



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**FACULTAD DE QUÍMICA**

**MEJORAMIENTO DEL ALMACENAMIENTO  
ELECTROQUÍMICO DE IONES  $Zn^{2+}$  EN  $VO_x$  MEDIANTE  
LA EXFOLIACIÓN E INCORPORACIÓN DE  $rGO_q$**

**TESIS**  
**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**  
**QUÍMICO**

**PRESENTA**  
**EDGAR ARTURO QUINTANILLA SERRANO**



**CDMX**

**2024**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## **JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:**                   **Profesor: Francisco Javier Garfias Vásquez.**

**VOCAL:**                       **Profesor: José Martín Enrique Carreto Cortés.**

**SECRETARIO:**               **Profesor: Próspero Acevedo Peña.**

**1er. SUPLENTE:**   **Profesor: Marco Polo Jiménez Segura.**

**2° SUPLENTE:**               **Profesor: Tania Ariadna García Mejía.**

## **SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**LABORATORIO NACIONAL DE CONVERSIÓN Y ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA, CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA UNIDAD LEGARIA, INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, 11500, CIUDAD DE MÉXICO, MÉXICO.**

**ASESOR DEL TEMA: PRÓSPERO ACEVEDO PEÑA.**

**SUSTENTANTE: EDGAR ARTURO QUINTANILLA SERRANO.**

# ÍNDICE

<b>1. Introducción.....</b>	<b>5</b>
<b>1.1. Antecedentes. ....</b>	<b>6</b>
<b>2. Marco teórico.....</b>	<b>9</b>
<b>2.1. Almacenamiento electroquímico de energía.....</b>	<b>9</b>
<b>2.2. Baterías recargables. ....</b>	<b>10</b>
<b>2.3. Baterías de ion zinc (ZIBs).....</b>	<b>12</b>
<b>2.4. Materiales para cátodo en ZIBs. ....</b>	<b>13</b>
<b>2.5. Materiales a base de óxidos de vanadio. ....</b>	<b>15</b>
<b>2.6. VO<sub>x</sub> laminares en baterías de ion zinc. ....</b>	<b>17</b>
<b>2.7. Óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido.....</b>	<b>18</b>
<b>2.8. Oxidación y reducción de GO. ....</b>	<b>20</b>
<b>2.9. Reducción química (monohidrato de hidracina como agente reductor).....</b>	<b>22</b>
<b>3. Objetivo. ....</b>	<b>23</b>
<b>4. Objetivos particulares. ....</b>	<b>23</b>
<b>5. Hipótesis.....</b>	<b>24</b>
<b>6. Metodología. ....</b>	<b>24</b>
<b>6.1. Materiales y equipos. ....</b>	<b>24</b>
<b>6.2. Equipos: Caracterización estructural, espectroscópica y morfológica.....</b>	<b>25</b>
<b>6.3. Equipos: Evaluación electroquímica. ....</b>	<b>25</b>
<b>6.4. Metodología para la síntesis de materiales. ....</b>	<b>25</b>
<b>6.4.1. Obtención de precursores grafénicos.....</b>	<b>26</b>
<b>6.4.1.1. Síntesis de óxido de grafeno mediante el Método de Hummers modificado     (Obtención de GO).....</b>	<b>26</b>
<b>6.4.1.2. Reducción química de óxido de grafeno usando como agente reductor monohidrato     de hidracina (Obtención de rGO<sub>q</sub>).....</b>	<b>27</b>
<b>6.4.2. Síntesis de óxido de vanadio IV (VO<sub>2</sub>). ....</b>	<b>27</b>
<b>6.4.3. Modificaciones al óxido de vanadio IV (VO<sub>2</sub>). ....</b>	<b>28</b>
<b>6.4.3.1. Exfoliación de VO<sub>2</sub> (formación de VO<sub>x</sub>).....</b>	<b>28</b>
<b>6.4.3.2. Acoplamiento de rGO<sub>q</sub> a VO<sub>2</sub> (formación de composito rGO<sub>q</sub>@VO<sub>2</sub>). ....</b>	<b>29</b>
<b>6.5. Sistema electroquímico. ....</b>	<b>29</b>

6.5.1.	<i>Formación del electrodo</i> .....	29
6.5.2.	<i>Ensamble de celda electroquímica.</i> .....	30
7.	<i>Resultados y discusión.</i> .....	31
7.1.	<i>Caracterización estructural.</i> .....	31
7.1.1.	<i>Difracción de rayos X (DRX).</i> .....	31
7.2.	<i>Caracterización espectroscópica.</i> .....	34
7.2.1.	<i>Espectroscopía FTIR.</i> .....	34
7.2.2.	<i>Espectroscopía Raman.</i> .....	36
7.2.3.	<i>Espectroscopía de fotoelectrones inducidos por rayos X (XPS).</i> .....	38
7.2.4.	<i>Resonancia paramagnética electrónica (EPR).</i> .....	43
7.3.	<i>Caracterización morfológica.</i> .....	45
7.3.1	<i>Microscopía electrónica de barrido (SEM).</i> .....	45
7.5.	<i>Evaluación electroquímica.</i> .....	47
7.5.1.	<i>Voltamperometría Cíclica.</i> .....	47
7.5.2.	<i>Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).</i> .....	55
7.5.3.	<i>Análisis de curvas GCD (curvas de carga y descarga galvanostáticas).</i> .....	59
7.5.4.	<i>Técnica de titulación intermitente galvanostática (GITT: galvanostatic intermittent tritiation technique).</i> .....	66
7.5.5.	<i>Evaluación del estado de oxidación del Vanadio en <math>rGO_4@VO_x</math> y de la inserción/deinserción de iones <math>Zn^{2+}</math> durante la carga y la descarga a través de XPS ex situ.</i> .....	69
8.	<i>Discusión de resultados:</i> .....	73
9.	<i>Conclusiones.</i> .....	78
9.1.	<i>Recomendaciones.</i> .....	81
10.	<i>Referencias.</i> .....	82

## ***1. Introducción.***

A lo largo del tiempo se ha buscado la innovación, sustentabilidad y factibilidad de las creaciones del ser humano; en el campo de la electroquímica no hay excepciones, la necesidad de crear dispositivos de almacenamiento y conversión de energía más innovadores, rentables y agradables con el ambiente ha sido una carrera de tiempo completo para científicos e investigadores de esta área, entre los más destacables están las baterías de ion litio (LIB) [1]–[4], que han sido las fuentes de energía dominantes para los vehículos eléctricos (VE) [5]–[7] y los sistemas de almacenamiento de energía (SAE) [8]–[11]. Sin embargo, el desarrollo de alternativas a las LIB es esencial para satisfacer la creciente demanda de baterías recargables. En los últimos años, el desarrollo de alternativas a las baterías de ion litio han tenido un auge sobresaliente. Este interés aumentó con el desarrollo de otro tipo de baterías tales como las de ion  $K^+$  y ion  $Na^+$ , debido a la abundancia de estos elementos y a su bajo costo. Sin embargo, la alta reactividad del Sodio y Potasio aún sigue siendo una gran preocupación, y sus radios iónicos más grandes que el del Litio dificultan encontrar materiales para cátodo y ánodo apropiados que puedan acomodar de manera reversible estos cationes. Mientras tanto, las baterías recargables, multivalentes, de iones metálicos (e.g.  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  y  $Al^{3+}$ ) han llamado mucho la atención no solo porque utilizan cationes polivalentes abundantes en la tierra, sino también por su seguridad mejorada y alta densidad de energía volumétrica. A pesar de ello, la disponibilidad de electrolitos que sean compatibles para el recubrimiento/desprendimiento de Magnesio, Calcio y Aluminio sigue siendo uno de los principales desafíos que enfrentan estas baterías, ya que los electrolitos actuales provocan la corrosión de los ánodos y conducen a la formación de capas superficiales inactivas. Además, muchos cátodos que se han propuesto no pueden adaptarse fácilmente a la movilidad de los iones debido a la fuerte interacción electrostática entre los iones de los metales multivalentes y los cátodos hospedadores [12], [13].

Ahora bien, de entre las alternativas antes mencionadas destacan las baterías de ion zinc (ZIBs), baterías recargables de segunda generación formadas de un ánodo de Zinc metálico, un electrolito que contiene Zinc y un cátodo para almacenar iones  $Zn^{2+}$ . Dentro de las características más atractivas de este tipo de baterías se encuentran: (1) la diversidad de electrolitos, incluyendo electrolitos acuosos y no acuosos; (2) el potencial redox del Zinc (-0.763 V vs. Electrodo estándar de hidrógeno [SHE]) que permite a la batería trabajar en

electrolitos acuosos, lo cual es difícil de llevar a cabo con otras baterías de iones diferentes; (3) seguridad mejorada y toxicidad reducida (en medio acuoso y con un bajo impacto ambiental respectivamente); y (4) la reversibilidad del recubrimiento/desprendimiento del Zinc en donde el electrolito casi neutro o ligeramente ácido (e.g., pH=3.6-6.0) puede evitar la formación de dendritas de Zinc y de ZnO como producto secundario.

Por otra parte, el desarrollo de materiales para cátodo con excelente desempeño en este tipo de baterías ha ido en aumento con el paso del tiempo. Con el paso del tiempo, una amplia variedad de materiales a base de manganeso (e.g.  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>,  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>,  $\epsilon$ -MnO<sub>2</sub>,  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>,  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>, espinela MnO<sub>2</sub>, etc), análogos de azul de Prusia (PBAs), óxidos con estructura de espinela, materiales para cátodo orgánicos hasta los compuestos a base de Vanadio, óxidos de vanadio y su amplia gama de derivados versátiles (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, M<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·nH<sub>2</sub>O, M<sub>x</sub>V<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, M<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, M<sub>x</sub>VO<sub>2</sub>, etc), permiten la continua mejora del almacenamiento y conversión electroquímica de energía [12], [13]. De estos últimos materiales previamente mencionados, aquellos compuestos a base de vanadio en forma de óxidos laminares (VO<sub>x</sub>) han demostrado ser de las mejores opciones como materiales para cátodo en baterías de ion zinc. Estos óxidos de vanadio laminares, como materiales para cátodo han mostrado capacidades específicas, retención de la capacidad y estabilidades altas, lo cual es ideal en el desarrollo de este tipo de baterías. Por lo tanto, la versatilidad de estos materiales permite la optimización y mejora de estos, y en consecuencia, la mejora de la batería de ion zinc. Y entre las alternativas que se han estudiado para mejorar estos materiales se encuentran: la intercalación de moléculas orgánicas entre las láminas formadas por los óxidos de vanadio y el acoplamiento de materiales grafénicos sobre las láminas para potenciar su respuesta electroquímica. Dichos tratamientos se llevan a cabo con el fin de mejorar el almacenamiento electroquímico de iones Zn<sup>2+</sup>.

### ***1.1. Antecedentes.***

Dentro del campo de la electroquímica, el área de conversión y almacenamiento de energía ha experimentado un auge enorme durante las últimas décadas tras el desarrollo de dispositivos de almacenamiento de energía como lo son celdas de combustible, baterías recargables, supercapacitores y capacitores de doble capa eléctrica; entre estos dispositivos, las baterías recargables cuentan con una vasta gama de ellas destacando las baterías de ion

litio, las baterías de Níquel/Cadmio, las baterías de NiMh (Níquel/Hidruro metálico), la batería de LFP (ferrofosfato de litio), etc. Sin embargo, las dificultades que conlleva desde la extracción hasta la producción y posterior desecho/tratamiento de este tipo de baterías ha generado una gran preocupación a nivel global debido al impacto medioambiental que desembocan las acciones anteriores, por lo tanto, la comunidad científica se ha dedicado a encontrar y desarrollar alternativas más amigables con el medio ambiente. Entre tantas opciones, las baterías acuosas de ion zinc (AZIBs) sobresalen dado su vasto número de materiales para cátodo, así como el alto rendimiento electroquímico que estos entregan. Entre los materiales para cátodo en las AZIBs a base de vanadio, los principalmente estudiados son los óxidos de vanadio laminares, los de estructura de túnel, así como a los vanadatos [14]–[16]. Estas características estructurales facilitan el proceso de extracción e inserción de los iones  $Zn^{2+}$  durante el proceso de carga y descarga, respectivamente. Sin embargo, a pesar del gran progreso en el control de los canales de difusión de ion zinc, y de la estructura cristalina, aún existen puntos clave que necesitan ser estudiados a profundidad [17]–[20].

Los óxidos de vanadio son compuestos versátiles dada su amplia gama de estructuras y la posibilidad de sintonizar sus propiedades para poder mejorar el desempeño electroquímico de los óxidos en el almacenamiento de iones. En las baterías de ion zinc, los materiales para cátodo a base de vanadio, además que en los últimos cinco años ha habido un incremento en el número de publicaciones [14], [21], [22], debido a , en primer lugar, su destacable clasificación dentro de los materiales para cátodo en baterías de ion zinc acuosas, con capacidades de almacenamiento de hasta  $500 \text{ mAhg}^{-1}$  [14], en segundo lugar, a la versatilidad para la mejora de sus características estructurales, que abarcan, por un lado, la intercalación de moléculas orgánicas (e.g. agua, dopamina, 4-aminopiridina, tetrahidrofurano); polímeros conductores (e.g. polipirrolidona, polipirrol, polianilina, poli(óxido de etileno)) [23]–[30]; o cationes de moléculas orgánicas (e.g. dicación de etilendiamina, dicación de piperidina protonada) [31], así como de iones metálicos monovalentes y multivalentes (e.g.  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $NH_4^+$ ,  $Li^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Cs^+$ ,  $K^+$ ) [32]–[38], que aumentan la distancia interlamina. Adicionalmente, la formación de heteroestructuras (e.g. compositos) con precursores grafénicos [34], [39]–[45] que mejoren la conductividad electrónica no tan alta de los óxidos de vanadio, permiten que los procesos redox aumenten su cinética. Lo anterior se realiza con el propósito de mejorar el almacenamiento electroquímico de iones zinc, así



como el transporte electrónico durante los procesos redox que toman lugar de manera simultánea al proceso de almacenamiento de iones zinc.

Las publicaciones acerca de AZIBs con materiales a base de vanadio en forma de óxidos laminares estudian el impacto de las mejoras sobre estos materiales a través de diversos tipos de caracterización. Para la parte estructural, la técnica de difracción de rayos X (DRX) es primordial ya que permite identificar si la intercalación de moléculas orgánicas e inserción de iones  $Zn^{2+}$  se están llevando a cabo, además, también permite identificar si ha ocurrido un cambio de fase en la estructura cristalina. La microscopía electrónica de barrido (SEM) es fundamental para el análisis morfológico; por otra parte, la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopía Raman y espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) son esenciales para la caracterización espectroscópica. Mientras tanto, para la evaluación electroquímica es importante apoyarse de técnicas como voltamperometría cíclica (CV), espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), cronopotenciometría (CP), y titulación galvanostática intermitente (GITT).

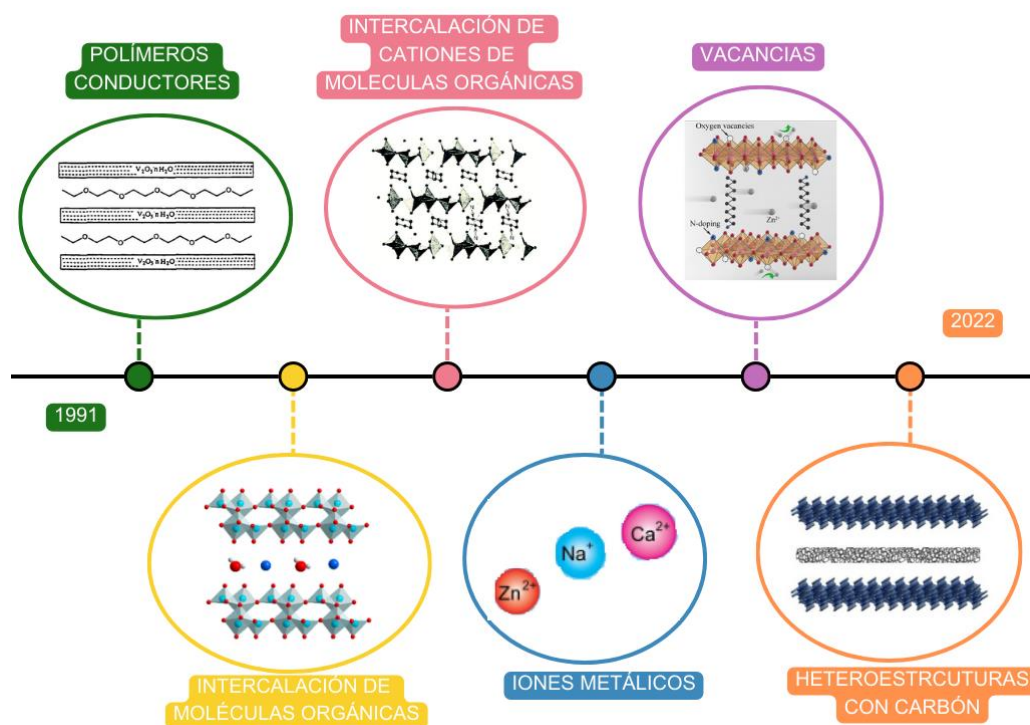


Imagen 1. Avances a lo largo del tiempo donde se marca el inicio de las modificaciones a las estructuras de óxidos de vanadio laminares, destacando las más importantes desde el año 1996 hasta el año 2022).

## ***2. Marco teórico.***

### ***2.1. Almacenamiento electroquímico de energía.***

Los procesos de conversión y almacenamiento de energía electroquímica (EECS) desempeñan un papel fundamental en la conversión, el almacenamiento y la utilización de energía sostenible desde los recursos hasta los usuarios finales de varios dispositivos, como celdas solares, celdas de combustible, electrolizadores, baterías y supercondensadores. El mecanismo predominante de tales dispositivos involucra la transformación de energía química en energía eléctrica, o viceversa, por medio de reacciones redox. Los procesos de EECS se basan en varios componentes y aspectos del dispositivo, por ejemplo, nuevos electrocatalizadores, la microestructura, la fabricación de electrodos, el electrolito, la arquitectura del sistema, varios componentes de soporte y sistemas de larga duración.

Las celdas y sistemas electroquímicos juegan un papel clave en una amplia gama de sectores industriales. Estos dispositivos son tecnologías habilitadoras fundamentales para la energía renovable; gestión, conservación y almacenamiento de energía; control/monitoreo de la contaminación; y reducción de gases de efecto invernadero. En el pasado se ha desarrollado un gran número de tecnologías de energía electroquímica. Estos sistemas continúan siendo optimizados en términos de costo, vida útil y rendimiento, lo que lleva a su expansión continua en sectores de mercados emergentes y existentes. A las tecnologías más consolidadas, como las baterías y los sensores, se suman tecnologías emergentes, como las celdas de combustible, las baterías de iones de litio de gran formato, los reactores electroquímicos; membranas de transporte de iones y supercondensadores. Esta creciente demanda de sistemas de energía electroquímica junto con la creciente madurez de una serie de tecnologías está teniendo un efecto significativo en el esfuerzo global de investigación y desarrollo que está aumentando tanto en tamaño como en profundidad. Se están desarrollando varias tecnologías nuevas que tendrán un impacto sustancial en el medio ambiente y en la forma en que producimos y utilizamos la energía. En vista de la demanda mundial de energía proyectada y los crecientes niveles de gases de efecto invernadero y contaminantes (NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, partículas finas), existe una necesidad bien establecida de nuevas tecnologías energéticas que proporcionen soluciones limpias y respetuosas con el medio ambiente para satisfacer las necesidades de los usuarios.

En el futuro energético, los sistemas de energía electroquímica jugarán un papel clave en la sostenibilidad energética; conversión, conservación y almacenamiento de energía; control/monitoreo de la contaminación; y reducción de gases de efecto invernadero. En general, tales sistemas ofrecen altas eficiencias, son de construcción modular y producen baja contaminación. En las aplicaciones de la vida real, ahora se están reconociendo las limitaciones de las soluciones de energía basadas en tecnología de almacenamiento o generación de energía única. En muchos casos, los requisitos (por ejemplo, tiempo de respuesta, capacidad de potencia, densidad de energía, etc.) para las tecnologías de almacenamiento de energía superan con creces los límites de rendimiento de las soluciones de tecnología energética actuales y, en algunos casos, también superan los límites teóricos de una tecnología determinada. Por lo tanto, existe una demanda global sustancial actual y futura (aplicaciones nuevas) de soluciones de energía híbrida o fuentes de energía para optimizar el costo, la eficiencia, la confiabilidad y la vida útil al mismo tiempo que se cumplen los requisitos de rendimiento de las aplicaciones. En este sentido, se espera que muchas tecnologías de energía electroquímica desempeñen un papel clave [46].

## ***2.2. Baterías recargables.***

A medida que los dispositivos eléctricos y electrónicos se vuelven partes cada vez más esenciales en la sociedad moderna, somos cada vez más dependientes de nuestras fuentes de energía eléctrica. Las baterías son uno de los dispositivos más prácticos para almacenar energía eléctrica. Como tales, son componentes vitales en dispositivos eléctricos y electrónicos que van desde teléfonos celulares hasta satélites. Los avances recientes en la tecnología de las baterías, tanto en los nuevos tipos de baterías como en las mejoras de las baterías existentes, han impulsado un aumento en las aplicaciones de las baterías. Las baterías se pueden dividir en baterías primarias y secundarias. Las baterías primarias (e.g. baterías alcalinas de manganeso), no se pueden cargar eléctricamente. Sin embargo, las baterías secundarias, funcionan como dispositivos hospedadores (baterías recargables) que pueden cargarse eléctricamente, lo que ofrece ahorros en costos y recursos [47].

La batería de almacenamiento, batería secundaria, o acumulador de carga es una celda o combinación de celdas en las cuales las reacciones de celda son reversibles. Esto quiere decir que las condiciones químicas originales dentro de la celda pueden ser restauradas mediante el paso de un flujo de corriente a través de esta: que es, mediante la carga desde una fuente externa. Estas baterías se emplean diversas aplicaciones entre las que se encuentran: transporte, telefonía, y fuentes de iluminación de emergencia. Una batería recargable ideal cuenta con baja resistencia, simplicidad, una fácil y resistente construcción, así como durabilidad y bajo costo [48].

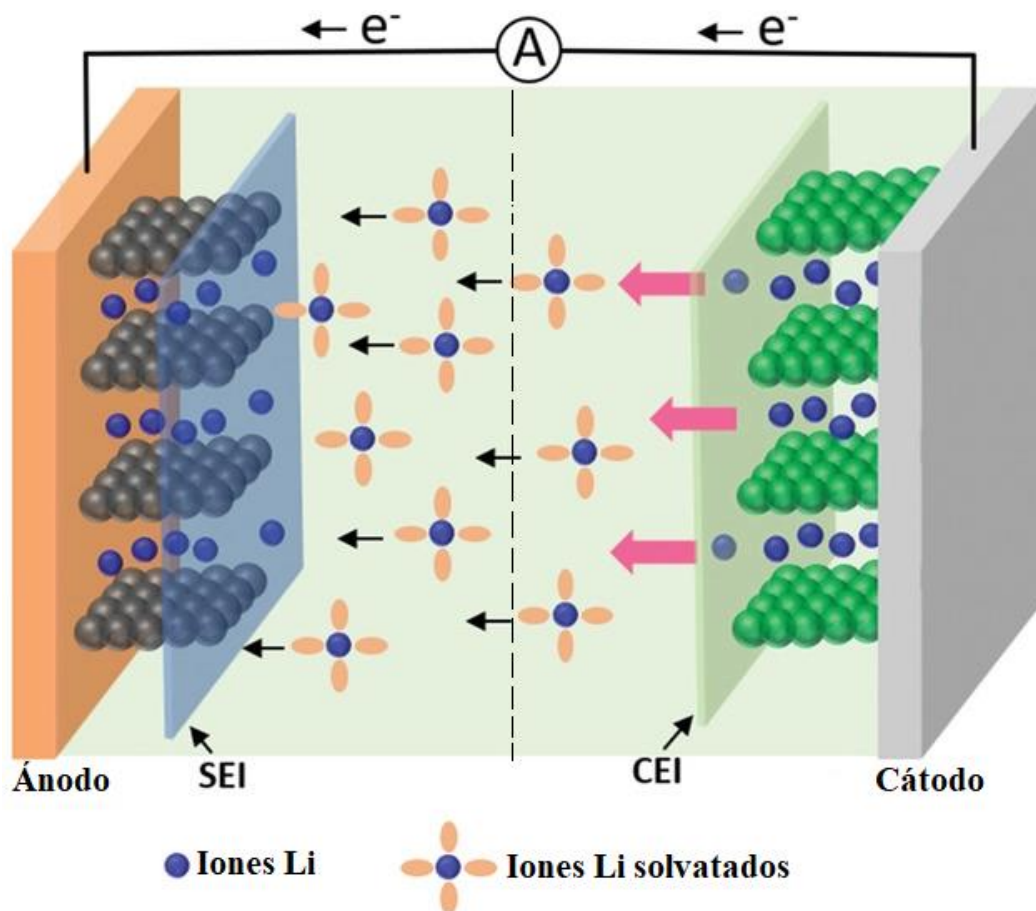


Imagen 2. Esquema de batería de ion Litio: una batería recargable de segunda generación, compuesta de un cátodo, un ánodo, un electrolito soporte, y un separador que impide el contacto entre electrodos, además de ser permeable a iones.

Obviamente, la demanda del mercado es una enérgica fuerza impulsora para la investigación y el desarrollo de baterías recargables. Entre los objetivos generales de diseño de baterías secundarias a nivel industrial se encuentran: una mayor densidad de energía, un ciclo de vida superior, bajos costos, el respeto por el medio ambiente y un funcionamiento seguro. En los últimos años, las baterías recargables han tenido un gran avance en aplicaciones industriales, las cuales brindan soluciones efectivas para el aprovechamiento de la energía eléctrica renovable [47], [49].

### **2.3. Baterías de ion zinc (ZIBs).**

La preocupación por el cambio climático y la escasez de energía crece en todo el mundo, y las fuentes de energía renovable se han vuelto un foco de atención mundial. Sin embargo, el desarrollo de nuevas tecnologías energéticas está limitado por la inherente naturaleza intermitente de las fuentes y el almacenamiento de energía. En consecuencia, el desarrollo de sistemas de almacenamiento y conversión de energía electroquímica sostenibles, respetuosos con el medio ambiente y económicos han recibido una extensa atención. En años recientes las baterías recargables han ofrecido soluciones efectivas para el uso de electricidad sustentable, entre varios sistemas de almacenamiento de energía, las baterías de ion litio (LIB), con una alta densidad de energía y largo ciclo de vida, dominan el mercado comercial de baterías recargables y se encuentran en casi todo dispositivo portátil y vehículo eléctrico. A pesar de eso, el alto costo, la baja abundancia de recursos naturales y el uso de electrolitos orgánicos inflamables dificultan la aplicación de LIBs en baterías para almacenamiento de energía a gran escala. Recientemente, la abundancia natural de metales tales como Na, K, Mg, Zn y Al ha sido analizada como potenciales sustitutos para el litio metálico [50]. No obstante, Na, K y Mg son inestables en disoluciones acuosa. De manera análoga, el  $\text{Al}^{3+}$  tiene un radio iónico más pequeño que  $\text{Li}^+$ , pero su potencial estándar es más negativo que el potencial de reducción del agua, limitando su aplicación práctica [51], [52]. A diferencia de los metales antes mencionados, el Zn ha atraído ampliamente la atención debido a su alta capacidad teórica, estabilidad en disolución acuosa, y bajo costo. Desde que Volta et al. usaron Zn metálico en su primera batería en 1799, el ánodo de Zn ha sido considerado como un material para ánodo ideal en varias baterías a base de zinc ya sean primarias o secundarias. Este metal cuenta con propiedades atractivas para el área de almacenamiento de energía,

especialmente la alta capacidad del Zn metálico, el potencial redox relativamente bajo (-0.76 V vs. SHE), la alta seguridad y bajo costo que ofrece [53]. En este tipo de baterías involucra dos electrones por el par redox  $Zn^{2+}/Zn$  durante los procesos reversible de carga-descarga, los cuales pueden llevarse a cabo por la migración de especies a base de Zn. Ahora bien, la composición de las ZIBs es muy similar a la de las LIBs, la cual consiste en: algún material para cátodo como hospedador que sea capaz de acomodar iones  $Zn^{2+}$  en su estructura, un electrolito ligeramente ácido o alcalino, un separador, y un ánodo de Zn. El material hospedador para cátodo es también un componente crucial que determina el rendimiento electroquímico de la batería, sin embargo, a veces la estructura de los materiales hospedadores colapsa y otros problemas se presentan incluyendo: transiciones de fase incontrolables y la formación de productos secundarios que conducen a la caída de la capacidad de almacenamiento y de la estabilidad de las ZIBs. Es entonces necesario un mayor desarrollo apropiado y estable de materiales para cátodo que mejoren el rendimiento electroquímico de las ZIBs [54], [55].

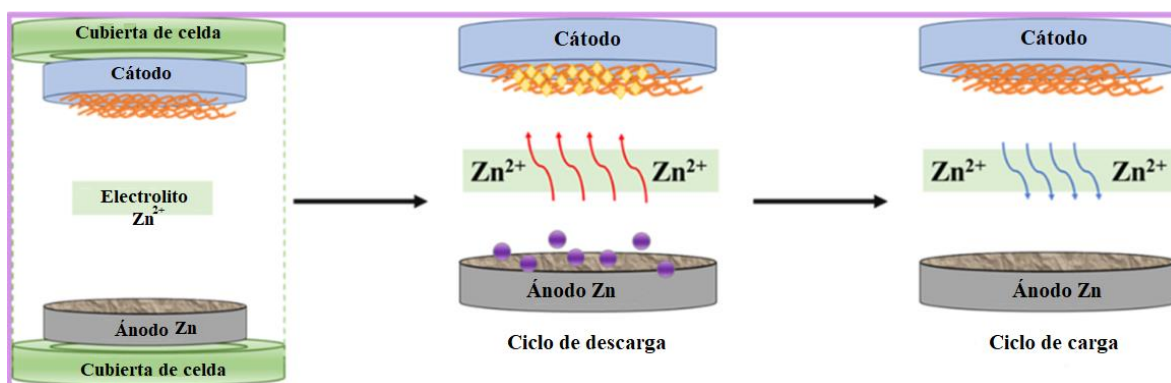


Imagen 3. Esquema de batería de ion Zinc, además de los procesos de carga y descarga que se llevan a cabo en esta batería.

#### 2.4. *Materiales para cátodo en ZIBs.*

El reto más grande que bloquea la aplicación de ARZIBs es la falta de materiales que sean óptimos para cátodo, con alta capacidad reversible, excelente capacidad de ciclo y un voltaje de operación adecuado. Los iones divalentes  $Zn^{2+}$  muestran interacciones electrostáticas fuertes con las estructuras hospedadoras y un gran efecto de impedimento estérico, induciendo la pobre ciclabilidad y la lenta cinética de intercalación.

Es aparente que las reglas de diseño para procesos de intercalación/almacenamiento de iones multivalentes son fundamentalmente diferentes de aquellas de iones monovalentes. Algunos materiales están actualmente reportados como materiales para cátodo en ZIBs, incluyendo óxidos a base de manganeso, materiales a base de vanadio, análogos de azul de Prusia, compuestos polianiónicos, disulfuros metálicos, y compuestos orgánicos [56]. Hasta ahora, varios tipos de materiales para cátodo en ZIBs han sido desarrollados, la mayoría de los cuales exhiben un amplio espacio en forma túnel, laminas y redes 3D que pueden aportar el suficiente espacio para albergar iones Zinc. Entre ellos, los materiales a base de óxidos de manganeso y óxidos de vanadio son los más ampliamente usados como material para cátodo debido a la variedad de estructuras cristalinas y múltiples estados de oxidación que poseen, lo cual hace que generalmente exhiban un rendimiento electroquímico superior que el de otro tipo de materiales para cátodo. Además de la selección de materiales para cátodo, la morfología de los materiales, así como el diseño del cátodo se ha vuelto un punto crítico en los últimos años [57].

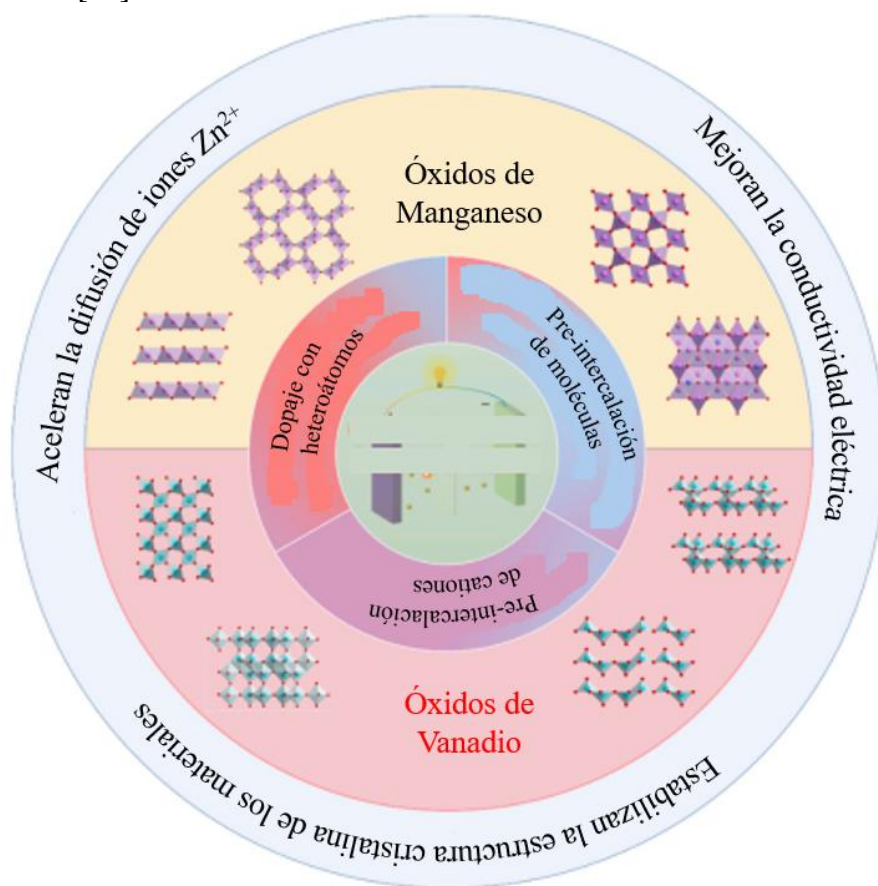


Imagen 4. Esquema de materiales para cátodo en ZIBs.

## 2.5. Materiales a base de óxidos de vanadio.

Muchos trabajos se han hecho acerca de cátodos basados en óxidos de manganeso y en análogos de azul de Prusia. Sin embargo, su pobre rendimiento cíclico y limitada capacidad reducen sus aplicaciones prácticas. Los compuestos a base de vanadio han recibido una especial atención en ZIBs gracias a sus múltiples estados de valencia y altas capacidades. Con base en el hecho de que la diversidad de estructuras poliédricas de coordinación de V-O conducen a varios tipos de óxidos de vanadio, las siguientes estructuras pueden presentarse de acuerdo con el poliedro de coordinación de V: tetraedro ( $V^{5+}$ ), bipirámide cuadrada, bipirámide trigonal, octaedro regular distorsionado ( $V^{4+}$  o  $V^{5+}$ ) y octaedro regular ( $V^{3+}$ ). Estas estructuras muestran cambios continuos en paralelo con los cambios en los estados de oxidación del vanadio que permiten la inserción-extracción de iones zinc sin destruir las estructuras de los óxidos de vanadio [58], tal como lo muestra la imagen 5:

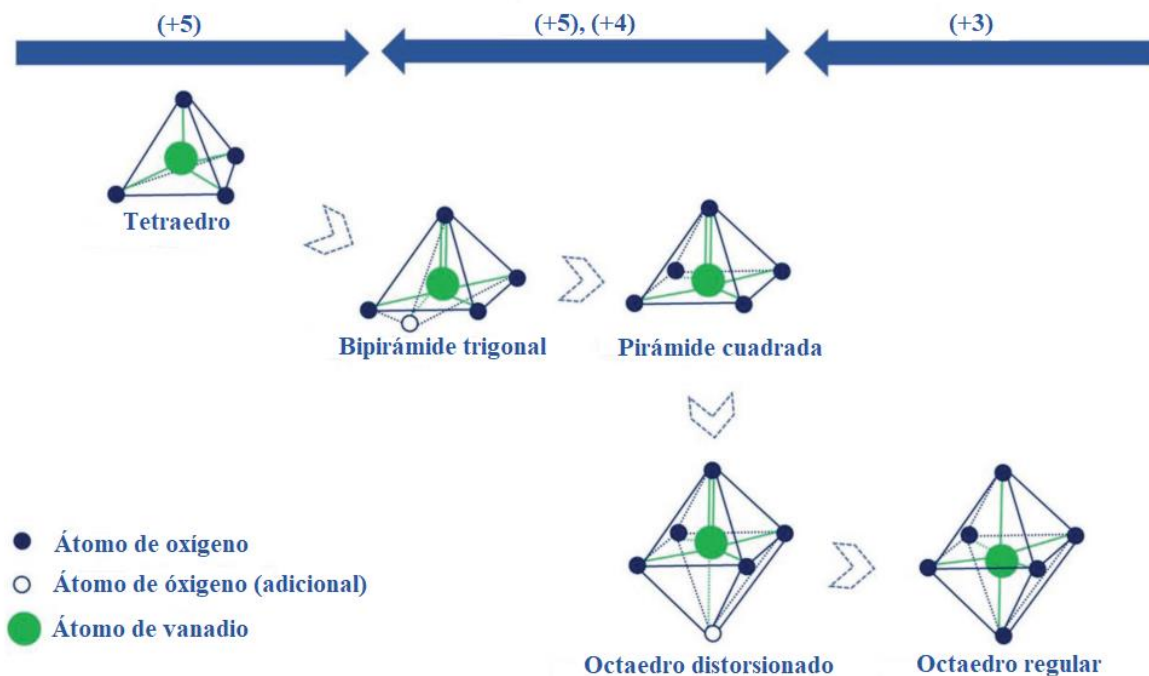


Imagen 5. Metamorfosis de los poliedros de coordinación de vanadio. Adaptado de: *Advanced Functional Materials* 28: 1802564. [13]



Al tomar en cuenta lo anterior, la riqueza química de los óxidos de vanadio se debe al amplio rango de estados de oxidación, así como a los poliedros de coordinación que exhibe el vanadio. El vanadio se encuentra a menudo en forma de óxidos en todos los estados de oxidación: +5, +4, +3 e incluso +2, donde sus vecinos en la tabla periódica: Ti, Cr, y Mn son más comúnmente encontrados en un rango más limitado de estados de oxidación: +4 y +3, +3 y +6, y, +2, +4 y +7 respectivamente. De manera similar, la coordinación típica es octaédrica para Ti, Cr y Mn en estados de oxidación +4 o menores, y tetraédrica para Cr y Mn en estados de oxidación más altos, en donde el poliedro de coordinación varía del tetraedro a través de la bipirámide trigonal y la pirámide cuadrada hasta el octaedro distorsionado y regular. Este amplio espectro de poliedros de coordinación da lugar a la única y rica química estructural de las redes de óxidos de vanadio. Cabe recalcar que los poliedros de coordinación correlacionan con el estado de oxidación. Ahora bien, una peculiaridad distinguible pero no invariable de los poliedros de  $V^{5+}$  y  $V^{4+}$ , es la presencia del grupo vanadilo, cuya longitud de enlace (1.55-1.75 Å) es corto comparado con otros enlaces (1.9-2.0 Å para números de coordinación 5 y 6). Las cortas distancias de enlace en el grupo vanadilo, junto con los números de onda de los modos normales de vibración de estiramiento del enlace VO (940-980  $\text{cm}^{-1}$ ) proveen una fuerte evidencia de los múltiples enlaces VO. Por otra parte, la clasificación estructural y la notación de los óxidos de vanadio está basada en el siguiente esquema: *poliedro* → *cadena* → *lamina* → *red tridimensional*. Por lo tanto, 60 tipos de óxidos de vanadio están dentro de cinco clases por el tipo de poliedro de coordinación que presentan y dentro de 14 subclases por una formación estructural más compleja [59].

Dentro de los materiales para cátodo a base de óxidos de vanadio, los más destacables son:

- $\text{Na}_{0.56}\text{V}_2\text{O}_5$
- $\text{Zn}_{0.25}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Ca}_{0.25}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
- $\text{K}_{0.23}\text{V}_2\text{O}_5$
- $\text{Mn}_{0.15}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
- PANI-intercalada en  $\text{V}_2\text{O}_5$
- $\text{MnVO}$
- $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$
- RGO/ $\text{VO}_2$  en película
- $\text{VO}_2$
- $\text{VO}_2$  (B) (nanofibras)
- $\text{VO}_2 \cdot 0.2\text{H}_2\text{O} \& \text{VOG}$
- $(\text{NH}_4)_2\text{V}_{10}\text{O}_{25} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Cuyas capacidades específicas están en un rango de 250 a 450 mAhg<sup>-1</sup> y convencionalmente se sintetizan mediante el método de síntesis que se utilizaron para la obtención de estos materiales fue síntesis hidrotermal/solvotermal [57].

## 2.6. VO<sub>x</sub> laminares en baterías de ion zinc.

Durante los últimos años, la investigación sobre ARZIBS a base de vanadio se han enfocado en los óxidos de vanadio laminares debido a las varias estrategias de diseño con las que cuentan; entre ellas están: (a) intercalación de iones, (b) intercalación de moléculas, (c) cointercalación de iones/moléculas, (d) generación de vacancias, y (e) formación de compositos con carbones conductores. Estrategias que son diseñadas con el propósito de atender los problemas que presentan los cátodos a base de vanadio [21]; ver imagen 6.

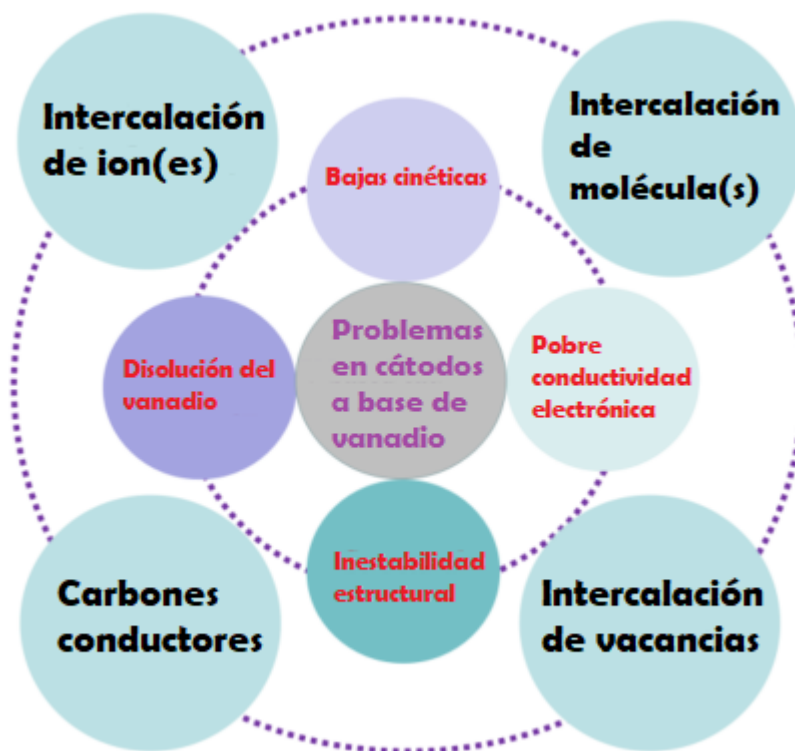


Imagen 6. Principales problemas y soluciones de los materiales para cátodo a base de vanadio. Adaptado de: *Energy Storage Materials* 50 (2022) 21–46. [21]

El crecimiento en publicaciones acerca de dichas soluciones en forma de estrategias diseñadas para la mejora de los materiales para cátodo en ARZIBs han ido en aumento desde luego, con el propósito de alcanzar una sinérgia entre cada componente de las ARZIBs.

A priori, se buscan solucionar los problemas antes mencionados en los cátodos a base de óxidos vanadio, y en consecuencia a ello, mejorar el ambiente electroquímico de las baterías de ion zinc; desde los procesos redox hasta el proceso de almacenamiento electroquímico de energía.

### ***2.7. Óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido.***

El óxido de grafito es una sustancia conocida desde hace 150 años. La lámina o monocapa de óxido de grafito, es decir, óxido de grafeno (GO: graphene oxide; por sus siglas en inglés), no solo es una materia prima importante para sintetizar grafeno, sino que también muestra excelentes propiedades físicas y químicas que podrían encontrar importantes aplicaciones. Mientras tanto, la existencia de grupos funcionales oxigenados también le brindan al GO algunas perspectivas prometedoras en energía, ciencias ambientales, así como en biotecnología. En cuanto al modelo estructural del GO, Hoffman y Holst propusieron en 1939 un modelo que contaba únicamente con grupos epóxido; para 1947, Ruess sugirió un modelo en el que se incorporan grupos hidroxilo, en donde el plano basal de la estructura del GO está en una forma de hibridación  $sp^3$ , en lugar del modelo de hibridación  $sp^2$  de Hoffman y Holst. Además, Scholz y Boehm consideraron la relación estequiométrica y revisando el modelo de Ruess sugirieron un modelo que consistía en cintas de columna de carbonos conjugados y de especies quinoidales regulares, pero removiendo completamente los grupos epóxido. Sin embargo, todos estos modelos prematuros están basados generalmente en la fórmula química y el análisis elemental; por lo que poca información espectral está caracterizada para apoyarlos. No obstante, con base en estudios de espectros de NMR de estado sólido de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  Lerf y colaboradores remplazaron los modelos anteriores por un modelo estructural con regiones base de regiones base de bencenos y rugosas distribuidas aleatoriamente, las regiones aromáticas consisten en anillos de benceno sin oxidar y las regiones rugosas contienen  $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}-\text{OH}$ , y grupos éter.

Por otra parte, partiendo de información de DRX, Nakajima et al. propusieron un modelo poliformado de  $(C_2F)_n$  mediante la fluoración de GO, en este modelo dos láminas de carbono están unidas cada una por enlaces  $sp^3$  perpendiculares, en donde los grupos carbonilo e hidroxilo están presentes en cantidades relativas dependiendo del nivel de hidratación. De manera particular, y con base en caracterización del GO mediante FT-IR, XPS y RMN, Szabó et al. revivieron el modelo propuesto por Scholz y Boehm y brindaron un modelo con una red de carbono corrugada incluyendo un arreglo tipo cinta de bases de hexágonos de carbono conectados por dobles enlaces C=C. Sin embargo, el esqueleto de carbono resultante es una mezcla del esqueleto de Ruess y de Scholz y Boehm, incluyendo una distribución aleatoria de dos tipos de dominios: cadenas de ciclohexanos unidas en trans y cintas hexagonales corrugadas [60].

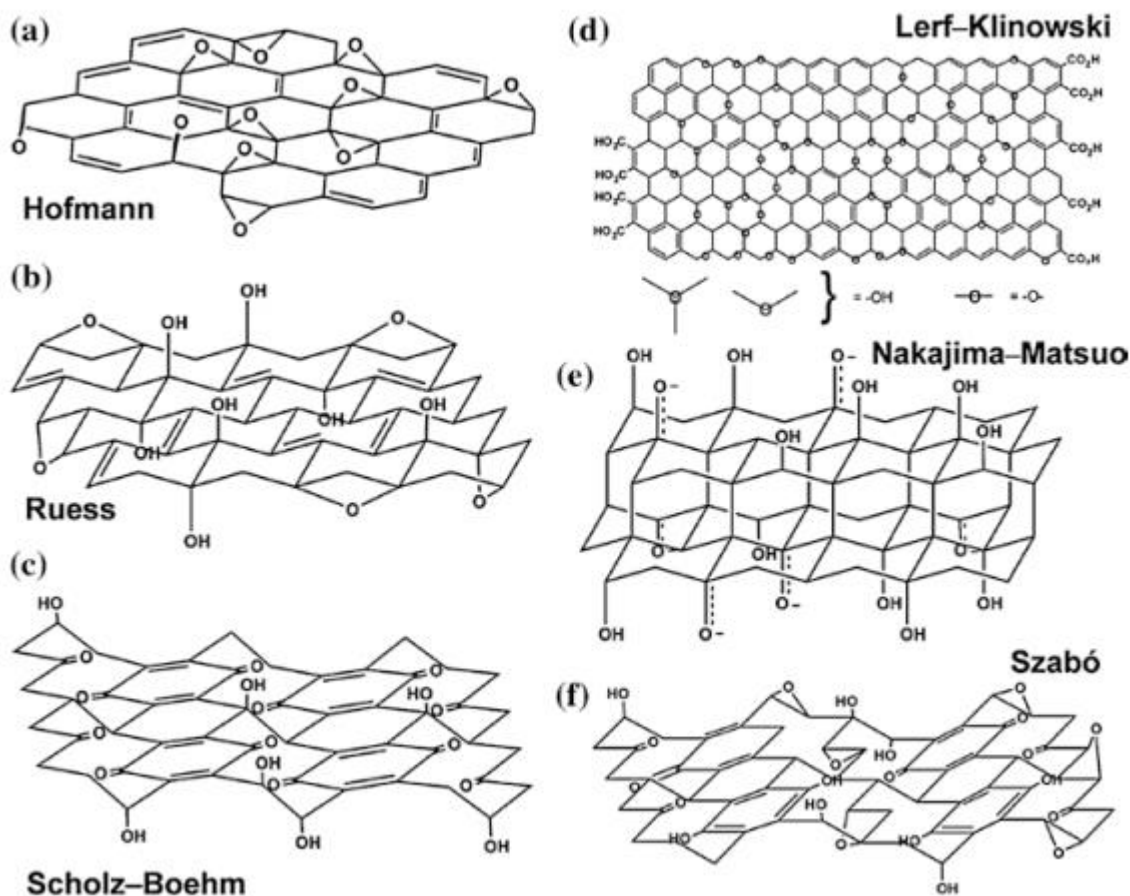


Imagen 7. Modelos esbozados para GO. Adaptado de: *Chem. Mater.* 2006, 18, 11, 2740–2749

Ahora bien, dentro de las vastas propiedades del GO, las propiedades electrónicas destacan en aplicaciones para dispositivos de almacenamiento y conversión de energía (e.g. baterías y supercapacitores). El GO por lo general actúa como aislante, y típicamente cuenta con una resistencia de  $\sim 10^5 \Omega$  o más alta debido a la gran población de carbonos  $sp^3$  hibridizados unidos con los grupos oxigenados. Sin embargo, la resistencia puede abatirse mediante la reducción del GO. Por otro lado, se tiene la conductividad eléctrica (como el inverso de la resistencia), parámetro que es igual de importante para caracterizar las propiedades electrónicas del GO. Estudios realizados han mostrado [61]–[63] que el grado de reducción del GO o el grado de oxidación del grafeno influye en propiedades como: la conductividad eléctrica, la actividad de catálisis y las posiciones de las bandas de valencia y conducción. Para recuperar la conductividad eléctrica, el GO debe reducirse para eliminar los grupos funcionales que contienen oxígeno y restaurar las redes de grafeno aromático. Se sabe que los materiales carbonosos han sido considerados como excelentes candidatos para mejorar la conductividad electrónica en electrodos, y por lo tanto son empleados en materiales que tienen baja conductividad, creando canales de transporte de electrones, ya sea recubriendo al material y formando composites o alguna heteroestructura distinta.

### ***2.8. Oxidación y reducción de GO.***

A principios de 1859, Brodie informó de la síntesis de óxido de grafito durante su investigación de la estructura del grafito [64]. Al tratar el grafito con una mezcla de  $KClO_3$  y  $HNO_3$  a  $60^\circ C$  durante tres o cuatro días, descubrió que el producto tenía una masa total aumentada. Análisis posteriores mostraron que el producto estaba compuesto de carbono, hidrógeno y oxígeno, con una fórmula molecular medida de  $C_{2.19}H_{0.80}O_{1.00}$ . Después de calentarse a una temperatura de  $220^\circ C$ , la composición química de este material cambió a  $C_{5.51}H_{0.48}O_{1.00}$ , junto con una pérdida de ácido carbónico y dióxido de carbono. Dado que el material era dispersable en agua pura o alcalina, pero no en medios ácidos, Brodie denotó a este material "ácido gráfítico". Más tarde, en 1898, Staudenmaier [65] mejoró la síntesis de Brodie agregando clorato (en forma de  $KClO_3$  o  $NaClO_3$ ) en múltiples alícuotas durante la reacción, agregando también  $H_2SO_4$  concentrado para aumentar la acidez de la mezcla. El grafito se trató entonces con clorato,  $H_2SO_4$  y  $HNO_3$ . Este ligero cambio en el procedimiento resultó en un grado de oxidación similar al de la oxidación múltiple de Brodie (C:O  $\sim$  2:1),

pero realizado de manera más práctica en un solo recipiente de reacción. En 1958, Hummers y Offeman [66] desarrollaron un método de oxidación alternativo haciendo reaccionar grafito con una mezcla de  $\text{KMnO}_4$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado, que también alcanzó niveles similares de oxidación a los reportados anteriormente. El óxido de grafito se preparó mezclando polvo de grafito ultrapuro y  $\text{NaNO}_3$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Luego se agregó  $\text{KMnO}_4$  para catalizar la reacción y finalmente se obtuvo un gel gris. Después de la dilución en agua y del tratamiento con peróxido de hidrógeno, se obtuvo un residuo de óxido de grafito color amarillo-marrón, que se puede utilizar para fabricar suspensiones de óxido de grafito mediante sonicación. Aunque el permanganato es un oxidante de uso común, la especie reactiva es  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  [67], que es capaz de oxidar selectivamente los dobles enlaces alifáticos insaturados sobre los dobles enlaces aromáticos.

En términos generales, Brodie, Staudenmaier y Hummers desarrollaron los tres métodos principales para producir óxido de grafito a partir de grafito. Sin embargo, tanto el método de Brodie como el de Staudenmaier generan  $\text{ClO}_2$  gaseoso, que debe manejarse con precaución debido a su alta toxicidad y tendencia a descomponerse en el aire produciendo explosiones. Afortunadamente, este inconveniente se elimina con el método de Hummers, que tiene un tiempo de reacción relativamente más corto y está ausente de  $\text{ClO}_2$ . Hoy en día, el método Hummers ha sido ampliamente utilizado, con todavía un inconveniente: la contaminación potencial por el exceso de iones permanganato. Dicha contaminación puede eliminarse mediante un tratamiento con  $\text{H}_2\text{O}_2$ , seguido de un lavado a profundidad [68]. Por otro lado, se ha demostrado que los productos obtenidos de las reacciones de síntesis de óxido de grafeno muestran una fuerte variación, dependiendo no solo de los oxidantes particulares utilizados, sino también de la fuente de grafito y las condiciones de reacción.

Después de la fabricación del óxido de grafito, el GO se puede obtener exfoliando el óxido de grafito en láminas/monocapas a través de una variedad de métodos térmicos y mecánicos [67]. A principios de 1962, Boehm et al. fueron pioneros en la exfoliación térmica del óxido de grafito, donde se prepararon películas de carbono en capas delgadas mediante deflagración térmica de óxido de grafito [69]. Después, la exfoliación térmica se convierte gradualmente en un método popular para pelar el óxido de grafito y conseguir grafeno [70], [71].

Otra forma convencional de convertir de óxido de grafito a GO es exfoliar mecánicamente el óxido de grafito. Por ejemplo, al sonicar el óxido de grafito en agua o medios orgánicos polares, se puede exfoliar completamente el óxido de grafito en GO [72]–[75]. Además, a través de la agitación mecánica del óxido de grafito en agua, el óxido de grafito también se puede exfoliar eficientemente. En especial, la sonicación y la agitación mecánica se pueden combinar para exfoliar el óxido de grafito con una mejor eficiencia que el uso de cualquier método individual. En términos generales, la sonicación del óxido de grafito en agua o medios orgánicos polares es mucho más rápida en comparación con la agitación mecánica, pero tiene una gran desventaja al causar daños sustanciales a las láminas de GO.

Por lo general, el GO es térmicamente inestable y se puede reducir fácilmente (parcialmente) eliminando los grupos que contienen oxígeno. Las láminas reducidas de GO (rGO) generalmente se consideran como un tipo de grafeno derivado químicamente. Además, la reducción de GO es una vía importante para producir grafeno. En comparación con el GO, el rGO tiene un C:O más bajo debido a la pérdida de grupos que contienen oxígeno. Dependiendo de los métodos de fabricación, el GO producido típicamente tiene composiciones químicas que van desde  $C_8O_2H_3$  a  $C_8O_4H_5$ , correspondientes a un C:O con una proporción de 4:1–2:1 [71]. Después de la reducción, el C:O tiene una proporción que se puede aumentar a ~ 12:1 [62], [76], e incluso hasta 246: 1 [77]. En general, hay tres vías de reducción del GO, incluida la reducción térmica, la reducción química y la reducción por varios pasos.

### ***2.9. Reducción química (monohidrato de hidracina como agente reductor).***

Por lo general, la reducción se puede realizar a temperatura ambiente o mediante un calentamiento moderado. Como resultado, el requisito de equipos y un medio particular no es tan crítico como en el tratamiento de recocido térmico, lo que hace que la reducción química sea una forma más barata y fácilmente disponible para la producción en masa de grafeno en comparación con la reducción térmica. Es bien sabido que los grupos funcionales oxigenados en el GO consisten principalmente de grupos hidroxilo, carboxilo y epoxi. Con el fin de eliminar las funcionalidades que contienen oxígeno y recuperar las propiedades eléctricas del grafeno, se puede utilizar un mejor método alternativo que es la reducción química y por calor. Generalmente, la reducción de GO se realiza por métodos químicos,

utilizando agentes reductores como la hidracina [78]. La hidracina ha sido aceptada como un buen reactivo químico para reducir el GO. La reducción por hidracina y sus derivados, por ejemplo, monohidrato de hidracina y dimetilhidracina, se puede lograr agregando los reactivos líquidos a una dispersión acuosa de GO, lo que resulta en nanoláminas aglomeradas a base de grafeno debido al aumento de la hidrofobicidad [70]. Cuando se seca, se puede obtener un polvo negro eléctricamente conductor con una relación C:O de alrededor de 10. La conductividad más alta de "películas" de rGO producidas únicamente por la reducción de hidracina es de 99.6 S/cm combinada con una relación C:O de alrededor de 12.5 [60].

Un método propuesto por Shang et al. [79], de reducción química se detalla en la siguiente metodología: añadir hidrato de hidracina (1.00 mL) a una suspensión de GO (100 mL, 1 mg mL<sup>-1</sup>), esta solución se calienta en baño de agua a 90 °C durante 2 h. El producto se aísla por filtración y se lava varias veces con agua desionizada y metanol, finalmente se seca a 50 °C. La conductividad del rGO obtenido se midió y el valor reportado fue de 164 S/m.

### ***3. Objetivo.***

Mejorar el almacenamiento electroquímico de iones Zn<sup>2+</sup> en VO<sub>2</sub> mediante la exfoliación e incorporación de rGO<sub>q</sub>.

### ***4. Objetivos particulares.***

- Sintetizar VO<sub>2</sub> y llevar a cabo un postratamiento ultrasónico en agua y etanol para incorporar moléculas de agua dentro de los espacios interlaminares y, acoplar rGO<sub>q</sub> en las láminas de VO<sub>2</sub>.
- Evaluar los cambios en los materiales a través de caracterización espectroscópica (IR, Raman, XPS y EPR), estructural (DRX) y morfológicamente (SEM).
- Evaluar el impacto de las modificaciones sobre la respuesta electroquímica en los procesos de almacenamiento de iones Zn<sup>2+</sup> en celdas tipo Swagelok a través de técnicas como: CV, EIS, GCD y GITT.



## 5. Hipótesis.

El ambiente electroquímico de VO<sub>x</sub> con moléculas de DMF intercaladas puede ser mejorado mediante tratamiento ultrasónico para incorporar moléculas de agua entre las láminas de VO<sub>x</sub> y así facilitar el almacenamiento de iones Zn<sup>2+</sup>, adicionalmente, a través de la incorporación de óxido de grafeno reducido químicamente, se podrá mejorar el transporte electrónico que propicia las reacciones electroquímicas involucradas en la intercalación y desintercalación de los iones Zn<sup>2+</sup>.

## 6. Metodología.

### 6.1. Materiales y equipos.

A continuación, en la tabla 1, se presenta la lista de los principales materiales, y reactivos utilizados en los procesos de síntesis y modificación a un VO<sub>2</sub> con DMF intercalada, omitiendo aquellos de uso común en laboratorio.

Tabla 1. Reactivos y equipos utilizados en los procesos de síntesis y modificación de VO<sub>2</sub> con DMF intercalada.

Material	Descripción
Acetil acetato de vanadilo	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> VO <sub>5</sub> ≥98% adquirido en Sigma Aldrich.
Dimetilformamida	DMF ahnidra, 99.8% adquirida en Sigma Aldrich
2-propanol	CH <sub>3</sub> CHOHCH <sub>3</sub> , R.A, adquirido en Avantor.
Grafito	Grafito en polvo, <20 μm, adquirido en Sigma Aldrich.
Nitrato de sodio	NaNO <sub>3</sub> , ≥99.0% adquirido en Sigma Aldrich.
Ácido sulfúrico	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , ≥98% adquirido en Sigma.
Permanganato de potasio	KMnO <sub>4</sub> , ≥99.0% adquirido en Sigma Aldrich.
Peróxido de hidrógeno	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> al 30% adquirido en Mallinckrodt Chemicals.
Monohidrato de hidracina	NH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O, 64% de hidracina adquirido en Sigma Aldrich.
Celdas tipo Swagelok	-----
	<b>Equipos</b>

Autoclave	Felisa Mufla (hasta 1100 °C).
Punta de ultrasonido	Cole Parmer (130 W - 20 kHz).
Centrifuga	Thermo Scientific (11000 rpm).

## **6.2. Equipos: Caracterización estructural, espectroscópica y morfológica.**

Para las pruebas de caracterización se utilizaron los siguientes equipos:

- Difracción de rayos X (DRX): Difractómetro D8-Advance (Bruker).
- Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR): Espectrofotómetro Spectrum One (PerkinElmer).
- Espectroscopía Raman: DRX Raman microscope (from ThermoScientific Co.).
- Espectroscopía de fotoelectrones inducidos por rayos X (XPS): Espectrómetro K-Alpha (Thermo Scientific).
- Espectroscopía de Resonancia Paramagnética: Equipo de Resonancia Paramagnética Electrónica Jeol JES-TE300.
- Microscopía electrónica de barrido (SEM): Microscopio BENCHTOP JCM-6000 equipado con rayos X de energía dispersiva (EDX).

## **6.3. Equipos: Evaluación electroquímica.**

Para la evaluación electroquímica se utilizaron los siguientes equipos:

- Voltamperometría cíclica: Multicanal potenciostato-galvanostato (Autolab M204).
- Espectroscopía de impedancia electroquímica: Multicanal potenciostato-galvanostato (Autolab M204).
- Curvas de carga y descarga: Multicanal potenciostato-galvanostato (Autolab M204).
- Técnica de titulación galvanostática intermitente: Multicanal potenciostato-galvanostato (Autolab M204).

## **6.4. Metodología para la síntesis de materiales.**

- Obtención de precursores grafénicos.
  - Síntesis de óxido de grafeno mediante el Método de Hummers modificado (Obtención de GO).

- Reducción química de óxido de grafeno usando como agente reductor monohidrato de hidracina (Obtención de rGO<sub>q</sub>).
- Síntesis de óxido de vanadio IV (VO<sub>2</sub>).
- Modificaciones al óxido de vanadio IV (VO<sub>2</sub>).
  - Exfoliación de VO<sub>2</sub> (formación de VO<sub>x</sub>).
  - Acoplamiento de rGO<sub>q</sub> a VO<sub>2</sub> (formación de composito rGO<sub>q</sub>@VO<sub>2</sub>).

#### 6.4.1. Obtención de precursores grafénicos.

##### 6.4.1.1. Síntesis de óxido de grafeno mediante el Método de Hummers modificado (Obtención de GO).

Para la obtención de GO se utilizó el método de Hummers el cual consiste en un proceso de oxidación, para romper las fuerzas intermoleculares (fuerzas de Van der Waals), por medio de la unión de grupos funcionales ricos en oxígeno.

Se dispersan 2 g de grafito con 51 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado, se agita durante 10 minutos y se añade 1 g de NaNO<sub>3</sub>. Esta mezcla se colocó en un baño de hielo a 10°C para posteriormente agregar poco a poco 6.3 g de KMnO<sub>4</sub> manteniendo esta temperatura. Se retira el baño de hielo y se deja agitar durante 30 minutos más. Después se agregan 92 mL de agua desionizada, gota a gota, para evitar superar los 90 °C. Tras finalizar la adición de agua se añaden 300 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 3% caliente. Posteriormente, se filtra y se lava con agua desionizada caliente con ayuda de una centrífuga a 11000 rpm durante 10 minutos, y se lleva a un horno a 60 °C durante 48 horas. Finalmente, se recolecta el producto seco y se procede a caracterizar el material.

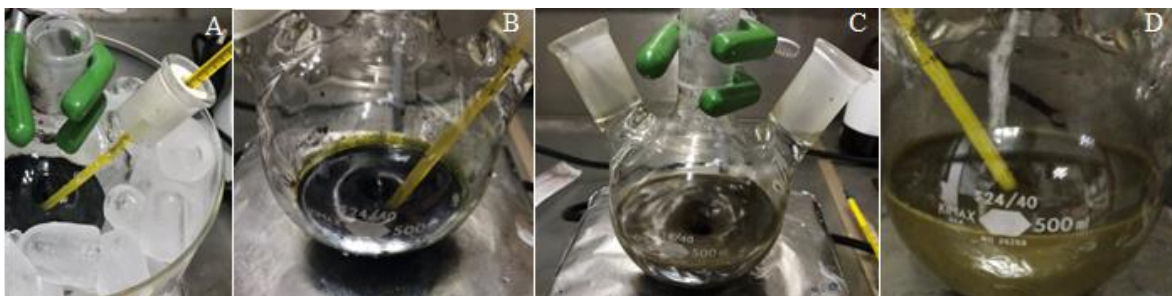


Figura 1. Sistema de oxidación de grafito, A) sistema de reacción a 10 °C, B) mezcla en agitación tras la adición de KMnO<sub>4</sub>, C) mezcla de reacción tras la adición de H<sub>2</sub>O desionizada, D) sistema de reacción tras finalizar la adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

#### 6.4.1.2. Reducción química de óxido de grafeno usando como agente reductor monohidrato de hidracina (Obtención de rGO<sub>q</sub>).

Se suspenden 100 mg de GO y se agregan 100 mL de agua desionizada, produciendo una dispersión no homogénea. Esta dispersión se sonicó hasta que se hizo evidente la ausencia de partículas visibles. Luego se añade 1 mL de monohidrato de hidracina (32.1 mmol), se calienta la dispersión en un baño de aceite a 100 °C a reflujo durante 3 h. El producto se separa mediante centrifugación a 11000 rpm durante 10 minutos y se lava con agua desionizada, el filtrado se lleva a un horno a 60 °C durante 48 horas. Finalmente se recolecta el producto seco, y se procede a caracterizar el material.

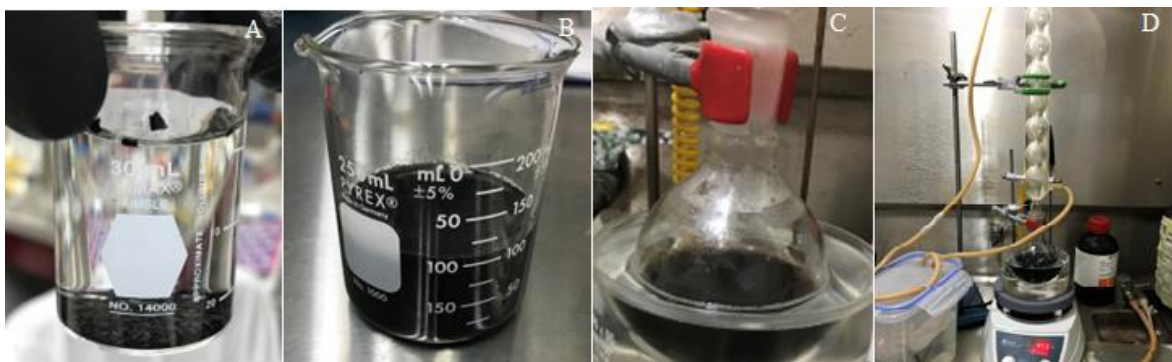


Figura 2. Proceso de reducción química de GO, A) dispersión de GO no homogénea, B) dispersión de GO tras sonicar con punta de ultrasonido, C) sistema de reacción tras la adición de monohidrato de hidracina, D) sistema de reflujo montado.

#### 6.4.2. Síntesis de óxido de vanadio IV (VO<sub>2</sub>).

Se disuelven 0.650 g de acetilacetonato de vanadilo en 7.5 mL de DMF (N,N-dimetil formamida), y se agita durante 10 minutos hasta dejar de observar sólidos, después, se adicionan 7.5 mL de 2-propanol y se deja agitar unos minutos para después agregar gota a gota 15.0 mL de 2-propanol junto con 360.0  $\mu$ L de agua desionizada. Concluida la adición de la mezcla de H<sub>2</sub>O/2-propanol, la disolución de vierte en una autoclave de 50 mL y se lleva a horno a 180 °C durante 24 h. La autoclave se deja enfriar a temperatura ambiente y el producto obtenido precipita como un sólido negro. Éste se filtra y se lava con 2-propanol con ayuda de una centrífuga a 11000 rpm durante 10 minutos, y se lleva a un horno a 60 °C

durante 48 horas. Finalmente, se recolecta el producto seco y se procede a caracterizar el material.

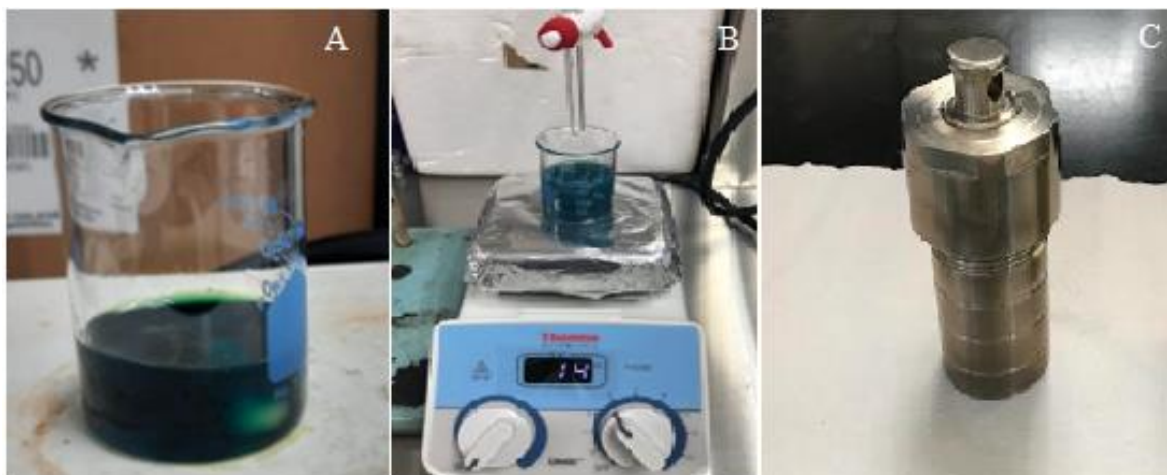


Figura 3. Síntesis de  $\text{VO}_2$ , A) mezcla de reacción antes de la adición de la mezcla de agua desionizada/2propanol, B) adición de la mezcla agua desionizada/2-propanol a la mezcla de reacción, C) mezcla de reacción montada en reactor para autoclave.

#### 6.4.3. Modificaciones al óxido de vanadio IV ( $\text{VO}_2$ ).

##### 6.4.3.1. Exfoliación de $\text{VO}_2$ (formación de $\text{VO}_x$ ).

Se suspenden 150 mg de  $\text{VO}_2$  en 20 mL de una mezcla de agua desionizada/etanol ( $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ ) 1:1, esta dispersión se sonica durante 4 horas y se deja asentar un día para posteriormente lavar con agua desionizada con ayuda de una centrífuga a 11000 rpm durante

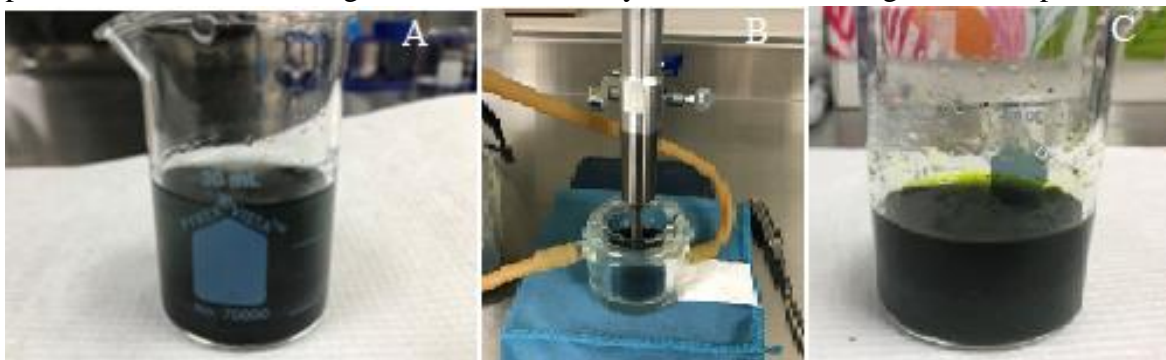


Figura 4. Exfoliación de  $\text{VO}_2$ , A) mezcla de reacción antes de tratamiento de ultrasónico, B) sistema de ultrasonido con la mezcla de reacción, C) mezcla de reacción tras el tratamiento ultrasónico.

10 minutos. El sólido se lleva a un horno a 60 °C durante 48 horas para posteriormente recuperarlo y caracterizarlo.

#### **6.4.3.2. Acoplamiento de $rGO_q$ a $VO_2$ (formación de composito $rGO_q@VO_2$ ).**

Se suspenden 15 mg de  $rGO_q$ , (obtenido mediante reducción química con monohidrato de hidracina de GO obtenido mediante el método de Hummers modificado) y 135 mg de  $VO_2$  en 20 mL de una mezcla 1:1 de agua desionizada/etanol ( $H_2O/EtOH$ ), tras la adición de la mezcla anterior, se exfolia con punta ultrasónica durante 4 horas para posteriormente lavar con agua desionizada con ayuda de una centrífuga a 11000 rpm durante 10 minutos. El sólido se lleva a un horno a 60 °C durante 48 horas para posteriormente recuperarlo y caracterizarlo.



Figura 5. Formación del composito  $rGO_q@VO_x$ , A) dispersión de  $rGO_q$  y  $VO_2$  en mezcla agua desionizada/etanol, B) sistema de ultrasonido, C) lavado del composito.

### **6.5. Sistema electroquímico.**

La sistema electroquímico fue una celda Swagelok de dos electrodos. La temperatura de trabajo fue de 25 °C y todos los experimentos se realizaron a presión atmosférica.

#### **6.5.1. Formación del electrodo**

El electrodo es una pasta de composición en peso 70:20:10 de material activo:carbono black:PTFE. Esta pasta fue preparada empezando por pesar PTFE al 60%, y disolviendo de manera inmediata con etanol (evitando el secado del PTFE); con base en este peso se calculan los pesos (y se pesan) los demás materiales (carbono black y material activo: compuesto de vanadio). La mezcla anterior se deja secar en parrilla con calentamiento a 78 °C y con

agitación constante. Posteriormente se moldea el sólido resultante hasta conseguir una forma plana y delgada. Finalmente se almacena y deja secar la pasta en desecador durante toda la noche. Después de lo anterior, se pesan 2-3 mg y se colocan en una malla de acero inoxidable recortada de manera circular con 8 mm de diametro, se procede a prensar el electrodo en prensa hidraulica y finalmente se prepara el electrodo para ser ensablado en la celda electroquímica.



Figura 6. Preparación de pastas para electrodo y prensado de electrodos en prensa .

### 6.5.2. *Ensamble de celda electroquímica.*

Todos los experimentos se llevaron a cabo en celda de dos electrodos tipo Swagelok, donde una placa de Zn metálico (Aldrich, 99.999%) fungió como ánodo, una solución 2 M  $ZnSO_4$  impregnada en un separador de fibra de vidrio actuó como electrolito ,y electrodos de 0.8 cm

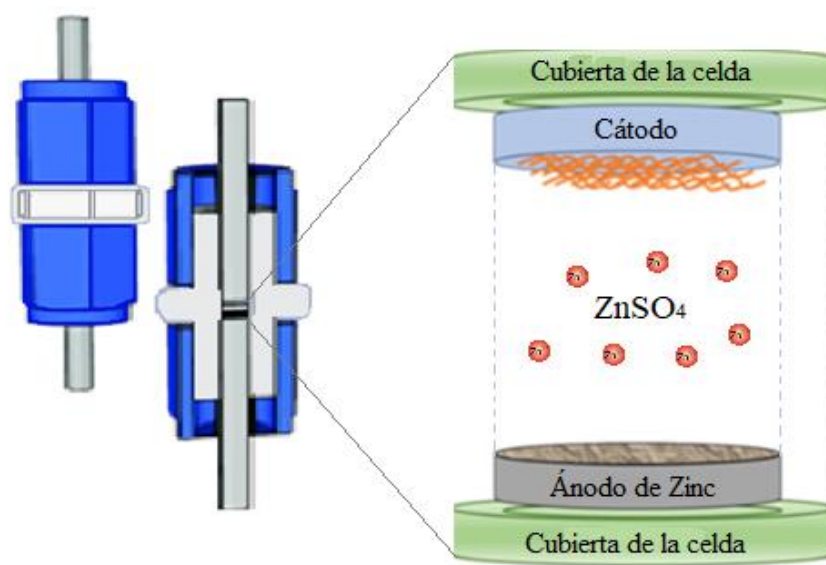


Figura 7. Esquema de la celda electroquímica ensamblada para las mediciones/pruebas electroquímicas.

de diámetro (2-3 mg de masa) de los diferentes compuestos con Vanadio ( $\text{VO}_2$ ,  $\text{VO}_x$  y  $\text{rGO}_q@ \text{VO}_x$ ), se utilizó como cátodo.

## **7. Resultados y discusión.**

En esta sección se discutirán los resultados de los materiales clave para esta tesis, los cuales fueron  $\text{VO}_2$ ,  $\text{VO}_x$  y  $\text{rGO}_q@ \text{VO}_x$ .

### **7.1. Caracterización estructural.**

#### **7.1.1. Difracción de rayos X (DRX).**

La difracción de rayos X es una técnica de caracterización no destructiva, utilizada principalmente para la identificación de las fases cristalinas de un material en forma tanto cualitativa como cuantitativa, y se basa en el fenómeno de dispersión que presentan las ondas electromagnéticas de alta energía al interactuar con los electrones de un átomo. Los rayos X corresponden a la región del espectro electromagnético con longitudes de onda ( $\lambda$ ) entre 100 Å y  $10^{-5}$  Å (la espectroscopia de rayos X ordinaria se limita a un rango de  $\lambda$  entre 0.1 y 25 Å). Este tipo de radiación electromagnética se produce al hacer frenar rápidamente partículas eléctricamente cargadas con una gran energía cinética. Esta radiación se suele obtener mediante un dispositivo conocido como tubo de rayos X, en el cual electrones provenientes de un cátodo caliente se aceleran mediante una diferencia de potencial hacia un blanco metálico o ánodo, entre los que el cobre, tungsteno y molibdeno son los más comunes. Los rayos X obtenidos en el proceso, son un conjunto de diferentes longitudes de onda que forman un espectro continuo conocido como radiación blanca y picos característicos cuya  $\lambda$  depende únicamente de la energía de los electrones de los átomos del blanco [80].

Por otra parte, los patrones de difracción de un material son obtenidos como resultado de la interacción del haz procedente del tubo de rayos X con los electrones en los átomos del analito. La longitud de onda de estos rayos X utilizados es de una magnitud cercana a la de los radios atómicos por lo que parte de estos son dispersados al incidir sobre el material, debido a la distribución periódica de los átomos en los materiales cristalinos y ya que la interferencia entre rayos que son dispersados por planos paralelos es constructiva para el caso específico en el que la diferencia de fase entre ellos equivale a un múltiplo entero de su



longitud de onda, los rayos se verán difractados de forma preferencial en direcciones definidas por los planos cristalográficos que caractericen la estructura del material, dando así lugar a la formación de los picos de difracción que conforman el patrón de dicho material. La condición que describe dicho fenómeno de difracción está expresada en la ecuación conocida como “Ley de Bragg”:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda del haz incidente,  $n$  un número entero,  $\theta$  es la mitad del ángulo entre el haz incidente y el difractado, y  $d$  corresponde a la distancia entre los planos cristalográficos que conforman los átomos del material en los que el haz se difracta [81].

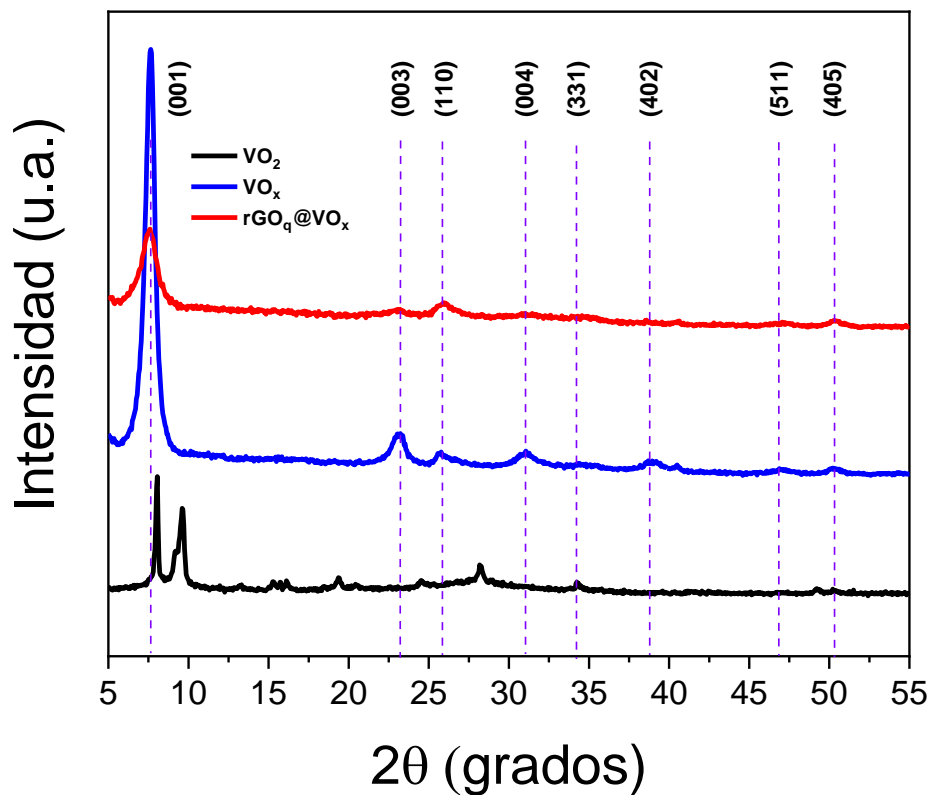


Figura 8. Patrones de difracción de VO<sub>2</sub>, VO<sub>x</sub> y rGO<sub>q</sub>@VO<sub>x</sub>.

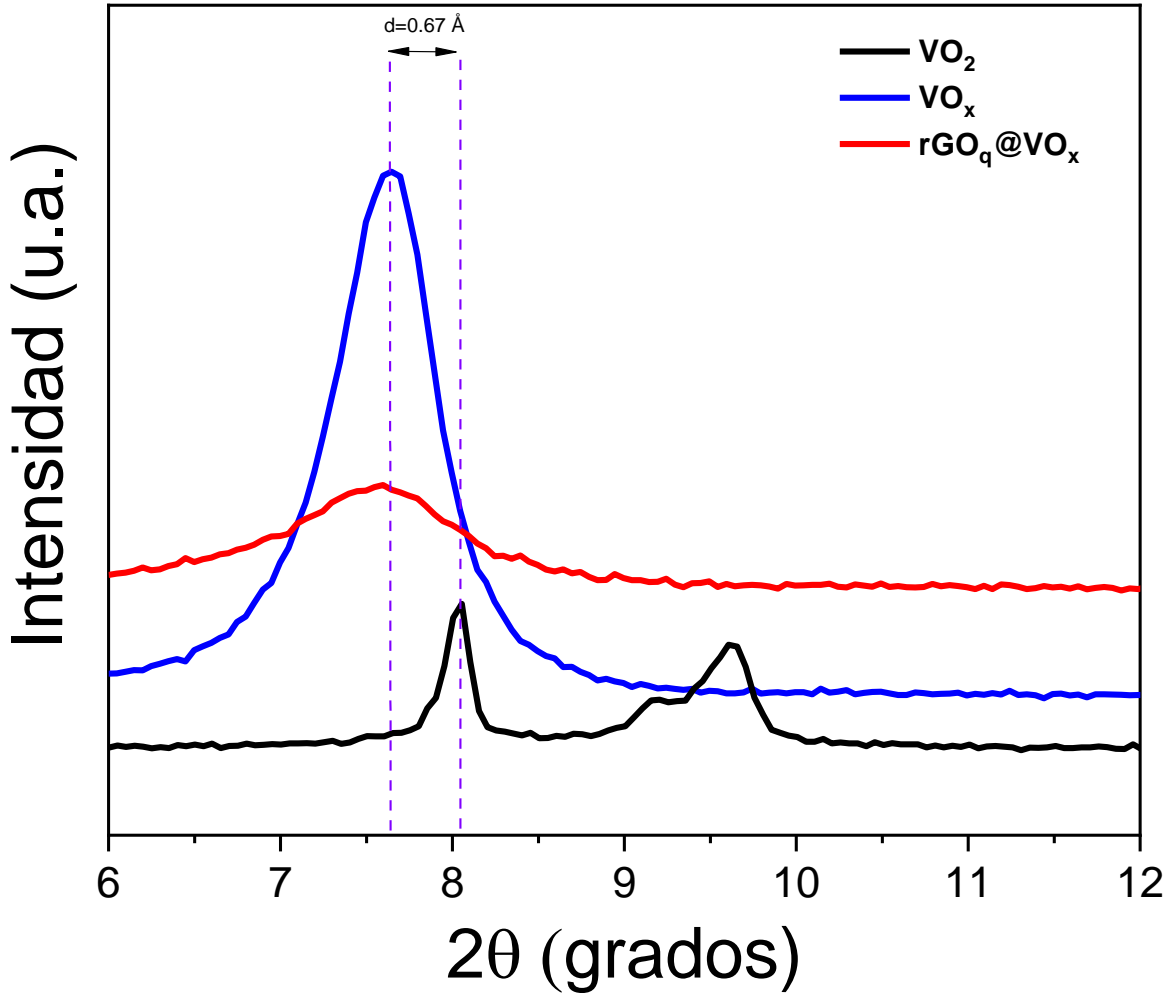


Figura 9. Planos basales de los patrones de difracción de  $\text{VO}_2$ ,  $\text{VO}_x$  y  $\text{rGO}_q@ \text{VO}_x$ .

Para entender el impacto de las modificaciones estructurales realizadas al  $\text{VO}_2$ , el análisis por difracción de rayos X nos permite obtener un panorama del tipo de estructura cristalina de los materiales, así como también estimar la distancia interlaminar que se puede obtener del plano basal (001). Los patrones de difracción de los materiales (figura 8) fueron comparados en un solo esquema, donde la estructura cristalina para el  $\text{VO}_2$  aún no está resuelta. Cabe mencionar que una variedad de estructuras cristalinas similares han sido identificadas tras indexar sus correspondientes patrones de difracción, y en contraste con los patrones obtenidos es posible obtener una idea del tipo de estructura cristalina que se tiene previo a los tratamientos de mejoramiento del almacenamiento electroquímico de iones zinc; en donde algunos materiales encontrados son siguientes:  $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{V}_{10}\text{O}_{25} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}_{0.25}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}$ , VN,  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 1.8\text{H}_2\text{O}$ ,

(PEO)<sub>0.50</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·1.6H<sub>2</sub>O, 2D δ-C<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·nH<sub>2</sub>O siendo estas especies óxidos de vanadio hidratados (VOH), xerogeles de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y metavanadatos. [28], [82]–[97]. En ésta se observan dos señales de gran intensidad a valores de 2θ de 7.64° y 9.60°. La presencia de estas difracciones es típica de materiales laminares. Por otra parte, cuando sometemos el VO<sub>2</sub> a tratamiento ultrasónico y al acoplamiento de rGO<sub>q</sub>, se observan dos variaciones importantes: i) la aparición de los planos característicos de un polimorfo de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (003, 110, 004, 331, 402, 511 y 405), los cuales han sido reportados por Passerini et al. [98] Lo que indica un posible cambio en el estado de oxidación de V<sup>4+</sup> a V<sup>5+</sup>; y ii) un desplazamiento hacia menores ángulos del plano basal de los patrones de difracción (figura 9), sabiendo que, dicho plano basal se encuentra a valores de 2θ ≈ 8° y además es característico de materiales laminares, es posible calcular la distancia interlaminar mediante la ley de Bragg. Se encontró que, originalmente el VO<sub>2</sub> presenta una distancia interlaminar de 10.71 Å que aumenta a 11.38 Å tras el tratamiento con ultrasonido y el acoplamiento de rGO<sub>q</sub>. Estos resultados evidencian que el tratamiento llevó a modificaciones estructurales en el material relacionadas con un reordenamiento de su estructura cristalina y la intercalación de moléculas de agua dentro de las láminas de VO<sub>2</sub> con moléculas de DMF intercaladas, en conjunto con el acoplamiento de rGO<sub>q</sub>.

## ***7.2. Caracterización espectroscópica.***

### ***7.2.1. Espectroscopía FTIR.***

La espectroscopía infrarroja (IR) es una técnica de caracterización de tipo vibracional. La espectroscopía IR se basa en interacciones de naturaleza elástica y sirve mejor para la identificación de grupos polares y vibraciones asimétricas [99]. Convencionalmente, la radiación infrarroja se suele dividir en tres regiones, el infrarrojo cercano entre 780 nm y 2.5 μm, el infrarrojo medio de 2.5 μm a 50 μm y el infrarrojo lejano entre 50 μm y 1000 μm. El intervalo más utilizado actualmente en espectroscopía se encuentra en la región del IR-medio entre 2.5 μm y 15 μm; sin embargo, existen también técnicas y equipos que utilizan las regiones del IR-cercano y el IR-lejano, y que permiten obtener información adicional sobre la estructura de diferentes materiales [80]. El espectro IR de un material nos brinda información de las diferentes transiciones en los modos vibracionales de moléculas o grupos

funcionales presentes en una muestra a partir de la absorción por parte del material de fotones con números de onda específicos, cuya energía coincide con las diferencias energéticas asociadas a estas transiciones.

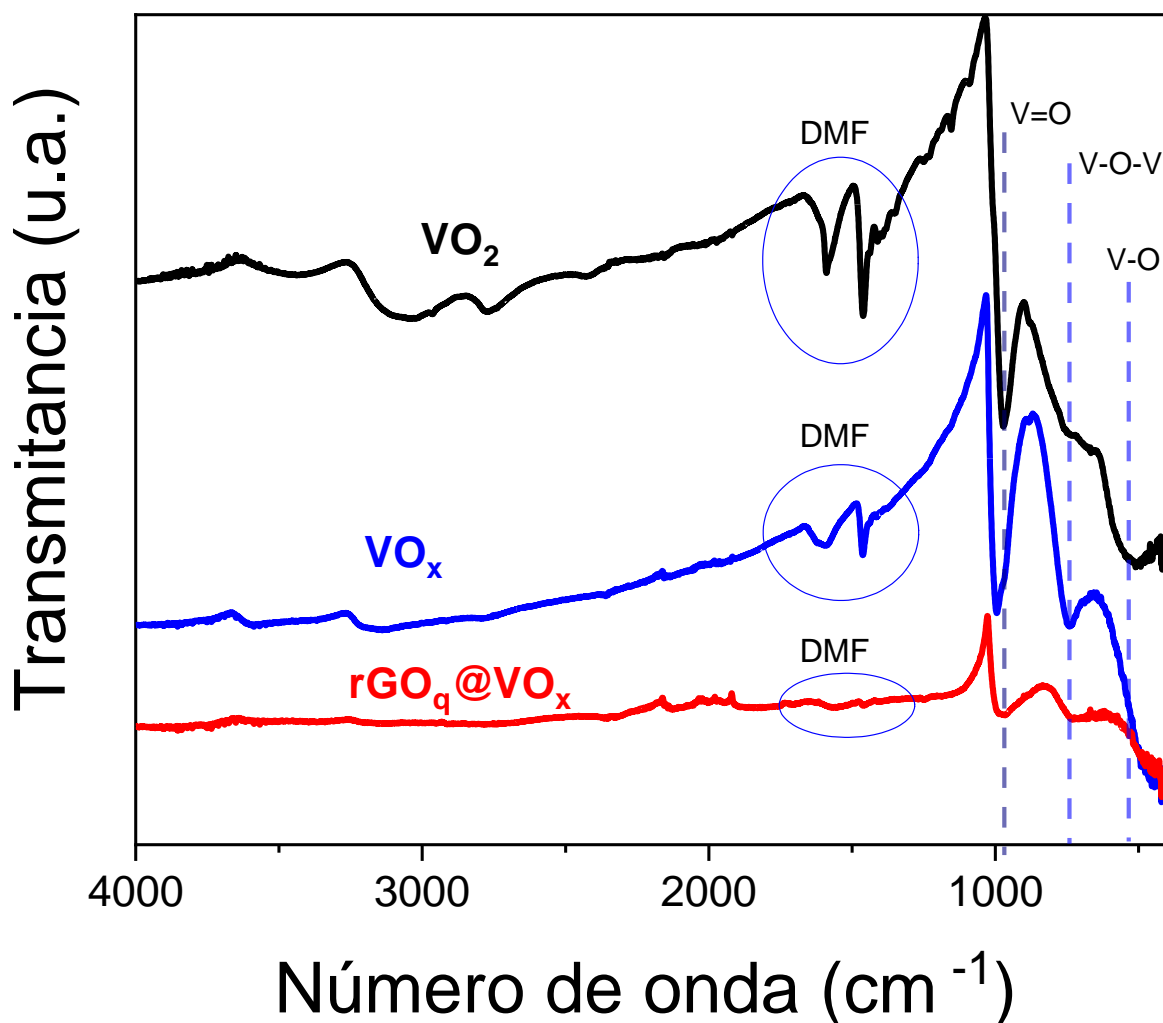


Figura 10. Espectros FTIR de  $\text{VO}_2$ ,  $\text{VO}_x$  y  $\text{rGO}_q@ \text{VO}_x$ .

Para identificar los cambios en el material original ( $\text{VO}_2$ ) se acoplaron los espectros IR de cada modificación realizada, estos se pueden apreciar en la figura 10. Cuando el material original se somete a tratamiento ultrasónico es visible un desplazamiento de las señales de los modos vibracionales de los enlaces  $\text{V}=\text{O}$  hacia mayores números de onda (de  $972 \text{ cm}^{-1}$  a  $995 \text{ cm}^{-1}$ ), y de los enlaces  $\text{V}-\text{O}-\text{V}$  y  $\text{V}-\text{O}$  hacia menores números de onda (de  $758$  y  $510 \text{ cm}^{-1}$  hacia  $736$  y  $444 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente), que, de acuerdo con Feng et al. [37], se atribuyen en parte a que el enlace  $\text{V}-\text{O}$  se está debilitando debido a que fracciones de las especies de

vanadio están cambiando su estado de oxidación. Liu et al. [98] mencionan de manera similar que estos cambios en los estados de oxidación pueden asociarse a la adición/remoción de electrones sobre los orbitales d antienlazantes del vanadio. Por lo tanto, mientras se presente corrimiento al rojo (menores números de onda) existirá una adición de electrones a los orbitales d antienlazantes del vanadio provocando la reducción de este elemento. Lo contrario ocurre cuando se presenta corrimiento al azul. Por lo que, tras someter al material original, tanto a exfoliación como a acoplamiento de rGO<sub>q</sub> se muestran cambios estructurales similares sobre el VO<sub>2</sub>.

### ***7.2.2. Espectroscopía Raman.***

La espectroscopía Raman hace referencia al fenómeno de dispersión inelástica de la luz por la materia, descubierta por el físico Chandrasekhar Raman en 1922. Dicha dispersión es provocada por cambios energéticos en los momentos vibracionales o rotacionales de las moléculas que son excitadas al incidir la luz sobre ellas [100], [101]. La información que aporta esta técnica resulta complementaria y suele requerirse de ambas para obtener una visión completa de los modos vibracionales presentes en un material y facilitar el análisis de la información estructural y composicional que se deriva de estas técnicas. Aunque existen grupos o modos vibracionales que resultan activos en ambas técnicas, la espectroscopía Raman se basa en la detección de interacciones de tipo inelástico donde hay una pérdida o ganancia en la energía de los fotones que se hacen incidir sobre la muestra; esta técnica es más sensible a las vibraciones simétricas de grupos que no son polares

La caracterización de materiales utilizando el efecto Raman se lleva a cabo haciendo irradiar un láser monocromático de una potencia considerable, ya que la intensidad de la radiación Raman producida representa únicamente un 0.001% de la intensidad de la fuente, la radiación del láser utilizado puede pertenecer a la región visible o infrarroja. La excitación que provoca la radiación incidente lleva a las moléculas hasta un nivel virtual de mayor energía y a una posterior reemisión de un fotón de menor o mayor energía al de la fuente (dispersión inelástica), por ello el espectro Raman presenta dos tipos de emisión conocidos como difusión Stokes (menor frecuencia) y Anti-stokes (mayor frecuencia), los espectros obtenidos

de estas emisiones son altamente sensitivos a las propiedades químicas y físicas de los materiales [102].

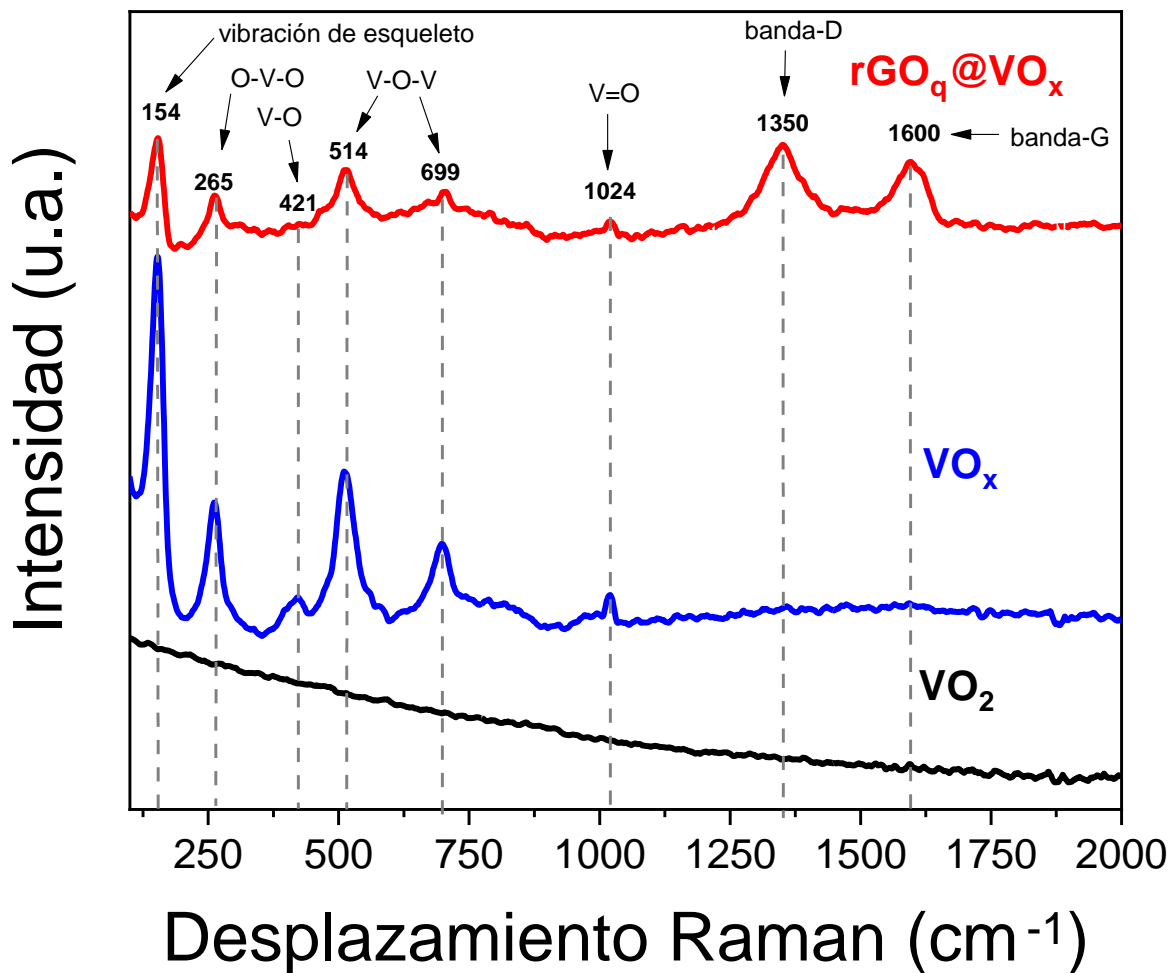


Figura 11. Espectros Raman de VO<sub>2</sub>, VO<sub>x</sub> y rGO<sub>q</sub>@VO<sub>x</sub>.

La espectroscopía Raman nos permite, de manera análoga a la espectroscopía infrarroja, observar los modos vibracionales presentes en moléculas o compuestos y de este modo obtener una huella digital de los mismos. En la figura 11 se encuentran los espectros medidos para las tres muestras sintetizados. El VO<sub>2</sub> presenta fluorescencia al laser utilizado razón por la que hay ausencia de señales en su espectro. El material se intentó caracterizar con los láseres de diferentes longitudes de onda disponibles en el laboratorio (455, 532, 780 nm), pero la ausencia de señales persistió. Por otra parte, el espectro Raman obtenido para el VO<sub>x</sub> formado durante tratamiento de ultrasonido para la exfoliación del material, muestra las señales características de los modos de vibración de un polimorfo de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> reportado por Passerini et al [98] y Durupthy et al. [103]. La aparición de señales en este material implica

un cambio en la polarizabilidad del compuesto. La polarizabilidad de una molécula/compuesto depende de la longitud de enlace, con enlaces más cortos siendo más difíciles de polarizar que enlaces largos. Por lo tanto, si la polarizabilidad está cambiando entonces oscilará a la misma frecuencia con la que la molécula está vibrando. Un momento dipolar oscilando a una frecuencia  $\nu$  resulta en un fonón de frecuencia  $\nu$  por lo tanto hay fotones dispersados a frecuencias distintas (con dispersión Rayleigh, Stokes y Anti-Stokes presentes) provocando el efecto Raman. Por supuesto, si la polarizabilidad no está cambiando entonces el momento dipolar oscilará simplemente a una sola frecuencia y solamente habrá dispersión Rayleigh (caso del VO<sub>2</sub>) sin efecto Raman. Por último, tras el acoplamiento de rGO<sub>q</sub> vía tratamiento ultrasónico, se aprecia de manera análoga las señales del VO<sub>x</sub> además de las bandas D y G que son características del grafeno y sus derivados. Esto confirma la presencia de esta nanoestructura de carbón dentro del composito formado.

### ***7.2.3. Espectroscopía de fotoelectrones inducidos por rayos X (XPS).***

La espectroscopía de fotoelectrones inducidos por rayos X es una técnica analítica de superficie ampliamente empleada para la caracterización de materiales. La razón de esta gran popularidad de la espectroscopía XPS proviene de la combinación tan excepcional de información composicional y química. Además de la existencia de equipos comerciales disponibles con diferentes prestaciones. Cuando Siegbahn et al. desarrollaron esta técnica en la Universidad de Uppsala (Suecia) se le llamó ESCA (espectroscopía electrónica para análisis químico), pero actualmente el nombre ESCA se considera demasiado general, ya que hay demasiadas espectroscopias de superficie, siendo necesario dar un nombre más preciso a cada una de ellas. XPS es una técnica que se basa en el efecto fotoeléctrico, en la que la superficie a analizar se irradia con fotones de rayos X blandos (las fuentes de radiación más usadas son Mg y Al K<sub>α</sub> con energías de enlace de 1253.6 y 1486.6 eV, respectivamente) [104]. Cuando un fotón de energía  $h\nu$  interacciona con un electrón en un nivel con una energía de enlace (denominada BE: Binding Energy por sus siglas en inglés), la energía del fotón se transfiere completamente al electrón, dando como resultado un fotoelectrón emitido con una energía cinética KE (Kinetic Energy):

$$KE = h\nu - BE - e\phi \quad (2)$$

Donde  $e\phi$  es la función trabajo del aparato, que es pequeña y casi constante. Por lo tanto, irradiando el material con fotones de energía bien definida, y midiendo la energía cinética de los electrones emitidos, es posible obtener un espectro de energías de enlace de los electrones de los átomos. Como no existen dos elementos que compartan el mismo conjunto de energías de enlace electrónica, la medida de las energías cinéticas suministra un análisis elemental. Además, la ecuación (2) indica que cualquier cambio en las BEs se reflejará en las KEs, lo que significa que los cambios en el ambiente químico de un átomo se pueden estudiar con los cambios de las energías fotoelectrónicas, suministrando información química. El XPS

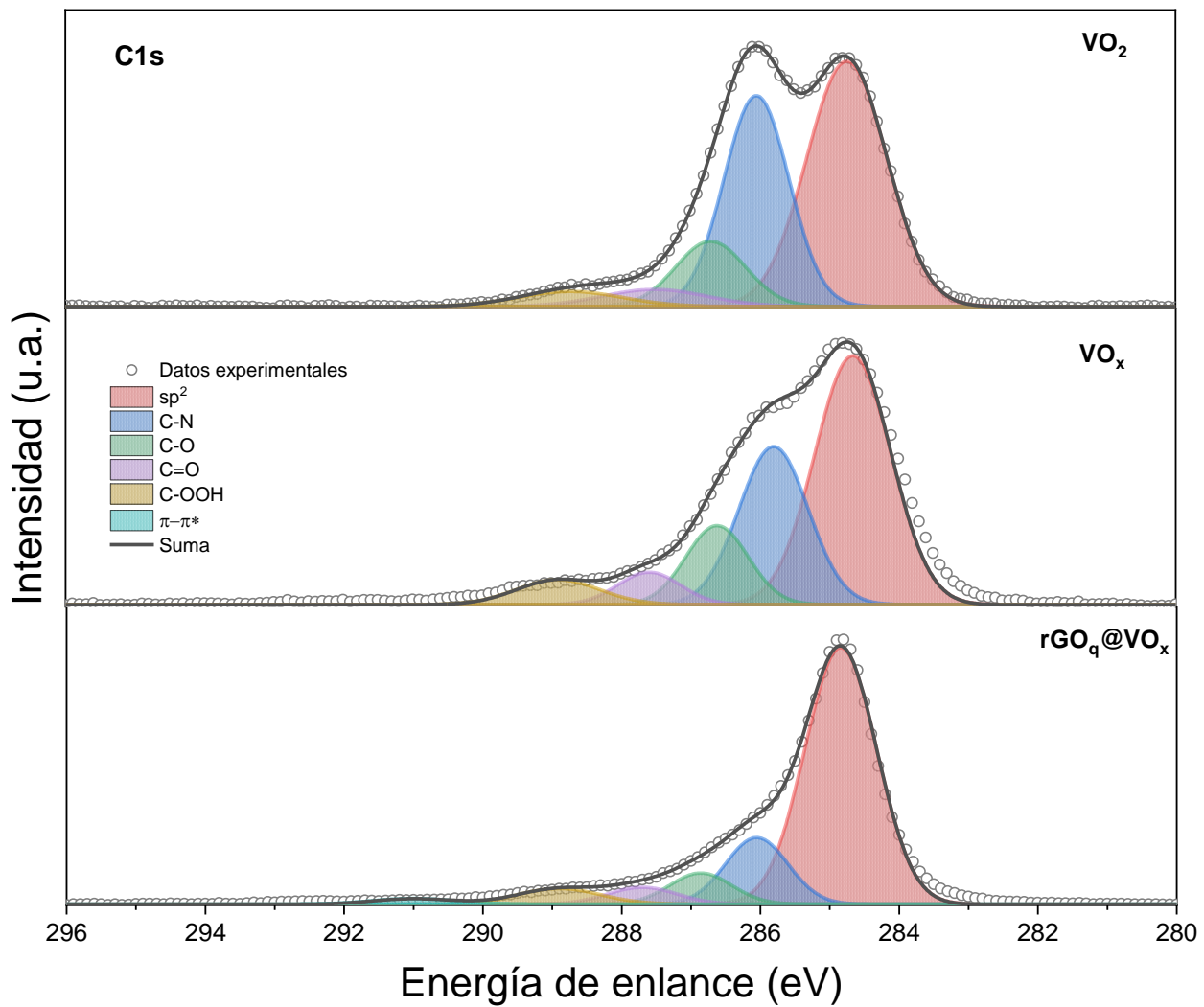


Figura 12. Espectros XPS en la región C1s de  $VO_2$ ,  $VO_x$  y  $rGO_q@VO_x$ .



puede analizar todos los elementos de la tabla periódica con excepción del hidrógeno y del helio [105].

Para un entendimiento más profundo de los cambios efectuados en el  $\text{VO}_2$  tras las modificaciones al material, el análisis por espectroscopía de fotoelectrones inducidos por rayos X nos brinda un panorama más detallado. El espectro de C1s (figura 12) muestra las señales deconvolucionadas presentes en el material prístino, evidenciando los enlaces C-C  $\text{sp}^2$ , C-N, C-O, C=O y C-OOH (enlaces presentes y formados in situ durante el tratamiento solvotermal) a energías de enlace de 284.7, 286.0, 286.7, 287.5 y 288.9 eV, respectivamente. Tras realizar el tratamiento ultrasónico se observan variaciones en las señales asociadas a los enlaces C-N y C-O hacia menores intensidades debido a la intercalación de moléculas de agua entre las láminas del  $\text{VO}_x$ , mientras que las señales de los enlaces C=O y C-OOH se

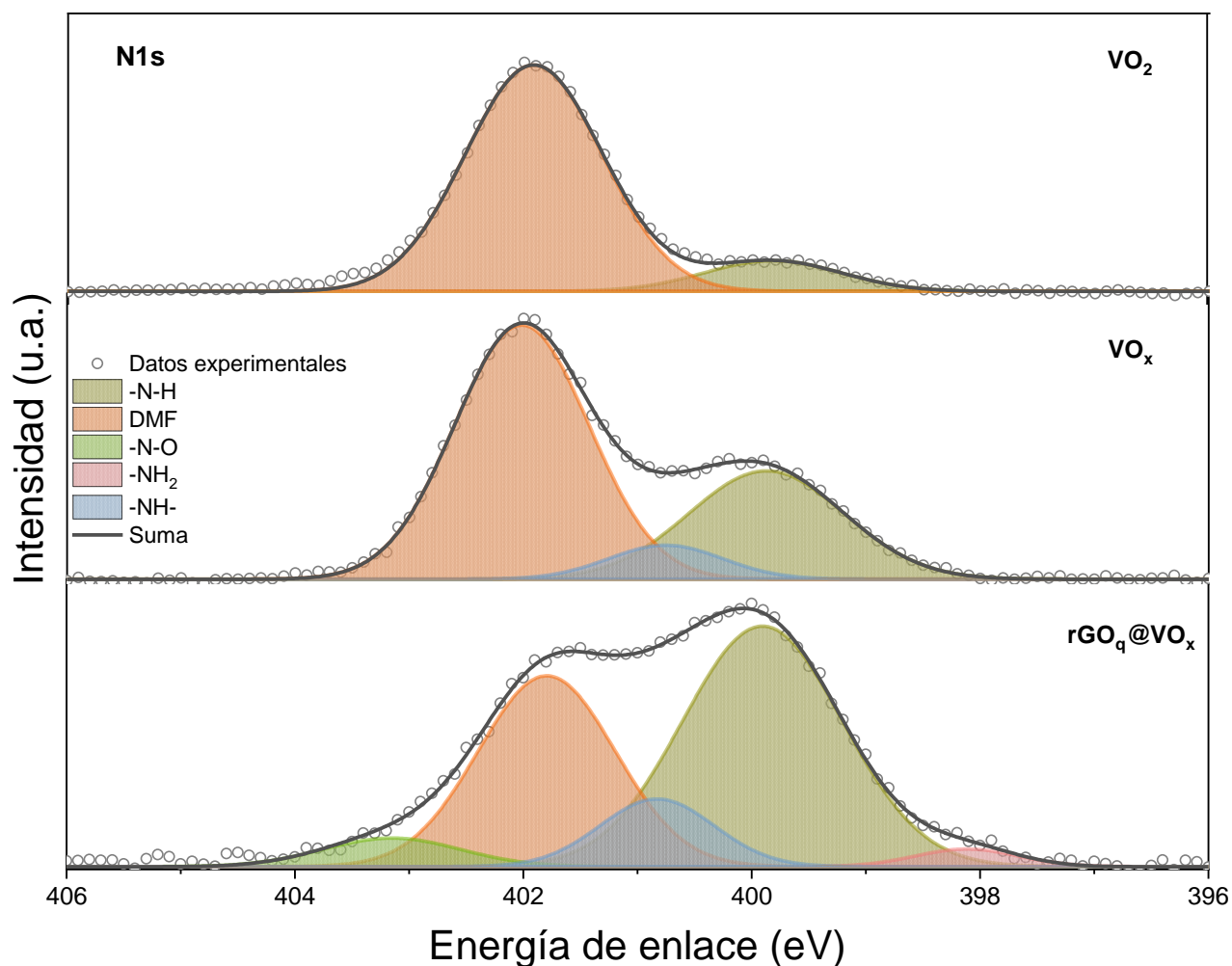


Figura 13. Espectros XPS en la región N1s de  $\text{VO}_2$ ,  $\text{VO}_x$  y  $\text{rGO}_q@ \text{VO}_x$ .

ven incrementadas en intensidad debido a que el tratamiento con ultrasonido propicia las condiciones para transformar la dimetilformamida al correspondiente ácido carboxílico. Por otra parte, tras el acoplamiento de óxido de grafeno reducido químicamente mediante tratamiento ultrasónico (formación de  $rGO_q@VO_x$ ), las señales de los enlaces C-N, C-O, C=O y C-OOH se ven abatidas respecto a la señal de C-C  $sp^2$ , esto debido a que, por naturaleza, el óxido de grafeno reducido cuenta con un esqueleto de carbono que aporta una gran cantidad de estos átomos.

La región de N1s (figura 13) muestra las contribuciones del nitrógeno proveniente de la DMF. Se pueden identificar dos contribuciones a energías de enlace de 399.8, 401.9 eV, que pueden estar relacionadas con grupos N-H y al N de las moléculas de DMF, respectivamente. La primera se debe a la presencia de la dimetilformamida entre las láminas del óxido de

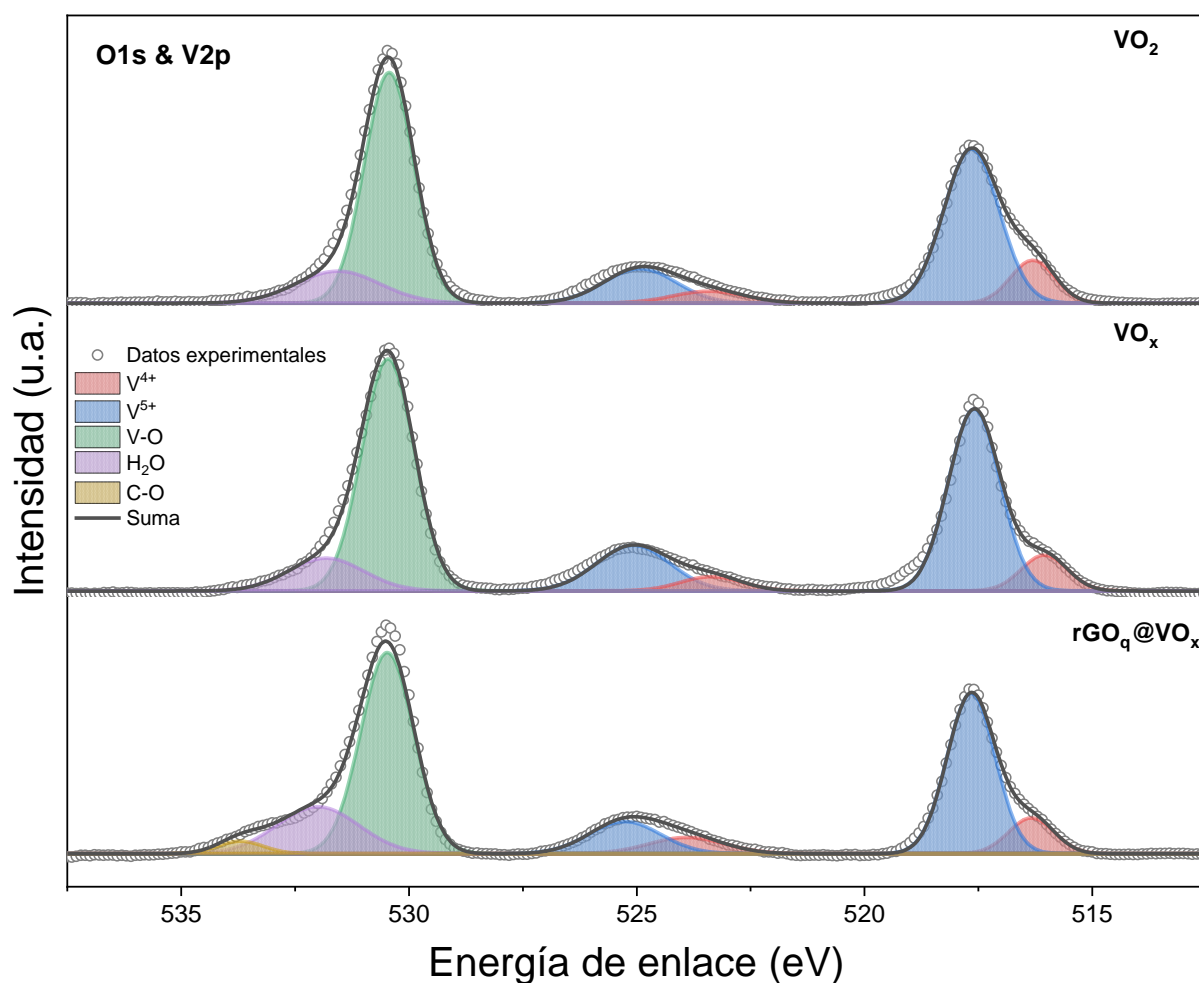


Figura 14. Espectros XPS en la región O1s y V2p de  $VO_2$ ,  $VO_x$  y  $rGO_q@VO_x$ .

vanadio, mientras que la segunda se debe a la interacción de átomos de H de la DMF con otros átomos de N de moléculas de dimetilformamida vecinas que se encuentran entre las láminas del VO<sub>2</sub>. Tras someter el material a exfoliación/tratamiento de ultrasonido observamos el aumento de la señal -N-H, lo que corrobora no solo la interacción mencionada arriba, sino además la señal del enlace -NH- se hace presente a energía de enlace 400.7 eV (interacción de los átomos de N de la DMF con los átomos de H de las moléculas de agua que se intercalaron entre las láminas de VO<sub>x</sub>). Mientras tanto, al acoplar rGO<sub>q</sub> a la estructura de VO<sub>x</sub> y formar el composito rGO<sub>q</sub>@VO<sub>x</sub>, se observan aumentos de las señales de los enlaces -N-H y -NH- debido a que el composito tiene remanentes de monohidrato de hidracina. Sumando esta contribución a la intensidad de la señal -NH- atribuida en un principio a las moléculas de DMF. También se hace evidente la aparición de las señales de los enlaces N-O y -NH<sub>2</sub> a energías de enlace 403.1 y 398.1 eV respectivamente, con poca intensidad, y esto se debe a la interacción de los átomos de N remanentes, propios del monohidrato de hidracina tras la reducción del óxido de grafeno, con los átomos de O del rGO<sub>q</sub>, y a los grupos amino del monohidrato de hidracina respectivamente.

Para seguir los cambios en los estados de oxidación del vanadio, el espectro de O 1s & V2p muestra dos pares de señales para vanadio a energías de enlace de 516.0, 524.1 y 517.6, 525.3 eV para los estados de oxidación 4+ y 5+ respectivamente (ver figura 14). Los precursores empleados para la síntesis del material son de V<sup>4+</sup> por lo que, a diferencia de los medidos, se esperaba una mayor contribución de esta señal en el espectro en comparación al V<sup>5+</sup>. Como se mencionó previamente, durante la medición se produce la ionización de los elementos, por lo que se atribuye esta diferencia a una oxidación del sólido producto de la medición. Al revisar artículos donde se caracteriza al VO<sub>2</sub> mediante XPS se halló que la señal principal se encuentra en la misma energía de enlace del V<sup>5+</sup> [94], [95], [106]–[108]. Por esta razón, los resultados para Vanadio obtenidos mediante XPS deben tomarse con cautela. Es notorio que las señales deconvolucionadas de V<sup>4+</sup> para el material exfoliado disminuyen en intensidad mientras que las señales de V<sup>5+</sup> aumentan, correlacionándose con los resultados del análisis por DRX en cuanto al cambio en los patrones de difracción de rayos X y los resultados de espectroscopia Raman que muestra los modos de vibración de un polimorfo de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·nH<sub>2</sub>O. De manera análoga, sucede algo parecido con las señales de vanadio tras la formación del composito. Junto a la señal de V2p se encuentra las señales de O1s medida para los óxidos.

En el VO<sub>2</sub> se observan las contribuciones de las señales de los enlaces V-O y la de los enlaces característicos de la molécula del agua a energías de enlace de 530.36 y 531.5 eV correspondientemente. No obstante, dichas energías de enlace se ven desplazadas hacia mayores valores tanto para el VO<sub>x</sub> como para el rGO<sub>q</sub>@VO<sub>x</sub> soportando el hecho de que, procesos de oxidación se llevaron a cabo en los materiales tras los tratamientos de exfoliación e incorporación de óxido de grafeno reducido. Además, el composito presenta una contribución adicional relacionada a la señal del enlace C-O, debida a los grupos funcionales oxigenados presentes en el óxido de grafeno reducido, con una energía de enlace de 533.7 eV; confirmando el acoplamiento del rGO<sub>q</sub>.

#### ***7.2.4. Resonancia paramagnética electrónica (EPR).***

La resonancia paramagnética electrónica (EPR) también conocida como resonancia de espín electrónico (ESR) fue descubierta en 1944. EPR es una técnica analítica versátil y no destructiva que se puede utilizar para una variedad de aplicaciones que incluyen: procesos de oxidación y reducción, birradicales y moléculas en estado triplete, cinética de reacción, así como numerosas aplicaciones adicionales en biología, medicina y física. Sin embargo, esta técnica solo se puede aplicar a muestras que tienen uno o más electrones desapareados. Como todas las formas de resonancia magnética, EPR depende de transiciones de dipolo magnético con su baja probabilidad de transición intrínseca en comparación con las transiciones de dipolo eléctrico. En los experimentos de EPR la muestra se coloca normalmente dentro de una estructura resonante (cavidad, resonador loop-gap o resonador strip-line, etc.) con el fin de mejorar la señal detectada. La mayoría de los experimentos EPR se llevan a cabo a frecuencias de microondas de banda-X justada (9-10 GHz) en campos magnéticos (para  $g=2$ ) de alrededor de 0.3 T. Técnicamente ha sido siempre más fácil barrer el campo magnético usando un electromagneto que barrer la frecuencia [109].

La base de la espectroscopia EPR radica en el espín de un electrón y su momento magnético asociado. Cuando se coloca un electrón dentro de un campo magnético aplicado,  $B_0$ , los dos posibles estados de espín del electrón tienen energías diferentes. Esta diferencia de energía

es el resultado del efecto Zeeman. El estado de menor energía ocurre cuando el momento magnético del electrón,  $\mu$ , está alineado con el campo magnético y ocurre un estado de mayor energía donde  $\mu$  está alineado contra el campo magnético. Los dos estados están etiquetados por la proyección del espín del electrón,  $M_S$ , en la dirección del campo magnético, donde  $M_S = -1/2$  es el estado paralelo y  $M_S = +1/2$  es el estado antiparalelo.

Entonces, para una molécula con un electrón desapareado en un campo magnético, los estados de energía del electrón se pueden definir como:

$$E = g\mu_B B_o M_S = \pm \frac{1}{2} g\mu_B B_o \quad (3)$$

donde  $g$  es el factor de proporcionalidad (o factor  $g$ ),  $\mu_B$  es el magnetón de Bohr,  $B_o$  es el campo magnético y  $M_S$  es el número cuántico de espín del electrón. De esta relación, hay dos factores importantes a tener en cuenta: los dos estados de espín tienen la misma energía cuando no hay un campo magnético aplicado y la diferencia de energía entre los dos estados de espín aumenta linealmente con el aumento de la fuerza del campo magnético [110].

Con el propósito de confirmar los cambios en el estado de oxidación de los materiales modificados y en fortalecimiento al análisis por difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía Raman, se realizaron experimentos de EPR. Además de brindar información acerca de, si existen o no electrones desapareados en los materiales, esta espectroscopia nos proporciona información sobre el estado de oxidación cada uno de ellos, lo que implica en todo caso hacia qué estado de oxidación (más estable) se inclina el material tras los respectivos tratamientos. La Figura 13 muestra los espectros de EPR medidos para los tres sólidos sintetizados ( $\text{VO}_2$ ,  $\text{VO}_x$  y  $\text{rGO}_q@ \text{VO}_x$ ). Los espectros EPR muestran para todos los casos la presencia del estado de oxidación 4+, sin embargo, las intensidades de dicha señal varían para los materiales modificados (ver figura 15). Esta variación puede atribuirse a que ahora existe tanto una fracción de vanadio 4+ así como de vanadio 5+ (estado de oxidación más estable del Vanadio) en el material; dado que DRX y Raman establecen en primer lugar la obtención de un polimorfo del  $\text{V}_2\text{O}_5$ , indicando la presencia del estado de oxidación 5+ para vanadio, de acuerdo con los patrones de difracción y al espectro Raman cotejados con

la literatura. Por lo que, los materiales modificados mediante exfoliación y el acoplamiento con el rGO<sub>q</sub>, presentan una combinación de estados de oxidación de vanadio 4+ y 5+.

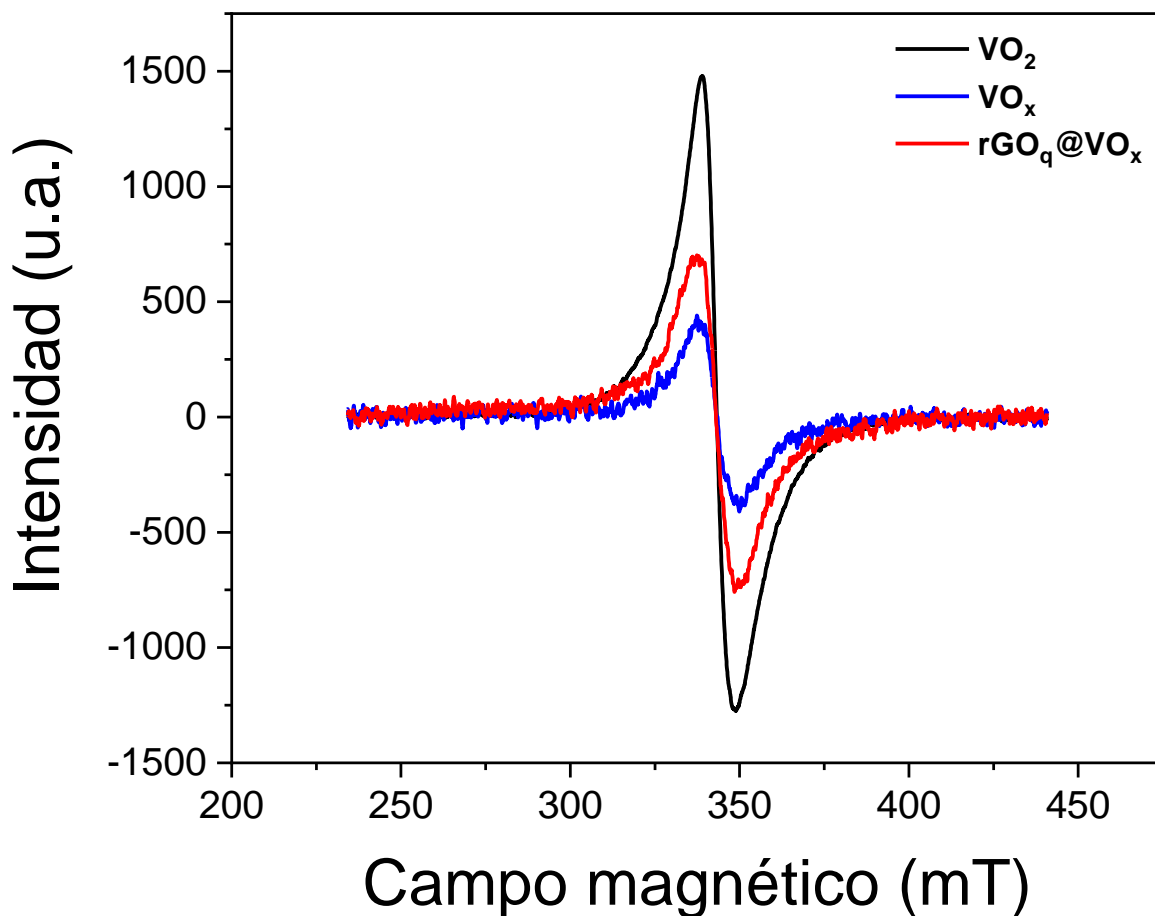


Figura 15. Espectros EPR de V<sup>4+</sup> para VO<sub>2</sub>, VO<sub>x</sub> y rGO<sub>q</sub>@VO<sub>x</sub>.

### 7.3. Caracterización morfológica.

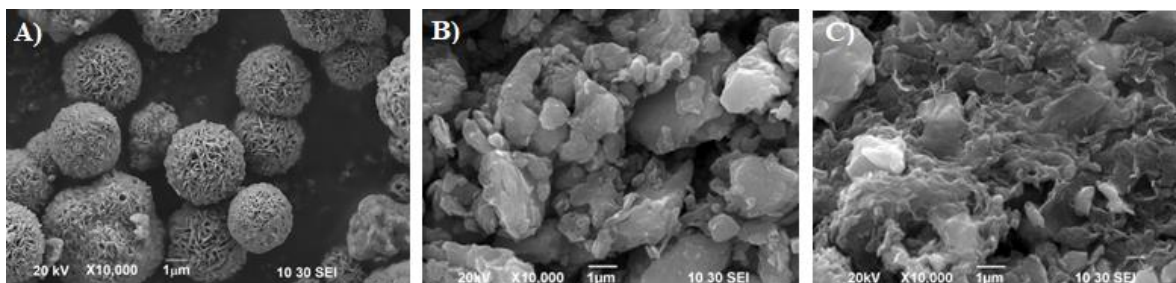
#### 7.3.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM).

La microscopía electrónica de barrido (por sus siglas en inglés SEM: Scanning Electron Microscopy) es un tipo de microscopía que forma imágenes de la superficie de una muestra observada por la interacción de un haz de electrones de alta energía durante una secuencia de barrido sobre la superficie de un material. La penetración del haz de electrones sobre la muestra depende de varias variables, entre ellas, las más importantes son la aceleración del

haz de electrones y la naturaleza del material a ser caracterizado. El haz de electrones interactúa de diversas maneras con los átomos de la muestra, cada una de estas interacciones genera señales características que contienen información de la topografía de la superficie, su composición y otras propiedades de la muestra. Otra de las señales debido a la interacción del haz de electrones con la muestra corresponden a los electrones secundarios, los cuales se colectan en un tipo de detector llamado retrodispersador de electrones secundarios (BSE: Backscattered Secondary Electrons, por sus siglas en inglés), para ser transformados en una señal amplificada de voltaje, que se transmite hacia un dispositivo y genera imágenes empleando, en la mayoría de los casos, una cámara de carga-acoplada (CCD: charging-couple device, por sus siglas en inglés). En las imágenes de SEM, un punto de luz con intensidad variable es generado, en función de la intensidad de la señal amplificada que lo produce. La imagen de la superficie de la muestra es formada de la combinación de varios puntos de intensidad variable en la pantalla del CCD. Un SEM puede producir imágenes de la superficie de la muestra con una resolución generalmente en el rango de 10 a 50 nm. Además, las imágenes SEM son caracterizadas por tener una profundidad de campo reducida produciendo imágenes con información tridimensional útil para entender la estructura de la superficie de la muestra, debido a la forma en que el haz de electrones es generado y dirigido hacia la muestra [111].

Para evaluar el impacto sobre la morfología del  $\text{VO}_2$  tras las modificaciones realizadas se obtuvieron imágenes mediante microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés). La figura 16 muestra las imágenes tomadas por SEM del  $\text{VO}_2$ ,  $\text{VO}_x$  y  $\text{rGO}_q@ \text{VO}_x$  respectivamente. La micrografía del  $\text{VO}_2$  presenta una morfología bien definida del tipo esférica que se asemeja a flores de cempasúchil de tamaños similares (figura 16 (A)) atribuidas al tratamiento solvotermal al que se sometió el precursor de Vanadio (IV). Por otro lado, la micrografía del  $\text{VO}_x$  muestra un cambio visible en la morfología del material (figura 16 (B)), donde se observan cúmulos de lo que anteriormente eran microesferas, y esto se debe al tratamiento ultrasónico al que fue sometido el  $\text{VO}_2$ . Considerando que el tratamiento con punta de ultrasonido generó burbujas por cavitación que liberaron cierta energía tras impactar con el  $\text{VO}_2$ , esto repercutió directamente en la morfología del material original. De manera análoga, la micrografía del composito ( $\text{rGO}_q@ \text{VO}_x$ ) (figura 16 (C)) muestra un desorden en la morfología parecido al de la micrografía del  $\text{VO}_x$ . Además, también es perceptible otro

tipo morfología rugosa más opaca sobre los cúmulos de  $\text{VO}_x$  indicando la formación de la heteroestructura con óxido de grafeno reducido tras el tratamiento con ultrasonido del  $\text{VO}_2$  y  $\text{rGO}_q$ .



### 7.5. Evaluación electroquímica.

Para estudiar del impacto de las modificaciones sobre el  $\text{VO}_2$  y en sus propiedades electroquímicas, técnicas tales como CV, EIS, el análisis de GCD, y GITT fueron primordiales.

#### 7.5.1. Voltamperometría Cíclica.

La voltamperometría cíclica (CV: cyclic voltammetry, por sus siglas en inglés) es un método quasi-clásico en electroquímica, ha sido establecido como un procedimiento estándar para la caracterización de procesos electroquímicos en la interface de la disolución electrodo-electrolito. Como ya sugiere el nombre, el potencial del electrodo  $E$  es barrido cíclicamente a una velocidad de barrido constante  $dE/dt$  entre dos límites. El potencial de entrada (i.e. el potencial deseado del electrodo de trabajo con respecto al al electrodo de referencia) aplicado al sistema mediante un dispositivo llamado potencióstato tiene la forma de un triángulo; por lo tanto, el método también es llamado método de barrido de voltaje triangular. Los potenciales límite son aquellos valores en los cuales no hay procesos de transferencia de carga (para el caso de materiales empleados para baterías) o la descomposición de la disolución de electrolito, o la del electrodo empieza; en el caso de disoluciones acuosas es en el comienzo de la evolución de hidrógeno y oxígeno. Ahora bien, la perturbación más



sencilla de potencial mantendrá un valor constante de potencial; esto conduce a una familia de técnicas cronoamperométricas en donde la corriente es medida como una función que depende del tiempo, mientras que el valor del potencial se mantiene constante. En el caso más simple, el sistema electroquímico en equilibrio se perturba y la corriente refleja la relajación del sistema hacia nuevas condiciones. El siguiente paso lógico hacia un programa de perturbación más complejo es escanear con una velocidad constante, registrando la corriente como función del potencial en cada instante de tiempo. Lo anterior descrito es el principio de la técnica de voltamperometría de barrido lineal (LSV: linear sweep voltammetry, por sus siglas en inglés). Sin embargo, un paso más en esta técnica es invertir el barrido o escaneo desde valores positivos de potencial hacia valores negativos, y viceversa, dando lugar al experimento cronoamperométrico al que denominamos voltamperometría cíclica. Como ya se ha mencionado, en el experimento de CV el potencial es escaneado de un lado a otro entre dos límites de potencial mientras que la corriente que fluye a través del circuito es registrada. En disoluciones quiscientes y usando un electrolito soporte adecuado, el gráfico de corriente como función del potencial es llamado voltamperograma cíclico. Este está normalmente caracterizado por la aparición de varios picos correspondientes a los diferentes procesos electroquímicos que se llevan a cabo a diferentes valores de potencial. La identificación de los picos en el voltamperograma ya provee información muy valiosa acerca de los procesos que se llevan a cabo, dado que diferentes procesos electroquímicos generan diferentes picos característicos. Parámetros relevantes obtenidos del voltamperograma cíclico son potencial, altura y ancho de pico. El potencial de pico provee información cualitativa acerca de la naturaleza de los procesos cuando son comparados con valores de potencial al equilibrio termodinámico. La forma del pico (por ejemplo, si es simétrico o no) también da información acerca de la naturaleza de los procesos que se llevan a cabo.

La dependencia de estas mediciones con varios parámetros tales como la velocidad de barrido, concentración, pH, temperatura, etc., permite una caracterización más detallada y cuantitativa de la(s) reacción(es) electroquímicas bajo estudio. Por otra parte, la interpretación cuantitativa es generalmente bastante compleja a pesar de que el marco matemático ya ha sido bastante desarrollado a lo largo de varias décadas. Los experimentos típicos involucran la investigación de sistemas redox, deposición de metales, o cambios en

la superficie del electrodo con especies adsorbidas. Por lo tanto, de los voltamperogramas cíclicos podemos obtener información acerca de la termodinámica de sistemas redox, las posiciones energéticas de HOMOs y LUMOs, la cinética de las reacciones químicas acopladas al paso de transferencia de electrones y la velocidad de la transferencia de electrones en sí misma [112], [113].

Se realizó un análisis por voltamperometría cíclica para el estudio de los procesos redox involucrados, la inserción y deinserción de iones  $Zn^{2+}$ , así como para evaluar el impacto de las modificaciones al  $VO_2$ .

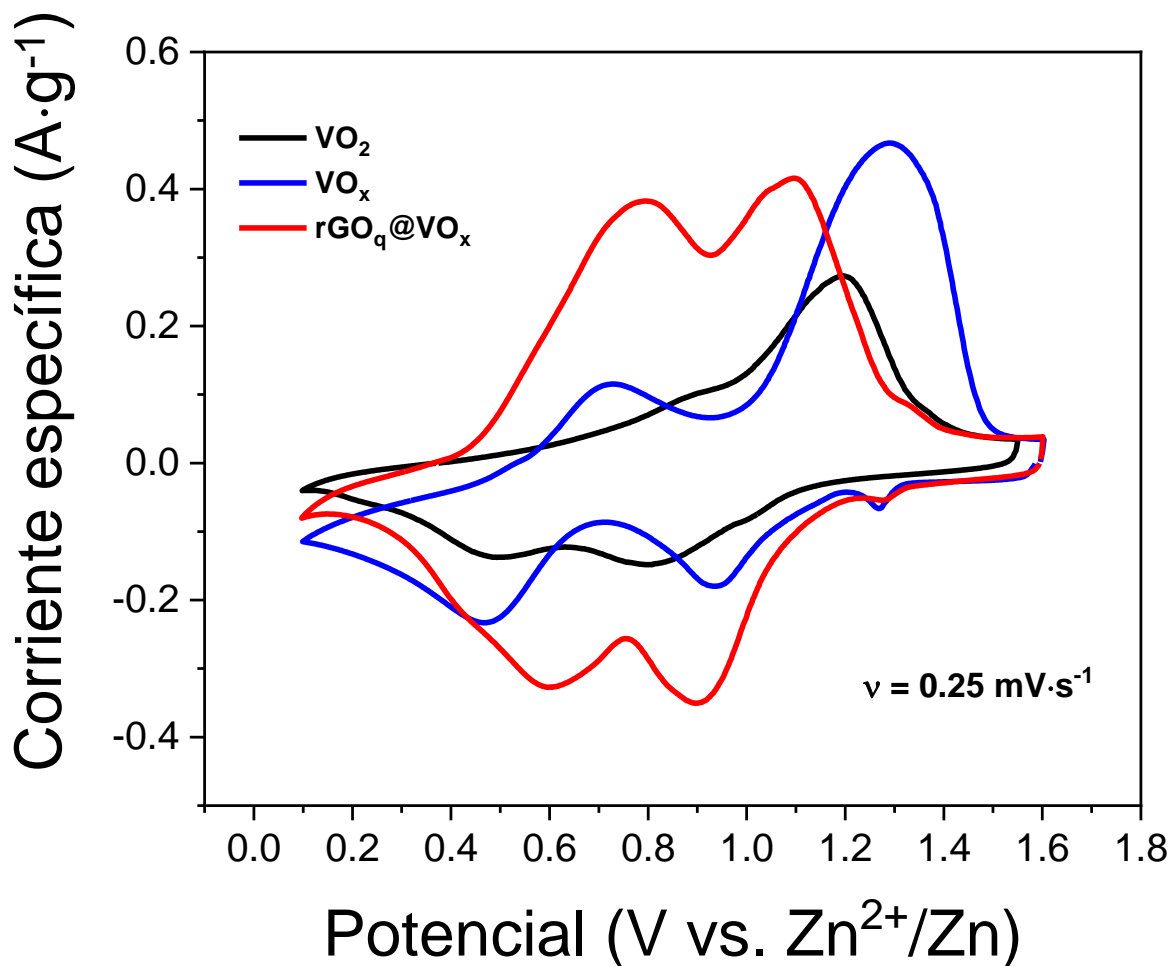
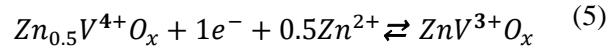
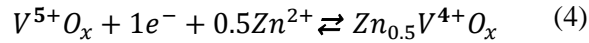


Figura 17. Voltamperogramas cíclicos de  $VO_2$ ,  $VO_x$  y  $rGO_q@VO_x$  a velocidad de barrido de  $0.25 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Los perfiles de CV para  $VO_2$ ,  $VO_x$  y  $rGO_q@VO_x$  se muestran en la figura 17. En todos los casos se registran dos procesos redox reversibles que se relacionan con los cambios de estado de oxidación de vanadio de 5+ hasta 3+ (leyendose el gráfico de derecha a izquierda; o

pasando de 3+ a 5+ leyéndose de izquierda a derecha), con la simultanea intercalación/deintercalación de iones  $Zn^{2+}$  presentes en la solución, que actúan como iones de compensación de carga entre las láminas del óxido, como se detalla en las ecuaciones 4 y 5. Las modificaciones del material base llevaron a un incremento en las corrientes registradas garantizando una mayor capacidad de almacenamiento. Comportamiento que puede relacionarse con una mayor accesibilidad de los centros metálicos debido al ensanchamiento de la distancia interlaminar del material, como se demostró previamente. No obstante, el tratamiento de ultrasonido también llevó a una modificación en la estructura cristalina del material que también impacta en el desempeño del óxido. Es de resaltar que el  $rGO_q@VO_x$  presenta de manera más clara y simétrica los picos anódicos y catódicos. Particularmente, los procesos tienen menor separación entre los picos, lo que tendrá un impacto en la capacidad de almacenamiento, la energía suministrada, y la eficiencia energética de los dispositivos, como se discutirá más adelante. Esta alteración puede atribuirse a que la incorporación de rGO propicia el transporte de los electrones involucrados en las reacciones redox, disminuyendo los efectos de polarización del electrodo.



Comparando el CV del  $rGO_q@VO_x$  con el de  $VO_2$ , y el de  $VO_x$  se observa que, aunque la huella electroquímica es similar, los picos de oxidación y reducción tienen lugar a potenciales ligeramente diferentes. Adicionalmente, en el  $VO_x$  durante el barrido de potencial en dirección positiva, el proceso a altos potenciales (ecuación 4) presenta corriente considerablemente altas, comparado con el proceso a bajos potenciales (ecuación 5). Esto parece indicar que están ocurriendo dos procesos de forma simultánea en la primera región citada. Sin embargo, durante el barrido en dirección negativa se aprecia más simetría para ambos procesos redox.

Para el estudio de la contribución de los procesos controlados de cinética rápida (independientes de la difusión) y lenta (dependientes de la difusión), se midió la respuesta voltamperométrica de cada material a distintas velocidades de barrido (ver figuras 18-20). Estos estudios han sido desarrollados a partir de las investigaciones de Trasatti et al. [114], [115] cuyos trabajos fueron el parteaguas para el entendimiento de tales procesos que se

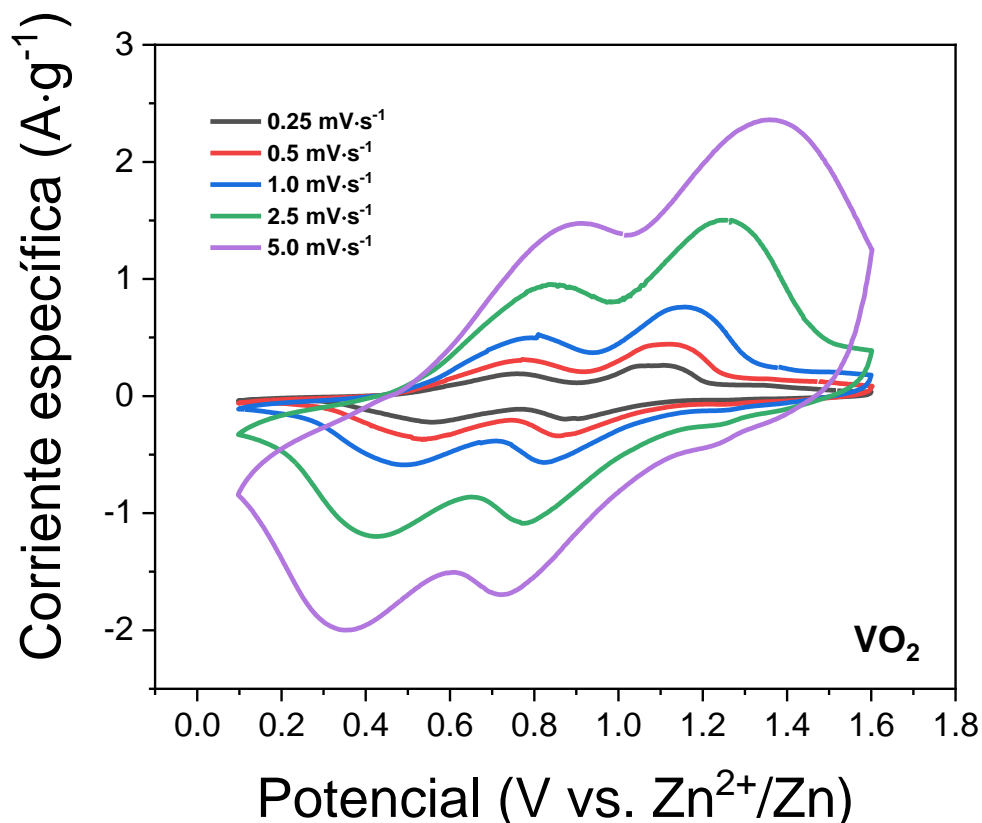


Figura 18. Voltamperogramas cíclicos de VO<sub>2</sub> a diferentes velocidades de barrido.

llevan a cabo en el exterior o interior del electrodo tras variar la velocidad de barrido en voltamperometría cíclica, y actualmete han tomado mucha relevancia en la caracterización de materiales para el almacenamiento de energía. Sin embargo, hay que evitar confundir las contribuciones entre procesos de transferencia de carga con cinética rápida, que podría ser el caso acá estudiado, y la doble capa o pseudocapacitancia, que también son independientes de la difusión, pero que no generan picos de corriente.

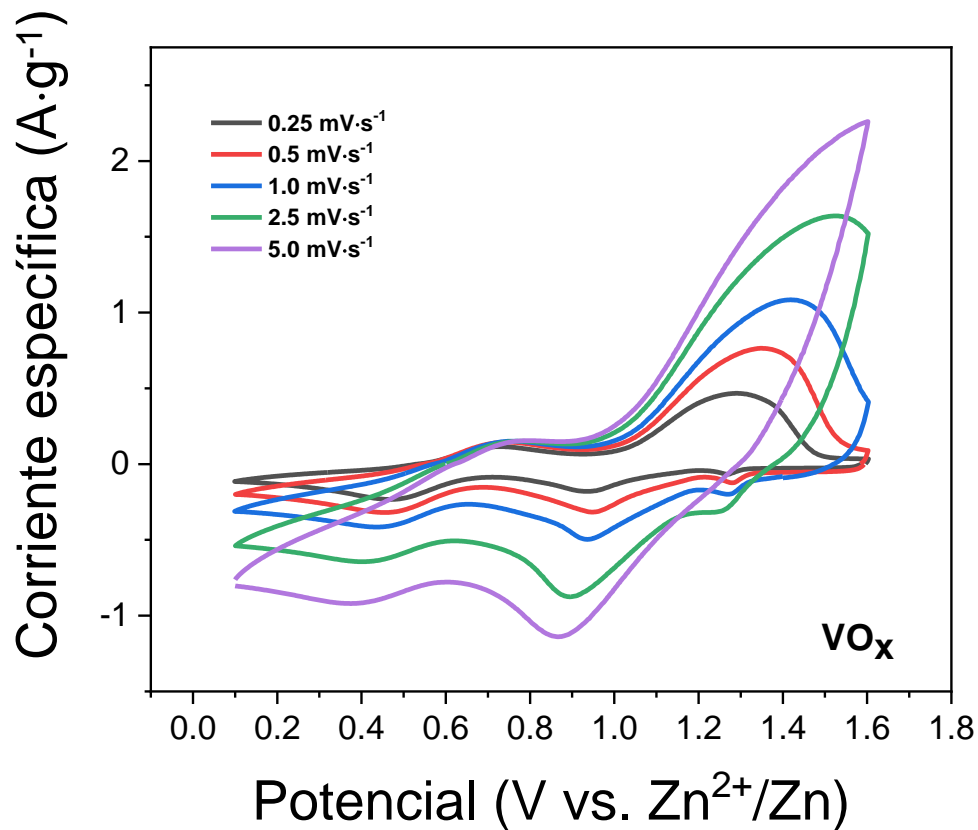


Figura 19. Voltamperogramas cíclicos de  $\text{VO}_x$  a diferentes velocidades de barrido.

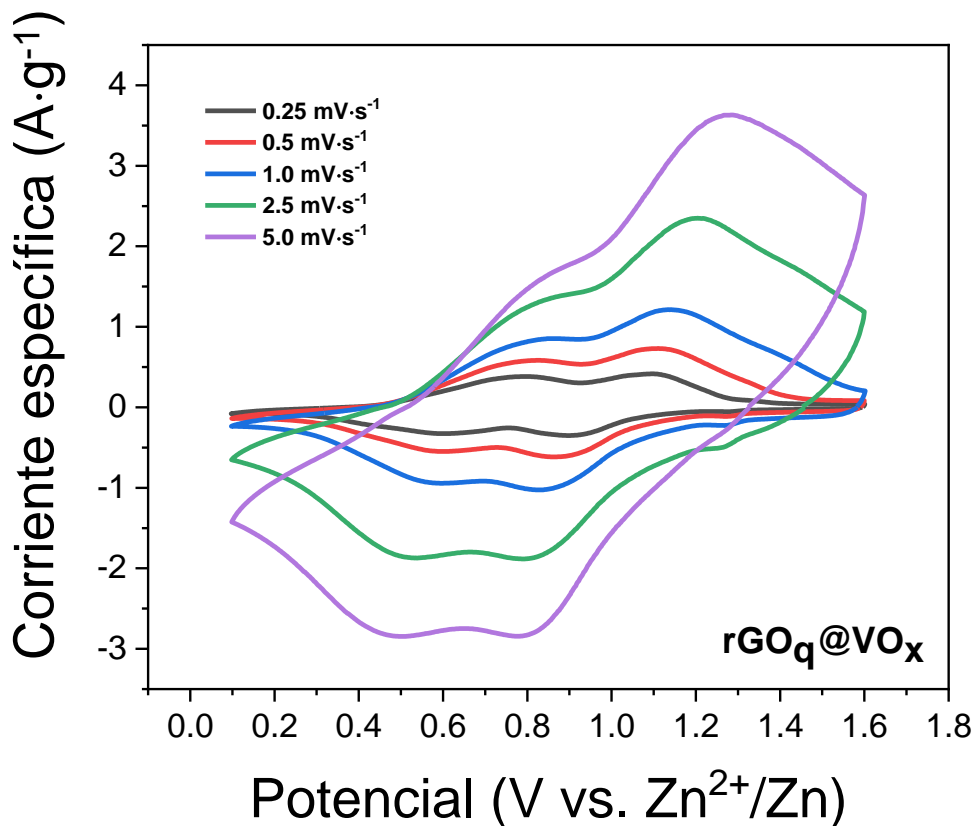


Figura 20. Voltamperogramas cíclicos de  $\text{rGO}_q@ \text{VO}_x$  a diferentes velocidades de barrido.

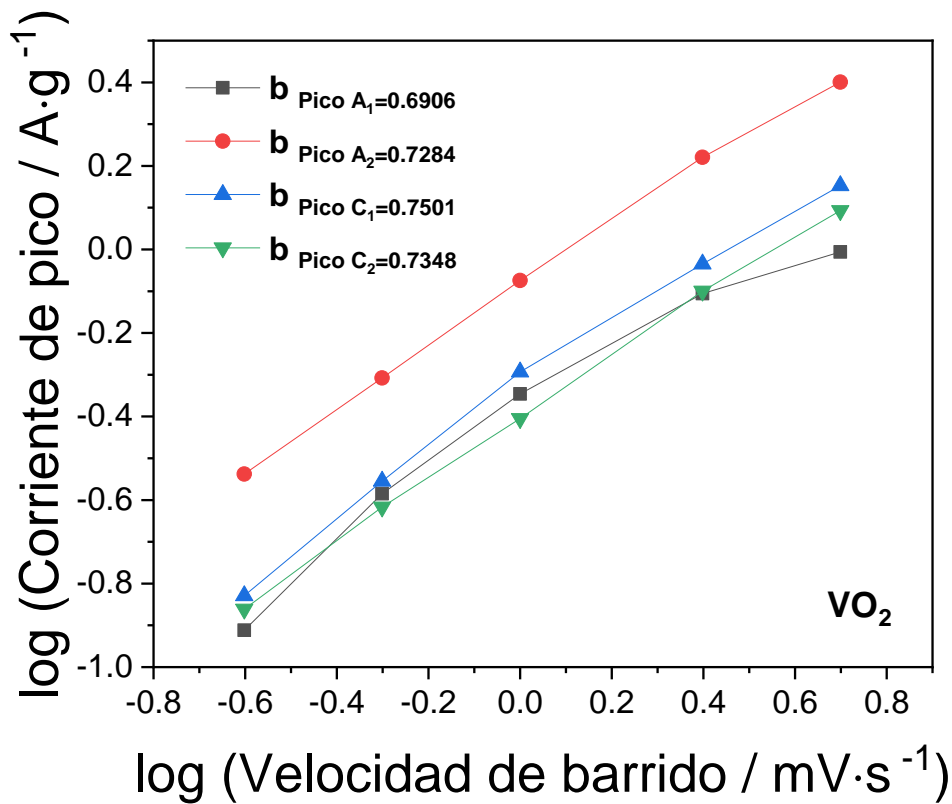


Figura 21. Valores del parámetro  $b$  asociados a la relación lineal  $\log(i) = \log(a) + b\log(v)$  de los tres pares de picos redox del  $\text{VO}_2$ .

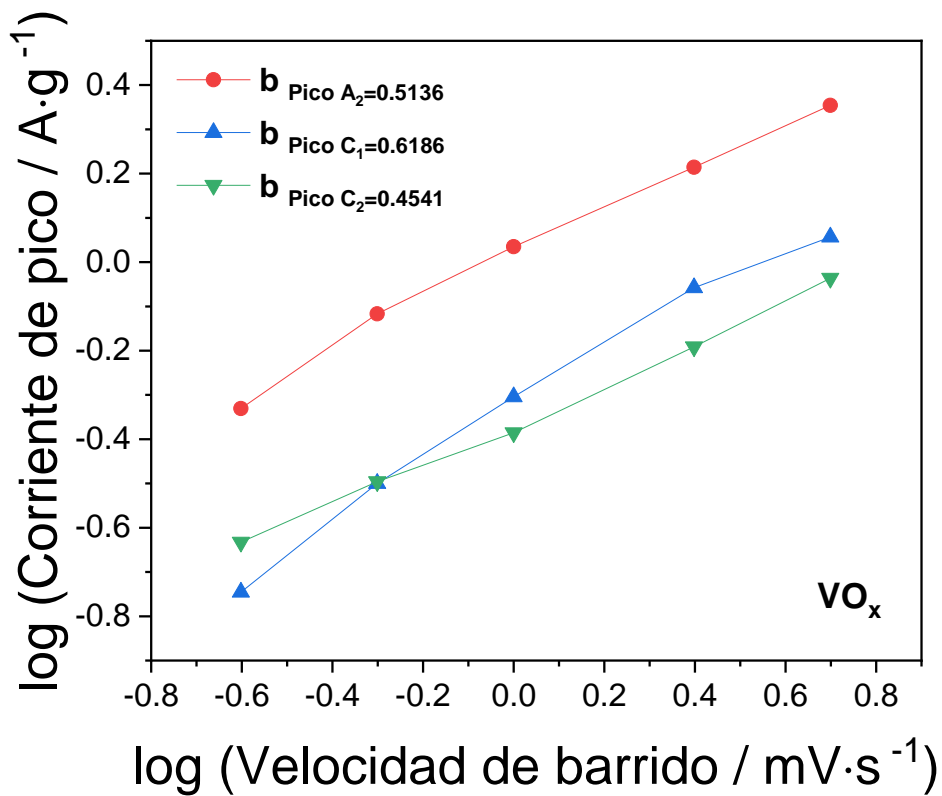


Figura 22. Valores del parámetro  $b$  asociados a la relación lineal  $\log(i) = \log(a) + b\log(v)$  de los tres pares de picos redox del  $\text{VO}_x$ .

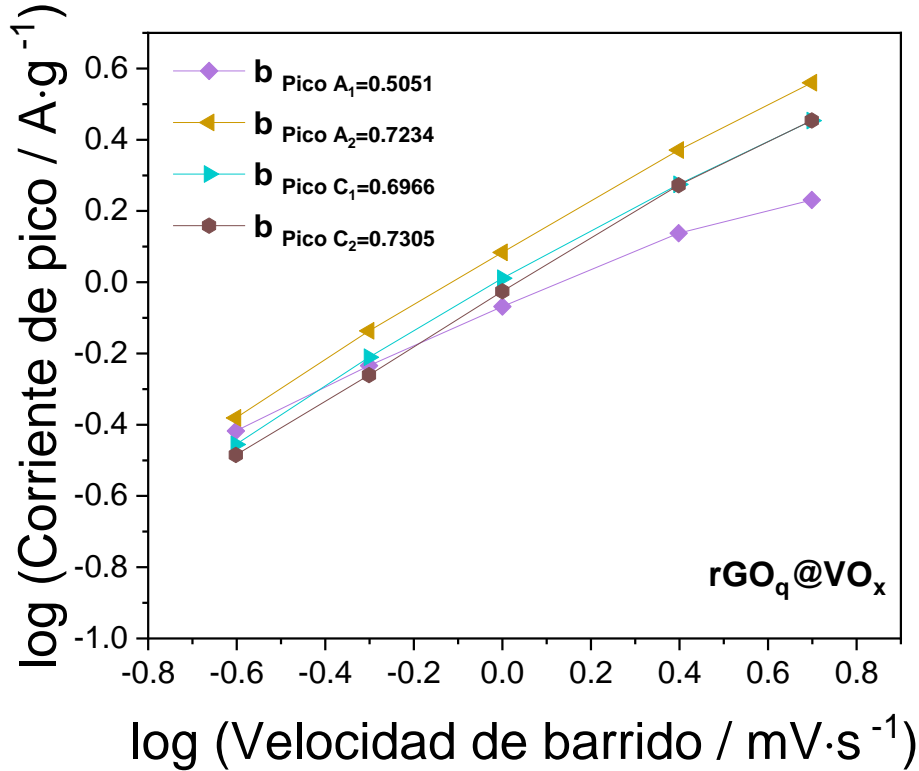


Figura 23. Valores del parámetro  $b$  asociados a la relación lineal

$\log(i) = \log(a) + b\log(v)$  de los tres pares de picos redox del rGO<sub>q</sub>@VO<sub>x</sub>.

De manera general, identificar los factores dominantes que controlan el proceso electroquímico, la relación entre las corrientes máximas ( $i$ ) y las velocidades de barrido ( $v$ ) es posible mediante la siguiente ecuación empírica:

$$i = av^b \quad (6)$$

$$\log(i) = \log(a) + b\log(v) \quad (7)$$

En donde  $a$  y  $b$  son parámetros ajustables. Para esta ecuación,  $b = 0.5$  significa que el almacenamiento de carga está controlado principalmente por difusión de los iones  $Zn^{2+}$ , y  $b = 1$  significa que el almacenamiento de carga es independiente de la difusión de los iones  $Zn^{2+}$ . Los valores de  $b$  entre 0.5 y 1.0 indicarían un comportamiento mixto, en el que se tendrían ambas contribuciones al almacenamiento de energía.

Con el apoyo y tratamiento de las figuras 18-20, se obtienen las corrientes de pico de cada proceso redox a cada velocidad de barrido, estos datos de corriente son primordiales para

emplear la ecuación 6. El VO<sub>2</sub> muestra una dependencia mixta de la corriente con la velocidad de barrido, evidenciando que el almacenamiento de los iones de Zn<sup>2+</sup> en el material presenta aprotación de procesos con cinética rápida y lenta. Es de resaltar, que los procesos con cinética rápida son los que amortiguan la disminución de la capacidad de almacenamiento con la velocidad de carga y descarga. Sin embargo, el parámetro b toma valores muy cercanos a 0.5 cuando el material es sometido al proceso ultrasónico para incrementar la distancia interlaminar, indicando que los procesos empiezan a ser controlados principalmente por la difusión de los iones Zn<sup>2+</sup> dentro del material. Este comportamiento puede estar relacionado con la alteración morfológica y estructural del óxido, como se evidenció previamente. No obstante, la incorporación del rGO llevó a un incremento de los valores del parámetro b, a valores similares a los obtenidos con el VO<sub>2</sub>.

### 7.5.2. *Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).*

Con el propósito de entender la espectroscopía de impedancia electroquímica es necesario retomar la ley de Ohm. Partiendo del concepto de resistencia eléctrica, en donde E es el potencial eléctrico entre dos puntos, un punto A y un punto B; *i* es la corriente que fluye entre los puntos A y B, y *R* es la resistencia eléctrica. Conceptualmente, *R* representa la oposición al paso de corriente que fluye a través de un circuito eléctrico. Cuanto mayor sea la resistencia, menor será el flujo de corriente que atravesase al resistor a un voltaje dado. La descripción anterior de resistencia vía ley de Ohm se expresa:

$$R = \frac{E}{I} \quad (8)$$

Durante la EIS se emplea una perturbación sinusoidal, principalmente, del potencial:

$$E = E_0 \text{sen}(\omega t) \quad (9)$$

y se obtiene una respuesta de corriente con la misma forma, pero con un desplazamiento  $\phi$ ,



$$i = i_0 \text{sen}(\omega t + \phi) \quad (10)$$

En donde  $\omega$  es la frecuencia angular; es decir  $\omega = 2\pi f$ ,  $E_o$ ,  $i_o$ , la magnitud del potencial y la frecuencia, respectivamente,  $\phi$  el ángulo de desplazamiento y  $t$  el tiempo. El involucrar el tiempo, mediante la frecuencia de la perturbación, le brinda a la EIS la capacidad de identificar y estudiar los diferentes fenómenos que son atribuidos principalmente a procesos que ocurren en el electrodo o en la interface electrodo/electrolito a diferentes frecuencias.

Tomando en cuenta la ley de Ohm (ecuación 8) y considerando que la perturbación es sinusoidal, se tiene:

$$R = \frac{E(\omega)}{I(\omega)} \quad (11)$$

La resistencia se puede interpretar como un impedimento que tiene los electrones para moverse en una sustancia, considerando un circuito RC formado entre el electrodo de trabajo y la disolución, y, ya que la perturbación es sinusoidal, existe además una contribución por caída de potencial atribuida a la capacitancia ( $X_c$ ) por lo que el potencial total es la suma de las caídas de potencial atribuidas a diferentes partes del circuito eléctrico, es decir:

$$\begin{aligned} E(\omega) &= E(\omega)_R + E(\omega)_C \\ &= E(\omega)(R - jX_c) = EZ \end{aligned} \quad (12)$$

La impedancia, por otro lado, es una medida de la resistencia que experimenta un circuito relacionado con el paso de una corriente eléctrica alterna (AC). En un sistema AC, la señal aplicada ya no es estática sino que oscila como una onda sinusoidal a una frecuencia dada. La ecuación para la impedancia es análoga a la ley de Ohm, sin embargo, en lugar de usar R para resistencia, usamos Z para la impedancia, por lo tanto:

$$Z(\omega) = R - X_c = \frac{E(\omega)}{i(\omega)} \quad (13)$$

La impedancia  $Z$  es proporcional al voltaje dependiente de la frecuencia  $V(\omega)$  e inversamente proporcional a la corriente dependiente de la frecuencia  $i(\omega)$ , en donde  $\omega$  es la frecuencia angular de una onda seno oscilante. La impedancia tiene todas las contribuciones de las caídas de potencial, donde ésta depende de la frecuencia con la que se perturba al sistema.

Ahora bien, los resultados obtenidos con esta técnica típicamente se representa en dos tipos de diagrama. El primero es el “diagrama de Nyquist” en donde se grafican las contribuciones de caída de potencial  $R$  y  $X_c$ . Siendo  $R$  la variable independiente y  $X_c$  la dependiente. Ésta última se convierte en un número imaginario multiplicando por  $j = \sqrt{-1}$ . Entonces:

$$Z(\omega) = R - jX_c = Z' + Z'' \quad (14)$$

Siendo  $Z'$  y  $Z''$  la componente real e imaginaria de la impedancia. Cada punto en esta gráfica representará la contribución real e imaginaria a cada frecuencia de perturbación. La segunda representación es conocida como diagrama de Bode; en donde el eje de las abscisas representa la frecuencia en escala logarítmica y en las ordenadas comúnmente el ángulo de fase, que es el ángulo del vector impedancia formado entre  $Z''$  y  $Z'$  y representa el desfase entre la señal sinusoidal de la corriente obtenida debido a la perturbación de la señal sinusoidal del potencial, o el módulo del vector asociado a estos dos parámetros, es decir:

$$|Z| = Z' + Z'' = (Z', Z'') \quad (15)$$

Un experimento completo de EIS consiste de una secuencia de señales de potenciales sinusoidales centradas alrededor de un punto de potencial seleccionado para hacer la medición. La amplitud de cada señal sinusoidal permanece constante, pero la frecuencia de la señal de entrada variará. Por lo general, las frecuencias de cada señal de entrada están igualmente espaciadas en una escala logarítmica descendente desde ~10 kHz - 1 MHz hasta un límite inferior de ~10 mHz - 1 Hz. Para cada potencial de entrada, se mide una corriente de salida correspondiente a una frecuencia dada [116]–[118].

La respuesta de los sistemas electroquímicos electrodo/electrolito puede asociarse a la respuesta de circuitos eléctricos, por lo que el sistema electroquímico puede verse como una combinación de diferentes componentes eléctricos. Esto permite que las respuestas obtenidas por esta técnica se pueden simular empleando circuitos eléctricos equivalentes y así determinar valores de resistencia, capacitancia, inductancia, etc., atribuidas a las diferentes partes del sistema o procesos que ocurren en la interface electrodo/electrolito.

Planteado lo anterior, el diagrama de Nyquist en la figura 24 muestra de manera general las impedancias que presentan los materiales en forma de electrodo durante el almacenamiento de iones  $Zn^{2+}$ . En todos los casos se observan dos comportamientos, característicos en materiales empleados para el almacenamiento de energía. En la región de altas frecuencias se identifica un semicírculo aplanado relacionado con la resistencia del electrodo y la capacitancia de los materiales dieléctricos empleados para su elaboración; posteriormente, se detecta un incremento casi lineal de la impedancia imaginaria con la impedancia real, en la región de frecuencias intermedias-bajas, que se relaciona con la difusión de los iones  $Zn^{2+}$  dentro del óxido. El diagrama de Nyquist del material de partida ( $VO_2$ ) consiste en un intercepto en el eje de  $Z_{real}$ , relacionado a la resistencia de la disolución; también, de un semicírculo en la zona entre medianas a altas frecuencias, donde el diámetro de este indica la resistencia del electrodo y finalmente, la tendencia lineal inclinada en la zona de bajas frecuencias está relacionada con el proceso de difusión en el electrodo. Se observa que tras someter el  $VO_2$  a exfoliación, no se presentan cambios significativos sobre la resistencia de la disolución, sin embargo, el diámetro del semicírculo disminuye un poco, sugiriendo un cambio estructural que facilita el transporte electrónico, así como de iones  $Zn^{2+}$ , información que puede ser validada por los estudios espectroscópicos previamente analizados. Por otra parte, tras acoplar  $rGO_q$  y formar el compuesto, la resistencia de la solución no presentó cambio significativos, sin embargo, el diámetro del semicírculo disminuyó de forma abrupta, y de este modo, la resistencia del electrodo, lo cual encuentra justificación en que, el óxido de grafeno reducido es un material que aumenta la conductividad electrónica sumado al hecho de que, la tendencia lineal relacionada con el proceso de difusión mantiene su ángulo aún tras el tratamiento de exfoliación y acoplamiento de  $rGO_q$ , sugiriendo que el aumento en la respuesta electroquímica puede estar relacionado con el cambio estructural y el acoplamiento de  $rGO_q$  y no un efecto en el transporte de masa.

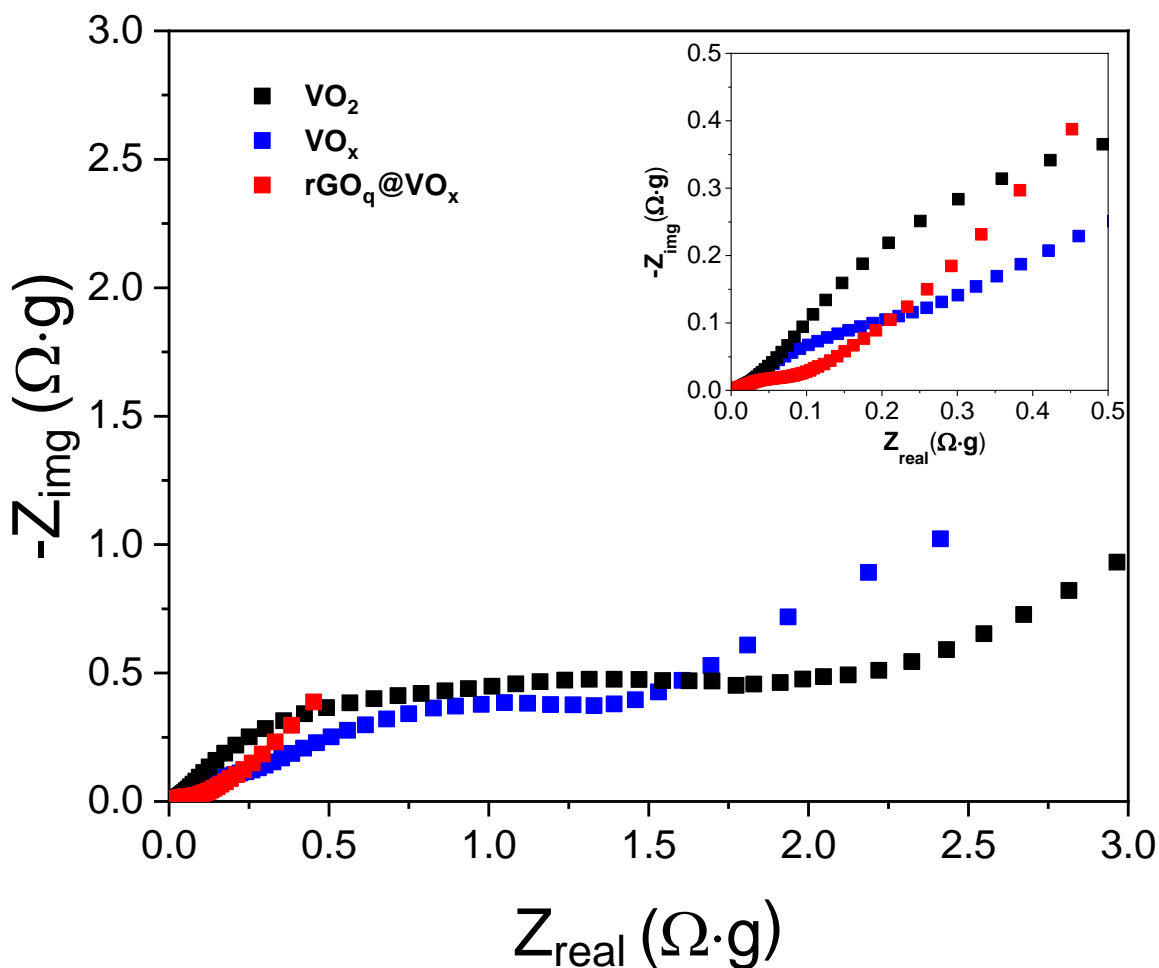


Figura 24. Diagrama de Nyquist de  $\text{VO}_2$ ,  $\text{VO}_x$  y  $\text{rGO}_q@ \text{VO}_x$ .

### 7.5.3. Análisis de curvas GCD (curvas de carga y descarga galvanostáticas).

Para este tipo de análisis, en donde se obtiene la relación de la capacidad de almacenamiento de algún material o de algún dispositivo de almacenamiento de energía en función del tiempo que tarda dicho material o dispositivo en cargarse/descargarse completamente, es necesario auxiliarnos de una técnica electroquímica adicional, la cronopotenciometría. Esta técnica perturba el sistema bajo estudio al imponer una corriente constante, que no es más que una velocidad con la que fluye la carga en el sistema, y como respuesta a tal perturbación se obtendrá la variación del potencial en función del tiempo. Tras un tratamiento de los datos

de mayor importancia en este experimento, se puede calcular la capacidad específica del material o dispositivo empleando la siguiente expresión:

$$S.C. = \frac{i \cdot t}{m} \quad (16)$$

En donde  $S.C.$  es la capacidad específica del material o dispositivo de almacenamiento de energía ( $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ ),  $i$  es la corriente (o velocidad, cuyo valor es constante) a la cual se carga/descarga el material ( $\text{mA}$ ),  $t$  es el tiempo que tarda el material o dispositivo en cargarse/descargarse ( $\text{h}$ ), y  $m$  es la masa del material activo del electrodo ( $\text{g}$ ).

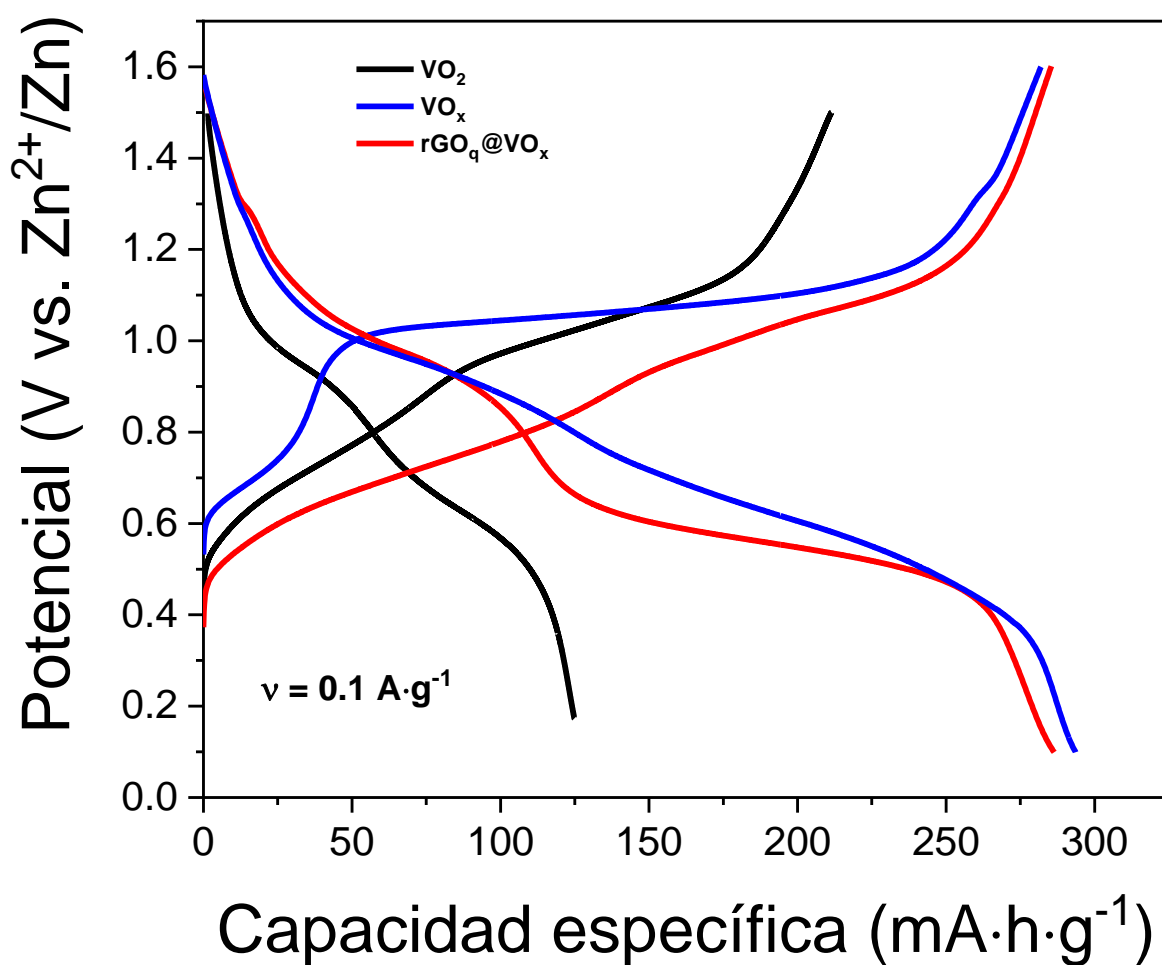


Figura 25. Curvas de carga y descarga de  $\text{VO}_2$ ,  $\text{VO}_x$  y  $\text{rGO}_q@ \text{VO}_x$ .

El gráfico de curvas GCD obtenido para los materiales bajo estudio se observa en la figura 25. En donde las curvas de color negro representan al  $\text{VO}_2$ ; de estas, aquella curva con pendiente negativa representa el proceso de descarga de la batería, es decir la reducción del óxido, en donde además de referir a este proceso, cada una de las mesetas que se aprecian (donde existe un cambio de pendiente) representa un paso de reducción (de manera análoga ocurre con la curva de pendiente positiva, siendo los procesos que se llevan a cabo, de oxidación). Además, esta curva de pendiente negativa alcanza un valor máximo en el eje de las abscisas, éste representa la capacidad específica del material con un valor de  $124.84 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  y es de particular interés porque será usado como punto de partida en la comparación de la respuesta electroquímica de los demás materiales. Por otra parte, la simetría de dichas curvas nos da un panorama cualitativo de la eficiencia energética de los materiales (ver figura 27), mostrando este óxido, poca entre sus curvas, se espera que la eficiencia de éste en principio sea pobre y con el aumento de la corriente, decaiga, lo cual no es benéfico en la construcción de baterías con esta clase de materiales para electrodo.

El material exfoliado ( $\text{VO}_x$ ) muestra de acuerdo con el valor máximo respecto al eje de las abscisas una capacidad específica de  $293.61 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ , siendo este más del doble que aquel de su precursor ( $\text{VO}_2$ ). Dicho aumento a la capacidad específica toma sentido tomando en cuenta que el material sufrió un cambio en su estructura reflejado en su morfología de acuerdo con lo discutido en el análisis de DRX así como en SEM. Además, la poca simetría en las curvas GCD de este material refleja al igual que en su precursor, una eficiencia energética pobre. Por otro lado, el material en forma de compuesto con óxido de grafeno reducido químicamente ( $\text{rGO}_q@ \text{VO}_x$ ) muestra, de acuerdo con sus curvas GCD (color rojo), que el valor máximo de capacidad específica es de  $286.38 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ , superando de igual manera que el material exfoliado, el valor encontrado para el  $\text{VO}_2$ . Así mismo, es importante mencionar que al igual que el  $\text{VO}_x$ , el compuesto sufrió un cambio estructural, sumándole el acoplamiento de  $\text{rGO}_q$ , lo que facilita su conductividad electrónica. Es importante resaltar que para el caso del compuesto, la masa empleada para normalizar la capacidad es la masa de todo el compuesto ( $\text{rGO}_q + \text{VO}_x$ ) aun cuando el  $\text{rGO}_q$  (aprox. 10 % en peso) se espera no contribuya en el proceso de almacenamiento, es crucial tomar en cuenta que al restar el aporte

de masa de  $rGO_q$  al electrodo, la respuesta electroquímica aumentaría, reflejándose en su capacidad específica.

Por otro lado, al evaluar la capacidad de almacenamiento a diferentes corrientes (velocidades) de carga y descarga se obtiene que la capacidad específica del  $VO_x$  decae notoriamente con

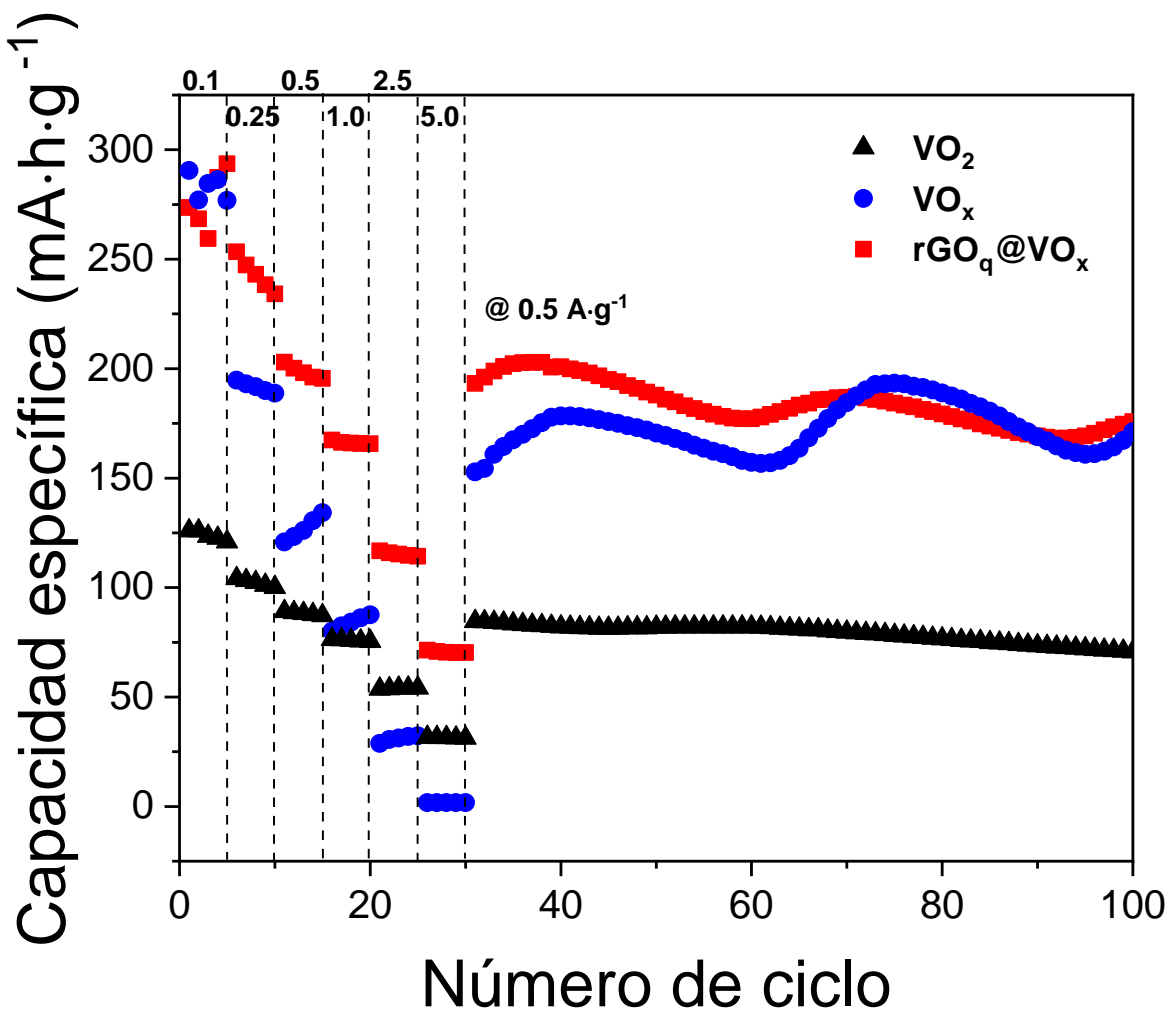


Figura 26. Estabilidad cíclica de  $VO_2$ ,  $VO_x$  y  $rGO_q@VO_x$ .

el aumento de la velocidad de carga y descarga (corriente), lo que se relaciona lo observado en la caracterización voltamperométrica, donde se identificó que los procesos de transferencia de carga están controlados principalmente por la difusión de los iones. Mientras que, el  $VO_2$  y el  $rGO_q@VO_x$  retienen en mejor medida la capacidad de almacenamiento con el incremento de las corrientes, lo que se conoce como rate capability. El mejoramiento de la respuesta electroquímica con la adición de  $rGO_q$  está relacionada con una menor resistencia

al transporte de carga a través del electrodo promovida por las láminas de grafeno, como se evidenció con el abatimiento de la resistencia a altas frecuencias, figura 24. No obstante, a una velocidad intermedia, la capacidad específica del  $\text{VO}_x$  y el  $\text{rGO}_q@ \text{VO}_x$  (figura 26) muestran valores cercanos, mostrando además una estabilidad similar al ciclado

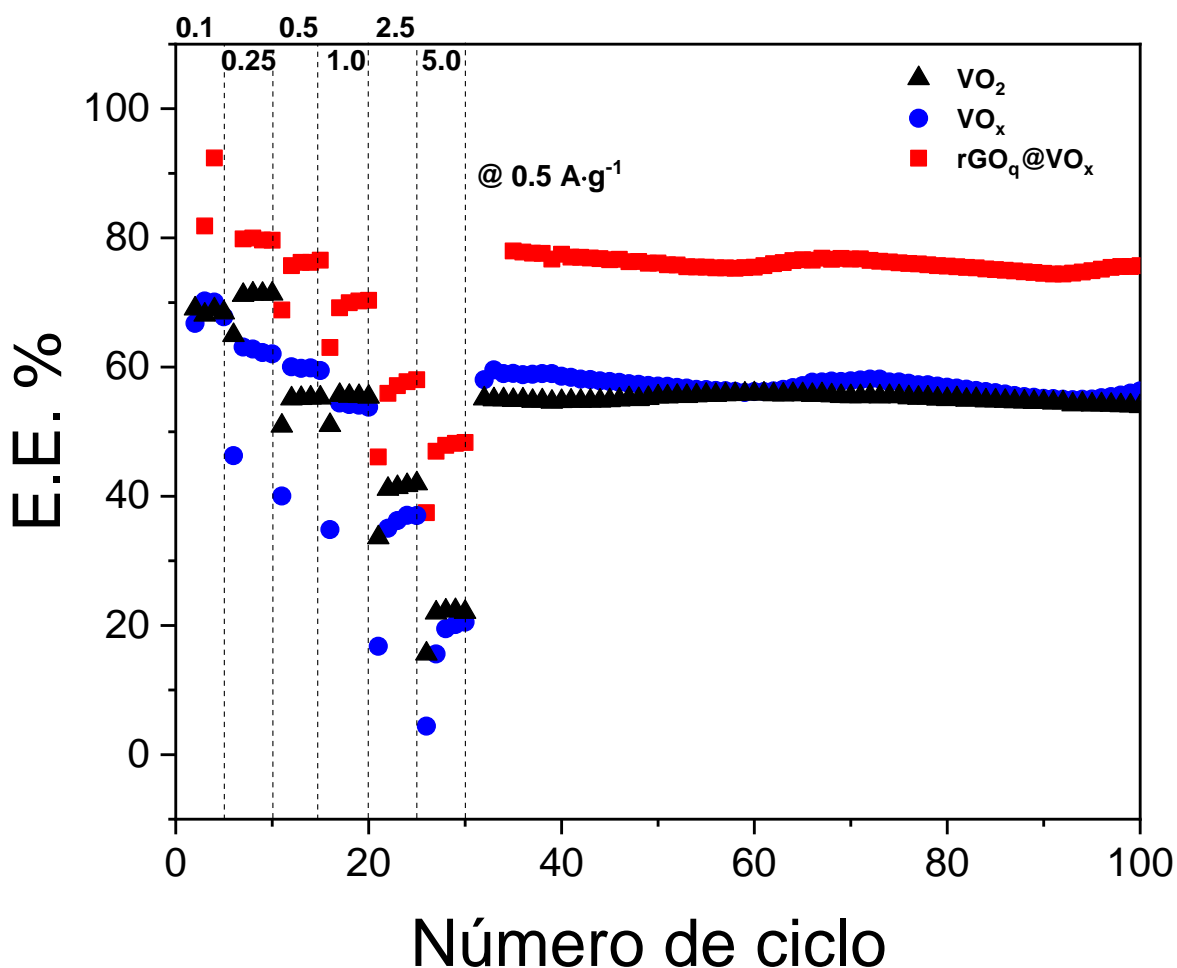


Figura 27. Eficiencia energética, de  $\text{VO}_2$ ,  $\text{VO}_x$  y  $\text{rGO}_q@ \text{VO}_x$ .

galvanostático. Por otro lado, el gráfico de la figura 27 también predice, de manera análoga al estudio de estabilidad cíclica relacionado con la capacidad de almacenamiento (rate capability), el comportamiento de los materiales a medida que la corriente aumenta respecto al costo de energía suministrada. Es notorio que el compuesto es el material que sobresale debido a que su eficiencia energética es casi del 80% a una corriente de  $0.5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ . Esta mejora en el desempeño electroquímico está ligada a la incorporación de grafeno reducido en el óxido, lo que brindó más caminos para el transporte de electrones, disminuyendo la caída de potencial durante el proceso de carga y descarga. Es fundamental hacer hincapié en que, el



desarrollo de nuevos materiales para electrodo debe considerar a la eficiencia energética como un estudio que soporte al correspondiente realizado para el rate capability, ya que, es de sumo interés conocer el costo de la energía suministrada por cada material con el fin de conducirnos a la selección de aquel material que sea mejor o sobresalga.

Ahora bien, de la caracterización mediante cronopotenciometría es posible obtener la energía y potencia específica que pueden suministrar los dispositivos ensamblados con los materiales sintetizados a través de las siguientes expresiones:

$$E = i \int_{t_0}^t E \cdot dt \quad (17)$$

En donde  $E$  es energía,  $i$  es la corriente y  $E$  es el potencial. En cuanto a la potencia:

$$P = E/t \quad (18)$$

En donde  $P$  es la potencia,  $E$  es la energía (calculada con la expresión anterior) y  $t$  el tiempo.

Estos resultados se puede representar en un diagrama de Ragone (figura 28).

Las dos modificaciones que se realizaron al  $\text{VO}_x$ , el tratamiento ultrasónico y el acoplamiento de  $\text{rGO}_q$ , llevaron a un incremento en la energía específica de los dispositivos, alcanzando valores típicos para baterías comerciales. Sin embargo, debido al poco rate capability del  $\text{VO}_x$ , la energía del dispositivo ensamblado con este material decae rápidamente cuando se incrementa la potencia con la que se espera trabaje el dispositivo, mientras que el  $\text{rGO}_q@ \text{VO}_x$  muestra el mejor equilibrio entre la cantidad de energía que puede almacenar y su potencia de descarga.

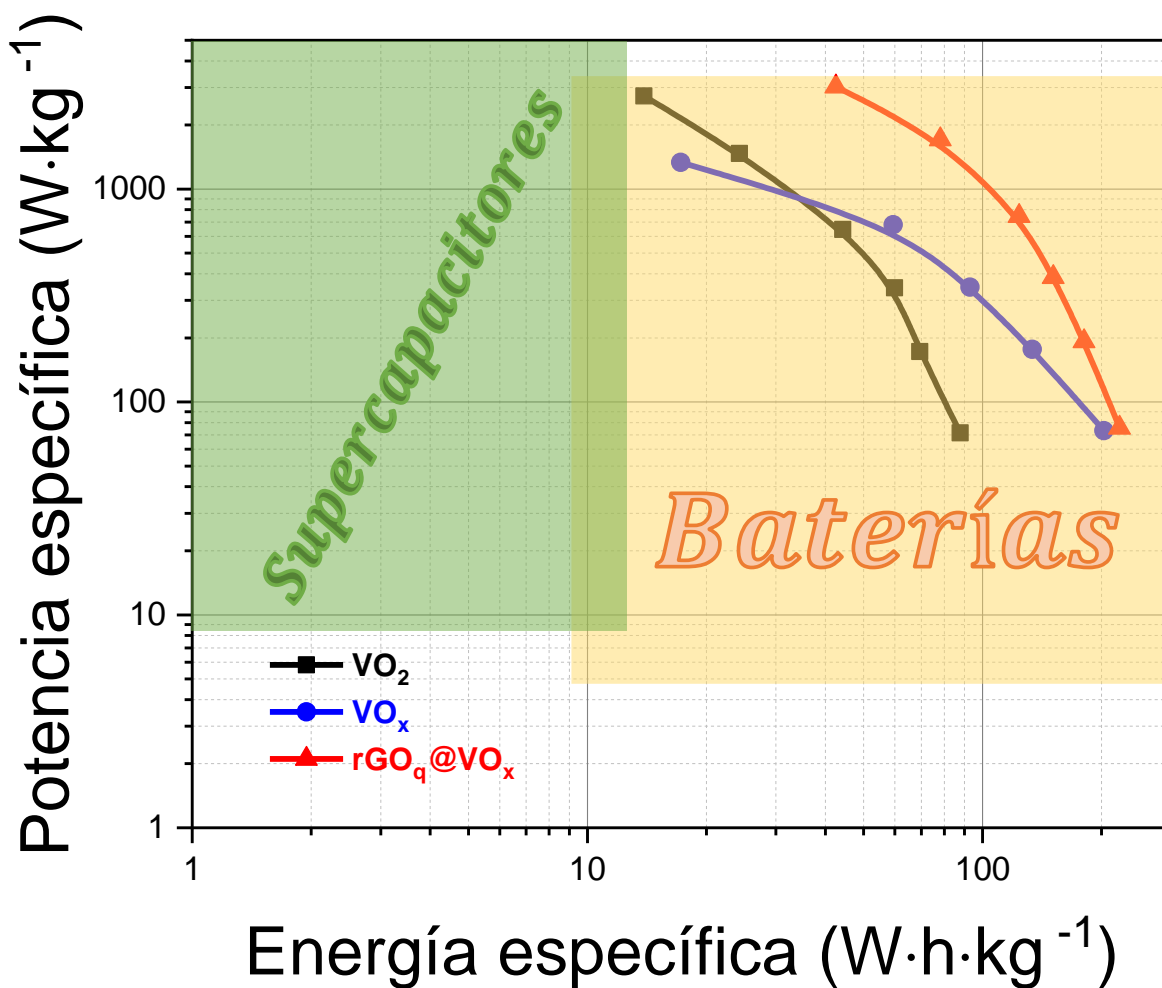


Figura 28. Diagrama de Ragone de  $\text{VO}_2$ ,  $\text{VO}_x$  y  $\text{rGO}_q@ \text{VO}_x$ .

#### 7.5.4. Técnica de titulación intermitente galvanostática (GITT: galvanostatic intermittent titration technique).

La técnica de titulación intermitente galvanostática (GITT) es un procedimiento útil para recuperar parámetros termodinámicos y cinéticos, como el coeficiente de difusión [119], [120]. El procedimiento consiste en imponer una serie de pulsos de corriente, cada uno seguido de un tiempo de relajación, en el que no pasa corriente a través de la celda. La corriente es positiva durante la carga y negativa durante la descarga. Durante un pulso de corriente positivo, el potencial de la celda aumenta rápidamente a un valor proporcional al  $iR$  por caída, donde  $R$  es la suma de la resistencia no compensada  $R_u$  (*u: uncompensated*) y la resistencia a la transferencia de carga  $R_{ct}$ . Posteriormente, el potencial aumenta lentamente, debido al pulso de carga galvanostática, con el fin de mantener un gradiente de concentración constante. Cuando el pulso de corriente es interrumpido, i.e., durante el tiempo de relajación, la composición en el electrodo tiende a volverse más homogénea por la difusión de los iones. En consecuencia, el potencial decae rápidamente a un valor proporcional al  $iR$  por caída, luego cambia de pendiente, decayendo lentamente hasta que el electrodo consigue llegar a un estado estacionario (i.e., cuando  $dE/dt \approx 0$ ), conocido como potencial de circuito abierto (OCP). Después, el pulso galvanostático se aplica de nuevo, seguido por una interrupción de la corriente. Esta secuencia de un pulso de carga seguido de un tiempo de relajación se repite hasta que la batería se carga completamente. Durante un pulso de corriente negativa, ocurre una respuesta parecida pero la dirección con la que cambia el potencial se revierte, hasta llegar al estado de descarga de la batería.

El coeficiente de difusión puede estimarse y ser calculado en cada paso del procedimiento mediante la siguiente ecuación [120], [121] :

$$D = \frac{4}{\pi} \left( \frac{iV_m}{z_A F S} \right)^2 \left[ \frac{\left( \frac{dE}{d\delta} \right)}{\left( \frac{dE}{d\sqrt{t}} \right)} \right]^2 \quad (19)$$

Donde  $i$  (A) es la corriente;  $V_m$  ( $cm^3/mol$ ) es el volumen molar del electrodo;  $z_A$  es el número de carga;  $F$  (96485 C/mol) es la constante de Faraday y  $S$  ( $cm^2$ ) es el área del electrodo. Además,  $dE/d\delta$  es la pendiente de la curva de titulación coulombimétrica, que se encuentra

trazando los voltajes de estado estacionario  $E(V)$  medidos después de cada paso de titulación  $\delta$  y  $dE/d\sqrt{t}$  es la pendiente de la gráfica linealizada del potencial  $E(V)$  durante el pulso actual de duración  $t$  (s) [122].

Si se aplican corrientes lo suficientemente pequeñas en intervalos de tiempo cortos, entonces  $dE/d\sqrt{t}$  puede considerarse lineal, así como la curva de valoración coulombimétrica sobre el rango de composición involucrado en ese paso. Con estas condiciones, la ecuación (19) se puede simplificar a:

$$D = \frac{4}{\pi\tau} \left( \frac{n_m V_m}{S} \right)^2 \left( \frac{\Delta E_s}{\Delta E_t} \right)^2 \quad (20)$$

Aquí,  $\tau$  (s) es la duración del pulso actual;  $n_m$  (mol) es el número de mol;  $V_m$  ( $cm^3/mol$ ) es el volumen molar del electrodo;  $S$  ( $cm^2$ ) es el área del electrodo;  $\Delta E_s$  (V) es el cambio de voltaje

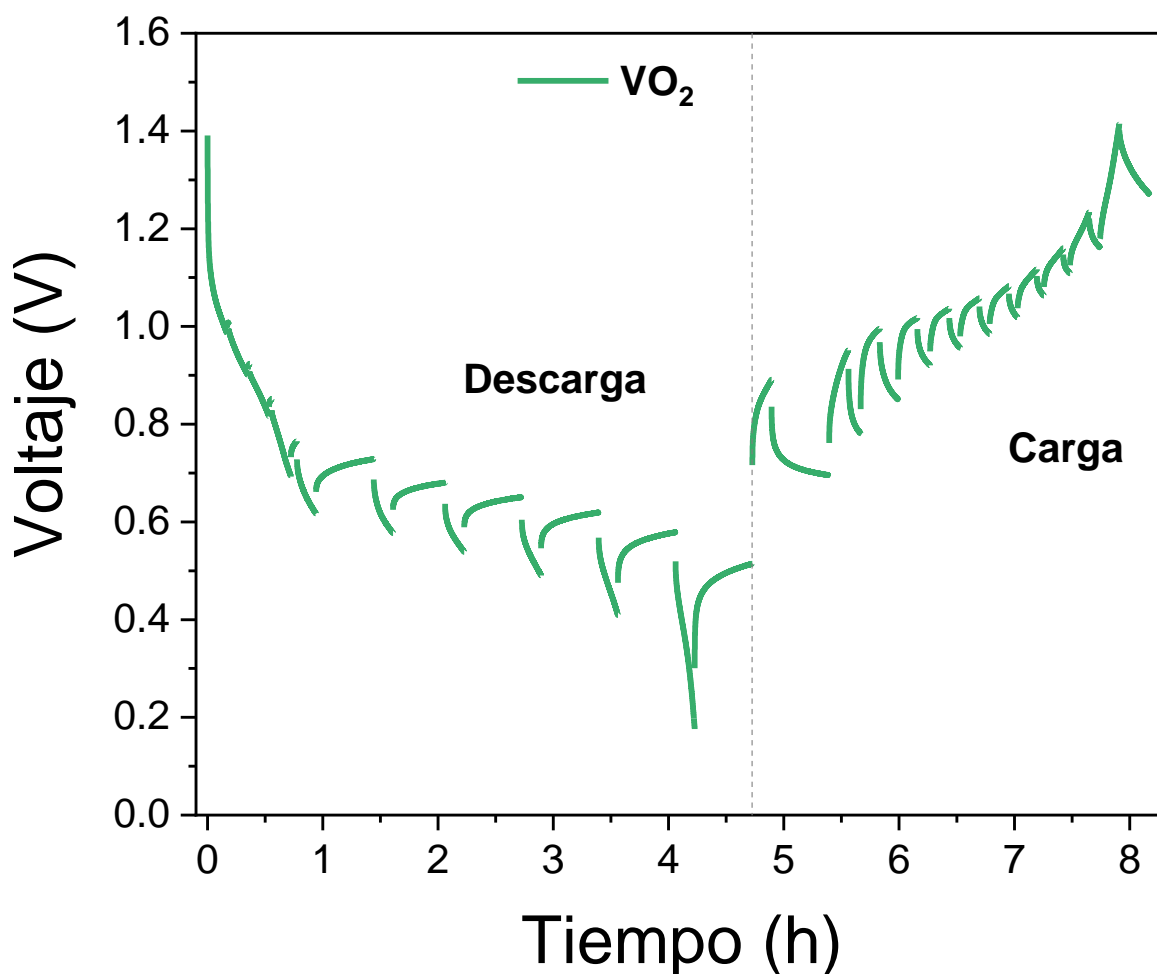


Figura 29. Curva de titulación intermitente galvanostática de  $VO_2$ .

en estado estacionario debido al pulso de corriente, y  $\Delta E_t$  (V) es el cambio de voltaje durante el pulso de corriente constante, eliminando la caída óhmica,  $iR$ .

Con el fin de ilustrar el proceso de GITT, la curva de titulación intermitente galvanostática del VO<sub>2</sub> se muestra a modo de ejemplo en la figura 29. La técnica electroquímica de apoyo para conseguir los datos de GITT fue cronopotenciometría (la misma técnica electroquímica que se emplea previo al tratamiento de las curvas de carga y descarga) donde una perturbación en forma de corriente constante se aplica a través del tiempo de estudio bajo el cual es sometido el material de interés. La respuesta que se obtiene es una diferencia de potencial a través del mismo tiempo de estudio mencionado anteriormente. Las consideraciones que se toman cuando se programa GITT son: la ventana de potencial en la cual trabaja el electrodo (cátodo) bajo estudio, la corriente, y el tiempo de relajación que se impondrán.

Entonces, cuando se calculan los coeficientes de difusión (considerando la ecuación 18), durante los procesos de carga y descarga para cada electrodo y con los datos que proporciona GITT, es factible graficar los datos de  $\log D$  vs Voltaje (logaritmo base diez del coeficiente de difusión en función del voltaje o ventana de trabajo de los materiales) como se muestra en la figura 30. Los círculos huecos representan los datos durante el proceso de carga mientras que los círculos rellenos los valores mientras se descarga cada material. Es evidente al observar el gráfico que, los datos de cada electrodo durante los procesos de carga/descarga no varían de manera significativa. Además, los valores de estos coeficientes de difusión para el ion Zn<sup>2+</sup> concuerdan con aquellos reportados en la literatura [27, 29, 83, 85, 90, 92, 94,

108, 123, 124]. Por lo tanto, el aumento en la capacidad de almacenamiento de cada material no se debe a alguna modificación en la movilidad de los iones  $Zn^{2+}$  dentro de los sólidos.

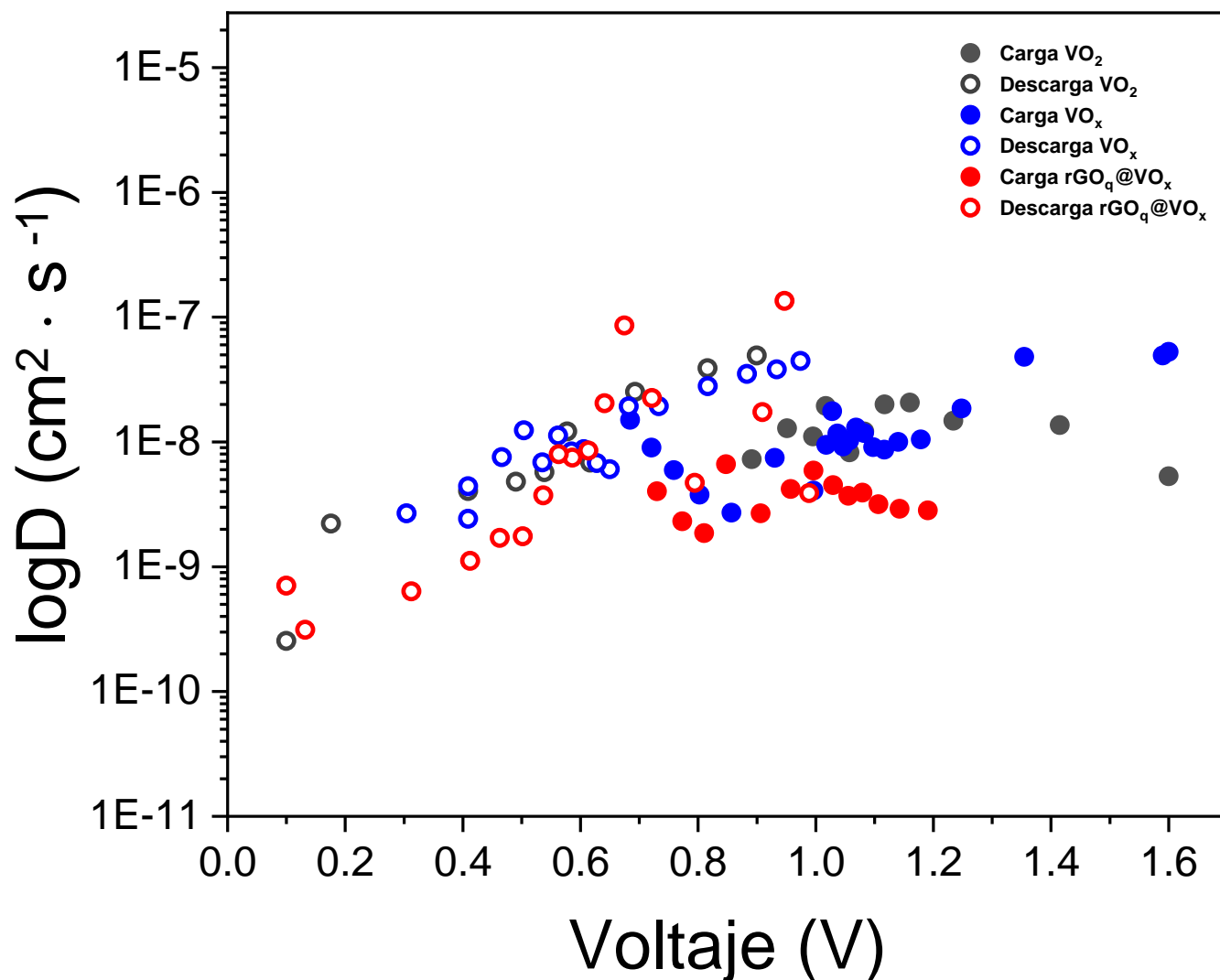


Figura 30. Curva de titulación intermitente galvanostática de  $rGO_q@VO_x$ .

#### 7.5.5. Evaluación del estado de oxidación del Vanadio en $rGO_q@VO_x$ y de la inserción/deinserción de iones $Zn^{2+}$ durante la carga y la descarga a través de XPS ex situ.

Dado el sobresaliente desempeño electroquímico del composito  $rGO_q@VO_x$  en las pruebas antes realizadas, es de interés el comportamiento redox, así como el proceso de

almacenamiento en el material, una alternativa que permite describir dicho comportamiento, así como el proceso de almacenamiento de iones  $Zn^{2+}$  durante la carga y descarga de electrodos es la espectroscopia de fotoelectrones inducidos por rayos X ex situ.

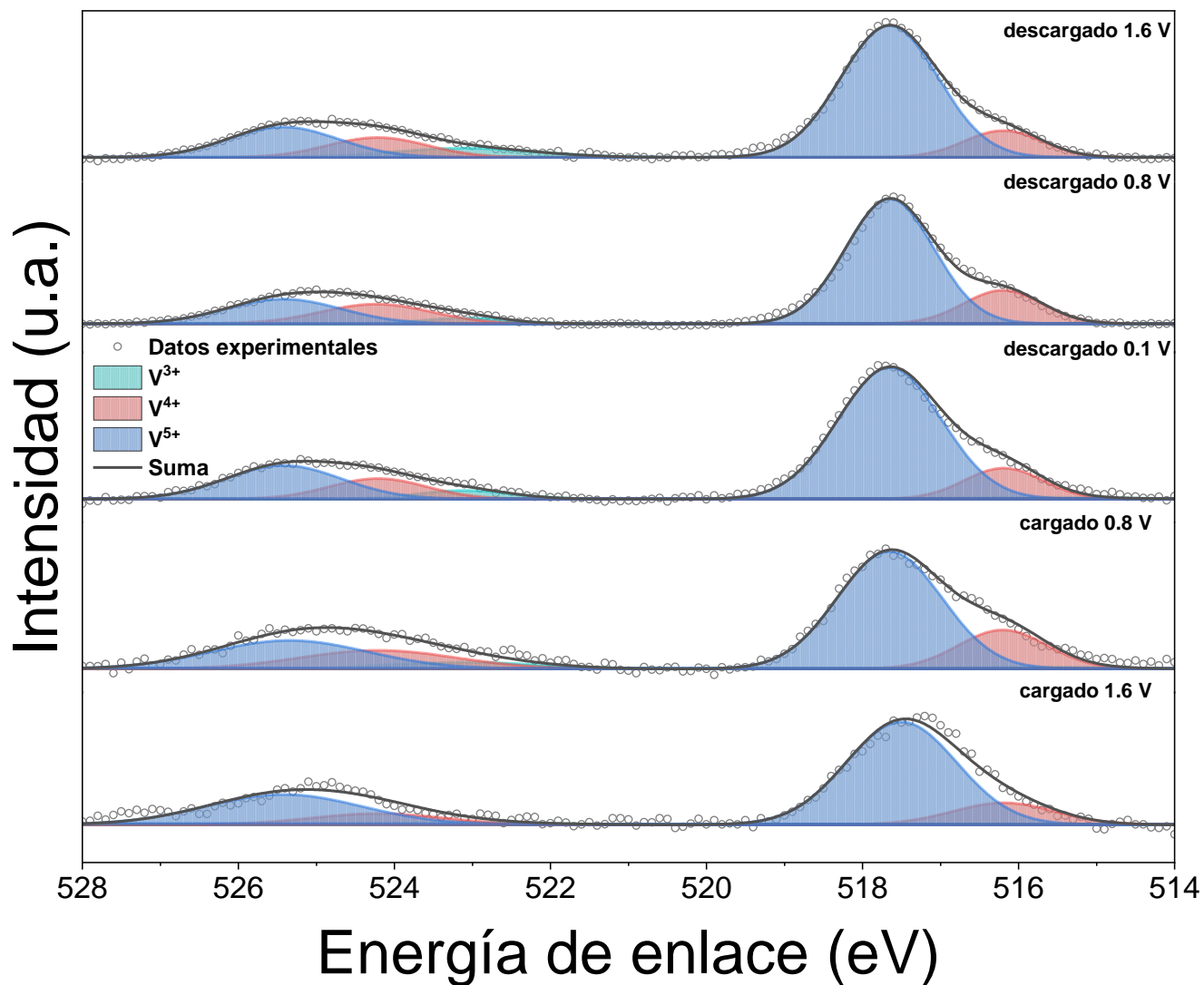


Figura 31. Espectros XPS de la región V2p de electrodos de rGO<sub>q</sub>@VO<sub>x</sub> cargados y descargados a diferentes potenciales.

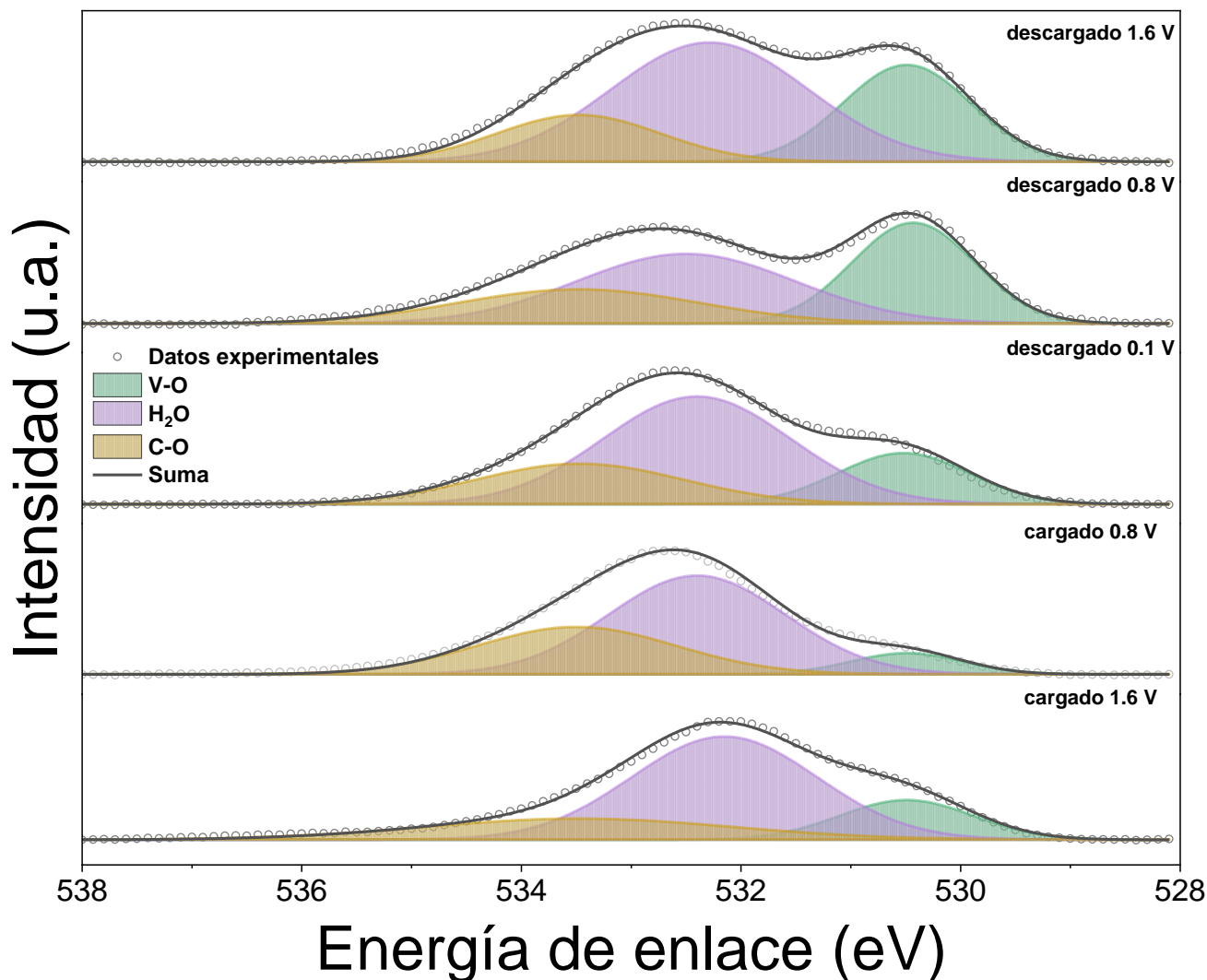


Figura 32. Espectros XPS de la región O1s de electrodos cargados y descargados a diferentes potenciales de  $rGO_q@VO_x$ .

A lo largo del proceso de descarga el vanadio presenta la contribución de tres estados de oxidación, siendo estos  $V^{3+}$ ,  $V^{4+}$  y  $V^{5+}$  a energías de enlace de 515.80/523.10, 516.19/524.21 y 517.65/525.42 eV respectivamente; con este primero de manera escasa. Tras descargar el electrodo hasta 0.8 V la contribución de  $V^{3+}$  desaparece, además de que un aumento y leve disminución en los picos de  $V^{4+}$  y  $V^{5+}$  respectivamente, se hacen visibles. Lo anterior se debe a que, al descargar el electrodo los procesos redox reversibles de las especies de vanadio se llevan a cabo (en este caso al descargar se provoca la reducción de dichas especies) al mismo tiempo que el proceso de almacenamiento de iones  $Zn^{2+}$ , es decir, mientras ocurre la reducción de especies de Vanadio, simultáneamente los iones  $Zn^{2+}$  se insertan entre las



láminas del composito con el fin de alcanzar la electroneutralidad. Por otro lado, al llevar al electrodo hacia un estado más reducido, es decir, descargándolo hasta 0.1 V observamos de manera análoga lo sucedido cuando descargamos desde 1.6 V hasta 0.8 V. Contrario al proceso de descarga, al realizar el proceso de carga empezando de 0.1 hasta 0.8 V se lleva a cabo la oxidación de las especies de vanadio, y al mismo tiempo la extracción de iones  $Zn^{2+}$  con el mismo propósito que en la reducción, alcanzar la electroneutralidad; este mismo proceso se repite al cargar de 0.8 hasta 1.6 V, salvo que a diferencia del proceso de descarga inicial a 1.6 V (estado más oxidado), la contribución de  $V^{3+}$  se mantiene imperceptible en el electrodo, indicativo de que el proceso de reducción hacia esta especie es casi irreversible (ver figura 31).

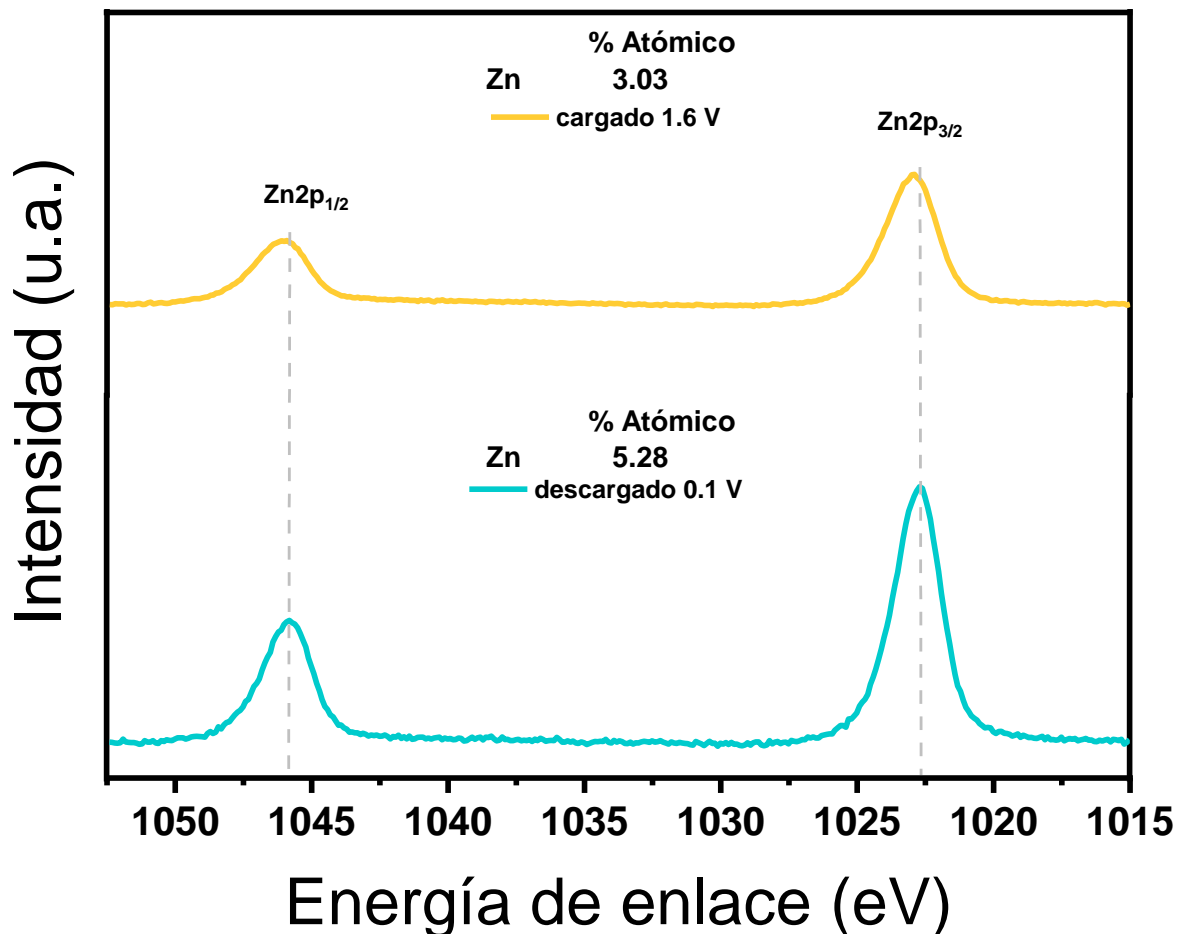


Figura 33. Espectros XPS de la región Zn2p del electrodo de  $rGO_q@VO_x$  descargado a 0.1 V y del electrodo cargado hasta 1.6 V.

Por otra parte, y de manera general, los espectros de O1s de los electrodos descargados y cargados muestra una variación significativa de la señal V-O a energía de enlace 530.3 eV, indicativo de que la red formada por este tipo de enlaces se expande y se contrae de tal forma que facilita la extracción e inserción de iones  $Zn^{2+}$  (ver figura 32). Sin embargo, es importante mencionar que este análisis debe ser reforzado por medio de otras técnicas debido a que la exposición de los electrodos al equipo XPS y en específico al haz de electrones que incide sobre las muestras, brinda información adicional en cuanto a la intensidad de las señales de  $V^{5+}$ , estado de oxidación más estable del vanadio; en otras palabras, los espectros XPS son un indicativo de la presencia de los diferentes estados de oxidación del vanadio pero no así de la proporción exacta en la que estos se encuentran.

Finalmente, el espectro de alta resolución de Zn2p (figura 33) muestra las contribuciones del ion  $Zn^{2+}$  durante la carga y la descarga del material. Mientras que el electrodo descargado a 0.1 V presenta un porcentaje atómico del 5.28%, al cargar el electrodo hasta 1.6 V, este porcentaje disminuye hasta 3.03%. Lo anterior se debe a que, tras el proceso de descarga, un proceso de reducción en el material ocurre y para alcanzar la electroneutralidad en los materiales, los portadores de carga (iones  $Zn^{2+}$ ) se insertan sobre las láminas del rGO<sub>q</sub>@VO<sub>x</sub>. Lo contrario ocurre durante el proceso de carga, en donde, tras el paso de corriente un proceso de oxidación se lleva a cabo y los iones de  $Zn^{2+}$  se desinsertan de las láminas del composito. La variación en las intensidades de las señales de Zn2p<sub>1/2</sub> y Zn2p<sub>3/2</sub> de menor a mayor intensidad de se debe en esencia a que, tras cargar el electrodo de 0.1 hasta 1.6 V, iones de  $Zn^{2+}$  remanentes sobre las láminas del composito persisten sobre la estructura.

## **8. *Discusión de resultados:***

En la figura 34 se ilustran los principales hallazgos encontrados en el presente trabajo, que se detallan a continuación:

Partiendo de los resultados de DRX, es apreciable un cambio en la estructura cristalina del material original (VO<sub>2</sub>), donde los patrones del material exfoliado (VO<sub>x</sub>) y del composito (rGO<sub>q</sub>@VO<sub>x</sub>) presentan una gran coincidencia con aquellos reportados en la literatura para un polimorfo de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Además, dichos patrones, y en específico en el pico basal de estos materiales se observa un desplazamiento hacia valores menores de  $2\theta$ , indicando la

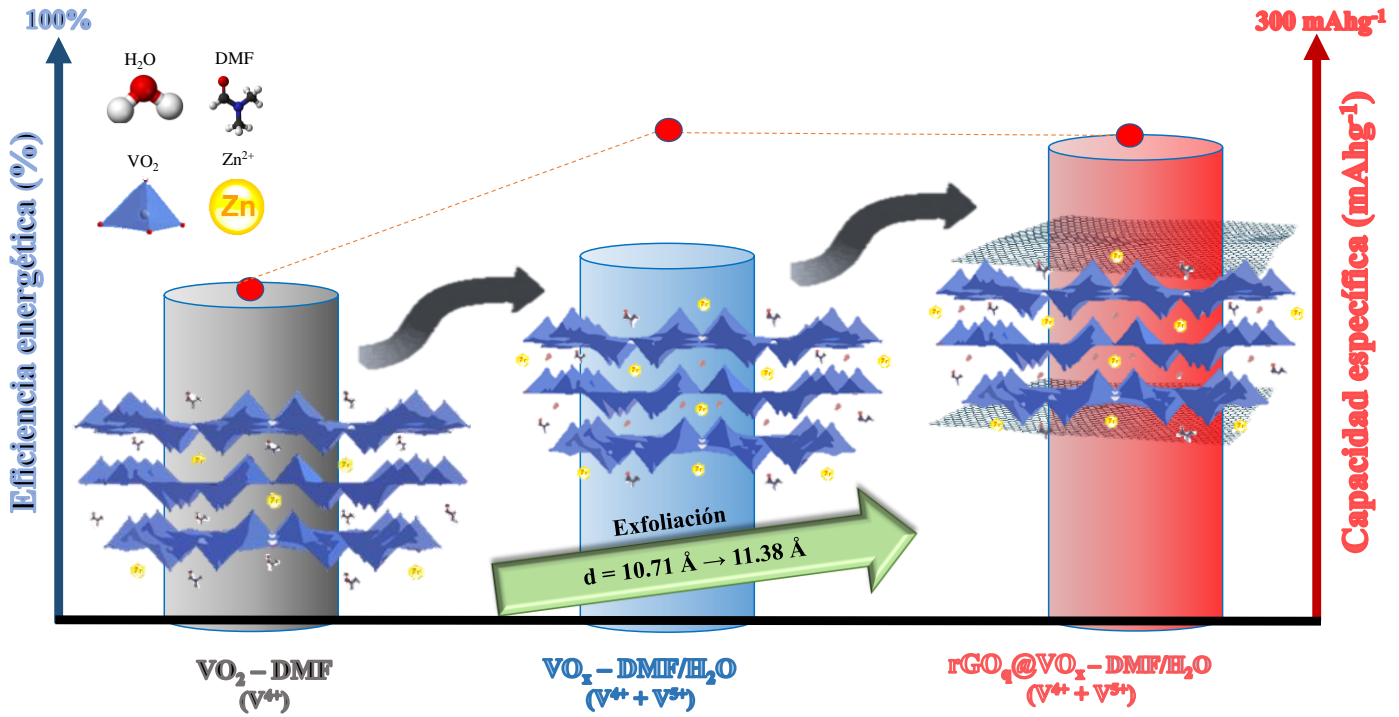


Figura 34. Graphical Abstrac.

separación de las láminas de cada material (aumento en la distancia interlaminar), pasando de un valor de 10.71 Å a 11.38 Å, probando que se intercalan moléculas de DMF y H<sub>2</sub>O. Estas alteraciones le ofrecerían al material una mayor distancia para la incorporación de iones Zn<sup>2+</sup> durante el ciclado electroquímico, así como una mayor accesibilidad de los centros metálicos, al incorporar agua dentro de su estructura.

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier muestra que los diferentes modos normales de vibración presentes en la estructura de óxido de vanadio en cada material se ven modificados a hacia menores y mayores número de onda. Lo anterior es prueba de que, tras las modificaciones realizadas al material, los estados de oxidación del vanadio cambian de +4 a +5 y viceversa dependiendo del corrimiento presente en el espectro IR. Como un estudio complementario, la espectroscopia Raman mostró al igual que DRX que, tras cada modificación, los materiales sufren un cambio estructural reflejado en sus espectros obtenidos; el material original no presentó señales debido a que no es activo en Raman, no obstante, el material exfoliado mostró los diferentes modos normales de vibración propios del polimorfo de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> antes mencionado. Por otro lado, el composito además de presentar

las mismas señales del  $\text{VO}_x$ , son visibles dos bandas características de materiales carbonosos, la banda D y G; lo que confirma el acoplamiento del  $\text{rGO}_q$  en la estructura del  $\text{VO}_x$ .

El análisis XPS para cada material brindó información acerca de los enlaces presentes en las estructuras tras las modificaciones hechas. Aunque esta técnica permite acceder a información sobre los diferentes estados de oxidación del Vanadio, los valores obtenidos para los estados de  $\text{V}^{4+}$  y  $\text{V}^{5+}$  se deben tomar con cautela ya que la literatura ha mostrado diferir en ocasiones reportando los valores de  $\text{V}^{5+}$  como valores de  $\text{V}^{4+}$  y esto podría deberse principalmente a la interacción del haz de rayos X con la muestra u a otras condiciones experimentales. En vista de lo anterior, la resonancia paramagnética electrónica es una herramienta útil para elucidar realmente la presencia de  $\text{V}^{4+}$  tras modificar el material original, se probó entonces mediante mediciones en busca de dicho estado de oxidación que, éste prevalece aún tras exfoliarse y acoplarle  $\text{rGO}_q$ . No obstante, la intensidad de la señal del  $\text{V}^{4+}$  disminuyó, lo que soportaría una oxidación parcial del material al estado  $\text{V}^{5+}$  relacionado con la variación estructural experimentada, concluyendo que ambas modificaciones presentan una mezcla de estados de oxidación ( $\text{V}^{4+} + \text{V}^{5+}$ ).

Como era de esperar, un cambio en la estructura cristalina de cualquier material se refleja en la morfología de este, por lo que, al realizar estudios mediante SEM, las micrografías de cada material evidencian las consecuencias de cada tratamiento realizado al  $\text{VO}_2$ , pasando de una morfología bien definida en forma de microesferas que se asemejan a flores de cempasúchil a cúmulos de diferentes tamaños tras la exfoliación; y a cúmulos recubiertos de tal forma que, la opacidad observada representa al  $\text{rGO}_q$  acoplado, evidenciando la formación del composito  $\text{rGO}_q@ \text{VO}_x$ .

Por otro lado, al realizar la evaluación electroquímica, los perfiles de CV muestran dos procesos redox reversibles que se relacionan con los cambios de los estados de oxidación del vanadio desde +5 hasta +3 y viceversa, además la intercalación/deintercalación simultánea de iones  $\text{Zn}^{2+}$  presentes en la disolución. El aumento en las corrientes garantizó a un aumento en la capacidad de almacenamiento de los materiales obtenidos ( $\text{VO}_x$  y  $\text{rGO}_q@ \text{VO}_x$ ). A pesar de contar con una huella electroquímica similar, los picos de oxidación y de reducción de ambos tienen lugar a diferentes potenciales siendo el composito aquel con los picos más resueltos (menos alejados y más simétricos), lo cual impacta en la capacidad de

almacenamiento, la energía suministrada, y la eficiencia energética de los dispositivos. Mientras que, para el  $\text{VO}_x$ , durante el barrido de potencial en dirección positiva, el proceso a altos potenciales presenta una corriente considerablemente alta comparado a los procesos que ocurren a bajos potenciales; pareciendo indicar que están ocurriendo dos procesos redox de forma simultánea en la primera zona antes mencionada.

Para el estudio de la contribución de los procesos controlados de cinética rápida y lenta, se midió la respuesta electroquímica de los materiales mediante CV a diferentes velocidades de barrido, tras el tratamiento matemático correspondiente, se calculó el parámetro  $b$  siendo este valor para cada máximo y mínimo de las curvas CV variable tanto en el material base como en los materiales obtenidos. El  $\text{VO}_2$  muestra una dependencia mixta de la corriente con la velocidad de barrido, evidenciando que el almacenamiento de carga de los iones  $\text{Zn}^{2+}$  presentan aportación de procesos con cinética rápida y lenta. Por el contrario, el parámetro  $b$  toma valores cercanos a 0.5 cuando el material se somete a tratamiento ultrasónico para incrementar la distancia interlaminar, indicando que los procesos empiezan a ser dominados principalmente por la difusión de los iones  $\text{Zn}^{2+}$  dentro del material. Ahora bien, la incorporación de  $\text{rGO}_q$  llevó a un incremento de los valores de parámetro  $b$ , a cifras similares a los obtenidos para el  $\text{VO}_2$ . Esta variación puede estar relacionada con el impacto del  $\text{rGO}_q$  sobre las impedancias involucradas en el proceso de almacenamiento. A través de EIS, se encontró que la resistencia de los materiales para electrodo presenta cambios significativos (visibles en el diagrama de Nyquist). Se halló que tras exfoliar el material original, las resistencias en las zonas de altas, intermedias y bajas frecuencias no varían considerablemente en comparación a la adición de  $\text{rGO}_q$  (sumado al tratamiento ultrasónico), donde es notorio un abatimiento de las resistencias en las tres zonas antes mencionadas, esto se atribuye al acoplamiento de  $\text{rGO}_q$  al  $\text{VO}_x$  donde el material carbonoso aumentó la conductividad del electrodo además de que posiblemente proporcionara rutas para el transporte electrónico, lo cual se refleja en el proceso de almacenamiento de carga donde ocurren dos procesos simultáneos: inserción/deinserción de iones  $\text{Zn}^{2+}$  y transferencia de electrones. Esta particularidad llevó al incremento de las corrientes durante almacenamiento de los iones  $\text{Zn}^{2+}$  en los materiales exfoliados, y del mecanismo mixto de almacenamiento en el composito.

En las curvas GCD se encontró que el mejor material es el compuesto (con capacidad específica de  $286.38 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ ) sabiendo que, a pesar de contar con una leve diferencia por debajo de la capacidad específica del  $\text{VO}_x$  ( $293.61 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ ), no se consideró que la masa del  $\text{rGO}_q$  no contribuye al proceso de almacenamiento. Partiendo de lo anterior y con evidencia en la expresión de la ecuación 16, se sabe que, a menor masa, mayor será la capacidad de almacenamiento por lo que al restar el 10% (valor que aporta a la masa total del material activo del electrodo) se espera que la capacidad específica del compuesto supere a la del material exfoliado. Además, la simetría de las curvas del material base, así como del exfoliado presentan poca simetría, indicio cualitativo de una baja eficiencia energética contrario a lo observado en las curvas del compuesto. Para el estudio de la estabilidad cíclica de los materiales se evaluó el desempeño de cada material para electrodo al cargar/descargar el material a diferentes corrientes, se observó que tanto el  $\text{VO}_2$  como el  $\text{VO}_x$  tienden a cero en cuanto a capacidad específica conforme se aumenta la corriente, otro indicio de la eficiencia energética de los materiales, de manera análoga a las curvas GCD, el compuesto mostró el mejor comportamiento, al no decaer a cero con el aumento de la corriente. Culminando estos estudios, al graficar la eficiencia energética a través de los datos de estabilidad cíclica, se confirmó que, en efecto, el compuesto mostró la mejor eficiencia energética con el paso del tiempo además de con el aumento de la corriente. Y con el fin de clasificar nuestros materiales dentro de las diferentes clases de dispositivos de almacenamiento de energía, además de obtener una idea de la potencia con la que se descarga o entrega energía cada uno de ellos, se obtuvo un diagrama de Ragone donde los tres materiales entran dentro de la categoría de baterías, y siendo el compuesto el material con el mejor desempeño. Dentro de los últimos estudios realizados, el cálculo de los coeficientes de difusión del ion  $\text{Zn}^{2+}$  a través de GITT mostró que, en todos los materiales, los valores de los coeficientes no varían considerablemente, y de acuerdo con la literatura, estas cifras parecen coincidir con lo reportado para baterías de ion Zinc. Entonces, la mejora está relacionada con las variaciones estructurales causadas por el tratamiento de ultrasonido, que cambió la estructura cristalina y ayudó a la incorporación de moléculas de agua, haciendo más accesibles los centros metálicos para la ocurrencia de los procesos redox. Así mismo, el efecto del  $\text{rGO}_q$  está ligado a una disminución en las impedancias.

Finalmente, dado el sobresaliente desempeño del  $rGO_q@VO_x$  como material para electrodo, se realizó un estudio por XPS ex situ (V2p y O1s) para evaluar los cambios en los estados de oxidación del Vanadio durante los procesos de carga y descarga (y de inserción/deinserción de iones  $Zn^{2+}$ ). Este estudio comprobó que, tras descargar el electrodo ocurre la reducción de las especies de Vanadio y simultáneamente la inserción de los iones  $Zn^{2+}$ , lo contrario ocurre cuando se carga el electrodo (se oxidan las especies de Vanadio además de la deinserción de iones  $Zn^{2+}$ ). Además, los espectros de O1s muestran una variación de la señal de V-O, indicativo de que la red formada por este tipo de enlaces se expande y se contrae de tal forma que facilita la extracción e inserción de iones  $Zn^{2+}$ .

## 9. Conclusiones.

Tras el tratamiento con ultrasonido, el  $VO_2$  obtenido a través de ruta solvotermal presentó cambios en su estructura cristalina, la fase que presentó la mayor similitud con la obtenida tras los tratamientos de exfoliación y acoplamiento de  $rGO_q$  fue la de un polimorfo de  $V_2O_5$  hidratado (VOH). En donde la distancia interlaminar incrementó de 10.71 Å a 11.38 Å separando las láminas en el  $VO_x$  y del  $rGO_q@VO_x$ , propiciando una respuesta electroquímica distinta en cada material para electrodo.

La morfología del óxido de vanadio sintetizado originalmente se modificó de manera abrupta tras la exfoliación con punta de ultrasonido, y tras el acoplamiento del óxido de grafeno reducido químicamente; pasando de una morfología de microesferas bien definidas a cúmulos amorfos en ambas modificaciones al material sumado a la aparición del  $rGO_q$  en la superficie de dichos cúmulos para el caso del composito ( $rGO_q@VO_x$ ).

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier mostró que los cambios en los estados de oxidación pueden asociarse a la adición/remoción de electrones sobre los orbitales *d* antienlazantes del vanadio, de manera complementaria la espectroscopia Raman además de corroborar el análisis FTIR, apoya al análisis estructural ya que las señales del espectro Raman muestran aquellas que son características de los modos normales de vibración del polimorfo de  $V_2O_5$  hidratado, EPR confirmó la presencia de ambos estados de oxidación de vanadio (4+ y 5+) en el material complementando los análisis por DRX y espectroscopía

Raman. Con el fin de apreciar los estados de oxidación del vanadio, el análisis XPS proporcionó información suficiente, además de ello, esta técnica fue capaz de brindar información sobre el ambiente químico de cada modificación al material (exfoliación y acoplamiento de rGO<sub>q</sub>).

El tratamiento ultrasónico y acoplamiento de rGO<sub>q</sub> mejoró el desempeño electroquímico de los materiales. Los estudios de voltamperometría cíclica fueron fundamentales para comprender la cinética del proceso de almacenamiento en los materiales sintetizados. En primer lugar, los picos en estas curvas (tanto anódicos como catódicos), su forma, así como la distancia entre ellos proporcionaron información valiosa como lo fue: el potencial al cual cada proceso redox ocurría sumado a la simultánea inserción/deinserción de iones Zn<sup>2+</sup>, las corrientes a las cuales tales procesos redox tomaban lugar (relacionado con la capacidad de almacenamiento) además de la reversibilidad de estos. Si bien la huella electroquímica en los CV del VO<sub>x</sub> y del rGO<sub>q</sub>@VO<sub>x</sub> es similar, los picos de oxidación y reducción toman lugar a potenciales ligeramente diferentes. Además, el VO<sub>x</sub> mostró al realizar el barrido a potenciales positivos que, el proceso a altos potenciales presenta una corriente considerablemente alta comparado con el primer proceso a bajos potenciales (leyéndose de derecha a izquierda) pudiendo indicar que dos procesos de forma simultánea en la primera región mencionada. Por el contrario a lo observado cuando se realiza el barrido a potenciales negativos, donde hay mayor simetría en ambos procesos redox. Difiriendo del VO<sub>x</sub>, el rGO<sub>q</sub>@VO<sub>x</sub> mostró mayor simetría y claridad en sus picos anódicos y catódicos. Es destacable la poca separación entre picos, ya que, se reflejó en la capacidad de almacenamiento, la energía suministrada y la eficiencia energética al montarse la celda electroquímica con este material. La alteración en la respuesta electroquímica se atribuyó a la incorporación del rGO<sub>q</sub>, cuya contribución más destacable quizá fue el aumento en la conductividad electrónica propiciando el transporte de electrones involucrados en las reacciones redox disminuyendo la polarización del electrodo (abatiendo la resistencia del electrodo).

Al estudiar la contribución de los procesos de cinética rápida (independientes de la difusión) y lenta (dependientes de la difusión) se encontró que tras exfoliar el material base, la aportación de dichos procesos presentes en el material base pasan a ser dominados principalmente por la difusión de los iones Zn<sup>2+</sup> dentro del material, y esto es consecuencia



del incremento del aumento en la distancia interlaminar, provocado por alteración morfológica y estructural del óxido. Sin embargo, el acoplamiento de rGO<sub>q</sub> mostró tener un efecto similar al dominio mixto de procesos de cinética rápida y lenta encontrados para el VO<sub>2</sub>. Por otro lado, con EIS fue posible dar luz a la contribución más relevante del rGO<sub>q</sub> en el composito, donde debido al abatimiento de la resistencia del electrodo, el aumento en la conductividad electrónica en el material durante los procesos redox toma más sentido.

Al realizar curvas de carga y descarga, la capacidad de almacenamiento del material original pasó de 124.84 mA·h·g<sup>-1</sup> a 293.61 mA·h·g<sup>-1</sup> y a 286.38 mA·h·g<sup>-1</sup> en el VO<sub>x</sub> y en el rGO<sub>q</sub>@VO<sub>x</sub> respectivamente. Tal aumento se atribuyó al cambio estructural y morfológico del VO<sub>2</sub>. Sin embargo, la simetría de las curvas GCD fue fundamental como primer paso (cualitativo) para saber que tan bueno o malo sería cada material (de acuerdo con su eficiencia energética). Siendo entonces el composito aquel con mayor simetría en sus curvas GCD, además de no considerar que la masa del rGO<sub>q</sub> no contribuye en la capacidad de almacenamiento, que la capacidad de almacenamiento real es mayor y su eficiencia energética también, además podemos concluir que este material tiene cualidades sobresalientes. Otro punto clave y destacable fue el rate capability de este, ya que a diferencia de su precursor y de su análogo sin rGO<sub>q</sub>, tras el estudio de estabilidad cíclica se observó que, con el aumento de la corriente, la capacidad de almacenamiento no cae a cero. Otra evidencia es que de entre las eficiencias energéticas de los materiales, la del composito es la que se mantiene por el 80% mientras que los otros materiales rondan el 60%.

Tras el estudio por GITT para calcular los coeficientes de difusión se llegó a que, el incremento en la capacidad parece no estar relacionado con la movilidad de los iones zinc dentro del sólido sino con una mayor accesibilidad de los sitios activos para el proceso de almacenamiento lo cual provocó dicho aumento en la capacidad específica.

Por un lado, se ha demostrado que el tratamiento ultrasónico mejora la respuesta electroquímica del material prístino ampliando la capacidad de almacenamiento, no obstante, dicha mejora en contraste con la respuesta electroquímica del material exfoliado no es tan favorecedora si en primer lugar se busca el mejor rendimiento de ciclado, así como la eficiencia energética del material para electrodo, parámetros en los que supera por mucho el composito formado con óxido de grafeno reducido químicamente. Por otro lado, la

incorporación de rGO<sub>q</sub> al material original mediante tratamiento ultrasónico disminuyó la resistencia del electrodo, mejoró la respuesta electroquímica a altas velocidades e incrementó la eficiencia energética. Por lo que, ambas modificaciones parecen ser una alternativa de mejora al material original, pero el composito “rGO<sub>q</sub>@VO<sub>x</sub>” ha demostrado tener las cualidades necesarias para ser empleado como un excelente material para electrodo en baterías recargables de ion zinc acuosas (ARZIBs).

### ***9.1. Recomendaciones.***

- Se recomienda identificar la fase cristalina exacta del óxido de vanadio que se obtiene tras la exfoliación bajo tratamiento con ultrasonido y tras el acoplamiento de óxido de grafeno reducido químicamente.
- Se insta a reforzar la caracterización por XPS a través de otros tipos de caracterización con el propósito de confirmar los estados de oxidación del vanadio en los materiales para electrodo obtenidos. Se recomienda emplear técnicas auxiliares como la espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica.
- Se recomienda probar modificaciones al material original intercalando entre las láminas del óxido de vanadio diferentes moléculas orgánicas que muestren una alta sinérgia y desempeño en los procesos de inserción/extracciones de iones zinc (proceso de almacenamiento) así como de difusión del mismo ion, así mismo, se recomienda realizar la exfoliación en otro tipo de disolvente orgánico con los mismos fines previamente descritos.
- Se recomienda emplear de manera alternativa agitación a temperatura ambiente para conseguir la intercalación de las moléculas orgánicas (DMF y H<sub>2</sub>O). Además, previo al acoplamiento de rGO<sub>q</sub>, exfoliar al óxido de grafeno reducido químicamente con el fin de laminarlo para después agitar a temperatura ambiente, en un intento por conservar completa o parcialmente la morfología inicial del VO<sub>2</sub>.

## 10. Referencias.

- [1] D. Y. Voropaeva, E. Y. Safronova, S. A. Novikova, and A. B. Yaroslavtsev, “Recent progress in lithium-ion and lithium metal batteries,” *Mendeleev Communications*, vol. 32,. Elsevier Ltd, pp. 287–297, May 01, 2022. doi: 10.1016/j.mencom.2022.05.001.
- [2] F. Arshad *et al.*, “Life Cycle Assessment of Lithium-ion Batteries: A Critical Review,” *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 180. Elsevier B.V., May 01, 2022. doi: 10.1016/j.resconrec.2022.106164.
- [3] G. Fang, J. Zhou, A. Pan, and S. Liang, “Recent Advances in Aqueous Zinc-Ion Batteries,” *ACS Energy Lett*, vol. 3, no. 10, pp. 2480–2501, Oct. 2018, doi: 10.1021/acsenergylett.8b01426.
- [4] S. Mahmud *et al.*, “Recent advances in lithium-ion battery materials for improved electrochemical performance: A review,” *Results in Engineering*, vol. 15, Sep. 2022, doi: 10.1016/j.rineng.2022.100472.
- [5] X. Lai *et al.*, “Critical review of life cycle assessment of lithium-ion batteries for electric vehicles: A lifespan perspective,” *eTransportation*, vol. 12. Elsevier B.V., May 01, 2022. doi: 10.1016/j.etrans.2022.100169.
- [6] N. Wassiliadis *et al.*, “Review of fast charging strategies for lithium-ion battery systems and their applicability for battery electric vehicles,” *Journal of Energy Storage*, vol. 44. Elsevier Ltd, Dec. 15, 2021. doi: 10.1016/j.est.2021.103306.
- [7] Z. Wang, G. Feng, D. Zhen, F. Gu, and A. Ball, “A review on online state of charge and state of health estimation for lithium-ion batteries in electric vehicles,” *Energy Reports*, vol. 7. Elsevier Ltd, pp. 5141–5161, Nov. 01, 2021. doi: 10.1016/j.egyr.2021.08.113.
- [8] M. Gutsch and J. Leker, “Global warming potential of lithium-ion battery energy storage systems: A review,” *Journal of Energy Storage*, vol. 52. Elsevier Ltd, Aug. 25, 2022. doi: 10.1016/j.est.2022.105030.
- [9] A. Berrueta, I. San Martín, P. Sanchis, and A. Ursúa, “Lithium-ion batteries as distributed energy storage systems for microgrids,” in *Distributed Energy Resources in Microgrids*:

*Integration, Challenges and Optimization*, Elsevier, 2019, pp. 143–183. doi: 10.1016/B978-0-12-817774-7.00006-5.

- [10] Y. Wang, W. Li, R. Fang, H. Zhu, and Q. Peng, “Capacities prediction and correlation analysis for lithium-ion battery-based energy storage system,” *Control Eng Pract*, vol. 125, Aug. 2022, doi: 10.1016/j.conengprac.2022.105224.
- [11] M. Feizi and R. Beiranvand, “A high-power high-frequency self-balanced battery charger for lithium-ion batteries energy storage systems,” *J Energy Storage*, vol. 41, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.est.2021.102886.
- [12] J. Ming, J. Guo, C. Xia, W. Wang, and H. N. Alshareef, “Zinc-ion batteries: Materials, mechanisms, and applications,” *Materials Science and Engineering R: Reports*, vol. 135. Elsevier Ltd, pp. 58–84, Jan. 01, 2019. doi: 10.1016/j.mser.2018.10.002.
- [13] M. Song, H. Tan, D. Chao, and H. J. Fan, “Recent Advances in Zn-Ion Batteries,” *Advanced Functional Materials*, vol. 28, no. 41. Wiley-VCH Verlag, Oct. 10, 2018. doi: 10.1002/adfm.201802564.
- [14] A. Konarov, N. Voronina, J. H. Jo, Z. Bakenov, Y. K. Sun, and S. T. Myung, “Present and Future Perspective on Electrode Materials for Rechargeable Zinc-Ion Batteries,” *ACS Energy Lett*, vol. 3, no. 10, pp. 2620–2640, Oct. 2018, doi: 10.1021/acsenergylett.8b01552.
- [15] F. Wan and Z. Niu, “Design Strategies for Vanadium-based Aqueous Zinc-Ion Batteries,” *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 58, no. 46. Wiley-VCH Verlag, pp. 16358–16367, Nov. 11, 2019. doi: 10.1002/anie.201903941.
- [16] J. Yan *et al.*, “High-Voltage Zinc-Ion Batteries: Design Strategies and Challenges,” *Advanced Functional Materials*, vol. 31, no. 22. John Wiley and Sons Inc, May 01, 2021. doi: 10.1002/adfm.202010213.
- [17] M. E. Pam *et al.*, “Microstructural Engineering of Cathode Materials for Advanced Zinc-Ion Aqueous Batteries,” *Advanced Science*, vol. 8, no. 1. John Wiley and Sons Inc, Jan. 01, 2021. doi: 10.1002/advs.202002722.
- [18] M. Du, Z. Miao, H. Li, Y. Sang, H. Liu, and S. Wang, “Strategies of structural and defect engineering for high-performance rechargeable aqueous zinc-ion batteries,” *Journal of*

*Materials Chemistry A*, vol. 9, no. 35. Royal Society of Chemistry, pp. 19245–19281, Sep. 21, 2021. doi: 10.1039/d1ta03620c.

- [19] T. Zhou *et al.*, “Cathode materials for aqueous zinc-ion batteries: A mini review,” *J Colloid Interface Sci*, vol. 605, pp. 828–850, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.jcis.2021.07.138.
- [20] J. Ding, H. Gao, D. Ji, K. Zhao, S. Wang, and F. Cheng, “Vanadium-based cathodes for aqueous zinc-ion batteries: From crystal structures, diffusion channels to storage mechanisms,” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 9, no. 9. Royal Society of Chemistry, pp. 5258–5275, Mar. 07, 2021. doi: 10.1039/d0ta10336e.
- [21] X. Chen *et al.*, “Vanadium-based cathodes for aqueous zinc-ion batteries: Mechanism, design strategies and challenges,” *Energy Storage Materials*, vol. 50. Elsevier B.V., pp. 21–46, Sep. 01, 2022. doi: 10.1016/j.ensm.2022.04.040.
- [22] G. Fang, J. Zhou, A. Pan, and S. Liang, “Recent Advances in Aqueous Zinc-Ion Batteries,” *ACS Energy Lett*, vol. 3, no. 10, pp. 2480–2501, Oct. 2018, doi: 10.1021/acsenerylett.8b01426.
- [23] Y. Liu, Y. Zou, M. Guo, Z. Hui, and L. Zhao, “Boosting the active sites and kinetics of VO<sub>2</sub> by Mn pre-intercalated and PVP modified nanostructure to improve the cycle stability for aqueous zinc batteries,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 433, Apr. 2022, doi: 10.1016/j.cej.2021.133528.
- [24] Z. Feng *et al.*, “Engineering Interlayer Space of Vanadium Oxide by Pyridinesulfonic Acid-Assisted Intercalation of Polypyrrole Enables Enhanced Aqueous Zinc-Ion Storage,” *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 13, no. 51, pp. 61154–61165, Dec. 2021, doi: 10.1021/acсами.1c18950.
- [25] C. Yin, C. Pan, X. Liao, Y. Pan, and L. Yuan, “Regulating the Interlayer Spacing of Vanadium Oxide by in Situ Polyaniline Intercalation Enables an Improved Aqueous Zinc-Ion Storage Performance,” *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 13, no. 33, pp. 39347–39354, Aug. 2021, doi: 10.1021/acсами.1c09722.

- [26] S. Chen, K. Li, K. S. Hui, and J. Zhang, "Regulation of Lamellar Structure of Vanadium Oxide via Polyaniline Intercalation for High-Performance Aqueous Zinc-Ion Battery," *Adv Funct Mater*, vol. 30, no. 43, Oct. 2020, doi: 10.1002/adfm.202003890.
- [27] H. Yan *et al.*, "Organic pillars pre-intercalated V<sup>4+</sup>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·3H<sub>2</sub>O nanocomposites with enlarged interlayer and mixed valence for aqueous Zn-ion storage," *Appl Surf Sci*, vol. 534, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2020.147608.
- [28] R. Li *et al.*, "Intercalated polyaniline in V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as a unique vanadium oxide bronze cathode for highly stable aqueous zinc ion battery," *Energy Storage Mater*, vol. 38, pp. 590–598, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.ensm.2021.04.004.
- [29] H. Jiang *et al.*, "NH<sub>4</sub>V<sub>3</sub>O<sub>8</sub>·0.5H<sub>2</sub>O nanobelts with intercalated water molecules as a high performance zinc ion battery cathode," *Mater Chem Front*, vol. 4, no. 5, pp. 1434–1443, May 2020, doi: 10.1039/d0qm00051e.
- [30] Y. Wang and G. Cao, "Synthesis and enhanced intercalation properties of nanostructured vanadium oxides," *Chemistry of Materials*, vol. 18, no. 12, pp. 2787–2804, Jun. 13, 2006, doi: 10.1021/cm052765h.
- [31] Y. Zhang, R. C. Haushalter, and A. Clearfield, "Hydrothermal Syntheses and Structural Characterization of Layered Vanadium Oxides Incorporating Organic Cations: r,-(H<sub>3</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>)[V<sub>4</sub>O<sub>10</sub>] and r,-(H<sub>2</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)[V<sub>4</sub>O<sub>10</sub>] Four new layered mixed-valence vanadium oxides, which contain interlamellar organic cations, R-(H<sub>3</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>)[V<sub>4</sub>O<sub>10</sub>] (1a),-(H<sub>3</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>)[V<sub>4</sub>O<sub>10</sub>] (1b), R-(H<sub>2</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)[V<sub>4</sub>O<sub>10</sub>] (2a), and-(H<sub>2</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>)," 1996. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
- [32] Y. Tong *et al.*, "Synergistic iron ion and alkylammonium cation intercalated vanadium oxide cathode for highly efficient aqueous zinc ion battery," *J Power Sources*, vol. 528, Apr. 2022, doi: 10.1016/j.jpowsour.2022.231226.
- [33] S. Zhang *et al.*, "AmV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> with Binary Phases as High-Performance Cathode Materials for Zinc-Ion Batteries: Effect of the Pre-Intercalated Cations A and Reversible Transformation of Coordination Polyhedra," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 14, no. 21, pp. 24415–24424, Jun. 2022, doi: 10.1021/acsami.2c04252.

- [34] X. Zhao, L. Mao, Q. Cheng, F. Liao, G. Yang, and L. Chen, "Dual-cation preintercalated and amorphous carbon confined vanadium oxides as a superior cathode for aqueous zinc-ion batteries," *Carbon NY*, vol. 186, pp. 160–170, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.carbon.2021.10.013.
- [35] Y. Qi *et al.*, "Towards high-performance aqueous zinc-ion battery via cesium ion intercalated vanadium oxide nanorods," *Chemical Engineering Journal*, vol. 442, Aug. 2022, doi: 10.1016/j.cej.2022.136349.
- [36] J. Zheng *et al.*, "Fast and reversible zinc ion intercalation in Al-ion modified hydrated vanadate," *Nano Energy*, vol. 70, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.nanoen.2020.104519.
- [37] Z. Feng *et al.*, "Dual intercalation of inorganics-organics for synergistically tuning the layer spacing of  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  to boost  $Zn^{2+}$  storage for aqueous zinc-ion batteries," *Nanoscale*, May 2022, doi: 10.1039/d2nr02122f.
- [38] G. Su *et al.*, "Tuning the electronic structure of layered vanadium pentoxide by pre-intercalation of potassium ions for superior room/low-temperature aqueous zinc-ion batteries," *Nanoscale*, vol. 13, no. 4, pp. 2399–2407, 2021, doi: 10.1039/d0nr07358j.
- [39] M. Clites, R. Andris, D. A. Cullen, K. L. More, and E. Pomerantseva, "Improving Electronic Conductivity of Layered Oxides through the Formation of Two-Dimensional Heterointerface for Intercalation Batteries," *ACS Appl Energy Mater*, vol. 3, no. 4, pp. 3835–3844, Apr. 2020, doi: 10.1021/acsaem.0c00274.
- [40] M. Wang *et al.*, "Graphene-like Vanadium Oxygen Hydrate (VOH) Nanosheets Intercalated and Exfoliated by Polyaniline (PANI) for Aqueous Zinc-Ion Batteries (ZIBs)," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 12, no. 28, pp. 31564–31574, Jul. 2020, doi: 10.1021/acsaami.0c10183.
- [41] Z. Luo, J. Zeng, Z. Liu, and H. He, "Carbon-coated hydrated vanadium dioxide for high-performance aqueous zinc-ion batteries," *J Alloys Compd*, vol. 906, Jun. 2022, doi: 10.1016/j.jallcom.2022.164388.
- [42] Y. Chen *et al.*, "Tailoring defective vanadium pentoxide/reduced graphene oxide electrodes for all-vanadium-oxide asymmetric supercapacitors," *Chemical Engineering Journal*, vol. 429, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.cej.2021.132274.

- [43] J. H. Choi, J. S. Park, and Y. C. Kang, "Macroporous vanadium dioxide–reduced graphene oxide microspheres: Cathode material with enhanced electrochemical kinetics for aqueous zinc-ion batteries," *Appl Surf Sci*, vol. 599, Oct. 2022, doi: 10.1016/j.apsusc.2022.153890.
- [44] H. Xu *et al.*, "Revisiting Charge Storage Mechanism of Reduced Graphene Oxide in Zinc Ion Hybrid Capacitor beyond the Contribution of Oxygen-Containing Groups," *Adv Funct Mater*, vol. 32, no. 16, Apr. 2022, doi: 10.1002/adfm.202111131.
- [45] S. Kamila, P. Mane, R. I. Mohanty, B. Chakraborty, and B. K. Jena, "Supercapacitor properties of V10O14(OH)2 and reduced graphene oxide hybrids: Experimental and theoretical insights," *Electrochim Acta*, vol. 399, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.electacta.2021.139357.
- [46] S. P. S. Badwal, S. S. Giddey, C. Munnings, A. I. Bhatt, and A. F. Hollenkamp, "Emerging electrochemical energy conversion and storage technologies," *Frontiers in Chemistry*, vol. 2, no. SEP. Frontiers Media S. A, 2014. doi: 10.3389/fchem.2014.00079.
- [47] L. Zhang and S. Revathi, "Batteries, Rechargeable," in *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, Elsevier, 2016. doi: 10.1016/b978-0-12-803581-8.01720-3.
- [48] B. Viswanathan, "Batteries," in *Energy Sources*, Elsevier, 2017, pp. 263–313. doi: 10.1016/B978-0-444-56353-8.00012-5.
- [49] N. Kularatna and K. Gunawardane, "Rechargeable battery technologies: An electronic circuit designer's viewpoint," in *Energy Storage Devices for Renewable Energy-Based Systems*, Elsevier, 2021, pp. 65–98. doi: 10.1016/b978-0-12-820778-9.00001-2.
- [50] X. Zeng, J. Hao, Z. Wang, J. Mao, and Z. Guo, "Recent progress and perspectives on aqueous Zn-based rechargeable batteries with mild aqueous electrolytes," *Energy Storage Materials*, vol. 20. Elsevier B.V., pp. 410–437, Jul. 01, 2019. doi: 10.1016/j.ensm.2019.04.022.
- [51] Q. Zhang, Z. Wang, S. Zhang, T. Zhou, J. Mao, and Z. Guo, "Cathode Materials for Potassium-Ion Batteries: Current Status and Perspective," *Electrochemical Energy Reviews*, vol. 1, no. 4. Springer Science and Business Media B.V., pp. 625–658, Dec. 01, 2018. doi: 10.1007/s41918-018-0023-y.



- [52] T. Wei, Q. Li, G. Yang, and C. Wang, “Highly reversible and long-life cycling aqueous zinc-ion battery based on ultrathin  $(\text{NH}_4)_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  nanobelts,” *J Mater Chem A Mater*, vol. 6, no. 41, pp. 20402–20410, 2018, doi: 10.1039/c8ta06626d.
- [53] X. Zhang, L. Wang, and H. Fu, “Recent advances in rechargeable Zn-based batteries,” *Journal of Power Sources*, vol. 493. Elsevier B.V., May 01, 2021. doi: 10.1016/j.jpowsour.2021.229677.
- [54] V. Soundharrajan *et al.*, “ $\text{Na}_2\text{V}_6\text{O}_{16} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  Barnesite Nanorod: An Open Door to Display a Stable and High Energy for Aqueous Rechargeable Zn-Ion Batteries as Cathodes,” *Nano Lett*, vol. 18, no. 4, pp. 2402–2410, Apr. 2018, doi: 10.1021/acs.nanolett.7b05403.
- [55] K. Zhu, T. Wu, S. Sun, Y. Wen, and K. Huang, “Electrode Materials for Practical Rechargeable Aqueous Zn-Ion Batteries: Challenges and Opportunities,” *ChemElectroChem*, vol. 7, no. 13. Wiley-VCH Verlag, pp. 2714–2734, Jul. 01, 2020. doi: 10.1002/celec.202000472.
- [56] C. Li, X. Zhang, W. He, G. Xu, and R. Sun, “Cathode materials for rechargeable zinc-ion batteries: From synthesis to mechanism and applications,” *Journal of Power Sources*, vol. 449. Elsevier B.V., Feb. 15, 2020. doi: 10.1016/j.jpowsour.2019.227596.
- [57] Y. Zhou *et al.*, “Oxide-based cathode materials for rechargeable zinc ion batteries: Progresses and challenges,” *Journal of Energy Chemistry*, vol. 57. Elsevier B.V., pp. 516–542, Jun. 01, 2021. doi: 10.1016/j.jechem.2020.08.038.
- [58] S. Zhou, D. Selvakumaran, A. Pan, and G. Cao, “Cathode Materials for Rechargeable Aqueous Zn Batteries,” in *Encyclopedia of Energy Storage*, Elsevier, 2022, pp. 207–222. doi: 10.1016/b978-0-12-819723-3.00118-9.
- [59] P. Y. Zavalij and M. S. Whittingham, “Structural chemistry of vanadium oxides with open frameworks,” 1999.
- [60] J. Zhao, L. Liu, and F. Li, “SPRINGER BRIEFS IN PHYSICS Graphene Oxide: Physics and Applications.” [Online]. Available: <http://www.springer.com/series/8902>

- [61] H. A. Becerril, J. Mao, Z. Liu, R. M. Stoltenberg, Z. Bao, and Y. Chen, "Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors," *ACS Nano*, vol. 2, no. 3, pp. 463–470, Mar. 2008, doi: 10.1021/nn700375n.
- [62] C. Mattevi *et al.*, "Evolution of electrical, chemical, and structural properties of transparent and conducting chemically derived graphene thin films," *Adv Funct Mater*, vol. 19, no. 16, pp. 2577–2583, 2009, doi: 10.1002/adfm.200900166.
- [63] X. Li *et al.*, "Highly conducting graphene sheets and Langmuir-Blodgett films," *Nat Nanotechnol*, vol. 3, no. 9, pp. 538–542, Sep. 2008, doi: 10.1038/nnano.2008.210.
- [64] "Philos. Trans. R. Soc. Lond. 149, 249–259 (1859)".
- [65] "Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31, 1481–1487 (1898)".
- [66] W. S. Hummers and R. E. Offeman, "339 PREPARATION OF GRAPHITIC OXIDE Preparation of Graphitic Oxide."
- [67] D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, and R. S. Ruoff, "The chemistry of graphene oxide," *Chemical Society Reviews*, vol. 39, no. 1, pp. 228–240, Jan. 2010. doi: 10.1039/b917103g.
- [68] J. A. Johnson, C. J. Benmore, S. Stankovich, and R. S. Ruoff, "A neutron diffraction study of nano-crystalline graphite oxide," *Carbon N Y*, vol. 47, no. 9, pp. 2239–2243, Aug. 2009, doi: 10.1016/j.carbon.2009.04.016.
- [69] A. Clauss and F. U. uiid HOF, "Das Adsorptionsverhalten sehr dünner Kohlenstoff-Folien."
- [70] S. Pei and H. M. Cheng, "The reduction of graphene oxide," *Carbon N Y*, vol. 50, no. 9, pp. 3210–3228, 2012, doi: 10.1016/j.carbon.2011.11.010.
- [71] C. Botas *et al.*, "Critical temperatures in the synthesis of graphene-like materials by thermal exfoliation-reduction of graphite oxide," *Carbon N Y*, vol. 52, pp. 476–485, Feb. 2013, doi: 10.1016/j.carbon.2012.09.059.
- [72] S. Stankovich, R. D. Piner, S. B. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, "Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets," *Carbon N Y*, vol. 44, no. 15, pp. 3342–3347, Dec. 2006, doi: 10.1016/j.carbon.2006.06.004.

- [73] S. Stankovich, R. D. Piner, X. Chen, N. Wu, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, "Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate)," *J Mater Chem*, vol. 16, no. 2, pp. 155–158, 2006, doi: 10.1039/b512799h.
- [74] S. Stankovich *et al.*, "Graphene-based composite materials," *Nature*, vol. 442, no. 7100, pp. 282–286, Jul. 2006, doi: 10.1038/nature04969.
- [75] J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, A. Martínez-Alonso, and J. M. D. Tascón, "Graphene oxide dispersions in organic solvents," *Langmuir*, vol. 24, no. 19, pp. 10560–10564, Oct. 2008, doi: 10.1021/la801744a.
- [76] H. C. Schniepp *et al.*, "Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 17, pp. 8535–8539, May 2006, doi: 10.1021/jp060936f.
- [77] W. Gao, L. B. Alemany, L. Ci, and P. M. Ajayan, "New insights into the structure and reduction of graphite oxide," *Nat Chem*, vol. 1, no. 5, pp. 403–408, Aug. 2009, doi: 10.1038/nchem.281.
- [78] M. M. Ramli, K. N. Hanim, M. R. Muda, S. S. Mat Isa, and M. F. Jamlos, "The Effect of Different Reduction Methods on Conductivity of Reduced-Graphene Oxide (r-GO)," *Applied Mechanics and Materials*, vol. 815, pp. 216–220, Nov. 2015, doi: 10.4028/www.scientific.net/amm.815.216.
- [79] Y. U. Shang, D. Zhang, Y. Liu, and C. Guo, "Preliminary comparison of different reduction methods of graphene oxide," 2015.
- [80] D. Skoog, J. Holler, and S. Crouch, *Principios de Análisis Instrumental*, 7th ed. 2018.
- [81] G. Will, *Powder Diffraction*. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 2006. doi: 10.1007/3-540-27986-5.
- [82] Y. Li, D. Zhang, S. Huang, and H. Y. Yang, "Guest-species-incorporation in manganese/vanadium-based oxides: Towards high performance aqueous zinc-ion batteries," *Nano Energy*, vol. 85. Elsevier Ltd, Jul. 01, 2021. doi: 10.1016/j.nanoen.2021.105969.

- [83] Z. Feng *et al.*, “Polypyrrole-intercalation tuning lamellar structure of  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  boosts fast zinc-ion kinetics for aqueous zinc-ion battery,” *J Power Sources*, vol. 536, Jul. 2022, doi: 10.1016/j.jpowsour.2022.231489.
- [84] T. Zhou *et al.*, “Cathode materials for aqueous zinc-ion batteries: A mini review,” *J Colloid Interface Sci*, vol. 605, pp. 828–850, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.jcis.2021.07.138.
- [85] Z. Feng *et al.*, “Engineering Interlayer Space of Vanadium Oxide by Pyridinesulfonic Acid-Assisted Intercalation of Polypyrrole Enables Enhanced Aqueous Zinc-Ion Storage,” *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 13, no. 51, pp. 61154–61165, Dec. 2021, doi: 10.1021/acscami.1c18950.
- [86] M. Clites, R. Andris, D. A. Cullen, K. L. More, and E. Pomerantseva, “Improving Electronic Conductivity of Layered Oxides through the Formation of Two-Dimensional Heterointerface for Intercalation Batteries,” *ACS Appl Energy Mater*, vol. 3, no. 4, pp. 3835–3844, Apr. 2020, doi: 10.1021/acsaem.0c00274.
- [87] O. Durupthy, N. Steunou, T. Coradin, J. Maquet, C. Bonhomme, and J. Livage, “Influence of pH and ionic strength on vanadium(v) oxides formation. From  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  gels to crystalline  $NaV_3O_8 \cdot 1.5H_2O$ ,” *J Mater Chem*, vol. 15, no. 10, pp. 1090–1098, Mar. 2005, doi: 10.1039/b414893b.
- [88] M. Du *et al.*, “Tunable Layered  $(Na,Mn)V_8O_{20} \cdot nH_2O$  Cathode Material for High-Performance Aqueous Zinc Ion Batteries,” *Advanced Science*, vol. 7, no. 13, Jul. 2020, doi: 10.1002/advs.202000083.
- [89] B. Ju, H. J. Song, H. Yoon, and D. W. Kim, “Amorphous hydrated vanadium oxide with enlarged interlayer spacing for aqueous zinc-ion batteries,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 420, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.cej.2021.130528.
- [90] C. Luo, L. Xiao, and X. Wu, “Ammonium vanadate cathode materials with enhanced Zn storage by the optimization of electrolytes,” *CrystEngComm*, vol. 24, no. 7, pp. 1387–1393, Feb. 2022, doi: 10.1039/d1ce01658j.

- [91] J. Zhang *et al.*, “Sulfite modified and ammonium ion intercalated vanadium hydrate with enhanced redox kinetics for aqueous zinc ion batteries,” *J Power Sources*, vol. 496, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.jpowsour.2021.229832.
- [92] Y. Zhang *et al.*, “Facile large-scale preparation of vanadium pentoxide -polypyrrole composite for aqueous zinc-ion batteries,” *J Alloys Compd*, vol. 907, Jun. 2022, doi: 10.1016/j.jallcom.2022.164434.
- [93] J. S. Park, S. E. Wang, D. S. Jung, J. K. Lee, and Y. C. Kang, “Nanoconfined vanadium nitride in 3D porous reduced graphene oxide microspheres as high-capacity cathode for aqueous zinc-ion batteries,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 446, Oct. 2022, doi: 10.1016/j.cej.2022.137266.
- [94] Y. Liu *et al.*, “Employing ‘one for two’ strategy to design polyaniline-intercalated hydrated vanadium oxide with expanded interlayer spacing for high-performance aqueous zinc-ion batteries,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 399, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.cej.2020.125842.
- [95] H. Yan *et al.*, “Organic pillars pre-intercalated V<sup>4+</sup>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·3H<sub>2</sub>O nanocomposites with enlarged interlayer and mixed valence for aqueous Zn-ion storage,” *Appl Surf Sci*, vol. 534, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2020.147608.
- [96] Q. Wei *et al.*, “Lattice Breathing Inhibited Layered Vanadium Oxide Ultrathin Nanobelts for Enhanced Sodium Storage,” *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 7, no. 33, pp. 18211–18217, Aug. 2015, doi: 10.1021/acsami.5b06154.
- [97] C. Yin, C. Pan, X. Liao, Y. Pan, and L. Yuan, “Regulating the Interlayer Spacing of Vanadium Oxide by in Situ Polyaniline Intercalation Enables an Improved Aqueous Zinc-Ion Storage Performance,” *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 13, no. 33, pp. 39347–39354, Aug. 2021, doi: 10.1021/acsami.1c09722.
- [98] X. Liu, B. Qin, H. Zhang, A. Moretti, and S. Passerini, “Glyme-Based Electrolyte for Na/Bilayered-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Batteries,” *ACS Appl Energy Mater*, vol. 2, no. 4, pp. 2786–2793, Apr. 2019, doi: 10.1021/acsaem.9b00128.

- [99] Peter. Larkin, *Infrared and Raman Spectroscopy*. Elsevier, 2011. doi: 10.1016/C2010-0-68479-3.
- [100] C. S. S. R. Kumar, *Raman Spectroscopy for Nanomaterials Characterization*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2012. doi: 10.1007/978-3-642-20620-7.
- [101] A. Jorio, R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems*. Wiley, 2011. doi: 10.1002/9783527632695.
- [102] J. R. Ferraro, C. W. Brown, and K. Nakamoto, *Introductory Raman Spectroscopy*. Elsevier, 2003. doi: 10.1016/B978-0-12-254105-6.X5000-8.
- [103] O. Durupthy, N. Steunou, T. Coradin, J. Maquet, C. Bonhomme, and J. Livage, "Influence of pH and ionic strength on vanadium(v) oxides formation. From  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  gels to crystalline  $NaV_3O_8 \cdot 1.5H_2O$ ," *J Mater Chem*, vol. 15, no. 10, pp. 1090–1098, Mar. 2005, doi: 10.1039/b414893b.
- [104] M. del Valle Martínez de Yuso García, "Aplicaciones de la Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos X en la Caracterización de Materiales Funcionales." [Online]. Available: <http://orcid.org/0000-0002-8159-2057>
- [105] P. Barlolo-Pérez, J. Peña, M. Yuca, and M. Farías, "El análisis elemental de las superficies de los sólidos mediante las espectroscopias Auger y de fotoelectrones de rayos X," 1998.
- [106] K. Hu *et al.*, "Metallic vanadium trioxide intercalated with phase transformation for advanced aqueous zinc-ion batteries," *Journal of Energy Chemistry*, vol. 61, pp. 594–601, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.jechem.2021.02.014.
- [107] T. Wei, Q. Li, G. Yang, and C. Wang, "An electrochemically induced bilayered structure facilitates long-life zinc storage of vanadium dioxide," *J Mater Chem A Mater*, vol. 6, no. 17, pp. 8006–8012, 2018, doi: 10.1039/c8ta02090f.
- [108] Y. Tong *et al.*, "Synergistic iron ion and alkylammonium cation intercalated vanadium oxide cathode for highly efficient aqueous zinc ion battery," *J Power Sources*, vol. 528, Apr. 2022, doi: 10.1016/j.jpowsour.2022.231226.
- [109] J. R. Pilbrow, "ESR Fundamentals," 1996.

- [110] P. Bertrand, "Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy Fundamentals."
- [111] H. Zea, "Fundamentals and Applications of Scanning and Transmission Electron Microscopes," *International Journal of Chemical Sciences*, vol. 16, no. 4, 2018, doi: 10.21767/0972-768x.1000292.
- [112] R. Holze, *Experimental Electrochemistry A Laboratory Textbook*, 2nd ed. Weinheim, Germany, 2019.
- [113] V. Climent and J. M. Feliu, "Cyclic Voltammetry," 2018.
- [114] S. Ardizzone, G. Fregonara, and S. Trasatti, "'INNER' AND 'OUTER' ACTIVE SURFACE OF RuO<sub>2</sub> ELECTRODES."
- [115] D. Baronetto, N. Krstajic, and S. Trasatti, "REPLY TO 'NOTE ON A METHOD TO INTERRELATE INNER AND OUTER ELECTRODE AREAS' by H. Vogt\*," 1994.
- [116] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical methods : fundamentals and applications*.
- [117] V. Vivier and M. E. Orazem, "Impedance Analysis of Electrochemical Systems," *Chemical Reviews*, vol. 122, no. 12. American Chemical Society, pp. 11131–11168, Jun. 22, 2022. doi: 10.1021/acs.chemrev.1c00876.
- [118] J. Wu, "Understanding the Electric Double-Layer Structure, Capacitance, and Charging Dynamics," *Chemical reviews*, vol. 122, no. 12. NLM (Medline), pp. 10821–10859, Jun. 22, 2022. doi: 10.1021/acs.chemrev.2c00097.
- [119] C. J. Wen, B. A. Boukamp, R. A. Huggins, and W. Weppner, "Thermodynamic and Mass Transport Properties of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.""
- [120] W. Weppner and R. A. Huggins, "Determination of the Kinetic Parameters of Mixed-Conducting Electrodes and Application to the System  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," 1962.
- [121] Y. Zhu and C. Wang, "Galvanostatic intermittent titration technique for phase-transformation electrodes," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, no. 6, pp. 2830–2841, Feb. 2010, doi: 10.1021/jp9113333.

- [122] Z. Shen, L. Cao, C. D. Rahn, and C.-Y. Wang, “Least Squares Galvanostatic Intermittent Titration Technique (LS-GITT) for Accurate Solid Phase Diffusivity Measurement,” *J Electrochem Soc*, vol. 160, no. 10, pp. A1842–A1846, 2013, doi: 10.1149/2.084310jes.
- [123] Z. Chen *et al.*, “A sustainable route from spent hydrogenation catalysts to lamellar spherical vanadium oxide hydrates for superior low-cost aqueous Zn-ion batteries,” *Energy Storage Mater*, vol. 50, pp. 1–11, Sep. 2022, doi: 10.1016/j.ensm.2022.05.008.
- [124] T. Wei, Q. Li, G. Yang, and C. Wang, “Highly reversible and long-life cycling aqueous zinc-ion battery based on ultrathin  $(\text{NH}_4)_2\text{V}_{10}\text{O}_{25}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  nanobelts,” *J Mater Chem A Mater*, vol. 6, no. 41, pp. 20402–20410, 2018, doi: 10.1039/c8ta06626d.