.37 V, -0.30 V vs Hg/HgO los cuales coinciden con los observados en 3M LiOH, y un pico extra de difusión en -1.0 V vs Hg/HgO, el cual es adjudicado a la presencia del cobre debido a que también fue observado en la deconvolución del electrodo de $Cu_{0.16}VOPO_4 \cdot 2.5H_2O$ en 3M NaOH (Figura 27c). La contribución de la corriente pseudocapacitiva es observada de -1.0 V a -0.2 V vs Hg/HgO en menor proporción que en 3M LiOH. Coincidiendo con lo observado en las deconvoluciones de los electrodos de V1G1 y $Cu_{0.16}VOPO_4 \cdot 2.5H_2O$. Esto es adjudicado a la mayor afinidad de los iones de Li^+ para electro-adsorberse a la superficie del $VOPO_4$ junto con el cambio de oxidación del V^{5+}/V^{4+} [74, 85]. Sin embargo, en 3M NaOH, la carga difusiva es mayor solo a velocidades menores (5 a 25 mVs^{-1}) y no a velocidades mayores a 25 mVs^{-1} como el electrodo de $Cu_{0.16}VOPO_4 \cdot 2.5H_2O$ en el mismo electrolito. Esto sugiere una obstaculización del mecanismo de intercalación producto de la combinación del material con grafeno.

En este electrolito, el proceso difusivo es mayor que en 3M LiOH (Figura 37d), representando un 55% del total de la carga a 5 mVs^{-1}. No obstante esta contribución mayoritaria a la carga total por parte de los procesos de intercalación es superada por la contribución de la doble capa eléctrica a partir de 25 mVs^{-1}.

La Figura 37e muestra la deconvolución obtenida por el método Trassatti-Dunn del electrodo CuV1G1 en 3M KOH a 5 mVs^{-1}, revelando un pico de corriente difusiva a -0.37 V vs Hg/HgO y otro pico de menor tamaño a -0.30 V vs Hg/HgO, coincidiendo con los observados en 3M LiOH y 3M NaOH, donde se discutió su origen. Al igual que lo observado en 3M NaOH, una contribución de carga pseudocapacitiva en 3M KOH es menor que en 3M LiOH, como fue observado en los electrodos de V1G1 y $Cu_{0.16}VOPO_4 \cdot 2.5H_2O$. La Figura 37f revela que la contribución de la carga difusiva es mayor solo a 5 mVs^{-1}, y a velocidades mayores, el mayor porcentaje de carga tiene su origen en la doble capa eléctrica. Esto concuerda con lo observado para el electrodo V1G1 (Figura 22f) y se puede explicar como la electro-adsorción de los iones K^+ en la superficie del material [74].

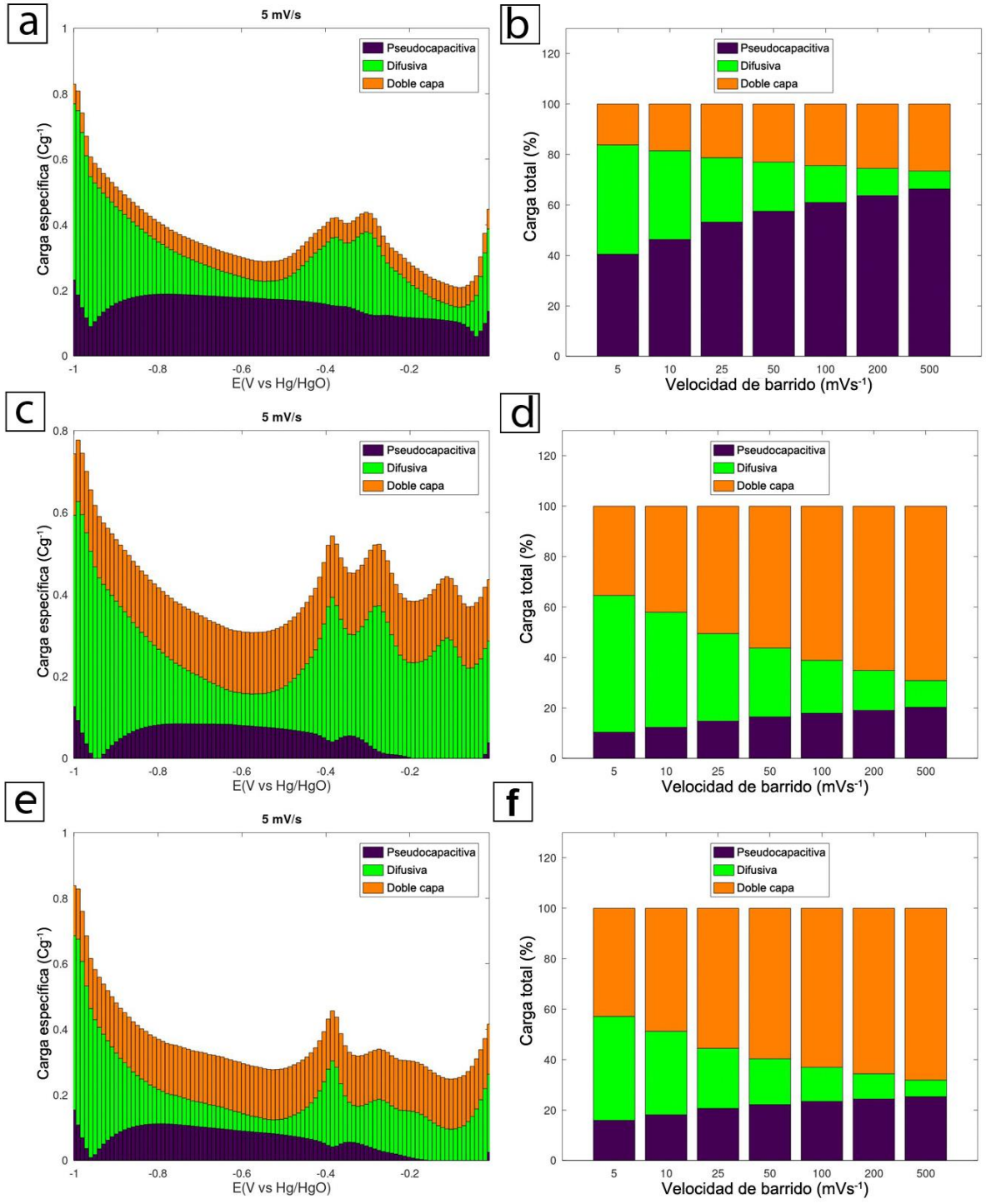

Figura 37. Carga específica del electrodo CuV1G1 originada de la doble capa eléctrica, procesos pseudocapacitivos y difusivos a una velocidad de barrido de 5 mVs^{-1} usando: a) 3M LiOH, c) 3M NaOH y e) 3M KOH como electrolito. Porcentaje de carga almacenada originada de la doble capa eléctrica, procesos pseudocapacitivos y difusivos en función de la velocidad de barrido usando: b) 3M LiOH, d) 3M NaOH y f) 3M KOH como electrolito.

Las gráficas de Nyquist obtenidas en los electrodos de CuV1G1 en diferentes electrolitos son mostradas en la Figura 38. La grafica insertada en la Figura 38a muestra con detalle las regiones de frecuencias altas a medias para cada electrolito, mostrando una diferencia descartable en el valor del ESR para el electrolito 3M LiOH comparado con el ESR en los electrolitos 3M NaOH y 3M KOH, esta diferencia puede ser originada por diferencias en la construcción de los electrodos debido a que este valor proviene de la suma de la resistencia de los materiales con los que fueron construidos. La curva de Nyquist obtenida en 3M LiOH muestra un comportamiento diferente al obtenido con los electrodos de V1G1 y $Cu_{0.16}VOPO_4 \cdot 2.5H_2O$ (Figura 21 y Figura 29, respectivamente) en el mismo electrolito. En este caso, la curva se mantiene recta casi paralela al eje Z_{Im} en la región de bajas frecuencias, esto se atribuye a la perdida de contribución por parte de mecanismos faradaicos en comparación con los electrodos V1G1 y $Cu_{0.16}VOPO_4 \cdot 2.5H_2O$ de acuerdo con el análisis del método Trasatti-Dunn, contribuyendo en mayor proporción los mecanismos capacitivos. En la región de frecuencias medias, se observa una difusión de Warburg [100] producto de la intercalación de iones de Li^+ en el espacio interlamelar de las láminas de $VOPO_4$ que contiene este material [74]. Es evidente que la R_{ct} en 3M LiOH es menor en comparación con los otros electrolitos debido al menor diámetro del semicírculo en la región de frecuencias altas, esto sugiere una mayor facilidad para la transferencia de cargas en el material utilizando 3M LiOH como electrolito.

Por otra parte, en la curva de Nyquist correspondiente al electrolito 3M NaOH, la pendiente más pronunciada indica un comportamiento menos capacitivo en comparación con los electrolitos 3M LiOH y 3M KOH. Este comportamiento coincide con lo observado con el análisis del método Trasatti-Dunn (Figura 37c y 37d) en donde a velocidades bajas se obtuvo una mayor contribución a la carga por parte de la corriente difusiva. En la región de las frecuencias medias se hace presente la difusión de Warburg, la cual es mayor que en los otros electrolitos probados, coincidiendo con las observaciones encontradas anteriormente en donde la contribución a la carga total por parte de la carga difusiva era mayor a bajas velocidades de barrido. El mayor diámetro del semicírculo comparado con el

obtenido en 3M LiOH, indica una mayor R_{ct} en este electrolito, lo cual resulta en una carga menor en comparación con este.

Por último, la curva de Nyquist en 3M KOH presenta un semicírculo de diámetro similar al obtenido en 3M NaOH, este mismo comportamiento fue observado en la curva de Nyquist obtenida con el electrodo de $Cu_{0.16}VOPO_4 \cdot 2.5H_2O$, lo cual sugiere que a frecuencias altas estos materiales tienen un comportamiento similar en ambos electrodos. Por otro lado, a bajas frecuencias se observa una recta casi paralela al eje Z_{Im}, similar a la obtenida en 3M LiOH, lo cual indica una mayor contribución a la carga por parte del grafeno el cual tiene un mayor comportamiento capacitivo. Esto coincide con lo observado en el análisis usando el método Trasatti-Dunn, donde la contribución de carga por parte de la doble capa eléctrica es mayor (Figura 38).

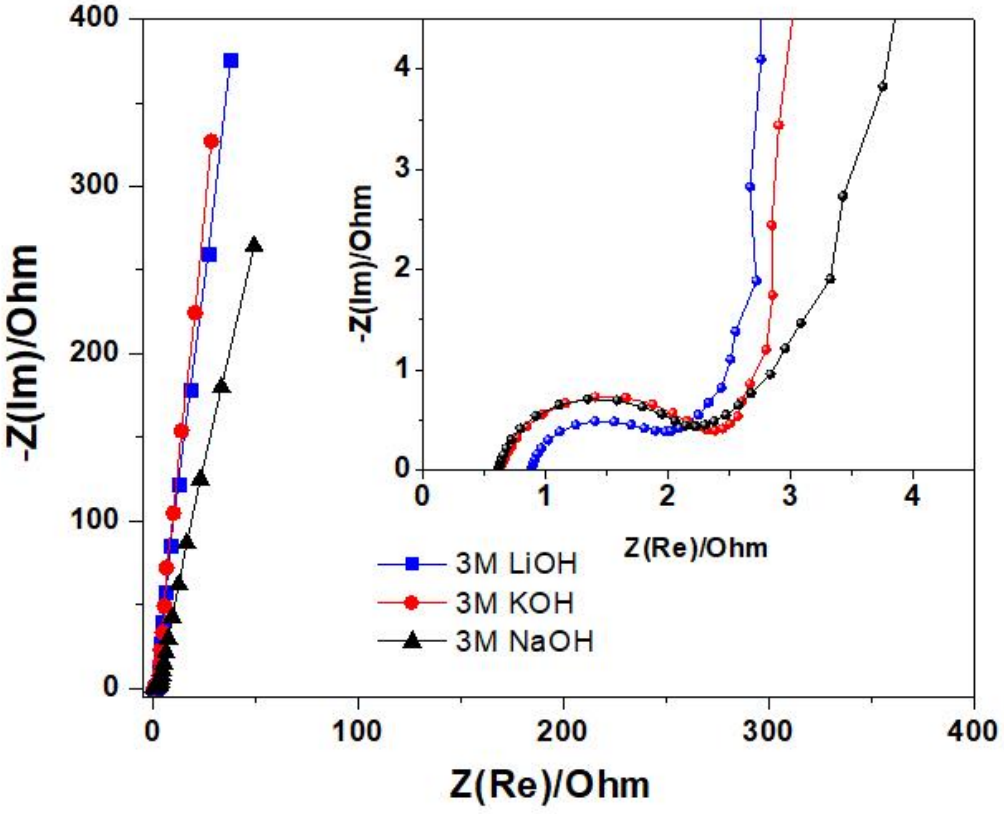

Figura 38. Gráficas de Nyquist obtenidas de la espectroscopía de impedancia electroquímica de electrodos de CuV1G1 a potencial de circuito abierto usando 3M LiOH, 3M NaOH, y 3M KOH.

Capítulo 4. Conclusiones.

4.1 Conclusiones

En esta tesis, se desarrollaron materiales 2D nanoestructurados basados en fosfatos de vanadio y grafeno, evaluando su desempeño como electrodos en capacitores electroquímicos. Los resultados obtenidos demuestran que la combinación de estos materiales ofrece mejoras significativas en las propiedades electroquímicas, particularmente en términos de velocidad de carga y capacidad de almacenamiento de energía.

La intercalación de iones de cobre en el $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ resultó en una modificación estructural que optimizó las propiedades de almacenamiento de energía. El material $Cu_{0.16}VOPO_4 \cdot 2.5H_2O$ exhibió una capacidad de carga incrementada en comparación con el $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ puro. Esto se debe a la presencia de procesos redox prevenientes de los iones Cu^{2+} que contribuyen a la carga total.

Por otro lado, la incorporación de grafeno en la estructura de $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ mejoró notablemente la conductividad eléctrica del material compuesto. Esta mejora es atribuible a la alta conductividad del grafeno, que facilita el transporte rápido de electrones a través del electrodo, resultando en una mayor velocidad de carga. Los análisis electroquímicos mostraron un aumento en la capacitancia específica a altas velocidades de barrido, lo que indica un desempeño superior en aplicaciones donde se requieren tiempos de carga rápidos.

La combinación de $Cu_{0.16}VOPO_4 \cdot 2.5H_2O$ con grafeno produjo un material compuesto con un desempeño electroquímico mejorado. Este material mostró una excelente retención de capacitancia y una alta eficiencia coulómbica a lo largo de múltiples ciclos de carga y descarga, además, los mecanismos faradaicos en este material siguen estando presentes a velocidades de carga/descargas altas, destacándose como un candidato prometedor para aplicaciones en sistemas de almacenamiento de energía.

Los resultados obtenidos en esta tesis confirman plenamente la hipótesis planteada, demostrando que los materiales 2D basados en fosfatos de vanadio ($VOPO_4•2H_2O$) y grafeno, modificados mediante la intercalación de cationes de cobre (Cu^{2+}), exhiben mecanismos combinados de almacenamiento de energía capacitivo y faradaico rápidos, lo que los hace adecuados para su aplicación en capacitores electroquímicos. En primer lugar, la intercalación de Cu^{2+} en la estructura laminar del $VOPO_4$ generó el material ($Cu_{0.16}VOPO_4•2.5H_2O$) con mayor capacidad de almacenamiento debido a la contribución redox de los iones de cobre, aumentando la carga especifica de 70 Cg^{-1} en 3M LiOH, 32 Cg^{-1} en 3M NaOH y 60 Cg^{-1} en 3M KOH a 93 Cg^{-1} en 3M LiOH, 114 Cg^{-1} en 3M NaOH y 126 Cg^{-1} en 3M KOH a una velocidad de barrido de 5 mVs^{-1} lo que valida el papel de los metales de transición en esta caso el cobre en la mejora de los procesos faradaicos. Por otro lado, la incorporación de grafeno mejoró significativamente la conductividad eléctrica del material compuesto, permitiendo una rápida transferencia de electrones y, por tanto, una alta velocidad de carga/descarga, ya que el $Cu_{0.16}VOPO_4•2.5H_2O$ tiende a polarizar su ventana electroquímica a altas velocidades (Figura 28) debido al poco tiempo que tienen los procesos faradaicos para suceder, lo cual no ocurre cuando este material es combinado con Grafeno (Figura 36) conservando una ventana electroquímica casi rectangular con ondas que indican procesos faradaicos a altas velocidades (500 mVs^{-1}), lo que respalda la hipótesis de que la combinación de estos materiales favorece procesos tanto capacitivos como faradaicos rápidos. Además, la estabilidad electroquímica y la retención de capacitancia observadas en los materiales combinados con grafeno después de 3000 ciclos de carga y descarga refuerzan la idea de que estos sistemas son viables para aplicaciones prácticas en dispositivos de almacenamiento de energía. En conclusión, los hallazgos experimentales no solo corroboran la hipótesis inicial, sino que también proporcionan evidencia sólida de que la sinergia entre los fosfatos de vanadio, los iones de Cu^{2+} y el grafeno es una estrategia efectiva para diseñar electrodos de alto rendimiento en capacitores electroquímicos.

4.2 Recomendaciones.

A partir de los resultados obtenidos en esta tesis, se proponen las siguientes líneas de investigación para profundizar en el estudio y optimización de materiales 2D basados en fosfatos de vanadio y grafeno para aplicaciones en capacitores electroquímicos:

Optimización de la relación Material Activo:Grafeno

Los resultados mostraron que la incorporación de grafeno mejora significativamente la conductividad y el desempeño electroquímico del material compuesto. Sin embargo, es necesario realizar estudios sistemáticos variando la proporción entre el material activo ($VOPO_4 \cdot 2H_2O$ o $Cu_{0.16}VOPO_4 \cdot 2.5H_2O$) y el grafeno para determinar la relación óptima que maximice tanto la capacidad de almacenamiento de energía como la velocidad de carga/descarga. Esto permitiría establecer un balance adecuado entre los procesos faradaicos y la conductividad eléctrica.

Evaluación de otros iones de metales de transición

La intercalación de Cu^{2+} en la estructura de $VOPO_4$ demostró ser efectiva para mejorar las propiedades electroquímicas. No obstante, se recomienda explorar el efecto de otros cationes metálicos (como Fe^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, etc.) en la modificación estructural y electroquímica de los fosfatos de vanadio. Esto permitiría identificar si existen iones más eficientes que optimicen aún más los procesos redox y la estabilidad del material.

Estudio de diferentes derivados del grafeno

Dado que el grafeno convencional mostró un efecto positivo en la conductividad del material compuesto, se sugiere investigar el impacto de otros materiales basados en grafeno, como óxido de grafeno (GO) y óxido de grafeno reducido (rGO). Estos materiales presentan diferentes grados de funcionalización y conductividad, lo que podría influir en la interacción con el $VOPO_4$ y en el desempeño electroquímico final.

4.3 Anexos.

Journal of The Electrochemical Society, 2025 **172** 040520
1945-7111/2025/172(4)/040520/9/$40.00 © 2025 The Electrochemical Society ("ECS"). Published on behalf of ECS by IOP Publishing Limited.
All rights, including for text and data mining, AI training, and similar technologies, are reserved.

Layered Vanadium Phosphates as Electrodes for Electrochemical Capacitors: Part III. Inducing Fast Faradaic Reactions with Cu^{2+} Ions in the Interlayer Space

Jorge Alexis Zúñiga Martínez,[1,2,3] Roxana Berlanga Pérez,[1,2] Raúl Lucio Porto,[1,2,3,z] Domingo Ixcóatl García Gutiérrez,[1,2] Thierry Brousse,[4,5] and Luis Alberto López Pavón[1,2,3]

[1]*Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, San Nicolás de los Garza, 66455, Nuevo León, México*
[2]*Universidad Autónoma de Nuevo León, Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología, Apodaca, 66600, Nuevo León, México*
[3]*Universidad Autónoma de Nuevo León, Centro de Innovación, e Ingeniería en Tecnología Inteligente, San Nicolás de los Garza, 66455, Nuevo León, México*
[4]*Université de Nantes, CNRS, Institut des Matériaux Jean Rouxel, IMN, F-44000 Nantes, France*
[5]*Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie, CNRS FR 3459, 80039 Amiens Cedex, France*

A novel synthesis approach for $Cu_{0.16}VOPO_4{\cdot}2.5H_2O$ material is reported, consisting of $VOPO_4$ layers incorporating water molecules and Cu^{2+} ions within the interlayer space. The inclusion of Cu^{2+} ions leads to significant changes in the previously reported electrochemical properties of $VOPO_4{\cdot}2H_2O$. Indeed, copper ion insertion leads to a reduced interlayer space, a higher surface area, and, consequently, to a higher specific charge. Moreover, the appearance of new fast faradaic reactions is depicted from the presence of new redox peaks in cyclic voltammograms. The capacity of this material is 93 Cg^{-1} in 3 M LiOH, 114 Cg^{-1} in 3 M NaOH, and 126 Cg^{-1} in 3 M KOH at a scan rate of 5 mVs^{-1}. It was determined that an intercalation process takes place across the entire operational range in all three electrolytes, even at scan rates as high as 500 mVs^{-1}. Additionally, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was used for a more comprehensive understanding of the electrochemical role of the interlayer Cu^{2+} cations. EIS enables us to propose a new mechanism of electron transfer between $VOPO_4$ layers and Cu^{2+} ion layers, which extends to neighboring layers, thus explaining the fast kinetic of the related faradaic reactions.
© 2025 The Electrochemical Society ("ECS"). Published on behalf of ECS by IOP Publishing Limited. All rights, including for text and data mining, AI training, and similar technologies, are reserved. [DOI: 10.1149/1945-7111/adca05]

Manuscript submitted January 6, 2025; revised manuscript received March 25, 2025. Published April 17, 2025.

Supplementary material for this article is available online

Technology advances increase the demand for energy storage every year. The autonomy, long cycling stability, and high-power density are critical features in energy storage applications for mobile devices, such as unmanned aerial vehicles and electric vehicles. Electrochemical capacitors (ECs) known as supercapacitors are energy storage devices based on two main mechanisms of charge storage: a capacitive process arising from the electrical double layer (EDL) formation on the electrode-electrolyte interface and a pseudocapacitance process coming from fast and reversible surface redox reactions that accumulate charges producing a capacitive like behavior.[1,2] In addition, several redox-active materials used as ECs electrodes exhibit ion intercalation/deintercalation processes within their tunneled-structures, such as TiO_2, Nb_2O_5, V_2O_5, MoO_2, $MnPO_4{\cdot}H_2O$, $Mn_3(PO_4)_2{\cdot}2H_2O$ and $Mn_5(H_2O)_4(PO_3OH)_2(PO_4)_2$[1–12] This diffusion-controlled mechanism allows the ions of the electrolyte to occupy the redox sites in the tunnels accompanied by fast Faradaic charge transfer enhancing the rate capability.

In previous studies, $VOPO_4{\cdot}2H_2O$ has shown this intercalation/deintercalation process coupled with capacitive and pseudocapacitive behaviors, even at high scan rates.[13,14] Electrochemical analyses have suggested that water molecules between $VOPO_4$ layers facilitate ion mobility within the 2D tunnels in the entire operational window with major intercalation process contribution at specific potentials. The importance of water molecules in 2D materials has been demonstrated for other materials.[15] To validate this, two-layered Vanadium Phosphates with cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) molecules and K^+ ions in the interlamellar space were synthesized, revealing that CTAB molecules block ion diffusion pathway, while interlamellar K^+ ions hinder the intercalation/deintercalation of electrolyte cations. These findings underscore the need to optimize the nature and quantity of interlayer species to enhance ion diffusion and improve the intercalation/deintercalation process of layered Vanadium Phosphates. Various intercalated species, ranging from organic molecules to alkali cations, have been reported in the interlayer space of the $VOPO_4{\cdot}2H_2O$,[16–25] highlighting its versatility and potential for tuning electrochemical properties.

Among these derivatives, $VOPO_4{\cdot}2H_2O$ with interlayered Cu^{2+} ions has shown distinct physical and chemical properties compared to the pristine $VOPO_4{\cdot}2H_2O$.[21,24] To date, the electrochemical properties as an electrode material for energy storage devices of $VOPO_4{\cdot}2H_2O$ intercalated with Cu^{2+} ions remains unexplored. This study presents the synthesis, structural and electrochemical characterization of $VOPO_4{\cdot}2H_2O$ with interlayered Cu^{2+} cations using a deconvolution of the current obtained by cyclic voltammetry along the potential window. The results demonstrate that the intercalation of Cu^{2+} ions introduces new redox peaks, enhances the specific charge, and significantly improves intercalation pseudocapacitance. These positive effects highlight the potential of Cu^{2+}-intercalated $VOPO_4{\cdot}2H_2O$ as a high-performance electrode material for advanced energy storage systems.

Methodology

Synthesis of Cu-VOPO$_4$.—An appropriate amount of $VOPO_4{\cdot}2H_2O$ powder obtained by the previously reported synthesis[13,14] was dispersed in 2-propanol using an ultrasonic bath for 30 min at room temperature. Subsequently, a solution of $CuCl_2$ in isopropanol was added to the $VOPO_4$ dispersion under continuous stirring for 1 h. The resulting mixture was transferred to a petri dish and left overnight at room temperature to allow the 2-Propanol evaporation. The obtained powder was washed several times with deionized water to remove residual impurities and dried at 40 °C.

Material characterization.—X-ray diffraction pattern (XRD) was acquired using an Empyrean Panalytical diffractometer with CuK_α radiation ($\lambda = 1.5406$ Å) operating at 45 kV and 40 mA. The nanostructure morphologies were examined using a Field Emission Gun Scanning Electron Microscope (FEI Nova NanoSEM 200).

[z]E-mail: raul.lucioprt@uanl.edu.mx

Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy was performed on a Thermo Scientific Nicolet 6700 spectrophotometer. Pellet samples were prepared with KBr in a 1:50 (sample: KBr) ratio, and spectra were collected at a resolution of 4 cm^{-1} with 32 scans. Additionally, FT Raman spectra were obtained using a Thermo Scientific™ DXR™3xi Raman spectrometer equipped with a 512 nm Argon laser source operating at 3 mW. The Energy Dispersive Analysis through X-ray spectroscopy (EDAX) analysis was performed on an EDAX Octane Elect EDS/EDX System using eZAF methodology.

Electrochemical characterization.—The electrodes were prepared by mixing the active material, carbon black, and polytetrafluoroethylene (PTFE, Sigma-Aldrich) in a mass ratio of 70: 20: 10. Acetone was used as the solvent to avoid potential chemical reduction of vanadium species. The resulting paste was cold-rolled into a 100 μm thick film and pressed between two stainless steel grids at 1 GPa, yielding an electrode with a mass loading of 7 mg cm^{-2}. Electrochemical measurements were conducted in a three-electrode cell that was used with a platinum grid as a counter-electrode and a Hg/HgO electrode was used as reference.

The electrochemical measurements were conducted using a VMP-3 potentiostat-galvanostat (Biologic Instruments). The electrochemical behavior of the electrode material was evaluated through cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). For the EIS measurements, a sinusoidal potential perturbation with an amplitude of 10 mV was applied across a frequency range of 10 mHz to 100 kHz. The charge transfer resistance (R_{ct}) was determined from the Nyquist plots as the intercept of the semicircle with the real impedance axis (Z_{Re}) at high frequencies. The specific charge (Q_s, in Cg^{-1}) was obtained from Eq. 1. Where q is the charge in coulombs (C), obtained from integrating the half area of the cyclic voltammogram, and m is the mass of active material in grams.

$$Q_s(Cg^{-1}) = q/m \quad [1]$$

Results

Material synthesis and characterization.—For the first time, $VOPO_4$ layers with interlayered Cu^{2+} ions were prepared using a precipitation method. This novel approach offers a simpler, more cost-effective, and time-efficient alternative to the previously reported hydrothermal methods.[21,24,26] The formation of the greenish layered material is attributed to the partial reduction of V^{5+} to V^{4+} during the exfoliation process, where 2-propanol is oxidized to 2-propanone. Upon solvent evaporation at room temperature, Cu^{2+} ions and exfoliated $VOPO_4$ layers underwent a self-assembling process driven by electrostatic interactions between Cu^{2+} ions and negatively charged surfaces of $VOPO_4$ layers.[27]

The particle morphology was characterized using scanning electron microscopy (SEM). As shown in Fig. SI1a, the particles exhibit a polygonal shape with varying numbers of sides and sizes ranging from 0.1 to 1.5 μm, with an average size of 0.8 μm (Fig. SI1b). Additionally, the particles consist of nanosheets with a thickness of approximately 50 nm, which is notably thinner than that of pristine $VOPO_4{\cdot}2H_2O$ particles (70 nm).[13] The absence of surface aggregates further indicates a high degree of particle homogeneity achieved through this synthesis method. The Brunauer–Emmett–Teller (BET) surface area of the material was measured to be 61 m^2g^{-1}, significantly higher than of pristine $VOPO_4{\cdot}2H_2O$ (14 m^2g^{-1}). The adsorption-desorption isotherms, depicted in Fig. SI2, exhibit no hysteresis, suggesting the absence of mesopores within the material.

The X-ray diffraction (XRD) pattern of the Cu-$VOPO_4$ is shown in Fig. 1a. All diffraction peaks can be indexed to the previously reported $Cu_{0.16}VOPO_4{\cdot}2.5H_2O$ (PDF#: 97-016-2386),[21] which crystallizes in a triclinic system with the P-1 space group. However, other syntheses involving $VOPO_4{\cdot}2H_2O$ and copper ions have been conducted, yielding different element ratios and distinct XRD patterns.[24,26] Notably, no peaks corresponding to other crystalline phases of vanadium species, copper oxides, or phosphates were observed. Figure 1b illustrates the layered structure composed of VO_6 octahedra, where each equatorial oxygen is bonded to PO_4 tetrahedra, forming layers perpendicular to the c-axis. Each Cu^{2+} ion in the interlayer space is coordinated to four water molecules in equatorial positions, with two water molecules bonded to the apical oxygen of the VO_6 octahedra and two as isolated water molecules. Additionally, two more water molecules are bonded to the Cu^{2+} ions in the apical position, sharing oxygen atoms with PO_4 tetrahedra.[21] The XRD pattern revealed a reduction in the interplanar distance compared to pristine $VOPO_4{\cdot}2H_2O$ (7.40 Å[13]). Similar reductions have been observed in $Cu_{0.5}VOPO_4{\cdot}2H_2O$ (interlayer spacing of 6.42 and 6.6 Å),[24,26] and $Cu_{0.5}(OH)_{0.5}VOPO_4{\cdot}2H_2O$ (interlayer spacing of 6.3 Å).[26] In this study, the synthesized material exhibited an interlayer spacing of approximately 6.92 Å, as estimated from the (001) plane, consistent with the reported structure of $Cu_{0.16}VOPO_4{\cdot}2.5H_2O$.[20] This spacing is slightly larger than 6.38 Å observed for $K_{0.5}VOPO_4{\cdot}1.5H_2O$,[21] likely due to the higher hydration level of $Cu_{0.16}VOPO_4{\cdot}2.5H_2O$ which may facilitate ion intercalation.

The successful incorporation of Cu^{2+} ions into the $VOPO_4$ layers was confirmed through EDX analysis, as shown in Fig. SI1c. The EDX spectra revealed the presence of Cu, V, P, and O elements, consistent with the expected chemical composition of $Cu_{0.16}VOPO_4{\cdot}2.5H_2O$. Table SI1 provides a detailed comparison between the experimental and theoretical compositions, demonstrating a close match with only minor deviations. Together, these results provide strong evidence for the successful synthesis of the $Cu_{0.16}VOPO_4{\cdot}2.5H_2O$ phase and validate its chemical composition.

All $VOPO_4$-based materials, including $K_{0.5}VOPO_4{\cdot}1.5H_2O$, share two key structural features with $Cu_{0.16}VOPO_4{\cdot}2.5H_2O$. First, the $VOPO_4$ layers are displaced relative to one another, creating cavities that accommodate cations, such as Cu^{2+} or K^+. Second, in each structure, the Cu^{2+} or K^+ cations align parallel to the a-axis, alternating with water molecules along the b-axis.[21,24,26]

FTIR and Raman analysis of $Cu_{0.16}VOPO_4{\cdot}2.5H_2O$ revealed the diversity of functional groups present in the material. Figure 1c shows the FTIR spectra of $Cu_{0.16}VOPO_4{\cdot}2.5H_2O$, which is similar to those of pristine $VOPO_4{\cdot}2H_2O$. The primary vibration modes for $VOPO_4{\cdot}2H_2O$ were previously reported in our work.[13] Notably, the V–O–P vibration at 680 cm^{-1}, O–V–O at 893 cm^{-1}, V^{5+}=O at 1036 cm^{-1}, and PO_4^{3-} at 1076 cm^{-1} remain unchanged, indicating that the structural integrity of the $VOPO_4$ layers is preserved after the incorporation of Cu^{2+} ions.[20] However, the PO_4^{3-} (P–O) stretching vibration, centered at 950 cm^{-1} in $VOPO_4{\cdot}2H_2O$ shifts to 960 cm^{-1} in $Cu_{0.16}VOPO_4{\cdot}2.5H_2O$, suggesting a modification in the arrangement of free structural water molecules within the interlayer space.[22] Additionally, a shift in the H–O–H bending vibration from 1617 cm^{-1} to 1642 cm^{-1} indicates weaker hydrogen bonds between water molecules, resulting from a distorted hydrogen bonding network due to the presence of Cu^{2+} ions in the interlayer space.[20,28] In $VOPO_4{\cdot}2H_2O$, the bands at 3062, 3350, and 3566 cm^{-1} correspond to water molecules forming a hydrogen bond network in the interlayer space,[29] structural water molecules within VO_6 octahedra,[22] and free structural water bound to PO_4^{3-} in the interlayer space, respectively. For $Cu_{0.16}VOPO_4{\cdot}2.5H_2O$, two notable changes are observed: a shifted band at 3136 cm^{-1}, and a new broad band at 3412 cm^{-1}, which can be attributed to Cu–OH vibrations.[30,31] Finally, the band at 3556 cm^{-1} remains unchanged, further supporting the preservation of the $VOPO_4$ layers.

The Raman spectrum of $Cu_{0.16}VOPO_4{\cdot}2.5H_2O$ is compared with that of $VOPO_4{\cdot}2H_2O$ from our previous study[13] in Fig. 1d. The characteristic bands of $VOPO_4{\cdot}2H_2O$ include δ(O–V–O) vibrations, $\nu_4(PO_4)$ symmetric bending, $\nu_1(PO_4)$ symmetric stretching, V=O, and V–O–P bonds, observed at 278, 535, 574, 941, 988, and 1031 cm^{-1}, respectively. These vibration modes are consistent with those reported for other vanadium phosphates

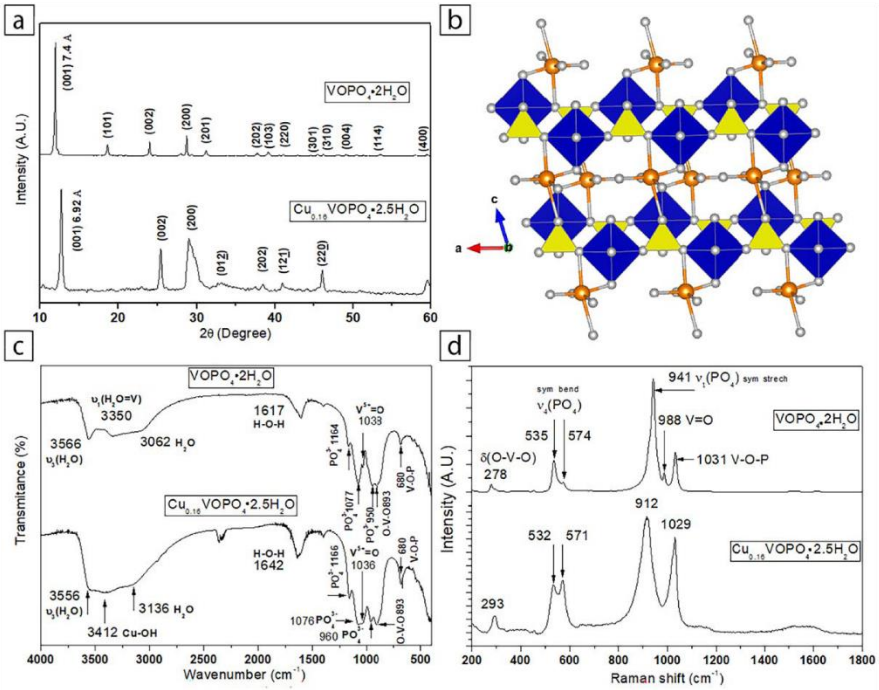

Figure 1. (a) XRD pattern of Vanadium phosphates, (b) Crystalline structure of $Cu_{0.16}VOPO_4{\cdot}2.5H_2O$ (PO_4 tetrahedrons in yellow, VO_6 octahedrons in blue, Cu^{2+} interlayered ions in orange, and oxygen atoms in grey), (c) FTIR spectra of Vanadium phosphates, and (d) RAMAN spectra of Vanadium phosphates.

dihydrates.[28,32–35] The Raman spectrum of $Cu_{0.16}VOPO_4{\cdot}2.5H_2O$ showed similar vibration modes, with bands at 532 and 571 cm^{-1} corresponding to $\nu_4(PO_4)$ symmetric bending and a band at 1029 cm^{-1} corresponding to V–O–P vibrations. These unchanged bands confirm the preservation of $VOPO_4$ layers during Cu^{2+} ion intercalation. However, several changes are observed due to the insertion of Cu^{2+} ions: a shift in δ(O–V–O) vibration from 278 to 293 cm^{-1}, attributed to alterations in the interlayer spacing,[22] and a redshift in the $\nu_1(PO_4)$ symmetric stretching band from 941 to 912 cm^{-1}. Additionally, the intensity of $\nu_4(PO_4)$ symmetric bending vibration at 571 cm^{-1} increases, while the band at 988 cm^{-1} corresponding to V=O disappears. These changes are consistent with reports on the exfoliation of $VOPO_4{\cdot}2H_2O$[32] and are associated with alterations in the stretching and bending of O–P–O functional groups due to the loss of hydrogen bonds with water molecules in the interlayer space. The presence of Cu^{2+} ions appears to hinder the formation of these hydrogen bonds.

The XRD measurements showed a shift in the (001) plane reflection to higher angles, along with the FTIR and Raman analyses, collectively confirm the successful intercalation of Cu^{2+} ions into the $VOPO_4$ interlayer space. These findings demonstrate that the incorporation of Cu^{2+} ions primarily affect the interlayer environment while preserving the overall structure of the $VOPO_4$ layers in the $Cu_{0.16}VOPO_4{\cdot}2.5H_2O$ material.

Electrochemical characterization of $Cu_{0.16}VOPO_4{\cdot}2.5H_2O$.—In our previous studies on $VOPO_4{\cdot}2H_2O$, it was evidenced that the interlayer environment significantly influences the electrochemical performance of this material.[3,13,14] For pristine material, water molecules located between $VOPO_4$ layers form 2D tunnels with spacing of 7.4 Å, enabling the intercalation of Li^+ cations across the entire investigated potential window, even at high scan rates (up to 100 mVs^{-1}) when 3 M LiOH is used as the electrolyte. At a scan rate of 5 mVs^{-1}, the Li^+ intercalation process contributes to 80% of the total charge, with 19% arising from pseudocapacitive charge storage and negligible 1% contribution from double-layer capacitance (EDL). Even at a faster scan rate of 100 mVs^{-1}, Li^+ intercalation still accounts for 47% of the total capacity.[13] In contrast, $VOPO_4$ with CTAB molecules in the interlayer space ($VOPO_4$-CTAB) was synthesized, resulting in an expanded interlayer distance of 10.03 Å. This expansion hindered the intercalation of Li^+ and K^+ ions, leading to a reduction in the stored charge and the loss of pseudocapacitive behavior at scan rates above 10 mVs^{-1}. Similarly, $K_{0.5}VOPO_4{\cdot}1.5H_2O$ was prepared, where K^+ ions were incorporated into the interlayer space, reducing the interlayer distance to 6.38 Å. This material exhibited a 73% contribution of the total charge from capacitive processes (EDL and pseudocapacitance) when 3 M LiOH was used as the electrolyte, and only 27% arising from Li^+ cations intercalation. In both cases, the presence of interlayer CTAB molecules and K^+ ions reduced the contribution of faradaic intercalation processes compared with $VOPO_4{\cdot}2H_2O$ with interlayer water molecules. These findings underscore the importance of avoiding the blockage of 2D tunnels with species that hinder the intercalation/deintercalation process. Instead, preserving interlayer water molecules, which facilitate ion intercalation, is crucial for maximizing the charge storage capacity of layered vanadium phosphate materials.[14]

The cyclic voltammograms of $Cu_{0.16}VOPO_4{\cdot}2.5H_2O$ in 3 M LiOH, 3 M NaOH, and 3 M KOH at 5 mVs^{-1} are shown in Fig. 2a. The electrochemical behavior of $Cu_{0.16}VOPO_4{\cdot}2.5H_2O$

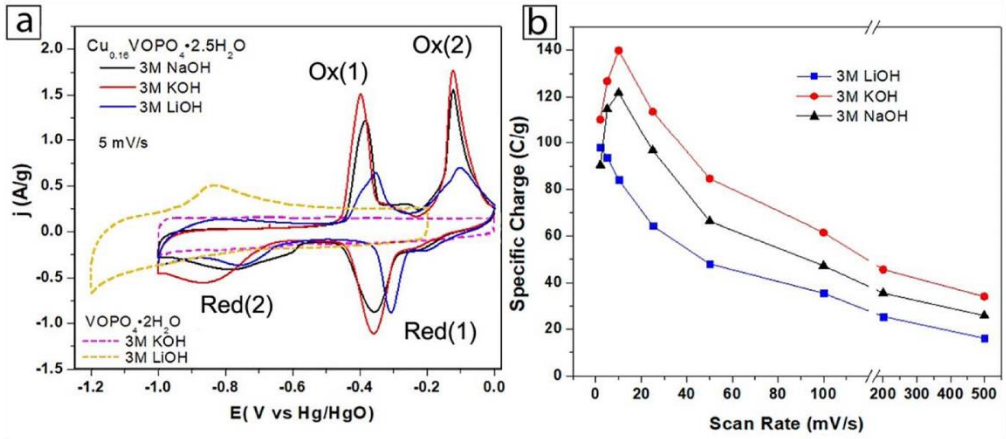

Figure 2. (a) Cyclic Voltammograms of $Cu_{0.16}VOPO_4{\cdot}2.5H_2O$ at 5 mVs^{-1}, and (b) Specific charge of $Cu_{0.16}VOPO_4{\cdot}2.5H_2O$ in function of the scan rate.

differs significantly from that of $VOPO_4{\cdot}2H_2O$ in alkaline electrolytes, as indicated by the dashed lines in Fig. 2a. For $VOPO_4{\cdot}2H_2O$, the CV shows a box-type shape with a broad current peak superimposed at −0.8 V vs Hg/HgO in 3 M LiOH, while in 3 M KOH, no discernible current peaks are observed, resulting in a quasi-rectangular CV.[13] This marked divergence in electrochemical behavior highlights the distinct properties of $Cu_{0.16}VOPO_4{\cdot}2.5H_2O$ and $VOPO_4{\cdot}2H_2O$.

For $Cu_{0.16}VOPO_4{\cdot}2.5H_2O$, the potential window ranges from −1.0 to 0 V vs Hg/HgO in all three electrolytes. Two main redox peaks are observed during both the cathodic and anodic sweeps, which can be attributed to the faradaic contribution of Cu^{2+} ions in the interlayer space (see Table SI2). This behavior is characteristic of battery-like electrode materials, that show well-defined redox peaks.[24,32,34,36–40] To interpret these redox peaks, the Pourbaix diagram of aqueous copper species can serve as a preliminary reference (Fig. SI3). Although the environment of Cu^{2+} ions in an aqueous solution differs from that of Cu^{2+} ions intercalated between $VOPO_4$ layers, the thermodynamic reduction of interlayered Cu^{2+} ions to Cu° is expected to be favorable in alkaline electrolytes. This is supported by the open-circuit voltages (OCV) measured: −0.60 V vs SHE in 3 M LiOH (pH = 12.55), −0.34 V vs SHE in 3 M NaOH (pH = 14.02), and −0.45 V vs SHE in 3 M KOH (pH = 14.34).

During the anodic sweep, Cu° is partially oxidized to Cu^+, giving rise to the Ox(1) peak, while the Ox(2) peak corresponds to the partial oxidation of Cu^+ to Cu^{2+}. Similarly, during cathodic sweep, the Red(1) peak is attributed to the partial reduction of Cu^{2+} to Cu^+, and the Red(2) peak corresponds to a partial reduction of Cu^+ to Cu°. This faradaic process results in gravimetric capacities of 93 Cg^{-1} in 3 M LiOH, 114 Cg^{-1} in 3 M NaOH, and 126 Cg^{-1} in 3 M KOH at a scan rate of 5 mVs^{-1} (Fig. 2b). The specific charge does not decrease linearly with increasing scan rates, as would be expected for a purely faradaic mechanism.[41] At a high scan rate of 500 mVs^{-1}, the capacities are 16, 25, and 34 Cg^{-1} in 3 M LiOH, 3 M NaOH, and 3 M KOH, respectively. Notably, while the redox peaks broaden with increasing scan rates, the Ox(2) and Red(2) peaks remain visible up to 25 mVs^{-1}, and the Ox(1) and Red(1) peaks persist up to 500 mVs^{-1} (see Fig. SI4).

The highest specific charge is achieved at a scan rate of 10 mVs^{-1} in 3 M NaOH and 3 M KOH, with values of 120 Cg^{-1} and 140 Cg^{-1}, respectively. The lower specific capacity observed at 5 mVs^{-1} may be attributed to a significant loss of capacity between consecutive cycles. Specifically, the capacity retention drops by 30% in 3 M LiOH, 40% in 3 M NaOH, and 53% in 3 M KOH during the first 10 cycles (see Fig. 3). The poor cyclability of $Cu_{0.16}VOPO_4{\cdot}2.5H_2O$ could be result from the release of Cu^{2+} ions into the electrolyte or structural transformations of the material during the initial charge/discharge cycles.

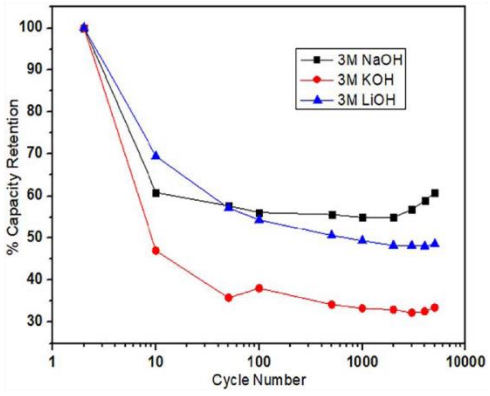

Figure 3. Percentage of Capacity retention of $Cu_{0.16}VOPO_4{\cdot}2.5H_2O$ in function of cycle number in three different electrolytes.

The experimental results demonstrate that the specific charge of the $Cu_{0.16}VOPO_4{\cdot}2.5H_2O$ electrode follows the order of 3 M LiOH < 3 M NaOH < 3 M KOH, suggesting that the size of the cations plays a critical role in the intercalation process. This trend aligns with the hydrated ion radii, where the larger hydrated ions correspond to higher specific charge values (see Table I). This observation implies that the intercalation process involves solvated cations. Notably, 3 M KOH yields the highest capacity, likely due to the smaller size of solvated K^+ ions compared to Li^+ and Na^+. Additionally, the pH of the electrolytes (see Table I) significantly influences the specific charge, with higher capacity values observed at higher pH levels.

To further elucidate the charge storage mechanisms of $Cu_{0.16}VOPO_4{\cdot}2.5H_2O$, it is essential to deconvolute the total charge into its contributing components: the electric double-layer (EDL) charge contribution, pseudocapacitive charge contribution, and the

Table I. Redox peaks potentials vs Hg/HgO in different electrolytes and electrolyte pH.

Electrolyte	pH	Cationic radii (Å)	Radius of hydrated cations (Å)
3 M LiOH	12.55	0.60	3.82
3 M NaOH	14.02	0.95	3.58
3 M KOH	14.34	1.33	3.31

charge arising from intercalation processes. This approach has been previously employed for $VOPO_4{\cdot}2H_2O$ and $K_{0.5}VOPO_4{\cdot}1.5H_2O$ using the coupled Trasatti-Dunn method.[13,14]

Figure 4 shows the deconvoluted voltammograms for the three electrolytes, along with the percentage of capacity arising from different charge storage processes as a function of the scan rate. The methodology for the deconvoluting of the voltammograms has been explained in detail in a previous work.[13] Figure 4a illustrates the potential dependence of the intercalation process for $Cu_{0.16}VOPO_4{\cdot}2.5H_2O$ in 3 M LiOH, showing the variation in intercalation charge across the potential window. A significant increase in intercalation charge is observed at −0.8 V vs Hg/HgO (Fig. 4a), a behavior also noted in the voltammogram of $VOPO_4{\cdot}2H_2O$ in 3 M LiOH at the same potential (see Fig. 2a). This is attributed to the intercalation of electrolyte cations through the 2D tunnels formed by water molecules in the interlayer space.[13] Thus, this intercalation potential is associated with the migration of electrolyte cations through the free structural water molecules, which continue to act as ion intercalation pathways between the $VOPO_4$ layers, given that $Cu_{0.16}VOPO_4{\cdot}2.5H_2O$ is more hydrated than the pristine $VOPO_4{\cdot}2H_2O$.

From −0.7 V to −0.4 V vs Hg/HgO, the intercalation charge remains minimal. At −0.35 V vs Hg/HgO, an intercalation charge peak emerges, corresponding to the potential of the Ox(1), suggesting electrolyte ion intercalation as a result of the oxidation of interlayer Cu ions. Additionally, a broad peak ranging from −0.2 V to −0.1 V vs Hg/HgO indicates an intercalation process associated with the Ox(2) peak. At a scan rate of 5 mVs^{-1} in 3 M LiOH, the intercalation process contributes 92% of the total charge storage for $Cu_{0.16}VOPO_4{\cdot}2.5H_2O$, as shown in Fig. 4b. In comparison, pristine $VOPO_4{\cdot}2H_2O$ at the same scan rate shows an 80% contribution from intercalation, facilitated by interlayer water molecules. Despite the potential alteration of the ion intercalation pathways due to the presence of interlayered Cu ions in $Cu_{0.16}VOPO_4{\cdot}2.5H_2O$, interlayer water molecules still promote ion intercalation. Consequently, the intercalation contribution of $Cu_{0.16}VOPO_4{\cdot}2.5H_2O$ in 3 M LiOH remains high, accounting for 72% at 100 mVs^{-1}, compared to 47% for $VOPO_4{\cdot}2H_2O$. Even at high scan rate of 500 mVs^{-1}, the intercalation contribution of $Cu_{0.16}VOPO_4{\cdot}2.5H_2O$ in 3 M LiOH persists at 55%.

The potential dependence of the intercalation process was also studied in 3 M NaOH (Fig. 4c). The intercalation current peak at −0.8 V vs Hg/HgO is attributed to the intercalation of Na^+ cations through free structural water molecules within the 2D tunnels of $Cu_{0.16}VOPO_4{\cdot}2.5H_2O$. The minimum intercalation capacity occurs at −0.56 V vs Hg/HgO, where no oxidation or reduction processes are observed in the cyclic voltammogram (Fig. 2a), contrasting with the behavior in 3 M LiOH, where the minimum intercalation capacity spans −0.7 V to −0.4 V vs Hg/HgO. Similar to 3 M LiOH, the intercalation charge peak at −0.4 V vs Hg/HgO is related to the Ox(1) peak, resulting from the oxidation state of Cu. Additionally, the intercalation charge peak at −0.1 V vs Hg/HgO corresponds to the Ox(2) peak (Fig. 2a). The intercalation contribution to the total capacity in 3 M NaOH is shown in Fig. 4d. At a scan rate of 5 mVs^{-1}, intercalation accounts for 90% of the total capacity, closely matching the value observed in 3 M LiOH. Even at a higher scan rate of 500 mVs^{-1}, intercalation still contributes 50% of the total charge, indicating a rapid faradaic mechanism.

The intercalation process of $Cu_{0.16}VOPO_4{\cdot}2.5H_2O$ in 3 M KOH is depicted in Fig. 4e. The results reveal a potential-dependent intercalation capacity. The broad intercalation peak centered at −0.8 V vs Hg/HgO is attributed to the intercalation of K^+ ions, consistent with the behavior observed for $VOPO_4{\cdot}2H_2O$ in 3 M KOH.[14] The minimum intercalation capacity occurs within the potential range of −0.55 V to −0.7 V vs Hg/HgO, while the maximum intercalation peak is observed at −0.4 V vs Hg/HgO, aligning with the Ox(1) peak. Another intercalation peak is noted at −0.12 V vs Hg/HgO, corresponding to the Ox(2) peak. The intercalation contribution to the total charge is evaluated in Fig. 4f. At a scan rate of 5 mVs^{-1}, intercalation accounts for 86% of the total capacity, decreasing to 40% at 500 mVs^{-1}. These results suggest that $Cu_{0.16}VOPO_4{\cdot}2.5H_2O$ shows an intercalation mechanism that significantly enhances capacity compared to the $VOPO_4{\cdot}2H_2O$ electrode.

To gain deeper insights into the electrochemical behavior of $Cu_{0.16}VOPO_4{\cdot}2.5H_2O$ electrodes, Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) was conducted across a frequency range of 100 kHz and 10 mHz at open circuit potential in all three electrolytes. The impedance curves for pristine electrodes are shown in Fig. 5. The inset in the figure highlights the high-to-middle frequency region for each electrolyte, revealing that the electrical series resistance (ESR) remains consistent across the three electrolytes. The ESR value is obtained as the first intercept of the *Z(Re)*-axis at high frequencies, it represents the total resistance of the system, including the solution resistance, the electrode resistance, and the electrical contact resistance.

The Nyquist plot obtained for pristine $Cu_{0.16}VOPO_4{\cdot}2.5H_2O$ electrode in 3 M LiOH resembles that of $VOPO_4{\cdot}2H_2O$ in the same electrolyte, as reported previously.[13] In the high-frequency region, a second semicircle corresponding to a larger charge transfer resistance (R_{ct}) and a Warburg impedance are observed, indicative of Li^+ ion intercalation through water molecules in the interlayer space.[42] This is further supported by the Trassati-Dunn method (Fig. 4b). Similarly, 3 M NaOH and 3 M KOH exhibit comparable R_{ct} values, suggesting analogous electron transfer processes in these electrolytes.

In the middle-to-low frequency region, a distinct bending of the impedance spectra is observed as the frequency decreases for all three electrolytes. This change in slope, attributed to the diminishing Z(Im) component, reflects reduced capacitive contributions, indicating that the intercalation of electrolyte cations primarily occurs at lower frequencies due to a faster intercalation rate relative to the relaxation time. This behavior aligns with the open boundary finite-length Warburg diffusion model,[43,44] Reference 49 providing evidence of the limited diffusion layer of $Cu_{0.16}VOPO_4{\cdot}2.5H_2O$ consistent with the current deconvolution utilizing the Trasatti-Dunn method (Figs. 4b, 4d, and 4f). A similar Nyquist plot was previously reported for $VOPO_4{\cdot}2H_2O$ in 3 M KOH, explained as a mixed process of intercalation and successive surface redox reactions.[13]

Although the presence of Cu^{2+} ions in the interlayer space of $Cu_{0.16}VOPO_4{\cdot}2.5H_2O$ could potentially hinder the electrolyte cation intercalation, as observed with K^+ ions in $K_{0.5}VOPO_4{\cdot}1.5H_2O$,[14] three key differences must be considered.

(i) The interlayer spacing of $Cu_{0.16}VOPO_4{\cdot}2.5H_2O$ (6.92 Å) is larger than that of $K_{0.5}VOPO_4{\cdot}1.5H_2O$ (6.38 Å) facilitating easier ion insertion, even for solvated ions.
(ii) The smaller size of interlayer Cu^{2+} ions (0.73 Å) compared to K^+ ions (1.33 Å) leaves more available space within the interlayer, promoting electrolyte ion intercalation.
(iii) The higher hydration level of $Cu_{0.16}VOPO_4{\cdot}2.5H_2O$ compared to $K_{0.5}VOPO_4{\cdot}1.5H_2O$ enhances the intercalation process, as water molecules in the interlayer space are crucial for maximizing the charge storage through intercalation/deintercalation.

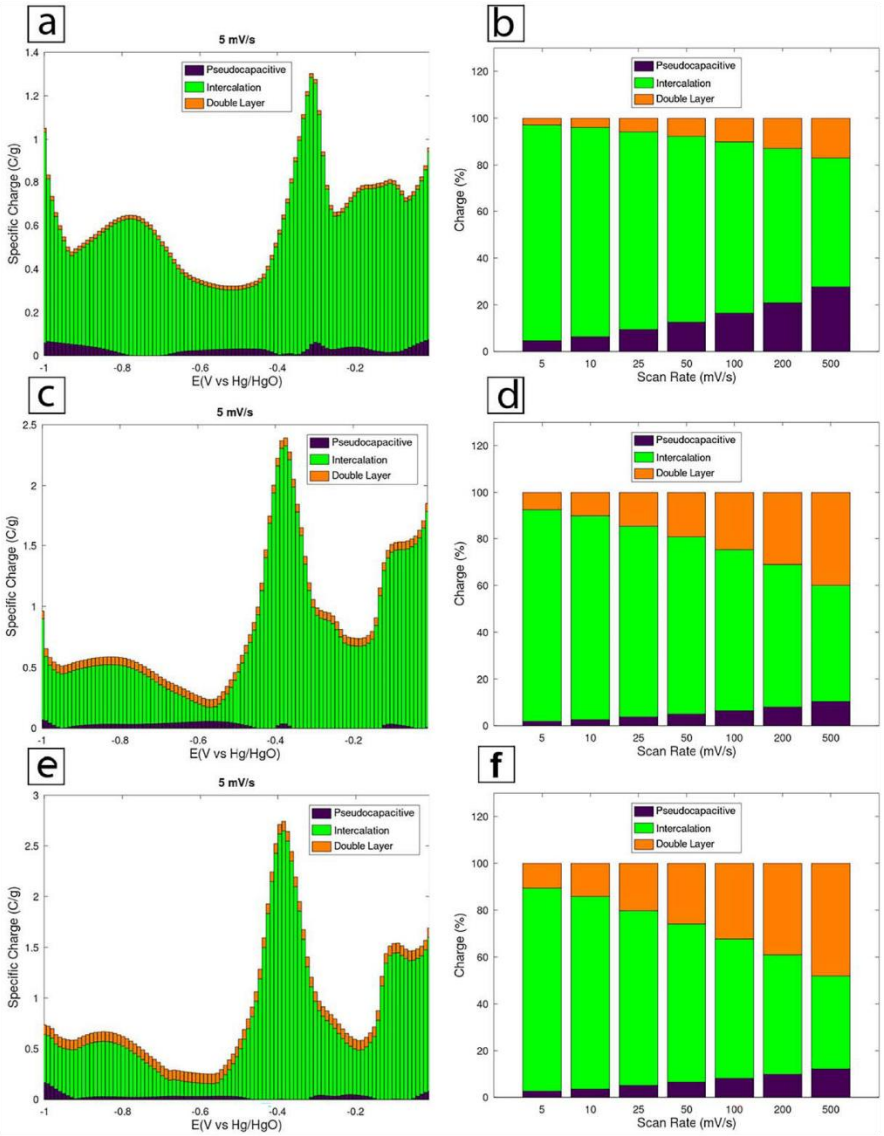

Figure 4. The specific charge of $Cu_{0.16}VOPO_4{\cdot}2.5H_2O$ originated from EDL, pseudocapacitive, and diffusive processes at 5 mVs^{-1} of scan rate in (a) 3 M LiOH, (c) 3 M NaOH and (e) 3 M KOH as electrolyte. Percentage of capacity originated from EDL, pseudocapacitive, and diffusion limited processes at a different scan rate of $Cu_{0.16}VOPO_4{\cdot}2.5H_2O$ in (b) 3 M LiOH, (d) 3 M NaOH and (f) 3 M KOH as electrolyte.

These observations confirm that the intercalation capacity is significantly enhanced by the incorporation of Cu^{2+} ions between the $VOPO_4$ layers.

Based on the preceding discussion, the storage mechanism involves two key redox processes: One associated with the vanadium (V) species and the other with the intercalated copper (Cu) species. First, a one-electron transfer process occurs through the the V^{5+}/ V^{4+} redox couple during the intercalation and surface electro-adsorption of electrolyte cations (Li^+, Na^+, or K^+) into the crystalline structure, as evidenced by the Trassatti-Dunn method (Fig. 4). This process takes part on Eqs. 2 and 3. Second, the presence of interlayer Cu^{2+} ions introduces additional redox activity, involving two distinct one-electron transfer mechanisms:

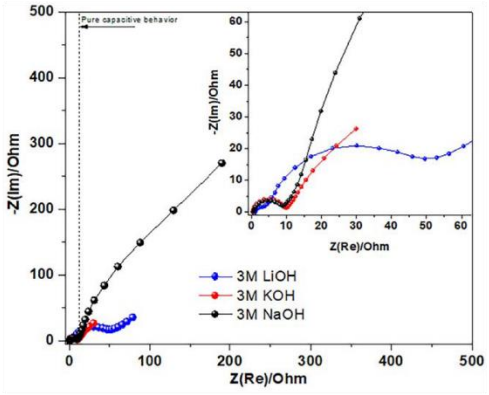

Figure 5. Nyquist plots obtained from Electrochemical Impedance Spectroscopy of $Cu_{0.16}VOPO_4{\cdot}2.5H_2O$ electrodes at open circuit potential in 3 M LiOH, 3 M NaOH, and 3 M KOH.

1. The reduction of Cu^{2+} to Cu^{1+} (Cu^{2+}/Cu^{1+} redox couple), described by Eq. 2.
2. The reduction of Cu^{+} to Cu° (Cu^{+}/Cu° redox couple), described by Eq. 3.

Importantly, this mechanism does not consider Cu extraction or CuO passivation layer, which could occur under certain conditions.

Although the exact redox couples involved cannot be definitively identified, similar Cu^{2+} redox peaks have been observed in alkali electrolytes using voltammetry techniques, as reported in several studies (see Table SI2). The slight variations in the redox potentials for the same redox couples in this work can be attributed to differences in the electrolyte pH (Table I). Furthermore, unlike copper-based electrodes listed in Table SI2, the electrode material in this study features Cu^{2+} ions intercalated between $VOPO_4$ layers. These experimental differences account for the variations in redox potentials observed.[46–49]

$$2M^{+} + 2e^{-} + Cu^{II}_{0.16}V^{V}OPO_4{\cdot}2.5H_2O \leftrightarrow 2M^{+} - Cu^{I}_{0.16}V^{IV}OPO_4{\cdot}2.5H_2O (M = Li^{+}, Na^{+}, \text{or } K^{+}) \quad [2]$$

$$2M^{+} + 2e^{-} + Cu^{I}_{0.16}V^{V}OPO_4{\cdot}2.5H_2O \leftrightarrow 2M^{+} - Cu^{\circ}_{0.16}V^{IV}OPO_4{\cdot}2.5H_2O (M = Li^{+}, Na^{+}, \text{or } K^{+}) \quad [3]$$

The proposed conceptual mechanism, illustrated as a sequential oxidation/reduction process, is depicted in Fig. 6. In stage 1, during the anodic sweep at −0.8 V vs Hg/HgO, electrolyte cations are deintercalated allowing water molecules to intercalate as free water molecules. This initiates the oxidation process of V^{4+} to V^{5+}, a process previously proposed,[13] which occurs across the entire potential window. In stage 2, at the potential corresponding to the Ox(1) peak, a partial oxidation of V^{4+} to V^{5+} is proposed, alongside the oxidation of Cu^{0} to Cu^{1+}. In stage 3, the oxidation of Cu^{1+} to Cu^{2+}, labeled as Ox(2), is proposed, accompanied by the oxidation of the remaining V^{4+} to V^{5+}.

During the cathodic sweep, Stage 4 involves the reduction of Cu^{2+} to Cu^{1+}, labeled as Red(1), as well as a partial reduction of V^{5+} to V^{4+}. In stage 5, Cu^{1+} ions reduce to Cu^{0}, followed by the partial reduction of V^{5+} to V^{4+}. Finally, in stage 6, a higher number of electrolyte cations are intercalated and electro-adsorbed to compensate for the partial reduction of V^{5+} to V^{4+}, as previously reported.[13]

Figure SI5 provides an estimation of the active thickness, calculated from the diffusion-controlled charges stored as a function of the applied potential. The active thickness represents the depth to

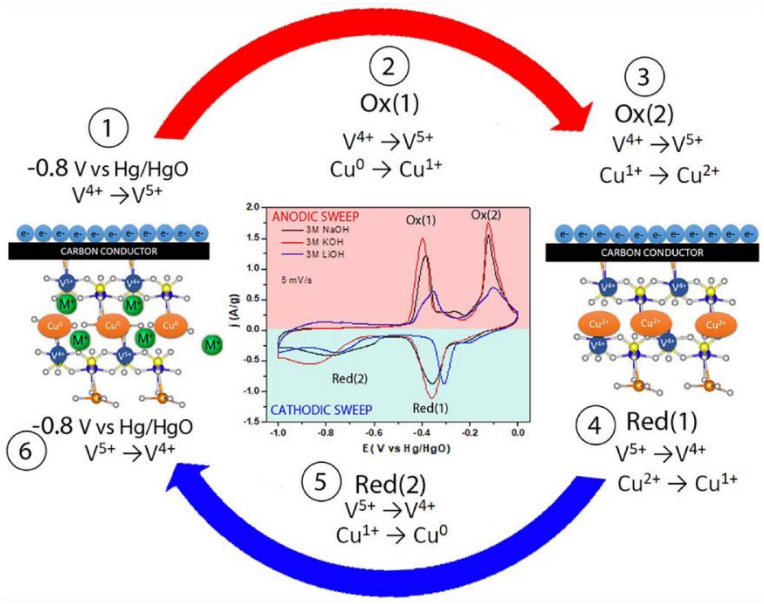

Figure 6. Scheme of the possible sequential oxidation/reduction processes of interlayered Cu^{2+} ions and V atoms of $Cu_{0.16}VOPO_4{\cdot}2.5H_2O$ in alkali electrolytes 3 M MOH (M = Li^{+}, Na^{-}, or K^{+}).

Table II. Specific charge of different electrodes based on $VOPO_4$ with interlayered species in different electrolytes.

Electrode	Specific charge (C/g) in: *3 M LiOH*	*3 M NaOH*	*3 M KOH*	Interlayer species	References
$VOPO_4{\cdot}2H_2O$	68	—	59	Water molecules	13
$K_{0.5}VOPO_4{\cdot}1.5H_2O$	11	—	15	Potassium ions and water molecules	14
$CTAB{\cdot}VOPO_4$	5	—	—	CTAB molecules	14
$Cu_{0.16}VOPO_4{\cdot}2.5H_2O$	93	114	126	Copper ions and water molecules	This work.

which ions diffuse into the crystalline structure and is determined using Eq. 4, based on a one-electron transfer process:

$$Active\ thickness = Q_D * S^{-1} * MM * F^{-1} * \rho^{-1} \quad [4]$$

Where Q_D is the diffusive charge in Cg^{-1}, S is the specific surface area of the active material in g cm^{-2}, MM is the molecular weight in g mol^{-1}, F is the Faraday constant, and ρ is the density of the active material in g cm^{-3}. A theoretical density of 2.66 g cm^{-3} was used for this calculation.

When 3 M LiOH is used as the electrolyte, the active thickness during the initial stage of the sequential oxidation process (−0.8 V vs Hg/HgO) is calculated to be 0.86 nm (equivalent to 1.3 unitary cells). In the subsequent Stage 2 (−0.35 V vs Hg/HgO), the active thickness increases to 1.7 nm (equivalent to 2.7 unitary cells), while in Stage 3 (−0.12 V vs Hg/HgO), it stabilizes at 1.0 nm (equivalent to 1.6 unitary cells).

For 3 M NaOH, the active thickness at the initial stage is 0.67 nm (equivalent to 1 unitary cell). At Stage 2, the maximum active thickness is calculated to be 3.14 nm (equivalent to 5 unitary cells), and at Stage 3, it is 1.98 nm (equivalent to 3 unitary cells). Finally, in 3 M KOH, the active thickness in the first stage is estimated to be 0.77 nm (equivalent to 1.2 unitary cells). At Stage 2, it reaches 3.6 nm (equivalent to 5.7 unitary cells), and at stage 3, it stabilizes at 1.9 nm (equivalent to 3 unitary cells).

A CuO film may form on the surface due to the oxidation of Cu^{2+} ions at high pH and potentials near the Ox(2) peak.[49] This stable CuO film inhibits the reversibility of electrochemical reactions, leading to the reduced intensity of the Red(2) peak. The rapid capacity loss observed in Fig. 3 can be attributed to the formation of a passivating layer of $CuO/Cu(OH)_2$ species, which diminishes the activity of both the Ox(1) and Red(2) peaks, thereby accelerating capacity fade.

After 5000 charge/discharge cycles, the capacitance retention tends to increase. This improvement is attributed to the complete formation of the CuO surface layer, where the reaction depicted in Eq. 5 is proposed to occur concomitantly with the emergence of new redox peaks at −0.2 V vs Hg/HgO in 3 M LiOH and −0.1 V vs Hg/HgO in 3 M NaOH and 3 M KOH electrolytes (Fig. SI6). The presence of Cu^{2+} ions in the interlayer space of vanadium phosphate significantly enhances the capacity due to the additional redox processes involving copper, as compared to previous studies of the electrochemical behavior of $VOPO_4$ with different interlayer species (Table II).

$$Cu^{2+} + 2OH^- \leftrightarrow CuO + H_2O + 2\,e^- \quad [5]$$

Conclusions

This study of $Cu_{0.16}VOPO_4{\cdot}2.5H_2O$ in alkali electrolytes provides valuable insights into the electrochemical processes occurring in this electrode material. Our findings align with previous investigations, confirming that water molecules in the interlayer space are essential for enhancing ion intercalation and improving charge/discharge rates. Furthermore, the presence of Cu^{2+} ions in the interlayer space significantly impacts the electrochemical performance of the $VOPO_4$, as evidenced by the increased capacity and the introduction of new redox reactions, even at high scan rates. These results highlight that engineering the interlayer space of layered $VOPO_4$ materials, such as by incorporating redox-active species like Cu^{2+}, is an effective strategy for enhancing electrochemical performance. Future work could focus on optimizing the interlayer environment to balance redox activity, ion intercalation, and long-term stability for advanced energy storage applications.

Acknowledgments

This research was supported by SECIHTI-Mexico, project number 255535. The authors also acknowledge the Mexican SECIHTI Research Network of Energy Storage.

ORCID

Jorge Alexis Zúñiga Martínez https://orcid.org/0009-0006-8850-4247
Roxana Berlanga Pérez https://orcid.org/0009-0009-5617-875X
Raúl Lucio Porto https://orcid.org/0000-0002-6894-9066
Domingo Ixcóatl García Gutiérrez https://orcid.org/0000-0001-6350-2161
Thierry Brousse https://orcid.org/0000-0002-1715-0377
Luis Alberto López Pavón https://orcid.org/0000-0002-7975-4571

References

1. S. Deebansok, J. Deng, E. Le Calvez, Y. Zhu, O. Crosnier, T. Brousse, and O. Fontaine, *Nat. Commun.*, **15**, 1133 (2024).
2. Y. Zhu, S. Deebansok, J. Deng, X. Wang, T. Brousse, F. Favier, and O. Fontaine, *Adv. Energy Mater.*, **14**, 2304317 (2024).
3. A. Byeon, M. Boota, M. Beidaghi, K. V. Aken, J. W. Lee, and Y. Gogotsi, *Electrochem. Commun.*, **60**, 199 (2015).
4. L. Kong, C. Zhang, J. Wang, D. Long, W. Qiao, and L. Ling, *Mater. Chem. Phys.*, **149**, 495 (2015).
5. J. Zhang, H. Chen, X. Sun, X. Kang, Y. Zhang, C. Xu, and Y. Zhang, *J. Electrochem. Soc.*, **164**, A820 (2017).
6. L. Kong, C. Zhang, J. Wang, W. Qiao, L. Ling, and D. Long, *Sci. Rep.*, **6**, 21177 (2016).
7. Z. Tong, H. Xu, G. Liu, J. Zhao, and Y. Li, *Electrochem. Commun.*, **69**, 46 (2016).
8. J. M. Li, K. H. Chang, and C. C. Hu, *Electrochem. Commun.*, **12**, 1800 (2010).
9. X. Li, J. Shao, J. Li, L. Zhang, Q. Qu, and H. Zheng, *J. Power Sources*, **237**, 80 (2013).
10. J. Zuñiga, R. Lucio, I. E. Moreno, T. Brousse, J. A. Aguilar, and L. A. Lopez, *J. Electrochem. Soc.*, **165**, A2349 (2018).
11. X. Bao, W. B. Zhang, L. Zhang, Y. W. Guo, X. Zhou, X. L. Zhang, X. W. Han, and J. Long, *J. Materiomics*, **8**, 833 (2022).
12. C. García, J. Zuñiga, R. Berlanga, L. Pavón, and R. Lucio, *Processes*, **12**, 1622 (2024).
13. J. Zuñiga, S. González, E. L. Calvez, R. Lucio, I. Eleazar, and T. Brousse, *J. Electrochem. Soc.*, **168**, 70531 (2021).
14. J. Zuñiga, S. Gonzalez, E. L. Calvez, R. Lucio, I. Eleazar, T. Brousse, and L. Pavón, *J. Electrochem. Soc.*, **168**, 090520 (2021).
15. V. Augustyn, J. Come, M. A. Lowe, J. W. Kim, P. Taberna, S. H. Tolbert, H. D. Abruña, P. Simon, and B. Dunn, *Nat. Mater.*, **12**, 518 (2013).
16. L. Benes, K. Melanova, V. Zima, M. Trchova, P. Capkova, and B. Koudelka, *J. Phys. Chem. Solids*, **67**, 956 (2006).
17. J. W. Johnson, A. J. Jacobson, J. F. Brody, and S. M. Rich, *Inorg. Chem.*, **21**, 3820 (1982).
18. L. Peng, Y. Zhu, X. Peng, Z. Fang, W. Chu, Y. Wang, Y. Xie, Y. Li, J. J. Cha, and G. Yu, *Nano Lett*, **17**, 6273 (2017).
19. Y. Naoki, H. Norihito, and O. Toshio, *Chem. Mater.*, **14**, 3882 (2002).
20. A. Chauvel, M. D. Roy, J. Besse, A. Benarbia, A. Legrouri, and A. Barroug, *Mater. Chem. Phys.*, **40**, 207 (1995).
21. P. Ayyappan and A. Rammanan, *Inorg. Chem.*, **37**, 3628 (1998).
22. M. Trchová, P. Capková, P. Matejka, K. Melánová, L. Benes, and E. Uhlírová, *J. Solid State Chem.*, **148**, 197 (1999).

23. K. C. Kirshenbaum, M. C. Menard, Y. J. Kim, A. C. Marschilok, K. J. Takeuchi, and E. S. Takeuchi, *J. Electrochem. Soc.*, **162**, A1537 (2015).
24. E. S. Takeuchi, Y. J. Kim, J. Huang, A. C. Marschilok, and K. J. Takeuchi, *J. Electrochem. Soc.*, **162**, A295 (2015).
25. L. Benes, K. Melánová, J. Svodoba, and V. Zima, *J Incl Phenom Macrocycl Chem*, **73**, 33 (2012).
26. Y. Zhang, R. C. Haushalter, and A. Clearfield, *J. Solid State Chem.*, **117**, 157 (1995).
27. P. Xiong et al., *Nat. Commun.*, **11**, 3297 (2020).
28. Z. Luo, E. Liu, T. Hu, Z. Li, and T. Liu, *Int. J. Ionics*, **21**, 289 (2015).
29. N. Park, *Electrochem. Commun.*, **3**, 553 (2001).
30. S. Nandanwar, S. Borkar, J. H. Cho, and H. J. Kim, *Catalysts*, **11**, 36 (2021).
31. S. Shinde, D. P. Dubal, G. S. Ghodake, P. G. Romero, S. Kim, and V. J. Fulari, *RSC Adv*, **5**, 30478 (2015).
32. Z. Wu, C. Lu, F. Ye, L. Zhang, L. Jiang, Q. Liu, H. Dong, Z. Sun, and L. Hu, *Adv. Funct. Mater.*, **31**, 2106816 (2021).
33. J. Wang, S. Tan, F. Xiong, R. Yu, P. Wu, L. Cui, and Q. An, *Chem. Commun.*, **56**, 3805 (2020).
34. Y. D. Luna and N. Bensalah, *Front. Mater.*, **8**, 645915 (2021).
35. Y. Zhu, Y. Qian, Z. Ju, Y. Ji, Y. Yan, Y. Liu, and G. Yu, *ACS Nano*, **14**, 13824 (2020).
36. M. Ren, Z. Zhou, L. Su, and X. Gao, *J. Power Sources*, **189**, 786 (2009).
37. X. Zhang, D. Yang, W. Liu, and X. Rui, *Front. Energy Res.*, **8**, 211 (2020).
38. J. Hyoung, J. W. Heo, M. S. Chae, and S.-T. Hong, *ChemSusChem*, **12**, 1069 (2019).
39. G. He, W. H. Kan, and A. Manthiram, *Chem. Mater.*, **28**, 682 (2016).
40. J. Liao, Q. Hu, B. Che, X. Ding, F. Chen, and C. Chen, *J. Mater. Chem. A*, **7**, 15244 (2019).
41. J. W. Long, D. Bélanger, T. Brousse, W. Sugimoto, M. Sassin, and O. Crosnier, *MRS Bull*, **36**, 513 (2011).
42. V. S. Muralidharan, *Anti-Corros. Methods Mater.*, **44**, 26 (1997).
43. M. D. Levi and D. Aurbach, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 4630 (1997).
44. D. Aurbach, M. D. Levi, E. Levi, H. Teller, B. Markovsky, G. Salitra, U. Heider, and L. Heider, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, 3024 (1998).
45. J. B. Mitchell et al., *ACS Energy Lett*, **4**, 2805 (2019).
46. G. M. Brisard, J. D. Rudnicki, F. McLarnon, and E. J. Cairns, *Electrochim. Acta*, **40**, 859 (1995).
47. N. Torto, T. Ruzgas, and L. Gorton, *J. Electroanal. Chem.*, **464**, 252 (1999).
48. J. Gomez Becerra, R. C. Salvarezza, and A. J. Arvia, *Electrochim. Acta*, **33**, 613 (1988).
49. J.-B. He, D.-Y. Lu, and G.-P. Jin, *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 689 (2006).

4.4 Bibliografía

[1] X. Zhang, L. Ji, O. Toprakci, Y. Liang y M. Alcoutlabi, *Polymer Rev,* vol. 51, pp. 239-264, 2011.

[2] P. Simon y Y. Gogotsi, *Nat. Mater,* vol. 7, nº 11, pp. 845-854, 2008.

[3] G. D. L. Torre, «Perspectivas del sector de energías renovables en México,» *El Economista,* 11 Septiembre 2018.

[4] H. Ibrahim, A. Ilinca y J. Perron, *Renew. Sustain. Energy Rev.,* vol. 12, nº 5, pp. 1221-250, 2008.

[5] Y. Zhang, H. Feng, X. Wu, L. Wang, A. Zhang, X. Tonchi , H. Dong , X. Li y L. Zhang, *Int. J. Hydrogen Energy,* vol. 34, nº 11, pp. 4889-4899, 2009.

[6] D. Scherson y A. Palencsár, *Electrochem. Soc. Interface,* vol. 15, nº 17, 2006.

[7] J. W. Long, D. Bélanger , T. Brousse, W. Sugimoto, M. Sassin y O. Crosnier, *MRS Bull,* vol. 36, nº 7, pp. 513-522, 2011.

[8] B. Conway, Electrochemical Supercapacitors Fundamentals and Technological Applications., Nueva York: Kluwer, 1999.

[9] Z. J., L. Cao, Y. Wu, Y. Gong, Z. Liu, H. Hoster, Y. Zhang, S. Zhang, S. Yang, Q. Yan, P. Ajayan y R. Vajtai, *Nano Lett.,* vol. 13, nº 2013, pp. 5408-5413.

[10] B. Saravanakumar, K. K. Purushothaman y G. Muralidharan, *ACS Appl. Mater. Interfaces. ,* vol. 4, pp. 4484-4490, 2014.

[11] S. Shi, C. Xu, C. Yang, J. Li, H. Du, B. Li y F. Kang, *Particuology,* vol. 11, pp. 371-377, 2013.

[12] M. F. El-Kady, V. String, S. Dubin y R. B. Kaner , *Science,* vol. 335, pp. 1326-1330, 2012.

[13] L. Lv, Y. Fan, Q. Chen, Y. Zhao, Y. Hu, Z. Zhang, N. Chen y L. Qu, *Nanotechnology,* vol. 25, p. 235401, 2014.

[14] A. Borestien, M. Noked, S. Okashy y D. Aurbach, *Journal of Electrochemical Society,* vol. 160, nº 8, pp. A1382-A1385, 2013.

[15] Y. Wang, Z. Shi, Y. Huang, Y. Ma, C. Wang, M. Chen y Y. Chen , *The Journal of Physical Chemistry C,* vol. 113, nº 30, pp. 13103-13107, 2009.

[16] R. R. Bi, X. L. Wu, F. F. Cao, L. Jiang, Y. G. Guo y L. J. Wan, *J. Phys. Chem. C.,* vol. 114, pp. 2448-2451, 2010.

[17] Y. C. Chen, Y. K. Hsu, Y. K. Lin, Y. Y. Horn, L. C. Chen y K. H. Chen, *Electrochimica Acta,* vol. 56, pp. 7124-7130, 2011.

[18] S. Wang, K. C. Ho, S. L. Kuo y N. L. Wu, *J. Electrochem. Soc.,* vol. 153, pp. A75-A80, 2006.

[19] L. Yang, Cheng, Y. Ding, X. Zhu, Z. L. Wang y M. Liu, *Nano Lett.,* vol. 12, pp. 321-325, 2012.

[20] Q. H. Do, C. Zeng, C. Zhan, B. Wang y Zheng, *J. Nanotechnol.,* vol. 2, pp. 1-8, 2011.

[21] R. Warren, F. Sammoura, F. Tounsi, M. Sanghadasa y L. Lin, *Journal of Materials Chemistry,* vol. 3, nº 30, pp. 15568-15575, 2015.

[22] M. Li, G. Sun, P. Yin, C. Ruan y K. Ai, *ACS Applied MAterials & Interfaces,* vol. 5, nº 21, pp. 11462-11470, 2013.

[23] N. Chen, J. Zhou, Q. Kang, H. Ji, G. Zhu, Y. Zhang, S. Chen, J. Chen, X. Feng y W. Hou, *Journal of Power Sources,* vol. 344, p. 185, 2017.

[24] Y. Wang , Y. Song y Y. Xia, *Chem. Soc. Rev.,* vol. 45, p. 5925, 2016.

[25] Y. Liu, S. Juang y Z. Shao, *Materials Today Advances,* vol. 7, p. 100072, 2020.

[26] P. Xiong, R. Ma, N. Sakai, X. Bai, S. Li y T. Sasaki, *ACS Appl. Mater. Interfaces,* vol. 9, nº 7, p. 6282, 2017.

[27] M. Yao, P. Wu, S. Cheng, L. Yang, Y. Zhu, M. Wang, H. Luo, B. Wang, D. Ye y M. Liu, *Physical Chemistry Chemical Physics,* vol. 9, nº 7, p. 6282, 2017.

[28] M. Yeager, W. Du, R. Si, D. Su, N. Marinkovíc y X. Teng, *J. Phys. Chem. C,* vol. 116, p. 20173, 2012.

[29] D. Wei, M. Scherer, C. Bower, P. Andrew, T. Ryhanen y U. Steiner, *Nano Letters,* vol. 12, p. 1857, 2012.

[30] C. Ling, R. Zhang y F. Mizuno, *J. Mater. Chem. A, 2, 31, 12330 (2014),* vol. 31, nº 2, p. 12330, 2014.

[31] C. Yang, L. Dong, Z. Chen y H. Lu, *J. Phys. Chem. C,* vol. 118, nº 33, pp. 18884-18891, 2014.

[32] L. Luan, H. Ding, M. Yang y H. Huang, *Inorg. Chem.,* vol. 54, pp. 19-21, 2015.

[33] J. B. Benziger y V. Guliants, *Catalisis Today,* vol. 33, pp. 49-56, 1997.

[34] N. Dupre, J. Gaubicher, T. L. Mercier, G. Wallez, J. Angenault y M. Quarton, *Solit State Ionics,* vol. 140, pp. 209-221, 2001.

[35] V. Zima, M. Vlcek y L. Benes, *Chem. Mater,* vol. 8, pp. 2505-2509, 1996.

[36] C. Wu, X. Lu, L. Peng, K. Xu, X. Peng, J. Huang y Y. Xie, *Nat. Commun,* vol. 4, pp. 1-7, 2013.

[37] C. J. Allen, Q. Jia, C. Chinnasamy, S. Mukerjee y K. M. Abraham, *J. Electrochem Soc.,* vol. 158, nº 12, pp. A1250-A1259, 2011.

[38] Y. Z. Zhang, X. J. Zhang, Q. Tang, D. H. Wu y W. Z. Zhou, *J. Alloy and Compounds,* vol. 522, pp. 167-171, 2012.

[39] V. Pralong, V. Caignaert y B. Raveau, *J. Mater. Chem.,* vol. 21, pp. 12188-12201, 2011.

[40] G. Wang, X. Lu, Y. Ling, T. Zhai, H. Wang, Y. Tong y Y. Li, *ACS Nano,* vol. 6, pp. 10296-10302, 2012.

[41] J. Zuñiga, R. L. Porto, I. E. Moreno, T. Brousee, J. A. Aguilar y L. López, *J. of The Electrochem. Soc.,* vol. 165, nº 10, pp. A2349-A2356, 2018.

[42] B. Yan, D. Bin, F. Ren, Z. Xiong, K. Zhang, C. Wang y Y. Du, *Catalyst,* vol. 198, nº 6, 2016.

[43] A. Mirghni, M. J. Madito, T. M. Masikhwa, K. Oyedotun, A. Bello y N. Manyala, *J. of Colloid and Interface Science,* vol. 494, pp. 325-337, 2017.

[44] Z. Luo, E. Liu, T. Hu, Z. Li y T. Liu, *I. J. of Ionics,* vol. 21, nº 1, pp. 289-294, 2015.

[45] A. Datta, S. Sakthivel, M. Kaur, A. M. Venezia, G. Pantaleo y A. Longo, *Microporous and Mesoporous Materials ,* vol. 128, nº 1, p. 213, 2010.

[46] R. L. Porto, R. Frappier, J. Ducros, C. Aucher, H. Mosqueda, S. Chenu, B. Chavillon , F. Tessier, F. Cheviré y T. Brousse, *Electrochim. Acta,* vol. 82, pp. 257-262, 2012.

[47] G. Wang, X. Lu, Y. Ling , T. Zhai y H. Wang, vol. 510275, nº 11, pp. 1-5, 2012.

[48] R. L. Porto, S. Bouhtiyya, J. Pierson, A. Morel, F. Capon, P. Boulet y T. Brousse, *Electrochim. Acta,* vol. 141, pp. 203-211, 2014.

[49] J. W. Lim, S. Vaughey, J. T. Harrison, W. T. Dussack, L. L. Jacobson y A. J. Johnson, *Solid State Ionics,* vol. 84, nº 3-4, pp. 219-226, 1996.

[50] J. Zuñiga, «Preparación de Microsupercapacitores Asimétricos Basados en Fosfatos de Vanadio y Fosfatos de Manganeso Nanoestructurados,» M.C. Tesis, Universidad Autónoma de Nuevo León, México, 2018.

[51] K. H. Lee, Y. Lee, S. Lee, J. S. Ha, S. S. Lee y J. G. Son, *Scientific Reports,* vol. 5, nº 13696, 2015.

[52] Z. -S. Wu, D. -W. Wang, W. Ren, J. Zhao, G. Zhou, F. Li y H. -M. Cheng, » *Advanced Functional Materials,* vol. 20, nº 20, pp. 3595-3602, 2010.

[53] X. Leng, J. Zou, X. Xiong y H. He, *Journal of Alloys and Compounds,* vol. 653, pp. 577-584, 2015.

[54] J. Shen, T. Li, W. Huang, Y. Long, N. Li y M. Ye, *Electrochimica Acta,* vol. 95, pp. 155-161, 2013.

[55] A. Sarkar, A. Kumar Satpati, V. Kumar y S. Kumar, *Electrochemical Acta,* vol. 167, pp. 126-131, 2015.

[56] M. Zhi, A. Manivannan, F. Meng y N. Wu, *Journal of Power Sources,* vol. 208, pp. 345-353, 2012.

[57] H. -M. Lee, G. H. Jeong, D. W. Kang, S. -W. Kim y C. -K. Kim, *Journal of Power Sources,* vol. 281, pp. 44-48, 2015.

[58] L. Pei, X. Zhang, L. Zhang, Y. Zhang y Y. Xu, *I. J. of Hydrogen Energy,* vol. 39, nº 36, pp. 21068-21075, 2014.

[59] Q. Ke, C. Tang, Y. Liu, H. Liu y J. Wang, *Materials Research Express,* vol. 1, nº 2, 2014.

[60] A. K. Das, S. Sahoo, P. Arunachalam, S. Zhang y J. -J. Shim, *RSC Advances,* vol. 6, pp. 107057-107064, 2016.

[61] L. Benes, K. Melánová, J. Svodoba y V. Zima, vol. 73, p. 33, 2012.

[62] L. Peng, Y. Zhu, X. Peng, Z. Fang, W. Chu, Y. Wang, Y. Xie, Y. Li, J. J. Cha y G. Yu, *Nano Letters,* vol. 17, pp. 6273-6279, 2017.

[63] P. Ayyappan y A. Rammanan, *Inorganic Chemistry,* vol. 37, p. 3628, 1998.

[64] A. Chauvel, M. d. Roy, J. Besse, A. Benarbia, A. Legrouri y A. Barroug, *Mater. Chem. Phys.,* vol. 40, p. 207, 1995.

[65] H. Li, J. Dong, D. Han, J. Hu, X. Li, F. Kang y D. Zhai, *App. Ener. Mater.,* vol. 4, p. 445, 2021.

[66] J. Liao, Q. Hu, B. Che, X. Ding, F. Chen y C. Chen, *J. Mat. Chem. A,* vol. 7, p. 15244, 2019.

[67] H. Lin, M. Wei y Y. Zhang, *Molecules,* vol. 30, nº 15, p. 3092, 2025.

[68] J. Peng, Y. Chen, Y. Huyan, N. Li y J. Wang, *App. Sur. Sci.,* vol. 623, p. 157060, 2023.

[69] R. Jin, Y. Fang, B. Gao, Y. Wan, Y. Zhou, G. Rui, W. Sun, P. Qiu y W. Luo, *Ind. Chem. Mater.,* vol. 3, p. 87, 2025.

[70] A. Chauhan, «Powder XRD Technique and its Applications in Science and Technology,» *J. Anal.Bioanal. Tech.,* vol. 5, nº 6, 2014.

[71] S. Chaturvedi, P. N. Dave y N. K. Shah, Formatex Research Center, 2012, pp. 946-952.

[72] D. A. Skoog, J. H. Holler y T. A. Nieman, Principios de Análisis Instrumental 5a edición, Madrid, España: McGraw Hill, 2001.

[73] R. P. Pueyo, «Fundamentos de Espectroscopía Raman,» de *Procesado y optimización de espectros Raman mediante técnicas de lógica difusa: aplicación a la identificación de materiales pictóricos*, Cataluña, Universitat Politècnica de Catalunya, 2005, p. 10.

[74] J. Zuñiga, S. González, E. L. Calvez, R. L. Porto, I. Eleazar y L. P. T. Brousse, *J. Electrochem. Soc.,* vol. 168, nº 7, p. 70531, 2021.

[75] S. Wang, J. Zhang, O. Gharbi, V. Vivier, M. Gao y M. E. Ozarem, *Nature Rev. Meth. Prim. ,* vol. 1, p. 41, 2021.

[76] D. Aurbach, *J. Power Sour.,* vol. 89, p. 206, 2000.

[77] A. R. C. Bredar, A. L. Chown, A. R. Burton y B. H. Farnum, *App. Ener. Mater.,* vol. 3, nº 1, p. 66, 2020.

[78] N. Park, *Electrochem. Commun.,* vol. 3, nº 10, p. 553, 2001.

[79] Y. Zhang, A. Clearflied y R. C. Haushalter, *J. Solid State Chem.,* vol. 117, p. 157, 1995.

[80] E. S. Takeuchi, Y. J. Kim, J. Huang, A. C. Marschilok y K. J. Takeuchi, *J. Electrochem.l Soc.,* vol. 162, p. A295, 2015.

[81] B. M. Azmi, T. Ishihara, H. Nishiguchi y Y. Takita, *Electrochim. Acta,* vol. 48, nº 2, pp. 165-170, 2002.

[82] H. R. Tietze, *Australian Journal of Chemistry,* vol. 34, nº 10, p. 2035, 1981.

[83] L. Hu, Z. Wu, C. Lu, F. Yei, R. Pang, Y. Liu y Z. Sun, *Electrochim. Acta,* vol. 45, nº 2, pp. 168, 2001.

[84] P. Xiong, F. Zhang, X. Zhang, S. Wang, H. Liu, B. Sun, J. Zhang, Y. Sun, R. Ma, Y. Bando, C. Zhou, Z. Liu, T. Sasaki y G. Wang, *Natur. Communications,* vol. 11, p. 3297, 2020.

[85] J. Zuñiga, S. Gonzalez, E. L. Calvez, R. L. Porto, I. Eleazar, T. Brousse y L. Pavón, *J. Electrochem.l Soc.,* vol. 168, nº 9, p. 1945, 2021.

[86] P. Borah y A. Datta, *App. Cat. A. Gen.,* vol. 379, nº 1, p. 19, 2010.

[87] M. Trchová, P. Capková, P. Matejka, K. Meláncová, L. Benes y E. Uhlírová, *J. Solid State Chem.,* vol. 148, p. 197, 1999.

[88] S. Shinde, D. P. Dubal, G. S. Ghodake, P. G. Romero, S. Kim y V. J. Fulari, *RSC Advances,* vol. 5, p. 30478, 2015.

[89] S. Nandanwar, S. Borkar, J. H. Cho y H. J. Kim, *Catalyst,* vol. 11, p. 36, 2021.

[90] Z. Wu, C. Lu, F. Ye, L. Zhang, L. Jiang, Q. Liu, H. Dong, Z. Sun y L. Hu, *Adv. Func. Mater.,* vol. 31, p. 2106816, 2021.

[91] J. Wang, S. Tan, F. Xiong, R. Yu, P. Wu, L. Cui y Q. An, *Chem. Commun.,* vol. 56, p. 3805, 2020.

[92] Y. D. Luna y B. N, *Front. Mater.,* vol. 8, p. 645915, 2021.

[93] Y. Zhu, Y. Qian, Z. Ju, Y. Ji, Y. Yan, Y. Liu y G. Yu, *ACS Nano,* vol. 14, nº 10, p. 13824, 2020.

[94] M. W. Iqbal, A. K. Singh, M. Z. Iqbal y J. Eom, *J. Phy. Con. Matter,* vol. 24, p. 335301, 2012.

[95] Q. Li, C. Liu, C. Chen, L. Xie, Y. Liu, Y. Li, Q. Kong y H. Wang, *Ener. Stor.Mater.,* vol. 8, p. 59, 2017.

[96] J. Ji, L. L. Zhang, H. Ji, Y. Li, X. Zhao, X. Bai, X. Fan, F. Zhang y R. S. Ruoff, *ACS Nano,* vol. 7, nº 7, p. 6237, 2013.

[97] Y. Zhu, S. Murali, M. D. Stoller, K. J. Ganesh, W. Cai, P. J. Ferreira, A. Pirkle, R. M. Wallace, K. A. Cyhosz, M. Thommes, D. Su, E. A. Stach y R. S. Ruoff, *Science,* vol. 332, p. 1537, 2011.

[98] S. Wang, J. Zhang, O. Gharbi, V. Vivier, M. Gao y M. E. Orazem, *Nat. Rev. Meth. Prim.,* vol. 1, p. 41, 2021.

[99] S. Buller, M. Thele, R. W. D. Doncker y E. Karden., *IEEE Trans. Ind. Appl.,* vol. 41, nº 3, 2005.

[100] W. Choi, H. Shin, J. M. Kim, J. Choi y W. Yoon, *J. Electrochem. Sci. Tech.,* vol. 11, nº 1, p. 1, 2020.

[101] V. S. Muralidharan, *Anti-Corr. Meth. Mater,* vol. 44, nº 1, p. 26, 1997.

[102] M. D. Levi y D. Aurbach, *J. Phys. Chem. B,* vol. 101, nº 23, p. 4630–4640, 1997.

[103] D. Aurbach, M. D. Levi, E. Levi, H. Teller, B. Markovsky, G. Salitra, U. Heider y L. Heider, *J. Electrochem. Soc.,* vol. 149, nº 9, p. 3024, 1998.

[104] M. Levi, K. Gamolsky, D. Aurbach, U. Heider y R. Oesten, *Electrochim. Acta.,* vol. 45, pp. 1781-1789, 2000.

[105] J. Hyoung, J. W. Heo, M. S. Chae y S.-T. Hong, *ChemSusChem,* vol. 12, nº 5, pp. 1069-1075, 2019.

[106] J. B. Mitchell, N. R. Geise, A. R. Paterson, N. Osti, Y. Sun, S. Fleischmann, R. Zhang, L. A. Madsen, M. F. Toney, D.-e. Jiang, A. I. Kolesnikov, E. Mamontov y V. Augustyn, *ACS Energy Lett. ,* vol. 4, nº 12 , p. 2805–2812, 2019.

[107] G. M. Brisard, J. D. Rudnicki, F. McLarnon y E. J. Cairns, *Electrochim. Acta,* vol. 40, nº 7, pp. 859-865, 1995.

[108] N. Torto, T. Ruzgas y L. Gorton, *J. Electroanal. Chem.,* vol. 464, pp. 252-258, 1999.

[109] J. Gomez Becerra, R. C. Salvarezza y A. J. Arvia, *Electrochim. Acta,* vol. 33, nº 5, pp. 613-621, 1988.

[110] J.-B. He, D.-Y. Lu y G.-P. Jin, *Appl. Surf. Sci.,* vol. 253, nº 2, pp. 689-697, 2006.

[111] G. G. Yadav, J. W. Gallaway, D. E. Turney, M. Nyce, J. Huang, X. Wei y S. Banerjee, *Natur. Commun.,* vol. 8, p. 14424, 2017.

[112] N. Ismail, M. Madian y A. A. El-Meligi, *J. All. Comp.,* vol. 588, pp. 573-577, 2014.

[113] P. A. Joy y S. Vasudevan, *Phys. Rev.,* vol. 46, nº 9, pp. 5134-5141, 1992.

[114] N. Ismail, Y. M. Temerk, A. A. El-Meligi, M. A. Badr y M. Madian, *J. Sol. Stat. Chem.,* vol. 183, pp. 984-987, 2010.

[115] A. J. Pattayil y V. Sukumaran, *J. Am. Chem. Soc.,* vol. 114, pp. 7792-7801, 1992.

[116] S. P. Sibley, A. H. Francis, E. Lifshitz y R. Clément, *Coll. Surf.,* vol. 82, pp. 205-215, 1994.

[117] A. Kuhn, R. Eger, J. Nuss y V. L. Bettina, *Z. Anorg. Allg. Chem.,* vol. 640, nº 5, pp. 689-692, 2014.

[118] C. Dietrich, D. Weber, S. Culver, A. Senyshyn, S. Sedlmaier, S. Indris, J. Janek y W. Zeier, *Am. Chem. Soc.,* vol. 56, pp. 6681-6687, 2017.

[119] N. Ismail, Y. M. Temerk, A. A. El-Meligi, M. A. Badr y M. Madian, *J. Sol. Stat. Chem.,* vol. 183, pp. 984-987, 2010.

[120] S. P. Sibley, A. H. Francis, E. Lifshitz y R. Clément, *Coll. Surf.,* vol. 82, pp. 205-215, 1994.

[121] N. Ismail, A. A. El-Meligi, Y. M. Temerk y M. Madian, *I. J. Hydro. Ener.,* vol. 35, nº 15, pp. 7827-7834, 2010.

[122] I. Lagadic, P. G. Lacroix y R. Clément, *Chem. Mater,* vol. 9, p. 2004, 1997.

[123] P. Xiong, F. Zhang, X. Zhang, S. Wang, H. Liu, B. Sun, J. Zhang, Y. Sun, R. Ma, Y. Bando, C. Zhou, Z. Liu, T. Sasaki y G. Wang, *Natur, Commun.,* vol. 11, p. 3297, 2020.