

La investigación reportada en esta tesis es parte de los programas de investigación del CICESE (Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California).

La investigación fue financiada por el CONAHCYT (Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías).

Todo el material contenido en esta tesis está 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 o titular de los Derechos de Autor.

**Centro de Investigación Científica y de Educación
Superior de Ensenada, Baja California**



**Maestría en Ciencias
en Nanociencias**

**Síntesis y caracterización de nanopartículas de Zn_2GeO_4 para
almacenamiento de iones de Li.**

Tesis
para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
Maestro en Ciencias

Presenta:

Gabriel Antonio Cosio Aguilar

Ensenada, Baja California, México
2024

Tesis defendida por

Gabriel Antonio Cosio Aguilar

y aprobada por el siguiente Comité

Dr. Jassiel Rolando Rodríguez Barreras
Codirector de tesis

Dr. Carlos Belman Rodríguez
Codirector de tesis

Dr. Rodrigo Ponce Pérez

Dr. Felipe Francisco Castellón Barraza

Dr. Sergio Andrés Águila Puentes

Dr. Daniel Saucedo Carvajal



Dra. Catalina López Bastidas
Coordinadora del Posgrado en Nanociencias

Dra. Ana Denise Re Araujo
Directora de Estudios de Posgrado

Resumen de la tesis que presenta **Gabriel Antonio Cosio Aguilar** como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Nanociencias.

Síntesis y caracterización de nanopartículas de Zn_2GeO_4 para almacenamiento de iones de Li

Resumen aprobado por:

Dr. Jassiel Rolando Rodríguez Barreras
Codirector de tesis

Dr. Carlos Belman Rodríguez
Codirector de tesis

En este trabajo se presenta la síntesis de nanopartículas de germanato de zinc, $h-Zn_2GeO_4$, mediante el método de síntesis de Pechini, las cuales se utilizan como material activo en la preparación de ánodos para el almacenamiento de iones de Li en baterías recargables. Se incluye también su caracterización fisicoquímica para conocer sus propiedades y así, complementar el entendimiento de los fenómenos observados durante su funcionamiento como electrodos. Se estudiaron los coeficientes de difusión de los iones de Li en la estructura cristalina de las nanopartículas de $h-Zn_2GeO_4$, así como otras propiedades electroquímicas complementarias, como resistencia óhmica, resistencia de transferencia de carga, y procesos de litiación. La evaluación del desempeño electroquímico se realizó de manera profunda, complementada con cálculos de la teoría funcional de la densidad, permitiendo estudiar a escala atómica la interacción entre los iones de Li y la estructura $h-Zn_2GeO_4$.

Palabras clave: almacenamiento de iones de Li, ánodos, baterías recargables, $h-Zn_2GeO_4$, teoría funcional de la densidad.

Abstract of the thesis presented by **Gabriel Antonio Cosio Aguilar** as a partial requirement to obtain the Master of Science degree in Nanosciences.

Synthesis and Characterization of Zn₂GeO₄ Nanoparticles for Li-Ion Storage

Abstract approved by:

Dr. Jassiel Rolando Rodríguez Barreras
Thesis Codirector

Dr. Carlos Belman Rodríguez
Thesis Codirector

This work presents the synthesis of zinc germanate nanoparticles, *h*-Zn₂GeO₄, using the Pechini synthesis method, which are used as active material in the preparation of anodes for the storage of Li ions in rechargeable batteries. It also includes their physicochemical characterization to understand their properties and thus complement the understanding of the phenomena observed during their operation as electrodes. The diffusion coefficients of Li ions in the crystalline structure of *h*-Zn₂GeO₄ nanoparticles was studied, as well as other complementary electrochemical properties such as ohmic resistance, charge transfer resistance, and lithiation processes. The evaluation of electrochemical performance was carried out thoroughly, complemented with density functional theory calculations, allowing the study of the interaction between Li ions and the *h*-Zn₂GeO₄ structure at an atomic scale.

Keywords: anodes, density functional theory, *h*-Zn₂GeO₄, Li-ion storage, rechargeable batteries.

Dedicatoria

A mis padres (José Antonio y Mónica)

Por apoyarme a lo largo de mi vida y en esta aventura llena de tropiezos y aprendizajes

Agradecimientos

Al Centro de Investigación Científica y Educación Superior de Ensenada, Baja California (CICESE) y al Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN), por ser las instituciones donde me formé académicamente durante la maestría, así como a todo personal académico y administrativo que labora en ellas, por apoyarme de mil maneras. Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCyT) por brindarme el apoyo económico para realizar mis estudios de maestría.

A CONACYT-SENER (proyecto No. 274314), DGAPA-UNAM (proyectos No. IA100624, IG101124, y IN101523) y DGCTIC-UNAM (proyectos No. LANCAD-UNAM-DGTIC-150, LANCAD-UNAM-DGTIC-368 y LANCAD-UNAM-DGTIC-422) por apoyar con el financiamiento y adquisición de los equipos necesarios para la realización de este proyecto.

Al Dr. Jassiel Rolando Rodríguez Barreras, mi codirector de tesis, quien me ha guiado a lo largo de la realización de este proyecto con su experiencia y paciencia, dándome un lugar dentro de su grupo de investigación, por lo que le estoy muy agradecido. Ha sido un placer trabajar con usted.

Al Dr. Carlos Belman Rodríguez, mi codirector de tesis, quien me recibió y guió desde el primer día con paciencia, contagiándome ese ánimo y pasión por lo que hace día a día en su trabajo. Estoy muy agradecido ya que, sin usted, probablemente no hubiera llegado hasta aquí.

Al Dr. Rodrigo Ponce Pérez, por guiarme y apoyarme con una parte importante de mi trabajo, así como abrirme las puertas a una rama de la ciencia de la que no tenía conocimiento. Gracias por su disposición y compromiso mostrados a mi persona y mi trabajo.

A los demás miembros de mi comité de tesis, el Dr. Sergio Andrés Águila Puentes, el Dr. Felipe Francisco Castellón Barraza y el Dr. Daniel Saucedo Carvajal, por sus valiosas observaciones y contribuciones a la realización de este proyecto.

A los amigos que hice en el camino, especialmente a Horacio Silvestre y Alejandra Mena, sin ellos no hubiera sido tan divertido.

A mis amigos Armando Serna y Karla Cota por su apoyo incondicional, escucharme y acompañarme a lo largo de estos dos años.

A mi familia, mis padres y mi hermana Damarys por soportarme y apoyarme, sé que no fue sencillo. Los amo.

¡Gracias!

Tabla de contenido

	Página
Resumen en español.....	ii
Resumen en inglés.....	iii
Dedicatoria	iv
Agradecimientos.....	v
Lista de figuras.....	viii
Lista de tablas	x
Capítulo 1. Introducción.....	1
1.1. Antecedentes.....	5
1.1.1. Baterías secundarias	5
1.1.2. Reacciones químicas en electrodos de baterías de iones de Li	7
1.1.3. GeO ₂ como electrodo para baterías de iones de Li	9
1.1.4. ZnO como electrodo para baterías de iones de Li	11
1.1.5. Zn ₂ GeO ₄ como electrodo para baterías de iones de Li	13
1.2. Hipótesis	14
1.3. Objetivos	15
1.3.1. Objetivo general	15
1.3.2. Objetivos específicos	15
Capítulo 2. Metodología	16
2.1. Materiales y reactivos.....	16
2.2. Síntesis de nanopartículas de h-Zn ₂ GeO ₄	16
2.3. Caracterización fisicoquímica de nanopartículas de h-Zn ₂ GeO ₄	17
2.3.1. Morfología, composición elemental y estructura cristalina	18
2.3.2. Propiedades ópticas y electrónicas	19
2.4. Fabricación del electrodo y ensamblaje de la celda.....	21

2.5. Caracterización electroquímica de la celda	22
2.5.1. Reacciones de intercalación y pseudocapacitancia	22
2.5.2. Coeficiente de difusión	23
2.5.3. Ciclabilidad y eficiencia	24
2.6 Simulación.....	24
2.6.1. Energía de formación	25
2.6.2. Voltaje de circuito abierto (Teórico)	26
2.6.3. Función de distribución radial	27
Capítulo 3. Resultados y discusión.....	28
3.1 Caracterización fisicoquímica	28
3.1.1. Morfología, composición elemental y estructura cristalina	28
3.1.2. Propiedades ópticas y electrónicas.	29
3.2. Evaluación electroquímica.....	32
3.2.1. Reacciones de intercalación	32
3.2.2. Pseudocapacitancia	35
3.2.3. Ciclado galvanostático y cinética.....	38
3.2.4. Coeficiente de difusión	41
3.3. Simulación.....	43
3.3.1. Estructura h-Zn ₂ GeO ₄	43
3.3.2. Optimización computacional	44
3.3.3. Propiedades electrónicas.....	44
3.3.4. Rutas de difusión del Li	45
3.3.5. Cambio estructural, energía de formación y voltaje de circuito abierto	47
3.3.6. Ruptura y formación de enlaces	48
Capítulo 4. Conclusión	51
Literatura citada	52
Anexo.....	57

Lista de figuras

Figura	Página
1. Consumo global de electricidad de 1990 a 2022 (Enerdata, 2023)	1
2. Mapa conceptual de las distintas tecnologías en almacenamiento de energía	2
3. Esquema general de una batería secundaria (Díaz Baizán, 2016).	6
4. Diagrama de Ragone comparando las densidades de energía de los distintos tipos de baterías (Fichtner, et al. 2019).	7
5. Representación esquemática de las distintas reacciones que ocurren en los electrodos de baterías de Li (Munonde & Raphulu, 2024).	9
6. Micrografías MET <i>In situ</i> durante la intercalación de Li en los nanoalambres de Ge (X. H. Liu et al., 2011).....	11
7. Micrografías de MET <i>In situ</i> de las fracturas causadas por la intercalación del Li en el ZnO (Y. Zhang et al., 2015).....	13
8. Esquema del proceso de síntesis de nanopartículas de $h\text{-Zn}_2\text{GeO}_4$ por el método Pechini.	17
9. Fenómenos en la interacción del haz de electrones con la muestra (ATRIA Innovation, 2024)....	18
10. a-e) Resultados de EED para la fase $h\text{-Zn}_2\text{GeO}_4$, g) patrón de difracción para el blanco y la fase $h\text{-Zn}_2\text{GeO}_4$ f) micrografía de microscopía electrónica de barrido de $h\text{-Zn}_2\text{GeO}_4$	28
11. a) Resultados de espectroscopia Raman para el blanco y fase $h\text{-Zn}_2\text{GeO}_4$ y b) resultados de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier para el blanco y $h\text{-Zn}_2\text{GeO}_4$	30
12. Resultados UV-Vis y función de Kubelka Munk para: a) el blanco y b) la fase $h\text{-Zn}_2\text{GeO}_4$	32
13. a) Resultados de voltametría cíclica para el B ₀ y b) B _{1G} . c) M ₀ y d) M _{1G} . e-f) Las señales de reacción encontrados para ambos materiales activos.	33
14. a, b) Valores de b de carga y descarga para electrodo B ₀ y B _{1G} c, d). e, f), electrodo M ₀ y g, h) M _{1G}	36
15. a) Histogramas de contribución capacitiva para B ₀ y b) B _{1G} . c) M ₀ y d) M _{1G}	37
16. Curvas de activación y tercer ciclo para: a, b) B _{1G} y M _{1G} , c) comparación curvas a 100 mAg^{-1} para el B _{1G} y M _{1G} , d) capacidad por número de ciclos, e, f) gráficos de Nyquist para el) B _{1G} y M _{1G}	39
17. Voltamogramas a distintas velocidades de barrido para: a) B _{1G} y b) M _{1G} . b, d) Picos de corriente catódico y anódicos vs la raíz cuadrada de la velocidad de barrido. Gráfico de Warburg a bajas frecuencias para: e) B _{1G} y f) el M _{1G}	42
18. Celda primitiva de la fase $h\text{-Zn}_2\text{GeO}_4$ obtenida de <i>The Materials Project</i>	43

19. a) Proceso de relajación de la energía de corte, b) puntos K y c) parámetro de red.....	44
20. Diagrama de bandas y densidad de estados de la estructura $h\text{-Zn}_2\text{GeO}_4$	45
21. Incisos a), b) y c) muestran las rutas de mínima energía a través de la estructura $h\text{-Zn}_2\text{GeO}_4$, d) ilustración de la difusión a lo largo de la dirección (111).....	46
22. a) Cambio estructural para las fases $\text{Li}_x\text{Zn}_2\text{GeO}_4$, b) gráfico de energía de formación y expansión volumétrica, c) gráfico voltaje de circuito abierto.	47
23. Funciones de distribución radial para: a) productos y fases pristinas GeO_2 , ZnO , Li_2O , $\text{Li}_{3.7}\text{Ge}$ y LiZn , b) fase $h\text{-Zn}_2\text{GeO}_4$ pristina, c), e) y f) fases $\text{Li}_x\text{Zn}_2\text{GeO}_4$	49

Lista de tablas

Tabla	Página
1. Ventajas y desventajas de los dispositivos de almacenamiento electroquímico (Winter & Brodd, 2004).	3
2. Ventajas y desventajas de la utilización de materiales nanoestructurados como material base en electrodos para baterías de litio (Aricò et al., 2005).....	5
3. Nomenclatura para los electrodos fabricados por ambos procedimientos	21
4. Bandas de absorción característicos y modos de vibración de espectroscopia Raman e IR-TF para las fases de h -Zn ₂ GeO ₄ , c -Zn ₂ GeO ₄ , ZnO y GeO ₂	31

Capítulo 1. Introducción

Actualmente, la electricidad es indispensable para la sociedad, solventando necesidades básicas y facilitando el trabajo industrial. Sin embargo, gran parte de los medios por los que ésta se genera consisten en la quema de combustibles fósiles (petróleo, carbón, gas natural, etc.), recursos no renovables, cuyas emisiones contribuyen en la disminución de la calidad del aire en los ecosistemas y afectan negativamente al medio ambiente. La quema de estos combustibles genera la emisión de una cantidad importante de gases contaminantes, tales como el dióxido de carbono (CO₂), gas metano (CH₄) y óxidos de nitrógeno (NO_x). Según Jones, desde 1850, a nivel mundial se han emitido 40.4 Gt de CO₂, 10.49 Gt de CH₄ y 2.97 Gt de NO_x hasta el año 2023 (Jones et al., 2024). Estos productos de combustión al formar parte de la atmósfera atrapan la luz del sol reflejada por la tierra, provocando un aumento de la temperatura, a lo cual se le conoce como efecto invernadero (Kweku et al., 2018).

En las últimas décadas, el consumo energético global ha aumentado constantemente. La demanda energética de 1990 a 2022 se incrementó 70% (Figura 1); este crecimiento es proporcional al aumento de la población mundial y a la economía mundial (Al-Sumaiti et al., 2020). Esta tendencia ha promovido la quema excesiva de combustibles fósiles para lograr cubrir la demanda energética, generando como consecuencia un incremento en las emisiones de gases de efecto invernadero y un aumento de la temperatura a nivel global de 1.17°C en comparación a la temperatura promedio entre 1851 y 1980 (NASA/GISS, 2024).

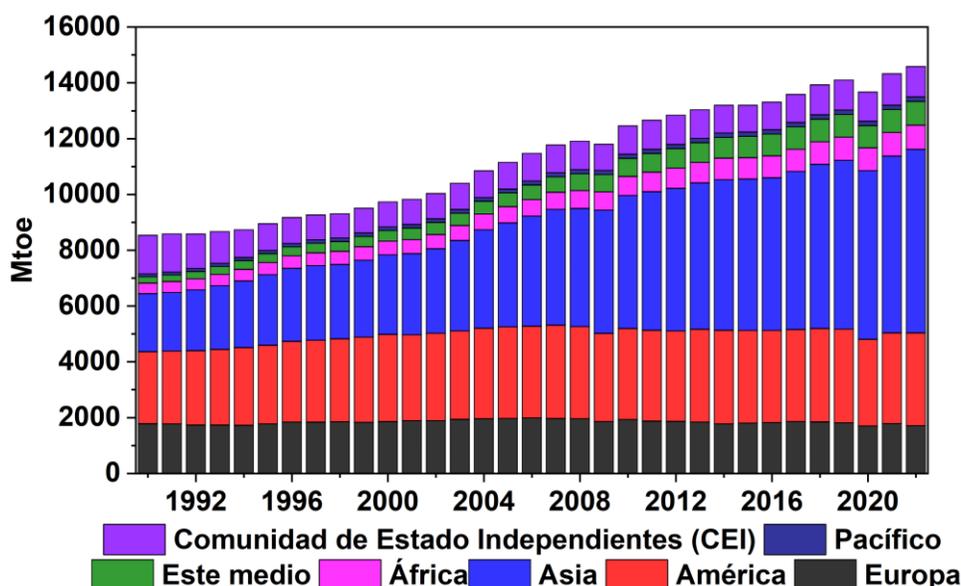


Figura 1. Consumo global de electricidad de 1990 a 2022 (Enerdata, 2023)

Como una alternativa al agotamiento de los combustibles fósiles y al daño ambiental causado por su consumo desmedido, surgen las energías renovables que permiten la generación de energía eléctrica aprovechando diversos fenómenos naturales con bajas emisiones de gases de efecto invernadero.

Entre las fuentes de energías renovables que existen, las más utilizadas son la energía eólica, la energía solar, la hidroeléctrica y la energía geotérmica (Goldemberg et al., 2000). El desarrollo tecnológico más prometedor y con mayor potencial de aprovechamiento energético pertenece a los paneles fotovoltaicos y aerogeneradores, aunque los limita la intermitencia intrínseca de ambas fuentes de energía (Asiaban et al., 2021). Por ello, es común que los parques eólicos y fotovoltaicos cuenten con dispositivos de almacenamiento de energía que permitan cubrir las necesidades energéticas de los usuarios de manera ininterrumpida.

Para solucionar el problema de la intermitencia en la generación de electricidad renovable, se han estudiado y desarrollado diversos sistemas de almacenamiento de energía. El propósito de un sistema de almacenamiento de energía es acumular la energía excedente, para liberarla cuando sea necesaria. Estos se clasifican en 4 categorías como se muestra en la Figura 2. La diferencia en la forma en la que estos almacenan la energía es lo que define cuál es el mejor, y depende de la aplicación particular que se requiere (Baxter 2007).



Figura 2. Mapa conceptual de las distintas tecnologías en almacenamiento de energía

Actualmente, el almacenamiento electroquímico tiene un rol importante en la industria por su facilidad de manejo, transporte y su versatilidad de aplicaciones. En esta categoría se tienen como dispositivos de almacenamiento a las celdas de combustible, los supercapacitores y las baterías, sus ventajas y

desventajas se describen en la Tabla 1. Todos incluyen en su diseño general: dos electrodos, un electrolito y un separador. Su funcionamiento consiste en reacciones de reducción-oxidación o rédox (Ecuación 1), proceso en el cual los electrones son transferidos del ánodo (electrodo negativo) al cátodo (electrodo positivo), es decir el ánodo se oxida (Ecuación 3) (agente reductor, pierde electrones) y el cátodo se reduce (agente oxidante, gana electrones) (Ecuación 2).



Tabla 1. Ventajas y desventajas de los dispositivos de almacenamiento electroquímico (Winter & Brodd, 2004).

Dispositivo	Ventajas	Desventajas
Baterías	<ul style="list-style-type: none"> Alta densidad energética. Poco peso. Menor pérdida por autodescarga. No necesita descargarse por completo. No requiere aditamentos (Bombas, filtros, etc.). No utiliza metales preciosos. 	<ul style="list-style-type: none"> La descarga completa daña la batería. Sensible a altas temperaturas. Las baterías de litio son las más costosas en comparación con las demás baterías. Tiempos de carga moderados, > 1 h.
Supercapacitores	<ul style="list-style-type: none"> Carga en segundos. Alta potencia específica. Excelente desempeño a bajas temperaturas. Ciclo de vida aparentemente ilimitado. 	<ul style="list-style-type: none"> Baja densidad de energía. Bajo voltaje. Alta autodescarga. Alto costo por watt. Utiliza metales preciosos.
Celdas de combustible	<ul style="list-style-type: none"> Conversión de energía eficiente. Bajo mantenimiento. Silencioso. Alta densidad de energía. Construcción modular. 	<ul style="list-style-type: none"> Complejo de operar. Baja vida útil debido a impurezas en el combustible. Baja densidad de potencia. Componentes costosos. Utiliza metales preciosos.

Las baterías presentan valores mayores de densidad energética en comparación a los capacitores electroquímicos, son más eficientes que las celdas de combustible y tienen valores de voltaje más altos. Además, las baterías no utilizan metales preciosos como Platino (Pt) o Rutenio (Ru) a diferencia de los capacitores electroquímicos y las celdas de combustible. Por ello, las baterías son los sistemas preferidos por la industria energética para el almacenamiento y suministro en la red eléctrica, vehículos eléctricos e

híbridos y tecnologías portátiles.

Las baterías se clasifican en:

- i. Primarias (no recargables): son las que entregan energía eléctrica mediante una reacción redox irreversible
- ii. Secundarias (recargables). Son las que presentan la característica de reversibilidad en la reacción redox, la cual, permite su recarga en múltiples ocasiones mediante la aplicación de una corriente eléctrica que fluye en la dirección opuesta al flujo de corriente de descarga de la celda (Winter & Brodd, 2004).

Las baterías primarias son de un solo uso, por lo que generan muchos desechos, mientras que las recargables permiten reutilizar el dispositivo durante varios años, por sus numerosos ciclos de carga y descarga. Esto reduce su impacto ambiental, tanto por la disminución de la cantidad de sus desechos en vertederos municipales, como por la reducción de emisiones de gases efecto invernadero derivados de su fabricación o utilización como fuente de energía (Winter & Brodd, 2004).

Las baterías de iones de Li son un tipo de batería secundaria que desde su introducción en el mercado han impulsado el desarrollo de la tecnología portátil, permitieron que se diversificara el número de aplicaciones de alta tecnología, cuyas necesidades energéticas requieren de baterías de iones de Li con mayor energía y potencia específica. Esto genera la búsqueda y desarrollo de nuevos materiales activos con mejores características electroquímicas, como capacidad específica, potencial redox adecuado, estabilidad, eficiencia coulombica, seguridad, rentabilidad, entre otras (Kurzweil, 2009).

El desarrollo de la nanotecnología permite alcanzar el avance actual en la fabricación y diseño de diversos componentes de baterías de iones de Li, como son los ánodos, cátodos, separadores y electrolitos. La introducción de la nanotecnología en el desarrollo de nuevos materiales nanoestructurados para aplicaciones de electrodo contribuye a mejorar sus características electroquímicas y mecánicas (Nzereogu et al., 2022). El uso de materiales nanoestructurados ha abierto un camino prometedor y, aprovechando las ventajas mencionadas en la Tabla 2, es posible avanzar hacia la obtención de ánodos para baterías recargables que permitan almacenar iones de Li (Li^+) de manera eficiente, segura y sostenible, impulsando el progreso tecnológico y abriendo nuevas posibilidades para el suministro y almacenamiento de energía en el futuro.

Tabla 2. Ventajas y desventajas de la utilización de materiales nanoestructurados como material base en electrodos para baterías de litio (Aricò et al., 2005).

Nanomateriales en baterías de litio	
Ventajas	Desventajas
Menor fatiga mecánica debido a la expansión volumétrica de los electrodos durante la inserción/remoción del litio.	Aumento en las reacciones no faradaicas electrodo/electrolito debido a un área superficial mayor, lo que genera pérdida de potencial, eficiencia y vida útil.
Incremento de reacciones efectivas en comparación con el material en bulto.	Empaquetamiento inferior de las partículas que conduce a densidades de energía volumétrica más bajas.
Mayor área de contacto electrodo/electrolito, se traduce en mayores tasas de carga y descarga.	Síntesis potencialmente más compleja.
Distancias cortas para el transporte electrónico, permite mayor eficiencia.	
Distancias cortas para el transporte de Li^+ , promueve valores altos de difusión.	

Recientemente, el uso de la teoría funcional de la densidad para analizar la interacción entre los iones de Li y diversos materiales activos empleados en baterías de iones de Li. Esta aproximación posibilita la identificación de cambios estructurales, rutas de difusión y la eventual formación de fases secundarias como resultado de las reacciones químicas en el electrodo. Además, permite estimar la expansión volumétrica y estabilidad termodinámica durante la inserción de Li^+ en el material activo.

De acuerdo con lo expuesto anteriormente, el presente trabajo se enfoca en el desarrollo de un material nanoestructurado con propiedades fisicoquímicas y electroquímicas específicas, para su aplicación como material activo en ánodos de baterías recargables de litio.

1.1. Antecedentes

1.1.1. Baterías secundarias

Las baterías secundarias presentan cuatro componentes principales: un electrodo negativo o ánodo como agente reductor (donante de electrones), usualmente sus principales componentes son el plomo (Pb), litio (Li) o grafito (C); un electrodo positivo o cátodo como agente oxidante (aceptor de electrones), compuesto principalmente por óxido de plomo (PbO_2), dióxido de manganeso (MnO_2) o el óxido de litio-cobalto

(LiCoO_2); un electrolito, acuoso u orgánico, que por lo general es una sustancia dieléctrica y suele estar en fase líquida, a través del cual se lleva a cabo el transporte de los iones entre los electrodos; y un separador, por lo general una membrana porosa que impide el contacto entre el cátodo y el ánodo (evita el corto circuito) y permite la migración de los iones entre los electrodos (Winter & Brodd, 2004). En la Figura 3 se muestra el esquema general de una batería, sus componentes y la dirección en que se mueven los electrones durante su funcionamiento.

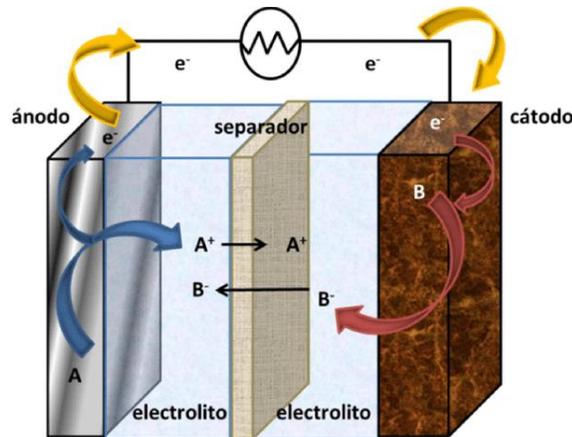


Figura 3. Esquema general de una batería secundaria (Díaz Baizán, 2016).

La primera batería recargable a base de plomo ácido se inventó en el año 1859, por el francés Gaston Planté, cuyo funcionamiento fue tan exitoso que aún hoy se sigue utilizando (Kurzweil, 2009). Tiempo después, en 1899 Ernst Waldemar Jungner desarrolló la primera batería recargable de níquel-cadmio (Ni-Cd), la cual fue la primera en utilizarse en aplicaciones electrónicas. Sin embargo, ésta presentó pérdida de capacidad por autodescarga lo que resulta en una vida útil corta, y además tuvo problemas de toxicidad debido a sus componentes (Nzereogu et al., 2022).

Posteriormente, en 1986 Stanford Robert Ovshinsky patentó la batería de hidruros metálicos, la cual generó menos compuestos tóxicos, es más ligera, y tuvo mayor capacidad de almacenamiento y vida útil en comparación con la batería de Ni-Cd, pero presenta el mismo problema de pérdida de electrolito debido al voltaje de operación (Kurzweil, 2009) (Winter & Brodd, 2004). Finalmente, con la comercialización de las baterías de iones de Li llevada a cabo por SONY en 1991, se evitaron todos estos problemas y además se superaron las capacidades de almacenamiento de energía y densidad energética de las baterías secundarias (Figura 4) existentes hasta ese momento (Nzereogu et al., 2022). Es importante resaltar que presentaron tiempos de carga moderados (de 1 h hasta 2 h), sus componentes son menos tóxicos y son más ligeras.

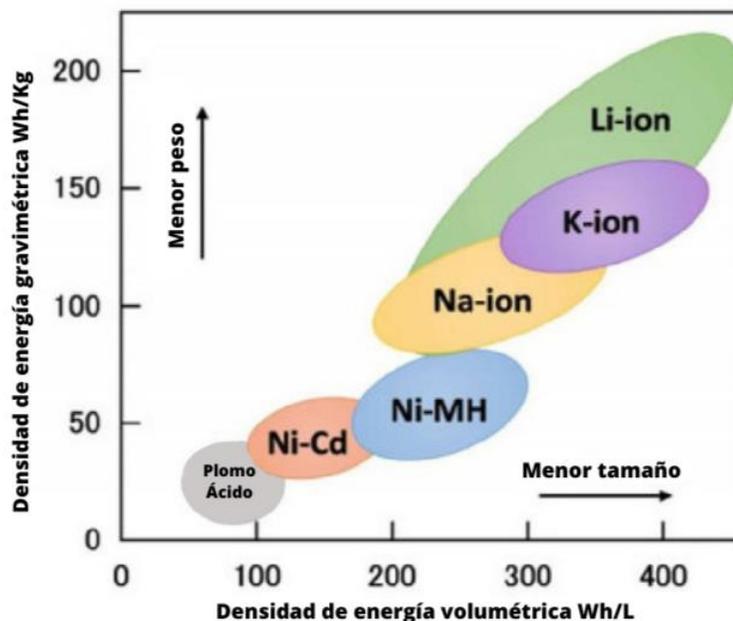


Figura 4. Diagrama de Ragone comparando las densidades de energía de los distintos tipos de baterías (Fichtner, et al. 2019).

1.1.2. Reacciones químicas en electrodos de baterías de iones de Li

En las baterías recargables de iones de Li se llevan a cabo procesos de intercalación en sus electrodos. Whittingham definió el mecanismo de intercalación como “la inserción de especies huésped entre las capas de una red cristalina anfitriona, donde la reacción debe ser reversible mediante un tratamiento químico o térmico adecuado.” También mostró que, en la reacción entre un electrodo de disulfuro de titanio (TiS_2) estratificado y una lámina de Li como contra electrodo, se produjo un aumento de tamaño en la celda cristalina a lo largo del eje c del TiS_2 del 8.77%.

Este incremento en el tamaño de la celda se atribuyó a la repulsión entre las cargas de los iones de Li y la carga de los átomos presentes en la estructura del TiS_2 (Whittingham, 1979). Actualmente, se conocen algunos materiales que almacenan Li^+ a través de reacciones de intercalación, por lo general éstos presentan estructura laminar o con canales, entre los que se tienen al grafito, los óxidos y los sulfuros de Ti, Ta y Sn, los fosfatos y olivinos de metales de transición, entre otros. La reacción de intercalación se describe de la siguiente forma:



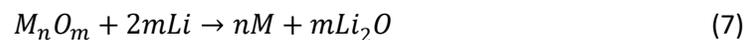


Como el proceso de intercalación presenta valores bajos de capacidad específica y de densidad de corriente durante los procesos de descarga y carga (L. Wang et al., 2019), Frazer y colaboradores desarrollaron un electrodo a base de Al, el cual presentó una reacción de aleación durante la intercalación de Li^+ en la estructura de Al, esta reacción fue reversible y formó compuestos nuevos dentro del electrodo con una estructura del tipo Li_xAl (Frazer, 1981). Esta reacción de aleación se describe de la siguiente manera:



En contraste, el electrodo de níquel (Ni) en la media celda Ni/Li no presentó reacción de aleación con el Li, indicando que, bajo las condiciones de reacción del experimento, solo algunos elementos son viables para formar aleaciones con el Li, como es el caso del electrodo de aluminio (Al) que entregó una eficiencia coulombica de $\sim 99\%$ a lo largo de más de 300 ciclos. La mejora en la eficiencia se atribuyó a que la reacción de aleación retiene efectivamente los Li^+ insertados (la capacidad) en la estructura del electrodo. Sin embargo, el aumento volumétrico que sufre el electrodo de aleación y la formación de nuevos compuestos genera la desintegración gradual del electrodo al extender demasiado el número de ciclos de carga y descarga (Frazer, 1981). Pese a esto, los materiales que presentan reacciones de aleación son ampliamente utilizados en baterías de iones de Li comerciales de última generación, puesto que son estables, eficientes y entregan valores altos de capacidad para almacenar energía. Entre estos se encuentran los electrodos a base de Si, Ge, Sn, Sb, Zn, Pb, Bi, P, entre otros (Nzereogu et al., 2022).

Con la finalidad de prolongar la vida útil del electrodo de aleación, Brousse y colaboradores desarrollaron un electrodo a base de óxido metálico, SnO_2 , que mostró una reacción de conversión cuando los iones de Li interactúan con el óxido, como se describe a continuación:



Esta reacción consiste en la separación del óxido base para formar óxido de Li y el metal, donde los compuestos producidos forman una matriz de Li_2O que estabilizó el aumento de volumen del material activo y facilita la descomposición de los compuestos de aleación. Por otro lado, las partículas metálicas formadas por la descomposición del óxido suelen ser muy pequeñas y por lo tanto menos propensas a

fracturarse (Brousse et al., 1997). Los óxidos y calcogenuros de metales de transición, así como semimetales son algunos de los materiales de electrodo que presentan reacciones de conversión en baterías de iones de Li.

Tras estas investigaciones, las reacciones de las baterías de iones de Li, descritas previamente, se clasificaron en tres categorías: intercalación, aleación y conversión, según la forma de interacción entre Li^+ y la estructura de los materiales de los electrodos (Figura 5).

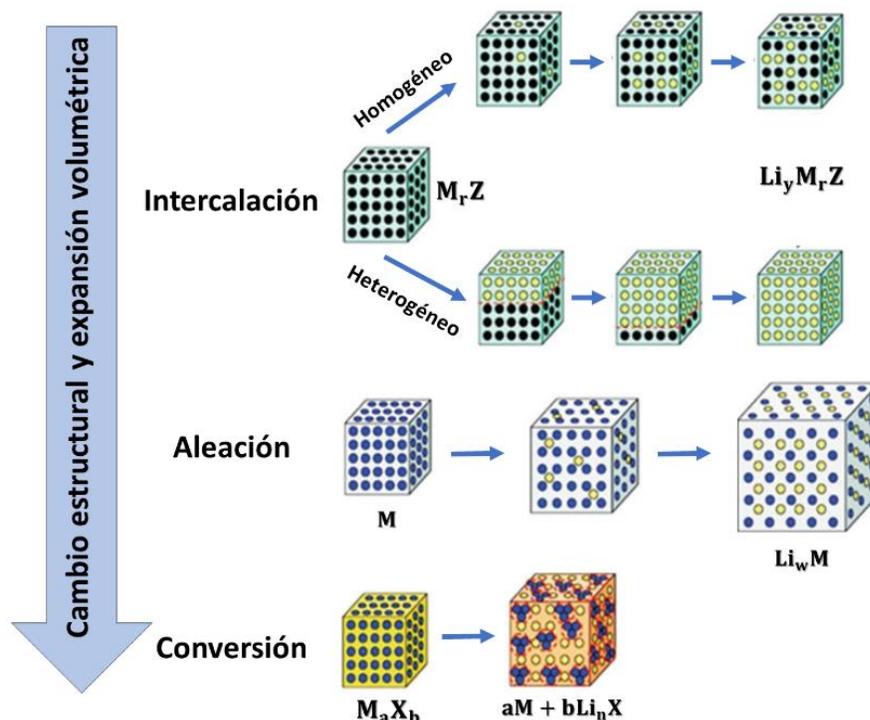
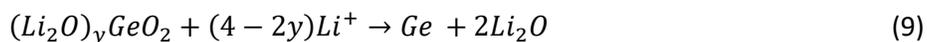
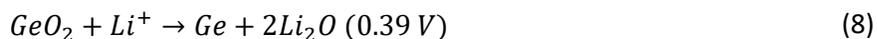


Figura 5. Representación esquemática de las distintas reacciones que ocurren en los electrodos de baterías de Li (Munonde & Raphulu, 2024).

1.1.3. GeO_2 como electrodo para baterías de iones de Li

Peña y colaboradores fabricaron un electrodo a base de nanopartículas de óxido de germanio (GeO_2) con fase trigonal (β -quartz), sintetizadas por el método de sol-gel. Este trabajo demostró que la intercalación de los iones de Li en el GeO_2 lo cual dió lugar a las reacciones de conversión y aleación descritas de la siguiente forma (Rodríguez et al., 2022):



El electrodo a base de GeO_2 entregó una capacidad específica de 2300 mAhg^{-1} en el primer proceso de descarga, la máxima capacidad de almacenamiento de Li^+ fue de 17 iones por cada 4 átomos de Ge (Peña et al., 2004). La reacción inicial de conversión en el electrodo es irreversible y restringe la capacidad de la celda, sin embargo, la reacción de aleación entre las partículas de Ge y Li^+ si es reversible, esto se representó en una pérdida de capacidad en los primeros ciclos de carga y descarga, pero mantuvo un buen desempeño a largo plazo (Peña et al., 2004). El electrodo de GeO_2 es una buena opción para baterías de iones de Li con una capacidad teórica de 2152 mmAhg^{-1} (Koo & Paek, 2021), superando más de 5 veces la capacidad teórica del grafito que es de 372 mAhg^{-1} (L. Zhao et al., 2022).

Para estabilizar la capacidad del electrodo a base de GeO_2 , Hwang y colaboradores sintetizaron materiales compuestos del tipo GeO_2/C y $Ge/GeO_2/C$ con la finalidad de identificar la influencia del C y de la concentración de GeO_2 en el almacenamiento de Li^+ . Se observó que el electrodo a base de GeO_2 presentó una eficiencia inicial pobre del 81.5%. Por otro lado, el electrodo con GeO_2/C mostró una eficiencia del 92.6%, esta mejora se atribuyó a la presencia de carbono en el compuesto, ya que este amortiguó la expansión volumétrica y aumentó la conductividad electrónica. Se observó que la presencia de nanopartículas de Ge metálico en el material GeO_2/C mejoró la eficiencia del electrodo, alcanzando 95.7%, atribuido tanto al efecto de amortiguación del C como al catalítico del Ge, que ayudó a la descomposición de los productos irreversibles de las reacciones de conversión del tipo Li_2O , liberando nuevamente Li^+ (Hwang et al., 2015).

Mediante microscopía electrónica de transmisión *in situ*, Liu y colaboradores, estudiaron el proceso de intercalación de Li^+ en nanoalambres de Ge. Sus observaciones permitieron comprender que el Ge sufrió una expansión volumétrica considerable durante la reacción de aleación, la cual gradualmente modificó la estructura cristalina del alambre de Ge, formando un núcleo interno con una fase amorfa de Li_xGe y una cubierta cristalina con fase de Li_2O , como se muestra en la Figura 6 (X. H. Liu et al., 2011). Además, se observó que la inserción y extracción del Li durante varios ciclos no fractura el electrodo, formando nanoporos en la superficie del nanoalambre, lo cual puede mejorar la difusión de los Li^+ en la estructura, un comportamiento deseado para su aplicación en baterías recargables de iones de Li (X. H. Liu et al., 2011).

Recientemente, Rodríguez y colaboradores estudiaron el potencial de almacenamiento de Li^+ de electrodos a base de germanatos de bismuto, tales como $c\text{-Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (Rodríguez et al., 2018) y $h\text{-Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ (Rodríguez et al., 2022). Estos compuestos presentaron buen desempeño electroquímico, entregando una capacidad específica de 586 mAhg^{-1} y 621.9 mAhg^{-1} , respectivamente, con una eficiencia coulombica mayor al 99% después del proceso de ciclado. Además, los autores presentaron cálculos basados en la Teoría Funcional de la Densidad para las diferentes estructuras generadas por las reacciones de conversión y aleación, lo cual les permitió comprender la evolución de la expansión volumétrica del material activo, y la difusión de Li^+ en las diferentes estructuras cristalinas.

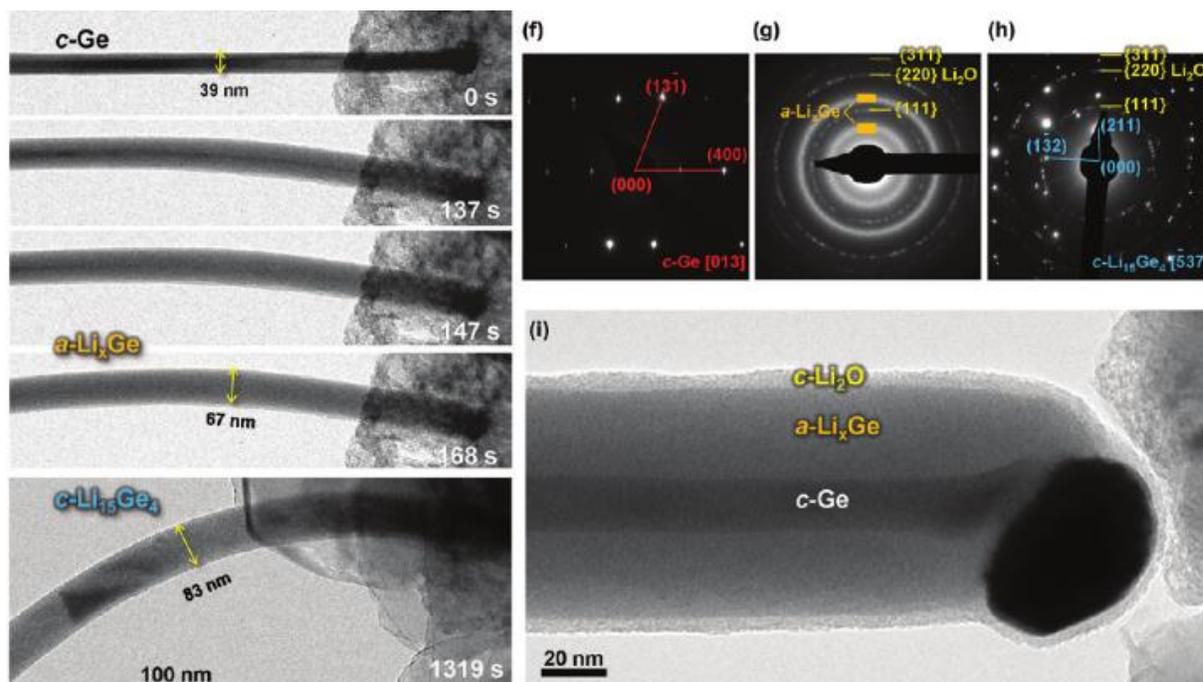


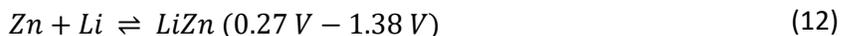
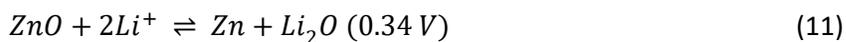
Figura 6. Micrografías MET *In situ* durante la intercalación de Li en los nanoalambres de Ge (X. H. Liu et al., 2011).

Liu y colaboradores estudiaron mediante cálculos de la teoría funcional de la densidad la interacción entre los iones de Li y la estructura $c\text{-Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ identificando posiciones de mínima energía y la formación y ruptura de enlaces según la distancia entre los átomos, identificando los productos de las distintas reacciones en la estructura (H. X. Liu et al., 2020).

1.1.4. ZnO como electrodo para baterías de iones de Li

Huang y colaboradores estudiaron el desempeño electroquímico de nanoláminas de óxido de zinc (ZnO) en el almacenamiento de Li^+ . Durante los ciclos de carga y descarga observaron picos anódicos y catódicos

atribuidos a las reacciones de conversión (Ecuación 11) y aleación (Ecuación 12) descritas a continuación (Huang et al., 2011):



Sin embargo, estas reacciones únicamente se observaron en las nanoláminas de ZnO pero no en el material comercial; esto fue atribuido a la presencia de poros en la superficie de las nanoláminas, lo cual permitió mejorar la capacidad y el desempeño a lo largo de 100 ciclos de carga y descarga (Huang et al., 2011).

Por otro lado, Zhang y colaboradores demostraron que la intercalación de los Li^+ en nanoalambres de ZnO generó grietas en su superficie a causa del estrés superficial al momento de la inserción de los iones de Li en la estructura cristalina, esto promovió la aparición de múltiples regiones con dominio de nanocristales que divide al nanoalambre en un segmento superficial con Li y un núcleo interno sin Li, (Figura 7).

Por otra parte, la tensión de compresión en el núcleo pristino retardó la reacción electroquímica y da lugar a una intercalación desigual en la sección transversal, lo que condujo a una transición del material original a uno más frágil (Y. Zhang et al., 2015). Además, se observó que las nanopartículas metálicas de Zn se aglomeran durante la reacción de conversión, lo cual indica que las nanopartículas de Zn^0 bloquearon la vía de transporte del Li^+ y redujeron la velocidad de migración del frente de reacción. Sin embargo, la dispersión de nanocristales metálicos y el crecimiento no homogéneo de estos son un fenómeno común en los electrodos a base de óxidos (Y. Zhang et al., 2015).

Yan y colaboradores fabricaron electrodos cuyo material activo consiste en nanohojuelas de ZnO crecidas sobre la superficie de hilos de carbono. Los autores observaron que los iones de Li reaccionaban en la superficie de las hojuelas de ZnO y que al estar crecidas en la tela de carbono permitieron al electrón, liberado en la reacción, moverse libremente hasta llegar al colector de corriente, lo cual dio lugar a una capacidad de 1,750 y 1,040 mAhg^{-1} a 0.1 y 1.0 Ag^{-1} con una eficiencia de 94% y 95%, respectivamente. Este trabajo avanzó en la identificación de las reacciones mediante voltametría cíclica (Yan, et. al., 2019).

Recientemente, Zhou y colaboradores estudiaron el desempeño de un material poroso de ZnMn_2O_4 en el almacenamiento de Li^+ . Este óxido mixto presentó los picos reversibles correspondientes a las reacciones

de conversión y aleación del Zn, asimismo, entregó una capacidad específica de 950 mAhg^{-1} con una eficiencia coulombica de casi 100% después de 260 ciclos de carga y descarga (Zhou et al., 2022).

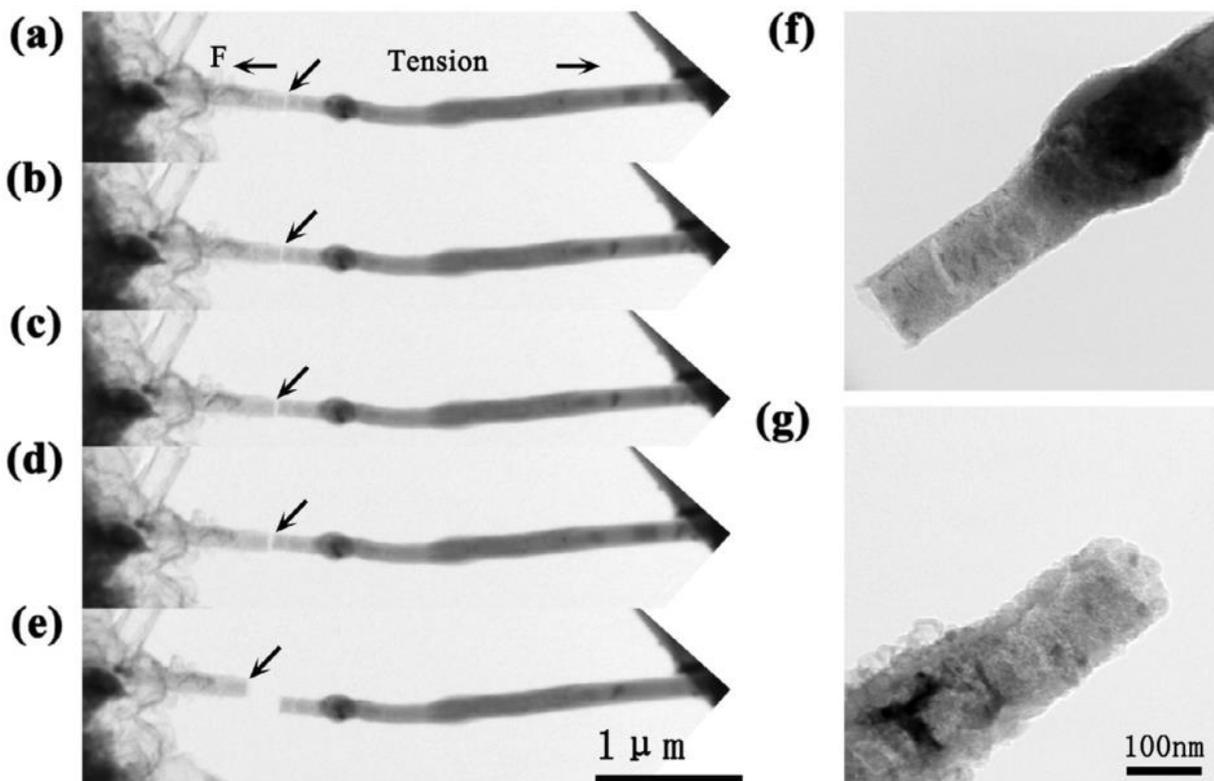


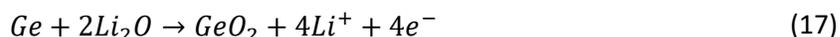
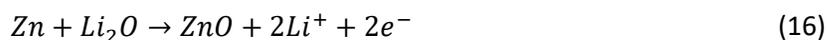
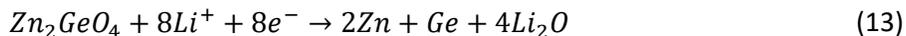
Figura 7. Micrografías de MET *In situ* de las fracturas causadas por la intercalación del Li en el ZnO (Y. Zhang et al., 2015).

1.1.5. Zn_2GeO_4 como electrodo para baterías de iones de Li

Actualmente, existen estudios preliminares prometedores sobre el potencial del germanato de zinc ($h\text{-Zn}_2\text{GeO}_4$) en el almacenamiento de Li^+ . Zou y colaboradores soportaron nanobarras de $h\text{-Zn}_2\text{GeO}_4$ sobre óxido de grafeno y estudiaron sus propiedades electroquímicas como material activo en ánodos de baterías de iones de Li. Observaron que la eficiencia del electrodo mejoró conforme se incrementa el contenido de óxido de grafeno, debido a las propiedades elásticas del material que mitigaron la expansión volumétrica del $h\text{-Zn}_2\text{GeO}_4$, y al mismo tiempo se creó una red conductora que promovió la movilidad de los electrones (Zou et al., 2014).

Durante los ciclos de carga y descarga se observaron picos atribuidos a las reacciones de conversión (13, 16 y 17) y aleación (14 y 15) del $h\text{-Zn}_2\text{GeO}_4$ (Zou et al., 2014), las cuales demostraron que el material tiene

la propiedad de almacenar Li^+ , y se identificaron las siguientes reacciones anódicas (16-17) y catódicas (13, 14 y 15).



Similarmente, Zhang y colaboradores utilizaron nanobarras de $h\text{-Zn}_2\text{GeO}_4$ crecidas sobre fibras de carbono como material activo para el almacenamiento de Li^+ . El electrodo a base de $h\text{-Zn}_2\text{GeO}_4/\text{C}$ entregó una capacidad específica de 1302 mAhg^{-1} con una eficiencia del 99.9% después de 200 ciclos de carga y descarga. Mientras que el electrodo no soportado de $h\text{-Zn}_2\text{GeO}_4$ presentó una la capacidad específica de aproximadamente 400 mAhg^{-1} después de 100 ciclos. Es evidente que el soporte de carbono mejora las propiedades electroquímicas del $h\text{-Zn}_2\text{GeO}_4$, puesto que amortigua la expansión volumétrica y mejora el transporte electrónico del electrodo durante las reacciones de inserción y extracción de los iones de Li (L. Zhang et al., 2016).

Lo anteriormente mencionado demuestra el potencial que tienen los nanomateriales a base de Ge, Zn y $h\text{-Zn}_2\text{GeO}_4$ en el almacenamiento de Li^+ . Por tanto, es fundamental continuar con el desarrollo e investigación de este tipo de nanomateriales, apoyado con cálculos de la teoría funcional de la densidad como herramienta para profundizar en su comprensión y mejorar sus propiedades electroquímicas con el propósito de fabricar ánodos de baterías recargables de iones de Li con valores altos de capacidad específica y un desempeño estable.

1.2. Hipótesis

El desarrollo de electrodos anódicos a base de $h\text{-Zn}_2\text{GeO}_4$ presentará mejores propiedades electroquímicas en el almacenamiento de iones de Li en comparación a la mezcla de las fases ZnO , GeO_2 , $c\text{-Zn}_2\text{GeO}_4$ y $h\text{-Zn}_2\text{GeO}_4$.

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo general

Sintetizar y caracterizar nanopartículas de $h\text{-Zn}_2\text{GeO}_4$ para su aplicación como material activo de electrodos anódicos en baterías de iones de Li.

1.3.2. Objetivos específicos

- Sintetizar nanopartículas de $h\text{-Zn}_2\text{GeO}_4$ mediante el método Pechini.
- Caracterizar las propiedades fisicoquímicas de las nanopartículas por microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopia de energía dispersiva (EED), difracción por rayos X (DRX), microscopía electrónica de transmisión (MET), espectroscopia Raman, espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (IR-TF) y espectroscopia Ultra violeta-Visible (Uv-Vis).
- Fabricar electrodos de trabajo a base de las nanopartículas de $h\text{-Zn}_2\text{GeO}_4$
- Ensamblar baterías tipo moneda CR2032 en modalidad media celda con el electrodo de trabajo a base de nanopartículas de $h\text{-Zn}_2\text{GeO}_4$.
- Estudiar el desempeño del electrodo mediante técnicas de caracterización electroquímica: voltametría cíclica, ciclos de carga y descarga galvanostática y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE).
- Simular las estructuras $h\text{-Zn}_2\text{GeO}_4$ y $\text{Li}_n\text{Zn}_2\text{GeO}_4$, mediante cálculos de primeros principios basados en la Teoría Funcional de la Densidad (TFD) utilizando el paquete de simulación Vienna *ab initio* (PSVA).

Capítulo 2. Metodología

En este capítulo se presentan los procedimientos experimentales y teóricos utilizados para la síntesis de nanopartículas de $h\text{-Zn}_2\text{GeO}_4$, su caracterización fisicoquímica y evaluación electroquímica, así como, la simulación teórica tanto de la estructura cristalina de la muestra como sus deformaciones por efecto del proceso de inserción de los iones de Li en su celda unitaria.

2.1. Materiales y reactivos

Para llevar a cabo la síntesis del material activo se utilizaron los siguientes reactivos: Óxido de germanio IV (GeO_2 , Sigma Aldrich $\geq 99.99\%$), Nitrato de zinc hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, Jalmek), ácido nítrico (HNO_3 , Sigma Aldrich, 70%) y L-(+)- ácido tartárico ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$, sigma aldrich $\geq 99.95\%$).

2.2. Síntesis de nanopartículas de $h\text{-Zn}_2\text{GeO}_4$

La síntesis de $h\text{-Zn}_2\text{GeO}_4$ fue llevada a cabo mediante el método de precursor polimérico (Figura 8), también conocido como método Pechini, el cual consiste en aprovechar la peculiaridad de ciertos compuestos polifuncionales para formar ligandos al disociarse en solución, y así, funcionar como un agente quelante para formar complejos a partir de estos ligandos que están en la estructura polimérica y diversos iones metálicos (Pechini, 1967).

Para formar el complejos metálico se prepara una solución donde se disocian los precursores, en este caso se disolvió nitrato de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) y óxido de germanio (GeO_2) en ácido nítrico (HNO_3) con una relación de 2:1, según la ecuación 18. Enseguida se añade una solución acuosa con el agente quelante, ácido tartárico ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$) con una relación 1:0.017, el cual posee los grupos funcionales hidroxilo (-OH) y carboxilo (-COOH) que al disolverse en agua pasan a ser los iones H^+ y COO^- , respectivamente.

Esta solución se mantiene en agitación durante 24 h para permitir la disociación completa de los precursores. Posteriormente, los precursores se han disociado en iones de Zn^{2+} y Ge^{4+} , los cuales interaccionan con los sitios activos del agente quelante cuando se aumenta la temperatura a 75°C durante 2 h, favoreciendo la formación de un compuesto de coordinación, denominado complejo organometálico.

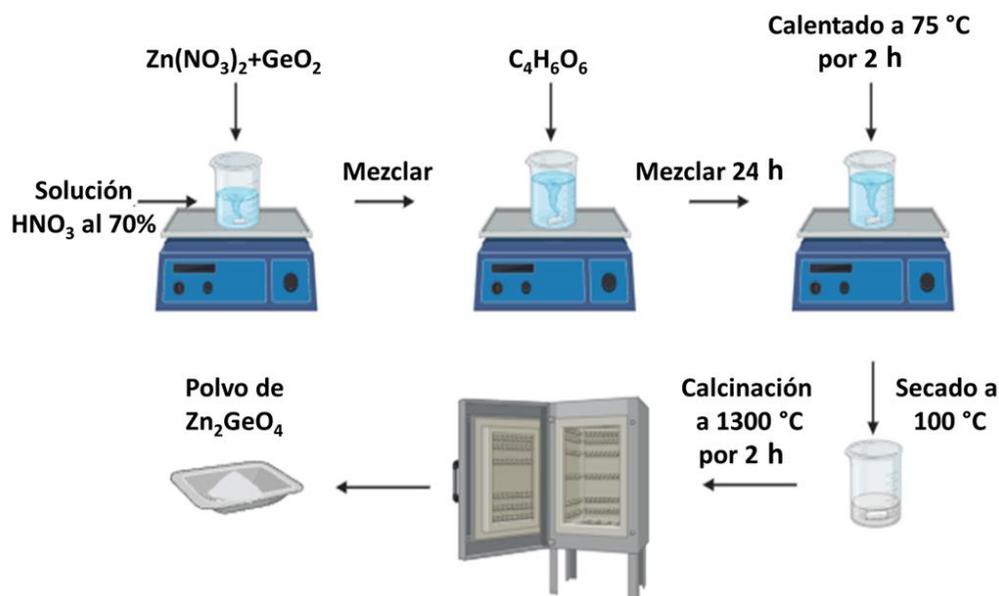
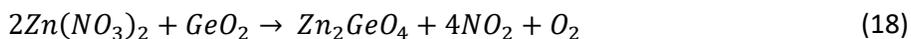


Figura 8. Esquema del proceso de síntesis de nanopartículas de $h\text{-Zn}_2\text{GeO}_4$ por el método Pechini.

Una vez formado el complejo, el ácido nítrico se evapora para obtener un xerogel compuesto por una parte orgánica y óxidos metálicos, en este caso particular los óxidos de zinc (ZnO) y germanio (GeO_2) forman una matriz polimérica. Este xerogel calcina a $1300\text{ }^\circ\text{C}$ con una rampa de temperatura de $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ dando como resultado un óxido mixto con la fase cristalina deseada de Zn_2GeO_4 .

Con el objetivo de tener un punto de referencia y encontrar el efecto que la fase hexagonal de Zn_2GeO_4 tiene en el almacenamiento de Li^+ , se sintetizó una mezcla de los óxidos individuales ($2\text{ZnO} + \text{GeO}_2$) mediante un procedimiento parecido al de la fase hexagonal, pero sin agregar un agente quelante y con un tratamiento térmico a $700\text{ }^\circ\text{C}$ para favorecer la oxidación completa de la muestra. Por último, al material recuperado se le aplicó un tratamiento por molienda de bolas para obtener un polvo fino.

2.3. Caracterización fisicoquímica de nanopartículas de $h\text{-Zn}_2\text{GeO}_4$

Las nanopartículas de $h\text{-Zn}_2\text{GeO}_4$ y el blanco fueron caracterizadas por diversos métodos fisicoquímicos, con el propósito de estudiar sus características y propiedades principales. Los cuales se detallan a continuación.

2.3.1. Morfología, composición elemental y estructura cristalina

Con la intención de conocer el tamaño de las partículas, morfología y la composición elemental de la muestra, se realizó un análisis por MEB equipado con un detector de EED. Esta caracterización se fundamenta en la interacción entre electrones y materia. Aunque diversos fenómenos son producto de esta interacción (Figura 9), únicamente tres de estos son de interés en esta técnica de caracterización, siendo el primero la detección de electrones secundarios, los cuales se generan a partir de interacciones inelásticas con los átomos superficiales del material.

Esta detección proporciona imágenes detalladas de la topografía del material. En segundo lugar, la detección de electrones retrodispersados, los cuales surgen de interacciones elásticas entre el haz de electrones y los átomos del espécimen. Estos electrones retrodispersados son sensibles al número atómico, lo que permite identificar diferentes fases y densidades presentes en el material. Por último, la detección de rayos X emitidos por la muestra cuando el haz de electrones incide sobre ella. Esta emisión de rayos X se produce debido al desprendimiento de electrones en los átomos del material, lo que resulta en saltos energéticos entre orbitales, emitiendo fotones en el proceso, los cuales permiten identificar los elementos presentes en la muestra (Faraldos & Goberna, 2004).

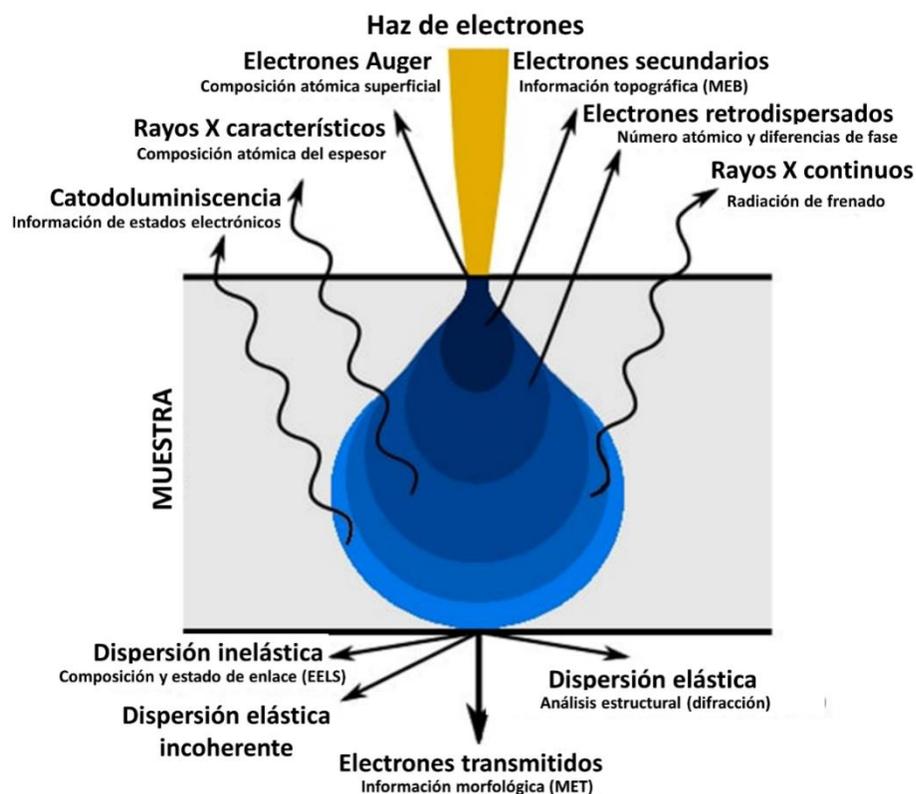


Figura 9. Fenómenos en la interacción del haz de electrones con la muestra (ATRIA Innovation, 2024).

Mientras que la microscopía electrónica de barrido (MEB) se enfoca en la recolección de información por la interacción superficial de los electrones con la muestra, la microscopía electrónica de transmisión (MET) se especializa en los fenómenos de interacción de los electrones transmitidos a través de la muestra (Figura 9). Estos electrones transmitidos también pueden brindar información sobre la muestra debido a la dispersión elástica de los electrones al interactuar con la muestra, dando lugar a un fenómeno de difracción. Estos electrones al estar cargados, producen luz al impactar con un detector, y, utilizando esta luz se pueden producir imágenes de alta calidad de la muestra. Esta técnica permite identificar planos cristalinos, distancias interplanares, límites de grano y tamaños de partícula (Faraldos & Goberna, 2004).

Es de gran interés comprobar que la muestra sintetizada posee la estructura hexagonal buscada. Para ello, la estructura cristalina de las nanopartículas de Zn_2GeO_4 fue determinada por DRX. Con esta técnica es posible identificar la distancia interplanar que generan difracción en los materiales, y con ello es posible conocer la estructura cristalina que los caracteriza. El funcionamiento de esta técnica se basa en la interacción entre los rayos X y los átomos presentes en la muestra, la cual es descrita por la ley de Bragg ($h\nu = 2d \sin 2\theta$) (Leng, 2013), la longitud de onda de estos fotones es de 0.154 nm lo que le permite difractar con los átomos del material y, al tener un acomodo periódico se pueden identificar, mediante interferencia constructiva de las ondas según se varía el ángulo de incidencia, los principales planos cristalinos característicos, tamaño de cristal y tipo de estructura cristalina (Faraldos & Goberna, 2004). El tamaño de cristal se calculó con la ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (19)$$

Donde D representa el tamaño de cristalita, k es la constante de Scherrer (0.94 para partículas esféricas), λ es la longitud de onda de los rayos X (0.154 nm), β es el ancho de a media altura del pico de difracción y θ es el ángulo de incidencia (Patterson, 1939).

2.3.2. Propiedades ópticas y electrónicas

Las propiedades ópticas y electrónicas del material se evaluaron mediante espectroscopia UV-Vis, para identificar la conductividad electrónica del material al calcular el ancho de banda prohibida mediante el método Kubelka Munk (Macyk et al., 2018) (ecuación 20). Esta técnica de caracterización se fundamenta

en la ley de absorción, también conocida como ley de Lambert-Beer ($A = -\log T$) (Skoog et al., 2014), que se aplica específicamente en las longitudes de onda correspondientes al rango ultravioleta-visible (190-900 nm) y consiste en la medición de la cantidad de luz absorbida o transmitida por la muestra cuando es irradiada. Este proceso da como resultado la obtención de un espectro que exhibe las longitudes de onda electromagnéticas en las cuales ocurren transiciones electrónicas (Skoog et al., 2014).

$$(F(R_{\infty})hv)^{\frac{1}{\gamma}} = B(hv - E_g) \quad (20)$$

Donde h es la constante de Planck, $F(R_{\infty})$ es la función de Kubelka Munk, v es la frecuencia del fotón, B es una constante de proporcionalidad, E_g es la energía de banda prohibida y el factor γ puede ser 0.5 o 2 para una energía de banda prohibida directa o indirecta.

Con el propósito de explorar la estructura molecular y los modos de vibración de los enlaces del material, se llevaron a cabo estudios de espectroscopia IR-TF y Raman. La espectroscopia Raman se basa en la dispersión tanto elástica como inelástica de la luz incidente. Cuando la luz se dispersa de forma elástica, lo hace con la misma frecuencia que la proveniente de la fuente (Dispersión Rayleigh). Por otro lado, cuando se dispersa de manera inelástica, la frecuencia y, por ende, la energía puede variar, este último caso se denomina dispersión Raman. En presencia de dispersión inelástica, parte de la energía proveniente de la fuente se transfiere a la molécula, induciendo vibraciones. Si la energía de vibración supera la energía del fotón incidente, se denomina dispersión Stokes; si es menor, se conoce como dispersión Anti-Stokes. La dispersión Stokes es más probable y presenta mayor intensidad que la Anti-Stokes, por lo que los estudios Raman se realizan generalmente en la región Stokes (Faraldos & Goberna, 2004; Skoog et al., 2014).

Por otro lado, la espectroscopia infrarroja (IR-TF) es una técnica que se basa en la absorción de radiación en el rango del espectro infrarrojo. Las moléculas se modelan como cuerpos conectados por resortes, en analogía a los átomos y sus enlaces respectivamente. Si bien clásicamente un sistema de resortes puede vibrar en rangos de energía continuos al ser descritos según el oscilador armónico, las moléculas se comportan de manera cuántica y, por lo tanto, tienen ciertos rangos de energía permitidos, lo que activa modos de vibración específicos dependiendo de la longitud de onda. Además, cada modo de vibración absorbe un rango particular de energías, lo que permite identificar modos de vibración característicos para cada material, actuando como una huella dactilar de la muestra. Ambas técnicas espectroscópicas son

complementarias y permiten la identificación precisa de sustancias orgánicas e inorgánicas (Leng, 2013; Skoog et al., 2014).

2.4. Fabricación del electrodo y ensamblaje de la celda

Para la elaboración de los ánodos a partir de las nanopartículas de $h\text{-Zn}_2\text{GeO}_4$ (material activo) se utilizaron dos procedimientos distintos, que se describen a continuación:

- **Procedimiento estándar:** primero se preparó una pasta con polvo de material activo (80%), carbono super P (10%), fluoruro de polivinilideno (10%) con la cantidad adecuada de N-metilpirrolidona. La pasta resultante se utilizó para recubrir una lámina de cobre, después se secó a 80 °C al vacío durante 12 horas y luego se perforó para obtener los electrodos de trabajo con el diámetro deseado.
- **Procedimiento modificado:** primero se mezcló polvo de material activo (70%), grafeno (10%), carbono super P (10%), fluoruro de polivinilideno (10%) en la cantidad deseada de N-metilpirrolidona. Después, con la mezcla resultante se recubrió una lámina de cobre. La cual se secó a 80 °C al vacío durante 12 horas. Una vez removido el solvente, la película resultante se perforó para obtener los electrodos de trabajo modificados.

Estos electrodos se utilizaron para ensamblar celdas tipo moneda CR2032, las cuales utilizaron hojas de litio como contra electrodo, membrana Celgard 2500 como separador y un electrolito 1.0 M de LiPF_6 en carbonatos de etileno (EC), dietilo (DEC) y fluoroetileno (FEC) en relación 1:1:0.1, respectivamente. Todas las celdas se ensamblaron en atmósfera controlada de gas inerte, con concentración de O_2 y $\text{H}_2\text{O} < 0.1$ PPM.

Tabla 3. Nomenclatura para los electrodos fabricados por ambos procedimientos

Nombre del electrodo	Descripción
B_0	Blanco sin grafeno
B_{1G}	Blanco con grafeno
M_0	$h\text{-Zn}_2\text{GeO}_4$ sin grafeno
M_{1G}	$h\text{-Zn}_2\text{GeO}_4$ con grafeno

Para la evaluación electroquímica, se hizo una comparación entre los electrodos fabricados mediante los dos procedimientos, por lo que, en la Tabla 3 se desglosa la nomenclatura con la que se referirá a los distintos electrodos.

2.5. Caracterización electroquímica de la celda

Las celdas ensambladas con los electrodos anódicos a base de los materiales sintetizados se caracterizan mediante técnicas galvanostáticas y potencioestáticas para analizar su comportamiento electroquímico durante los procesos de carga (extracción de Li⁺) y descarga (inserción de Li⁺).

2.5.1. Reacciones de intercalación y pseudocapacitancia

La técnica de voltametría cíclica (VC) permite estudiar el comportamiento de la corriente en respuesta a la variación lineal del potencial aplicado a una determinada velocidad de barrido, la cual determina qué tan rápido o lento se recorre la ventana de potencial. En este trabajo se utilizó una ventana de potencial de 0.01 a 3.0 V vs Li/Li⁺ para identificar los potenciales y corrientes de reducción y de oxidación de la muestra y el blanco, permitiendo verificar que sus electrodos fueron capaces de almacenar energía de manera reversible.

La energía total almacenada se puede separar en tres tipos de contribuciones, una propia de las reacciones de intercalación del ion de Li en la estructura, otra debido al intercambio de cargas entre los iones y la superficie atómica (pseudocapacitancia), y otra contribución no-faradaica debida a los procesos no reversibles. Estas contribuciones se determinaron mediante la ecuación de potencia (Dunn et al., 2007), ecuación 21:

$$i(V) = av^b \quad (21)$$

Donde i representa la corriente medida a un determinado potencial V y v es la velocidad de barrido; a y b son parámetros ajustables. Existen dos condiciones bien definidas para los valores de b : $b = 0.5$ describe a la energía almacenada a causa de las reacciones de intercalación; mientras que $b = 1.0$ define la energía almacenada debida a las contribuciones capacitivas. A causa de que los valores de b

representan proporciones del mismo valor, se puede definir a la corriente de la siguiente manera (Dunn et al., 2007):

$$i(V) = k_1 v + k_2 v^{\frac{1}{2}} \quad (22)$$

Donde se describe a la corriente $i(V)$ como la suma de las contribuciones faradaicas y no faradaicas según la potencia a la que se eleva la velocidad de barrido v . Estas contribuciones de procesos capacitivos y de procesos de difusión son representados por $k_1 v$ y $k_2 v^{\frac{1}{2}}$, respectivamente, y pueden ser determinadas siempre y cuando la ecuación 22 presente un comportamiento lineal del tipo ($y = mx + b$), por tanto, se transforma en la ecuación 23:

$$\frac{i(V)}{v^{\frac{1}{2}}} = k_1 v^{\frac{1}{2}} + k_2 \quad (23)$$

Donde $\frac{i(V)}{v^{\frac{1}{2}}}$ y $v^{\frac{1}{2}}$ son variables, $m = k_1$ y $b = k_2$.

La caracterización por voltametría cíclica se llevó a cabo variando la velocidad de barrido de 0.1 mVs⁻¹ a 3.2 mVs⁻¹ en una ventana de potencial de 0.01 (V vs Li/Li⁺) a 3.0 (V vs Li/Li⁺).

2.5.2. Coeficiente de difusión

La difusión de los iones de Li en los electrodos se calculó a partir de los resultados obtenidos por VC. La relación lineal entre los picos máximos de corriente $i(V)$ y la raíz cuadrada de la velocidad de barrido $v^{\frac{1}{2}}$ sugiere un proceso de difusión controlada y permite determinar los coeficientes correspondientes al resolver la ecuación de Randles-Sevcik (Rodríguez et al., 2022):

$$i(V) = 0.4463 \left(\frac{F^3}{RT} \right)^{\frac{1}{2}} n^{\frac{3}{2}} A D^{\frac{1}{2}} C v^{\frac{1}{2}} \quad (24)$$

Donde $i(V)$ es la corriente correspondiente a un pico ocasionado por una reacción redox, F es la constante de Faraday, R es la constante de los gases ideales, T es la temperatura a la que se llevaron a cabo los experimentos, n es el número de electrones, A es el área superficial del electrodo, D es el coeficiente de difusión, C es la concentración molar y v es la velocidad de barrido.

Por otro lado, mediante el estudio de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) durante la carga y la descarga también se puede determinar el coeficiente de difusión mediante la siguiente ecuación:

$$D = \frac{R^2 T^2}{2A^2 n^4 F^4 c^2 \sigma^2} \quad (25)$$

Donde D es el coeficiente de difusión, R es la constante de los gases ideales, T es la temperatura a la que se llevaron los experimentos, A es el área superficial del electrodo, n es el número de electrones, F es la constante de Faraday, c es la concentración molar del Li y σ es el factor de Warburg. Este último puede ser calculado al determinar la pendiente en la relación lineal entre la parte real de la impedancia Z_{Re} y la raíz cuadrada de la frecuencia $\omega^{-1/2}$ (Rodríguez et al., 2022). El estudio de EIE se realizó en un rango de frecuencias de 10 kHz a 10 mHz.

2.5.3. Ciclabilidad y eficiencia

Con el fin de estudiar el desempeño de los electrodos a base de $h\text{-Zn}_2\text{GeO}_4$ y el blanco durante la inserción y extracción de los iones de Li, las celdas fueron sometidas a un proceso de ciclado galvanostático aplicando diferentes densidades de corriente, 65, 100 y 130 mA g^{-1} en una ventana de potencial de 0.01 (V vs Li/Li⁺) a 3.0 (V vs Li/Li⁺); llevando el electrodo a condiciones extremas para determinar su capacidad específica, eficiencia coulombica, polarización y estabilidad. Además, se estudió el cambio de la resistencia de los electrodos antes y después del proceso de ciclado, lo cual se realizó mediante EIE.

2.6 Simulación

Se realizaron cálculos teóricos utilizando la teoría del funcional de la densidad (TFD) implementada en el paquete de simulación Vienna Ab initio (PSVA). Las energías de intercambio-correlación se aproximaron utilizando la aproximación del gradiente generalizado (AGG) con la parametrización de Perdew-Burke-

Ernzerhof (PBE) (Perdew et al., 1996). Los estados electrónicos son representados mediante ondas planas, donde la energía de corte fue optimizada. Las interacciones entre iones y electrones fueron modelados mediante el método de ondas planas aumentadas (PAW) (Blöchl, 1994; Kresse & Joubert, 1999). La información sobre la estructura de la fase $h\text{-Zn}_2\text{GeO}_4$ fue obtenida utilizando el sitio de *The Materials Project* y posteriormente fue modificada mediante el uso del software de visualización VESTA (Momma & Izumi, 2011).

El muestreo de la zona de Brillouin se llevó a cabo mediante el esquema de puntos especiales de Monkhorst-Pack (Monkhorst & Pack, 1976). La difusión de Li a través de $h\text{-Zn}_2\text{GeO}_4$ se investigó utilizando el método de banda elástica ajustada (BEA) con la modificación de imagen ascendente (Henkelman et al., 2000).

También, se llevaron a cabo cálculos de Dinámica Molecular Ab Initio (DMAI) para evaluar la función de distribución radial a lo largo de la inserción de Li; la temperatura se controló mediante el uso del método de Nosé-Hoover. Tanto los cálculos de propiedades electrónicas, como la función de distribución radial fueron obtenidos con el software VASPKIT (V. Wang et al., 2021).

El proceso de relajación estructural para la estructura hexagonal de Zn_2GeO_4 consiste en encontrar tres parámetros estructurales; la energía de corte de las ondas planas que describen a los electrones dentro del sistema, el mallado de puntos K empleada para definir la primera zona de Brillouin y el parámetro de red que define el volumen de la celda.

2.6.1. Energía de formación

Para estudiar la estabilidad termodinámica a lo largo del proceso de inserción de los iones en la estructura se obtienen valores de energía de formación, donde, valores negativos de esta se consideran como favorables termodinámica, es decir, la estructura acepta el ion insertado. La energía de formación se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$E_f = \frac{E_{\text{Li}_n\text{Zn}_2\text{GeO}_4} - E_{\text{Zn}_2\text{GeO}_4} - n_{\text{Li}}\mu_{\text{Li}}}{n_{\text{Li}}} \quad (26)$$

Donde $E_{\text{Zn}_2\text{GeO}_4}$ es la energía total obtenida para la estructura de $h\text{-Zn}_2\text{GeO}_4$ pura, $E_{\text{Li}_n\text{Zn}_2\text{GeO}_4}$ es la

energía total del sistema con una cantidad n de iones insertados en la estructura, n_{Li} es el número de iones insertados en la estructura y μ_{Li} es el potencial químico del Li. Este último término es definido como:

$$\mu_{Li} = \frac{E_{Li}}{n_{Li}} \quad (27)$$

Donde E_{Li} es la energía total del sistema relajado de Li puro, y n_{Li} es el número de Li.

2.6.2. Voltaje de circuito abierto (Teórico)

El proceso de almacenamiento de Li en el compuesto $h\text{-Zn}_2\text{GeO}_4$ es estudiado mediante la inserción sistemática de átomos de Li en el material huésped. Para evaluar las propiedades electroquímicas del material, se calcula el perfil de voltaje de circuito abierto (VCA) considerando la siguiente reacción:



Donde x es la cantidad de Li presente en el material. El VCA fue calculado mediante la siguiente ecuación:

$$VCA = - \frac{E_{Li_{x2}Zn_2GeO_4} - E_{Li_{x1}Zn_2GeO_4} - (x2 - x1)\mu_{Li}}{(x2 - x1)e} \quad (29)$$

Donde $E_{Li_{x2}Zn_2GeO_4}$ y $E_{Li_{x1}Zn_2GeO_4}$ son las energías totales de los dos diferentes sistemas. $x2$ y $x1$ son la cantidad de Li presente en la estructura, μ_{Li} es el potencial químico del litio y e es la carga elemental del electrón.

Así mismo, el VCA es graficado respecto a su capacidad gravimétrica (Q), la cuál se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$Q = \frac{xFz}{M_{Zn_2GeO_4}} \quad (30)$$

Donde F es la constante de Faraday, z es la valencia del ion, que en este caso es +1, x es la cantidad de Li presente en el sistema y $M_{Zn_2GeO_4}$ es el peso molecular del material activo.

2.6.3. Función de distribución radial

En general, los cálculos de dinámica molecular usan la teoría clásica o mecánica Newtoniana para describir el movimiento a escala atómica, y a la vez, se usa la mecánica estadística para tratar un sistema de muchos cuerpos bajo distintas condiciones. Así pues, definiendo la cantidad de estructuras que se crean según un determinado tiempo, se pueden mapear las distintas posiciones atómicas a una determinada temperatura. El control de la temperatura se puede hacer mediante un termostato, esto es un parámetro que permite definir el colectivo en el cual se encuentra el sistema. Para este trabajo se usa un colectivo canónico, es decir, se pone a la estructura cristalina bajo condiciones de número de partículas, volumen y temperatura constante (NVT) (Prasad et al., 2021).

Una vez realizados los cálculos de dinámica molecular de primeros principios se calcula la función de distribución radial:

$$g_{AB}(r) = \frac{L^3}{N_A N_B} \frac{\sum_{A,B}^{N_A N_B} n_{AB}(r)}{4\pi r^2 dr} \quad (31)$$

Esta función describe la probabilidad de encontrar a una partícula A , a partir de una partícula B , según un determinado radio r . Esta herramienta sirve para estudiar los enlaces entre átomos. Así pues, en un material con un ordenamiento atómico periódico se deberán encontrar picos de probabilidad correspondientes a las distancias de enlace entre dos átomos. Con esto en mente, mediante la variación de esta función según se inserta el ion de Li, se puede inferir cuándo se rompe o se forma un enlace dentro de la estructura (H. X. Liu et al., 2020).

Capítulo 3. Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados experimentales y teóricos más relevantes obtenidos en el presente trabajo, así como su discusión e interpretación.

3.1 Caracterización fisicoquímica

3.1.1. Morfología, composición elemental y estructura cristalina

En la Figura 10 se muestran los resultados del estudio de morfología y estructura cristalina. Para conocer la topografía de la muestra se estudian las micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido, Figura 10f. Se observan partículas de $h\text{-Zn}_2\text{GeO}_4$ policristalinas solidificadas debido a la temperatura de calcinación, ya que supera la temperatura de fusión del GeO_2 (1,115 °C) y se acerca a la temperatura de fusión del ZnO (1,975 °C), con un tamaño máximo de 5 μm , sin ninguna geometría particular.

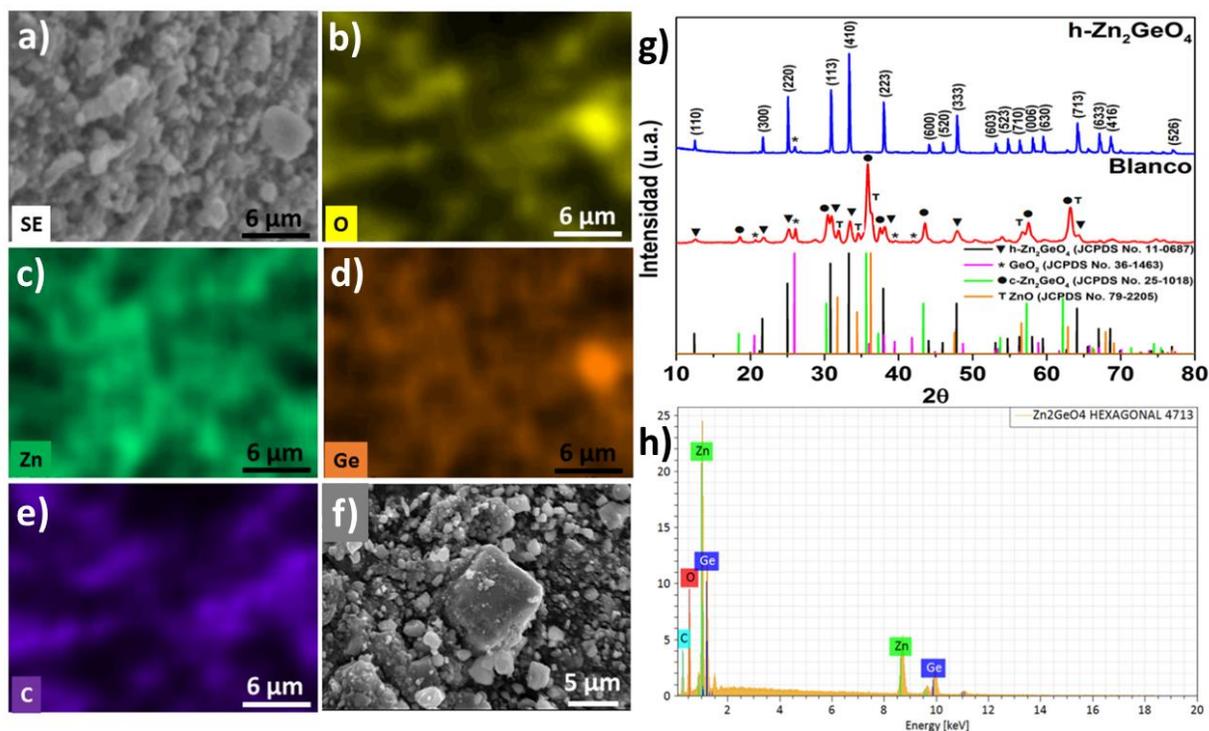


Figura 10. a-e) Resultados de EED para la fase $h\text{-Zn}_2\text{GeO}_4$, g) patrón de difracción para el blanco y la fase $h\text{-Zn}_2\text{GeO}_4$ f) micrografía de microscopía electrónica de barrido de $h\text{-Zn}_2\text{GeO}_4$

En el estudio de EED se obtuvieron las imágenes de las Figuras 10a-e y 10h, en las que se puede identificar la composición elemental de la muestra. Las cuales muestran la presencia de oxígeno (O), zinc (Zn) y germanio (Ge) que son los elementos esperados del material, en las proporciones reportadas previamente correspondientes a la estequiometría de la fase hexagonal. (Masjedi-Arani & Salavati-Niasari, 2017).

Los resultados de difracción de rayos X, (Figura 10g), muestran el patrón de difracción de la fase $h\text{-Zn}_2\text{GeO}_4$ (línea azul) y del blanco (línea roja). Ambos difractogramas son comparados con las cartas cristalográficas de: ZnO, GeO_2 , $c\text{-Zn}_2\text{GeO}_4$ y $h\text{-Zn}_2\text{GeO}_4$ (barras de color naranja, rosa, verde y negro, respectivamente) obtenidas de la base de datos JCPDS. Al comparar los picos, se observa que el patrón de difracción del blanco difiere de los picos característicos de la carta cristalográfica JCPDS 11-0687 asociada a la fase $h\text{-Zn}_2\text{GeO}_4$, este resultado resalta la importancia del uso de quelantes para la obtención de la fase $h\text{-Zn}_2\text{GeO}_4$. Por otro lado, el difractograma asociado a la muestra coincide con todos los picos característicos, tanto en posición como intensidad relativa de la estructura cristalina del $h\text{-Zn}_2\text{GeO}_4$, de acuerdo con la carta cristalográfica JCPDS No. 011-0687.

Se identifican los planos cristalinos (110), (300), (220), (113), (410), (223), (600), (520), (333), (603), (523), (710), (006), (630), (713), (633), (416) y (526), que son típicos de una estructura cristalina en fase hexagonal tipo Willemita, cuyo plano cristalino característico es el (410), localizado a los $33.3^\circ 2\theta$, con parámetros de red $a = 14.23 \text{ \AA}$ y $c = 9.53 \text{ \AA}$ y grupo espacial R-3 (148); con un tamaño de cristal calculado en 40.81 nm.

Se identificó un pico de baja intensidad localizado en $25.9^\circ 2\theta$ (marcado con asterisco), que se atribuye al plano (101) del GeO_2 (JCPDS No. 036-1463), por lo que se sugiere que la muestra presenta bajas impurezas. Por otro lado, el difractograma asociado al blanco muestra coincidencia con picos de diferentes fases, lo que sugiere que está compuesto por una mezcla de fases de ZnO, GeO_2 y Zn_2GeO_4 en fase hexagonal y cúbico de acuerdo con las cartas cristalográficas JCPDS No. 01-079-2205, No. 036-1463, No. 011-0687 y No. 00-25-1018 respectivamente (Figura 10g). Es importante resaltar que el método de síntesis seleccionado permitió obtener la fase buscada con una alta pureza.

3.1.2. Propiedades ópticas y electrónicas.

Los estudios realizados mediante espectroscopia infrarroja por IR-TF y espectroscopia Raman se presentan en la Figura 11 a y 11b, en las que se indica la posición de los picos característicos en los espectros. En la Tabla 3 se muestra un resumen de los modos vibracionales activos en Raman e IR-TF para ZnO, GeO_2 y

Zn_2GeO_4 , que, de acuerdo con los vistos en DRX, son los compuestos presentes en el blanco y en nuestro material activo. Por espectroscopia Raman (Figura 11a), se identificaron las bandas de absorción atribuidas a las nanopartículas de $h-Zn_2GeO_4$ (línea color negro).

Entre estas, destacan tres bandas características: una a 796 cm^{-1} correspondiente al modo de vibración simétrica de estiramiento del enlace Ge-O-Ge, otra a 743 cm^{-1} asociada al modo de vibración simétrica de estiramiento del enlace Zn-O-Ge (de menor intensidad), y una tercera banda a 772 cm^{-1} que corresponde al modo antisimétrico de vibración de flexión del enlace Zn-O-Ge (Tabla 3). Además, se observó una banda muy pequeña a 440 cm^{-1} atribuida a la fase de GeO_2 (Y. Zhao et al., 2015).

En el caso del blanco (Figura 11a, línea roja) se detectaron picos característicos de distintas fases de óxidos metálicos, los cuales se describen con más detalle en la Tabla 3, entre estas bandas de absorción destacan las localizadas a 437 y 440 cm^{-1} , atribuidas al ZnO y GeO_2 , respectivamente. Asimismo, se identificaron los tres picos característicos de las fases $h-Zn_2GeO_4$ y $c-Zn_2GeO_4$, mencionadas previamente (Cuscó et al., 2007; Lignie et al., 2015).

Los resultados obtenidos mediante IR-TF revelaron las bandas características de la muestra y el blanco (Figura 11b). En el caso de la muestra (línea negra) se observaron modos de vibración de estiramiento para los tetraedros ZnO_4 en el rango de 505 a 570 cm^{-1} , y para los tetraedros de GeO_4 en el rango de 607 a 804 cm^{-1} , los cuales son característicos de la fase $h-Zn_2GeO_4$.

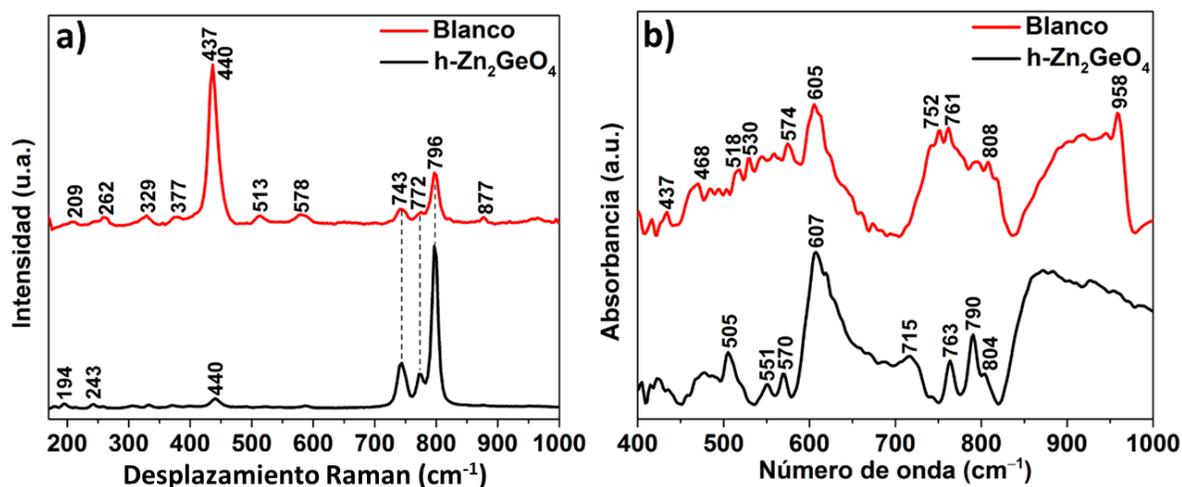


Figura 11. a) Resultados de espectroscopia Raman para el blanco y fase $h-Zn_2GeO_4$ y b) resultados de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier para el blanco y $h-Zn_2GeO_4$.

En el caso del blanco, se identificaron bandas características asociadas a los distintos óxidos metálicos,

detalladas en la Tabla 3 (Yamaguchi et al., 1991). Tanto los datos obtenidos por espectroscopia Raman como por IR-TF confirman la presencia de la fase hexagonal de Zn_2GeO_4 en la muestra y revelan la presencia de múltiples fases en el blanco, como ZnO , GeO_2 , $c-Zn_2GeO_4$ y $h-Zn_2GeO_4$. Estos hallazgos son consistentes con los resultados observados mediante DRX (Valerio et al., 2019; Lobaz et al., 2016). Lo anterior confirma que el método Pechini utilizado en la síntesis permitió la obtención de la fase hexagonal deseada.

Tabla 4. Bandas de absorción características y modos de vibración de espectroscopia Raman e IR-TF para las fases de $h-Zn_2GeO_4$, $c-Zn_2GeO_4$, ZnO y GeO_2 .

Raman				IR-TF		
Compuesto	W (cm ⁻¹)	Enlace	Modo	Compuesto	W (cm ⁻¹)	Enlace
GeO_2	209	t Ge-O-Ge	E(TO2)	Zn_2GeO_4	505	s ZnO_4
GeO_2	262	t O-Ge-O	E(TO4)	Zn_2GeO_4	551	s ZnO_4
GeO_2	440	t O-Ge-O	A1(TO2)	Zn_2GeO_4	570	s ZnO_4
GeO_2	513	p O-Ge-O + t Ge-O-Ge	E(TO5)	Zn_2GeO_4	715	s GeO_4
GeO_2	877	t O-Ge-O	A1(TO4)	Zn_2GeO_4	763	s GeO_4
ZnO	329	Zn-O	A1	Zn_2GeO_4	790	s GeO_4
ZnO	377	Zn-O	A1(TO)	Zn_2GeO_4	804	s GeO_4
ZnO	437	Zn-O	E1	GeO_2	958	s GeO_2
ZnO	578	Zn-O	A1(LO)	GeO_2	518	s GeO_2
Zn_2GeO_4	743	s Zn-O-Ge	Ag^1	GeO_2	545	s GeO_2
Zn_2GeO_4	772	b Zn-O-Ge	Eg^4	GeO_2	574	s GeO_2
Zn_2GeO_4	796	s Ge-O-Ge	Ag^2	GeO_2	607	GeO_2
Zn_2GeO_4	194	b Zn-O-Zn	Eg	GeO_2	752	s GeO_2
Zn_2GeO_4	243	b Zn-O-Ge	Eg	ZnO	437	s ZnO
				ZnO	530	ZnO

El estudio de espectroscopia de UV-Vis del blanco y $h-Zn_2GeO_4$, se muestran en la Figura 12a y 12b, respectivamente. En el caso del blanco, se identifican 2 picos centrados en 240 y 358 nm bien definidos que se sobreponen, y están atribuidos a las bandas características de las fases GeO_2 y ZnO respectivamente.

Mediante el método de Kubelka-Munk se calcularon dos anchos de banda prohibida, uno a 4.07 eV y 3.17 eV, los cuales pueden ser atribuidos a las fases GeO_2 y ZnO respectivamente, lo que se aproxima a lo reportado en la literatura, puede haber un desplazamiento en la banda debido a que en el blanco hay distintas fases de óxidos metálicos (Mang et al., 1995; R. Wang et al., 2021).

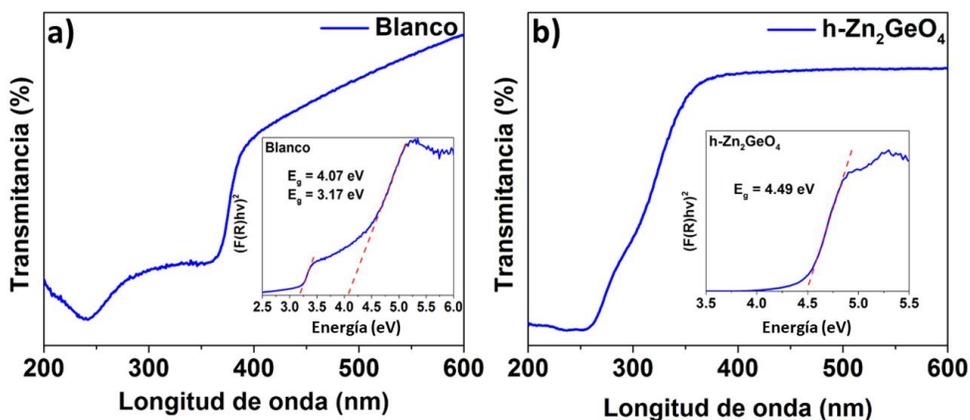


Figura 12. Resultados UV-Vis y función de Kubelka Munk para: a) el blanco y b) la fase $h\text{-Zn}_2\text{GeO}_4$.

En cambio, para $h\text{-Zn}_2\text{GeO}_4$ se observa una banda absorción desde los 200 hasta los 350 nm, con un pico aparentemente centrado en los 253 nm. Mediante la función de Kubelka-Munk, se obtuvo una energía de banda prohibida de 4.49 eV para la muestra hexagonal, estos resultados coinciden con lo reportado en la literatura por Wang para la fase $h\text{-Zn}_2\text{GeO}_4$ (Wang et al., 2007).

3.2. Evaluación electroquímica

Se ensamblaron 18 celdas que tuvieron una diferencia de potencial en aproximadamente 2.9 V y se evaluaron en una ventana de potencial de 0.01 V a 3.0 V.

3.2.1. Reacciones de intercalación

En la Figura 13 se presentan los voltamperogramas de los primeros cinco ciclos de carga/descarga de los electrodos fabricados, realizados a una velocidad de barrido de 0.1 mVs^{-1} . Durante el primer ciclo (curvas color negro) se observan picos de corriente intensos para todos los electrodos evaluados (con y sin grafeno), atribuidos a la formación de la capa de electrolito sólido y a las primeras reacciones del electrodo con los iones de Li. Esta capa actúa como una capa pasivante que permite la difusión iónica, pero no la transferencia electrónica, protegiendo al electrodo de la degradación (Heiskanen et al., 2019).

La formación de la capa de electrolito ocurre en todos los electrodos, pero presenta diferencias atribuidas a la adición de grafeno, ya que este permite una mejor transferencia electrónica y da lugar a más

reacciones de intercalación, contribuyendo en la corriente medida durante la formación de la capa de electrolito sólido y aumentando la capacidad.

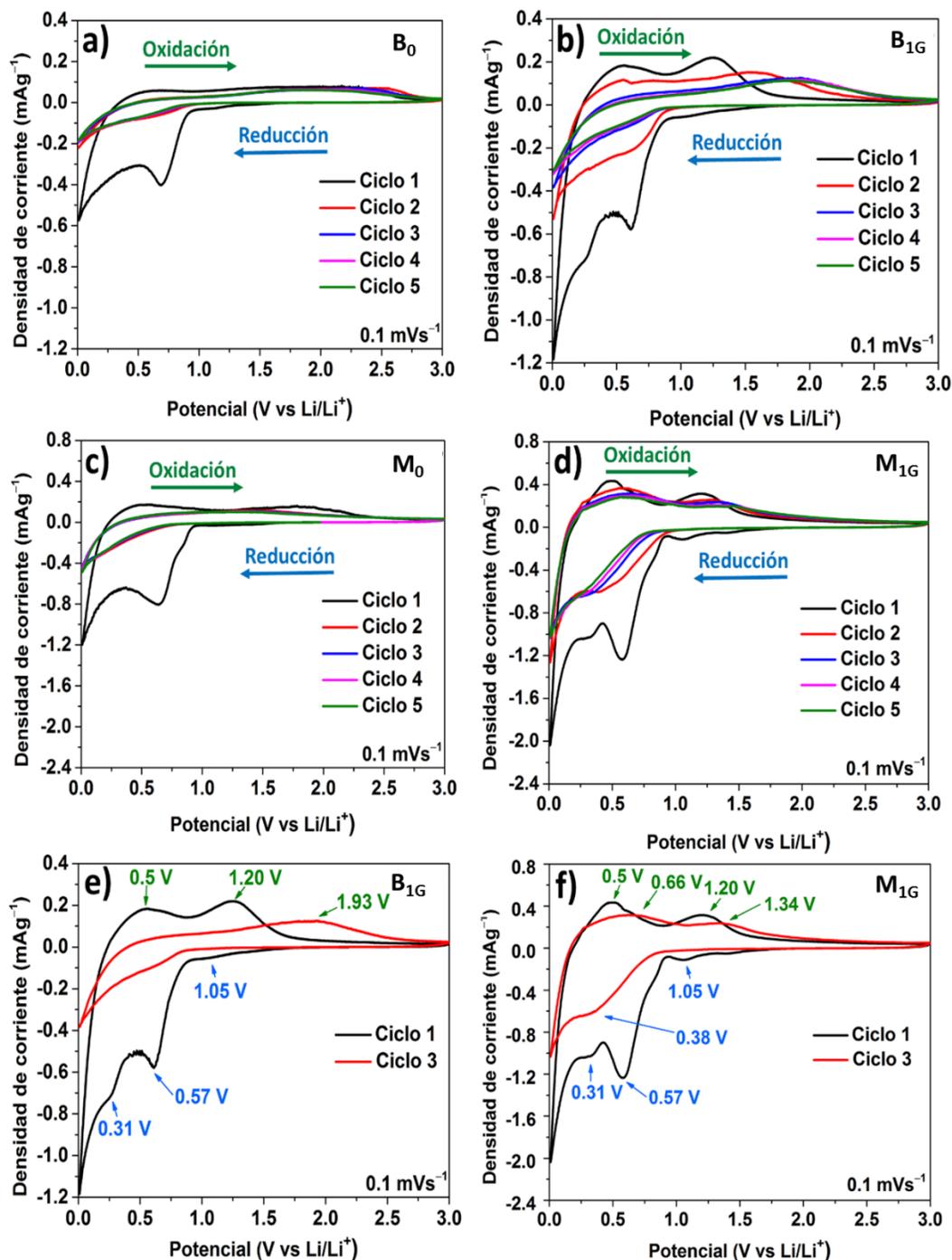


Figura 13. a) Resultados de voltametría cíclica para el B₀ y b) B_{1G}. c) M₀ y d) M_{1G}. e-f) Las señales de reacción encontrados para ambos materiales activos.

Esto se observa al comparar el primer ciclo del electrodo B₀ (Figura 13a) y B_{1G} (Figura 13b), donde se identifica un pico pequeño a 0.25 V vs Li/Li⁺ aproximadamente, lo que se atribuye a una reacción de

aleación como se

verá más adelante. Este comportamiento se repite para el electrodo M_{1G} , mostrando más picos entre la formación de la capa de electrolito sólido ubicados en 1.4, 1.05, y 0.31 V vs Li/Li^+ , atribuidos las distintas reacciones de aleación y conversión y así mejorando la capacidad y reversibilidad del electrodo.

A pesar de la presencia del grafeno, el electrodo B_{1G} almacena carga en la superficie, por lo que muestra polarización, resultando en un corrimiento en los potenciales de reacción tal como se muestra en la Figura 13e, esta polarización impide a los iones reaccionar dentro de la ventana de potencial utilizada, lo que no es deseado porque no contribuye a la capacidad del electrodo, por otro lado, el electrodo M_{1G} no muestra una polarización drástica, posicionando los picos de reacción dentro de la ventaja de potencial en la que se está trabajando.

Los voltamperogramas muestran picos de reacción similares para los electrodos M_{1G} y B_{1G} (Figura 13 e y 13f), dado que esencialmente están compuestos por los mismos elementos, tal como se demostró en la caracterización fisicoquímica previa. Durante la descarga de la celda se observan picos de reducción entre 1.05 y 0.57 V vs Li/Li^+ , atribuidos a la reducción $ZnO + 2Li \leftrightarrow Zn + Li_2O$, así como un pico a 0.38 V vs Li/Li^+ asociado a la reacción $GeO_2 + 4Li \leftrightarrow Ge + 2Li_2O$.

La formación de los productos de aleación debidos a la reacción $Zn + Li \leftrightarrow LiZn$ se producen entre los potenciales 0.25 y 0.52 V vs Li/Li^+ , los cuales pueden superponerse con las reacciones de conversión mencionadas previamente, dificultando su identificación directa, mientras que la reacción de aleación $Ge + 4.4Li \leftrightarrow Li_{4.4}Ge$ ocurre a 0.01 V vs Li/Li^+ (Yan et al., 2019).

El segundo proceso es la carga y muestra reacciones de oxidación en un rango de potenciales similar para varias reacciones, complicando su asociación específica, por ejemplo, la reacción $Li_{4.4}Ge \leftrightarrow Ge + 4.4Li$ se observa a 0.5 V vs Li/Li^+ , mientras que la reacción $LiZn \leftrightarrow Zn + Li$ ocurre a 0.53 V vs Li/Li^+ , por otro lado, la reacción $Ge + 2Li_2O \leftrightarrow GeO_2 + 4Li$ ocurre a 1.2V vs Li/Li^+ y la reacción $Zn + Li_2O \leftrightarrow ZnO + 2Li$ se observa a 1.21 V vs Li/Li^+ . Esto provoca que los picos que se observan en los voltamperogramas puedan ser correspondientes a cualquiera de las reacciones anteriormente descritas (Lim et al., 2016; Rodriguez et al., 2020).

Para el B_0 se mide una corriente de 0.045 y 0.318 mAg^{-1} a un potencial de 0.5 y 0.57 V vs Li/Li^+ durante el proceso de carga y descarga del primer ciclo, respectivamente, mientras que para el B_{1G} se tiene una

corriente de 0.5 y 0.61 mA g^{-1} al mismo potencial. Por otro lado, el electrodo M_0 presenta una corriente de 0.152 y 0.76 mA g^{-1} a un potencial de 0.5 y 0.57 V vs Li/Li⁺ durante el proceso de carga y descarga del primer ciclo, respectivamente, mientras que para el electrodo M_{1G} se tiene una corriente de 0.427 y 1.23 mA g^{-1} al mismo potencial. En ambos casos se atribuye este aumento en la densidad de corriente a la adición de grafeno en el electrodo, además de evidenciar la diferencia en las capacidades del blanco respecto a la fase $h\text{-Zn}_2\text{GeO}_4$.

3.2.2. Pseudocapacitancia

Se obtuvieron resultados de voltametría cíclica a distintas velocidades de barrido para evaluar las contribuciones capacitivas de las celdas ensambladas, como se mencionó en el capítulo 4, estas contribuciones se pueden calcular utilizando la ecuación 21 y la ecuación 22.

En la Figura 14 se muestran los resultados de los valores de b para los electrodos fabricados. Los valores de b describen un comportamiento capacitivo cuando se acercan a 1 y un comportamiento de intercalación cuando se acercan a 0.5 (Dunn et al., 2007). Observamos que para el electrodo B_0 (Figura 14a y 14b) se tiene un comportamiento predominantemente capacitivo, reflejando valores de b cercanos a 1. Esto puede atribuirse a la baja conductividad del electrodo, lo cual provoca un almacenamiento de carga en la doble capa, resultando en una polarización del electrodo y, por ende, un comportamiento capacitivo (Biesheuvel et al., 2021).

En contraste, el electrodo B_{1G} (Figura 14c y 14d) muestra valores de b más cercanos a 0.5 gracias al incremento significativo de conductividad electrónica proporcionado por el grafeno. Esta mejora en la dinámica electrónica facilita la interacción de los electrones con el colector de corriente, aumentando la capacidad de almacenamiento atribuida a las reacciones químicas en el electrodo.

Los electrodos M_0 y M_{1G} exhiben un comportamiento distinto al de los electrodos B_0 y B_{1G} respecto a los valores de b , mostrando valores más cercanos a 0.5 para M_0 (Figura 14e y 14f) y cercanos a 1 para M_{1G} (Figura 14g y 14h). Esto puede ser atribuido a la mejora en la difusión de los iones en el electrodo a causa de tener únicamente la estructura hexagonal presente, lo que mejora el aprovechamiento del material. Por otra parte, el aumento en los valores de b para los electrodos con grafeno puede atribuirse al almacenamiento de carga en la superficie del grafeno, lo que incrementa las contribuciones capacitivas.

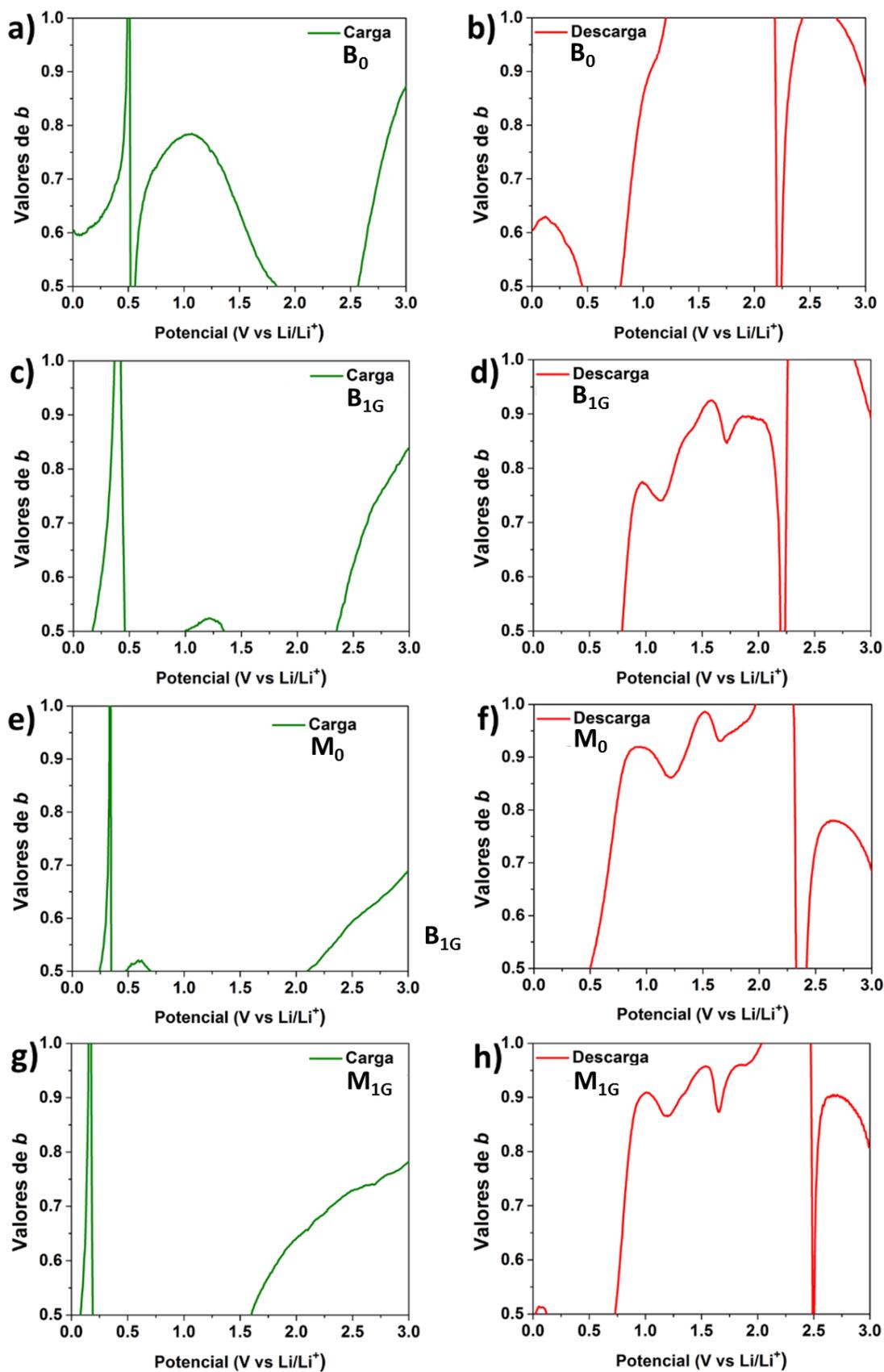


Figura 14. a, b) Valores de b de carga y descarga para electrodo B₀ y B_{1G} c, d). e, f), electrodo M₀ y g, h) M_{1G}.

Para ambos materiales activos en los electrodos fabricados, el grafeno confiere propiedades similares al electrodo, pero su efecto se manifiesta de manera distinta debido a la naturaleza del material activo tal como se describió anteriormente, equilibrando las proporciones de sus contribuciones. Por otro lado, es posible expresar las contribuciones capacitivas en el electrodo mediante la ecuación de Dunn, un porcentaje del total de carga acumulada, los cuales se presentan en la Figura 15, así como las de intercalación, para los electrodos B_0 , B_{1G} , M_0 y M_{1G} .

En el caso de los electrodos B_0 y B_{1G} (Figura 15a y 15b), se observa un aumento en la contribución capacitiva a medida que se incrementa la velocidad de barrido. Este fenómeno es esperado, ya que, al aumentar la velocidad de barrido, disminuye el tiempo en que los iones se insertan en el material activo del electrodo, por lo que su interacción sucede principalmente con la superficie del electrodo. Este efecto se observa de manera similar en todas las celdas.

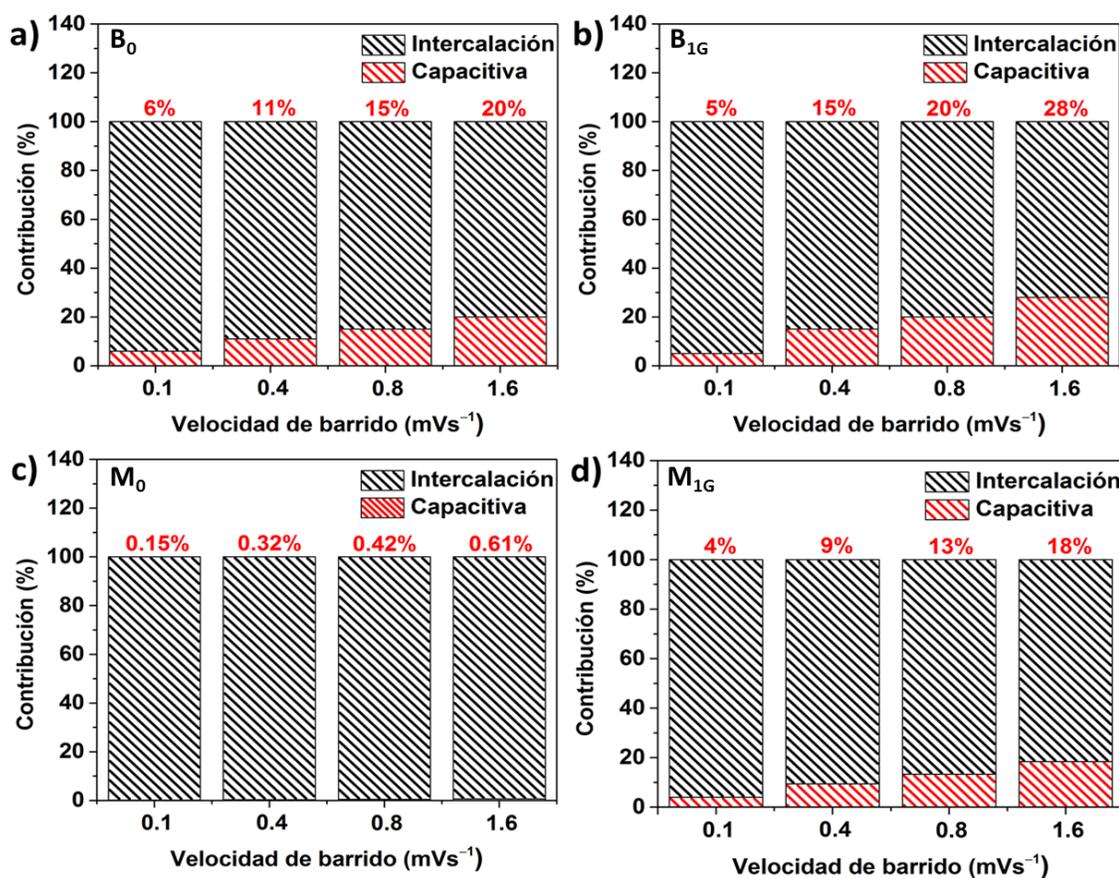


Figura 15. a) Histogramas de contribución capacitiva para B_0 y b) B_{1G} . c) M_0 y d) M_{1G} .

Al comparar las celdas con grafeno y sin grafeno, se observa un aumento en la contribución capacitiva de manera general con la adición de grafeno, sin embargo, esta disminuye en un 1% a velocidades bajas (0.1

mVs^{-1}), lo que se puede atribuir de igual forma a lo discutido para interpretar los valores de b . En el electrodo B_0 se observa una contribución máxima de 20 % a una velocidad de 3.2 mVs^{-1} , mientras que para el electrodo B_{1G} la contribución a esta misma velocidad alcanza el 28%. Este aumento general en la contribución capacitiva es atribuido al grafeno y su gran área superficial, ya que este envuelve a las partículas de material activo (Scaravonati et al., 2022).

Por otro lado, los electrodos M_0 y M_{1G} (Figura 15c y 15d) muestran una respuesta similar ante el aumento de la velocidad de barrido. El electrodo M_0 exhibe una contribución máxima de 0.61% a la velocidad de 3.2 mVs^{-1} , mientras que el electrodo M_{1G} muestra una contribución máxima de 18% a la misma velocidad de barrido. Una vez más, este aumento se atribuye al área superficial adicional proporcionada por el grafeno. De manera similar, los porcentajes tan bajos en el electrodo M_0 pueden deberse a una mejora en la difusión de los iones atribuida a la presencia de la fase hexagonal del material activo.

Estos resultados demuestran que la adición de grafeno no solo mejora la capacidad de conducción de electrones en el electrodo, sino que también incrementa su contribución capacitiva, en este caso, sin opacar las reacciones de intercalación.

Es crucial hacer una distinción entre los dos métodos utilizados para identificar las contribuciones capacitivas: los valores de b reflejan directamente la relación entre estos valores y la corriente medida, identificando fluctuaciones entre procesos faradáicos y no faradáicos ($b=0.5$ y $b=1$), lo cual revela principalmente tendencias pseudocapacitivas y funciona como un método de interpretación cualitativa. En contraste, el método de Dunn normaliza el valor de la corriente, permitiendo definirla como la suma de dos contribuciones, aunque no revela qué procesos específicos están ocurriendo, representando las contribuciones como porcentajes en relación con la corriente máxima medida a una velocidad de barrido específica (Dunn et al., 2007).

3.2.3. Ciclado galvanostático y cinética

Una vez concluido el estudio de voltametría cíclica, se continuo con un proceso de ciclado galvanostático, esta técnica nos permite controlar la corriente aplicada durante la carga y descargar de la celda, obteniendo así curvas de potencial. Estas curvas permiten determinar la capacidad que ofrecen los electrodos a una determinada corriente, además, se realizó un estudio de impedancia electroquímica, que

permite identificar las resistencias que experimenta la celda. En la Figura 16 se muestran los resultados más importantes obtenidos del ciclado galvanostático e impedancia electroquímica.

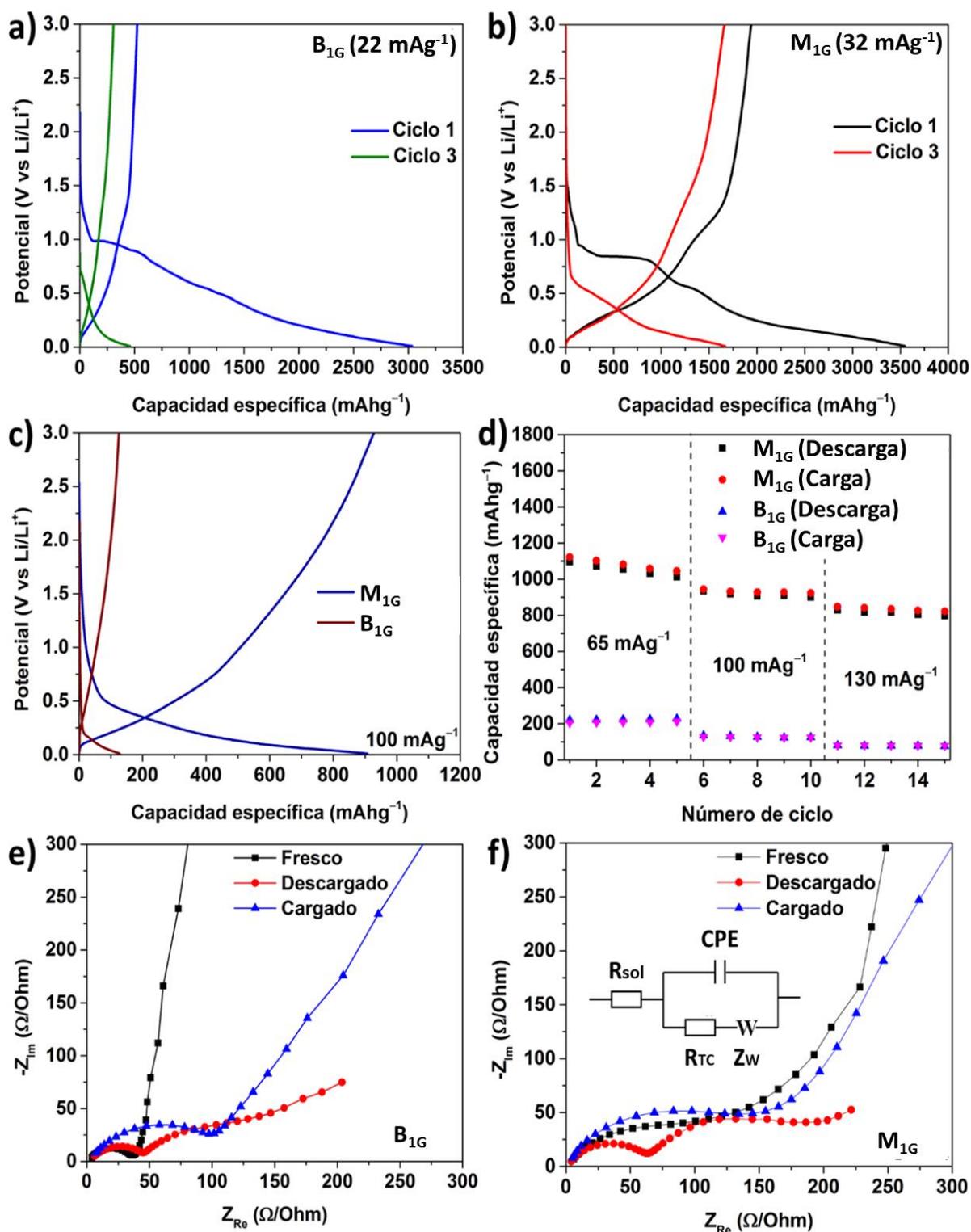


Figura 16. Curvas de activación y tercer ciclo para: a, b) B_{1G} y M_{1G} , c) comparación curvas a 100 mA g^{-1} para el B_{1G} y M_{1G} , d) capacidad por número de ciclos, e, f) gráficos de Nyquist para el B_{1G} y M_{1G}

Tanto para B_{1G} , como M_{1G} se observa que comienza a entregar capacidad aproximadamente en 2.0 V, siendo consistente con lo obtenido en los primeros ciclos observados en voltametría cíclica. Además, el perfil de activación de M_{1G} , muestra de manera más clara la retención de voltaje en forma de mesetas atribuidas a las distintas reacciones que ocurren en el electrodo haciendo aún más contraste con B_{1G} , que, aunque están presentes no contribuyen especialmente en el proceso de activación, esto también es consistente con lo mostrado en los resultados de VC.

En la Figura 16c se observa el comportamiento del electrodo B_{1G} y M_{1G} durante la carga y la descarga cuando se les aplica una densidad de corriente de 100 mA g^{-1} , donde se observa para el caso del B_{1G} una capacidad de descarga de 127 mAh g^{-1} con una eficiencia de 98%, mostrando que, una vez pasado el proceso de activación, el material es capaz de almacenar carga de manera reversible, por otro lado, el M_{1G} muestra una capacidad de 907 mAh g^{-1} con una eficiencia del 99.9%, mostrando una diferencia notable entre un material activo y otro tanto en la capacidad de almacenamiento, como en la eficiencia, superando el M_{1G} , bajo estas condiciones, al B_{1G} con una diferencia de 780 mAh g^{-1} .

En la Figura 16d se muestran las capacidades tanto para B_{1G} , como M_{1G} , a diferentes densidades de corriente aplicadas (65 , 100 y 130 mA g^{-1}) durante cinco ciclos, donde se observa que la diferencia de capacidades anteriormente mencionada se mantiene con el cambio de la corriente aplicada, y mostrando la superioridad de M_{1G} con respecto a B_{1G} .

Los resultados de espectroscopia de impedancia electroquímica permiten describir las resistencias en las celdas mediante un circuito eléctrico equivalente tipo Randles (Figura 16f). Para el caso de B_{1G} , la celda presentó una resistencia de electrolito R_{sol} inicial (electrodo fresco) de 4Ω , y una resistencia de transferencia de carga R_{TC} de 36Ω , una vez cargada la celda se midió una resistencia de electrolito de 6Ω , siendo similar a la resistencia en el electrodo fresco. Sin embargo, la resistencia R_{TC} aumentó a 97Ω , teniendo un aumento del 62%, el cual puede ser atribuido a la expansión volumétrica del material, ya que dificulta la difusión de los iones en la estructura.

Por otro lado, M_{1G} muestra una resistencia de electrolito inicial (fresco) de 6Ω y una R_{TC} de 100Ω , una vez cargada la celda, se observó una resistencia del electrolito de 4Ω y una R_{TC} de 144Ω , teniendo un aumento del 30%, atribuido nuevamente a la expansión volumétrica del electrodo. Esta diferencia en el aumento de la resistencia de transferencia de carga de los electrodos denota una menor expansión volumétrica para la fase M_{1G} en comparación con B_{1G} , mostrándolo como un material más estable para el almacenamiento de Li^+ , y, por tanto, para la fabricación de electrodos anódicos.

El primer proceso observado, al igual que en el estudio de VC, es un proceso de descarga, donde se lleva a cabo la formación de capa de electrolito sólido y las primeras reacciones entre el Li y el material activo, también llamado proceso de activación, para el caso del B_{1G} (Figura 16a) se observa que, durante la activación a 22 mA g⁻¹ se obtiene una capacidad de 3,034 mAhg⁻¹, este exceso de capacidad es atribuido principalmente a las reacciones obtenidas en la formación de la capa de electrolito sólido ya que, para el tercer ciclo se obtiene una capacidad de 459 mAhg⁻¹, mostrando una reversibilidad limitada con una eficiencia del 67 %, por otro lado, durante la activación de M_{1G} (Figura 16b) se observa una capacidad similar de 3,546 mAhg⁻¹ atribuida a la formación de la capa de electrolito sólido y reacciones de conversión y aleación; mostrando una capacidad de 1,666 mAhg⁻¹ en el tercer ciclo con una eficiencia del 99%, lo que se traduce en una alta reversibilidad del electrodo.

Para los electrodos en estado descarga se observan dos semicírculos, a alta y media frecuencia atribuidos a una barrera energética de Schotkky debido a una unión metal-semiconductor y al fenómeno de transferencia de carga, respectivamente. Para B_{1G} se observa una resistencia en altas frecuencias de 48 Ω, con una R_{TC} de 97 Ω, mientras que para M_{1G} se mide una resistencia en altas frecuencias de 62 Ω y una R_{TC} de 180 Ω. Además, existe una tercera zona de baja frecuencia donde se observa un arco atribuido a la formación fases secundarias en el electrodo. El aumento en la R_{TC} tanto para B_{1G} como M_{1G} es atribuido al contacto Schotkky y a la formación de las fases secundarias (Li₂O, LiZn y Li_{4,4}Ge), ya que estas limitan los procesos de transporte de cargas en el electrodo (Qiu et al., 2020).

3.2.4. Coeficiente de difusión

Los coeficientes de difusión para ambos materiales fueron determinados mediante las técnicas de voltametría cíclica y espectroscopia de impedancia electroquímica. En la Figura 17 se muestran los resultados de voltametría cíclica a distintas velocidades de barrido y las rectas obtenidas con la gráfica $i(V)$ vs $v^{1/2}$, así como las rectas obtenidas en las gráficas Z_{Re} vs $\omega^{-1/2}$ considerando únicamente los puntos de menor frecuencia obtenidos de las gráficas de Nyquist (Figura 16e y 16f).

A partir de los resultados de voltametría cíclica a distintas velocidades de barrido (Figura 17a y 17c) se consideraron para B_{1G} los potenciales de 0.01 V en la descarga y 1.43 V en la carga, mientras que para M_{1G} se consideraron los potenciales de 0.25 y 1.42 V en la descarga y 0.66 y 1.38 V en la carga y se graficaron las diferentes corrientes con respecto a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido (Figura 17b y 17d), obteniendo un comportamiento lineal que se atribuye a un proceso de difusión controlada.

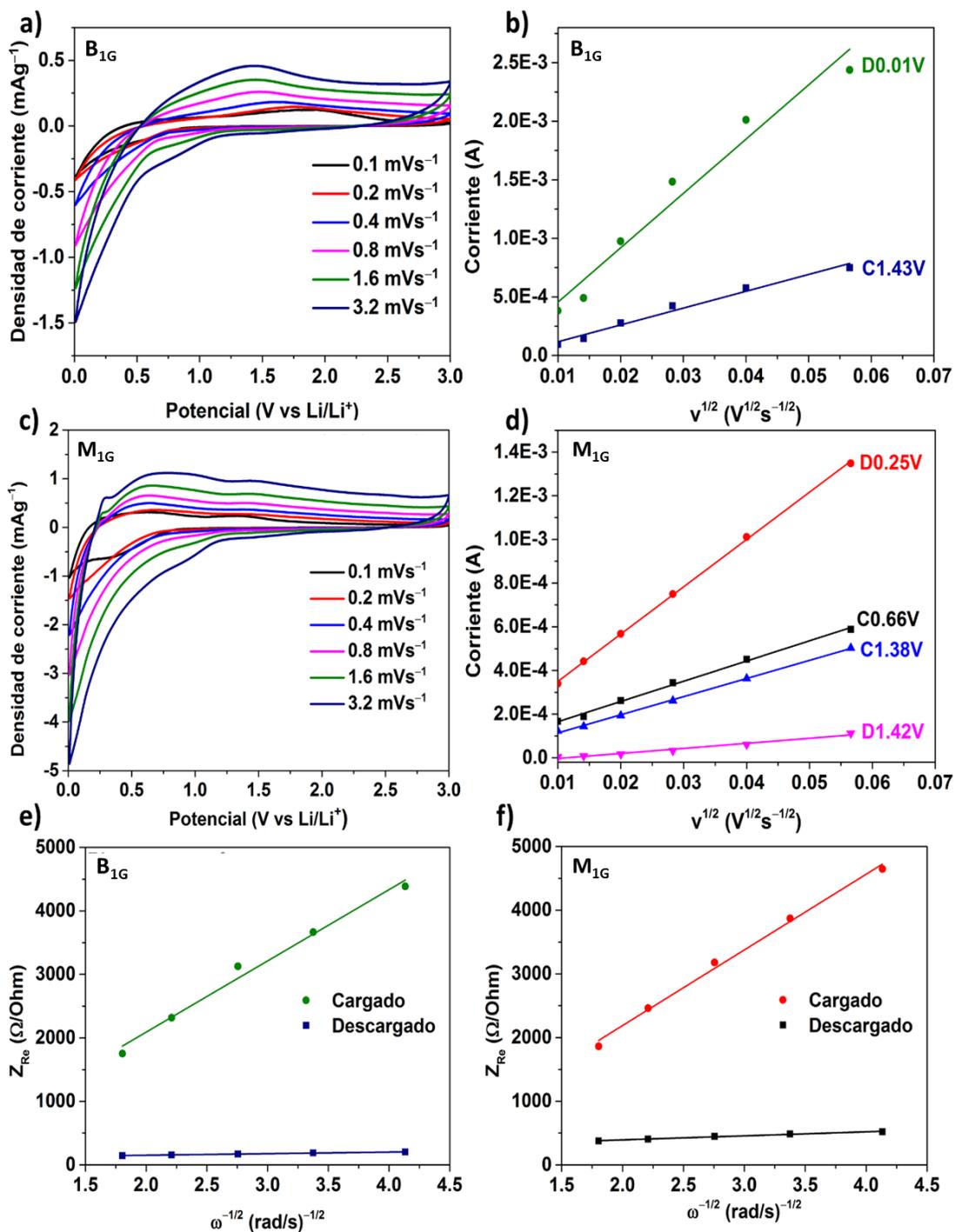


Figura 17. Voltamogramas a distintas velocidades de barrido para: a) B_{1G} y b) M_{1G}. b, d) Picos de corriente catódico y anódicos vs la raíz cuadrada de la velocidad de barrido. Gráfico de Warburg a bajas frecuencias para: e) B_{1G} y f) el M_{1G}.

Esto permite utilizar la ecuación de Randles-Sevcik para calcular los valores de los coeficientes de difusión para B_{1G} de $2.06257 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (D0.01V) y $2.5439 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (C1.43V), mientras que para M_{1G} se

obtuvieron valores de $5.60308 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (D0.25), $3.86418 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (D1.42V), $3.5823 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (C0.66V) y $2.3359 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (C1.38V).

Por otra parte, los coeficientes de difusión de los iones de Li en los electrodos también se calcularon a partir de los gráficos de Nyquist (Figura 16f). Estos coeficientes dependen del factor de Warburg (σ) a baja frecuencia, el cual se calcula de la gráfica $Z_{\text{Re}} \text{ vs } \omega^{-1/2}$, Obteniendo valores de coeficientes de difusión para B_{1G} de $4.5749 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ y $2.1999 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para el estado descargado y cargado, respectivamente. Mientras que para M_{1G} se obtuvieron valores de $6.9373 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ y $4.3459 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para el estado descargado y cargado respectivamente. Aunque los valores obtenidos mediante impedancia son similares, las obtenidas por VC muestran que el electrodo M_{1G} presenta una mejor difusión aparente de Li^+ en el electrodo.

3.3. Simulación

3.3.1. Estructura $h\text{-Zn}_2\text{GeO}_4$

La estructura hexagonal tipo Willemita fue obtenida de la base de datos de *The Materials Project* (Figura 18). De esta base de datos se obtienen archivos que contienen la información de la geometría de la celda, volumen de la celda, posiciones atómicas y parámetro de red, los cuales fueron utilizados como datos de entrada para realizar los cálculos correspondientes. Estos datos, aunque cercanos a los reales, se sometieron a un proceso de optimización para poder determinar de mejor manera las condiciones en las que se llevarán a cabo los cálculos teóricos.

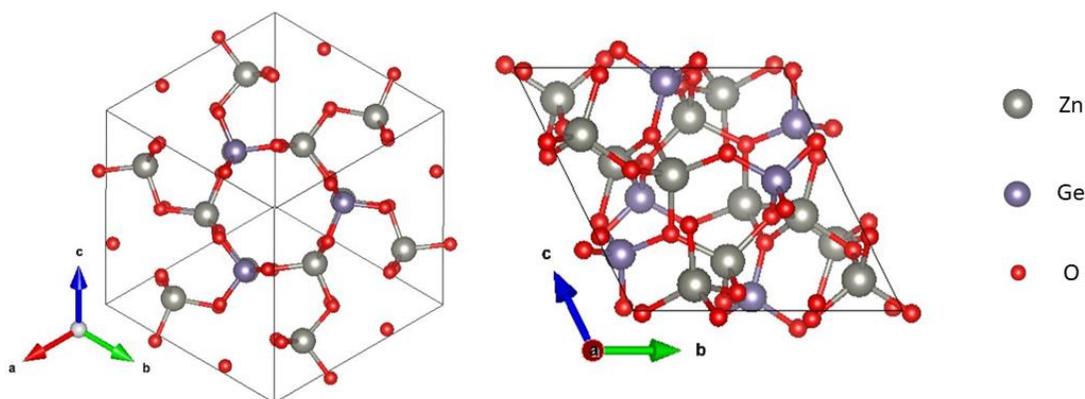


Figura 18. Celda primitiva de la fase $h\text{-Zn}_2\text{GeO}_4$ obtenida de *The Materials Project*

3.3.2. Optimización computacional

La optimización de los parámetros computacionales permite encontrar las mejores condiciones de cálculo que nos permitan obtener buenos resultados con el menos costo computacional (Figura 19). Dado que los electrones en el sistema están representados como un conjunto de ondas planas extendidas en el espacio recíproco, es crucial determinar una energía límite, conocida como la energía de corte. Esta energía se determina variando su valor en el archivo de entrada INCAR y calculando la energía total del sistema, ajustándola hasta encontrar un valor en el cual la energía total del sistema converge, se logró establecer una energía de corte de 500 eV.

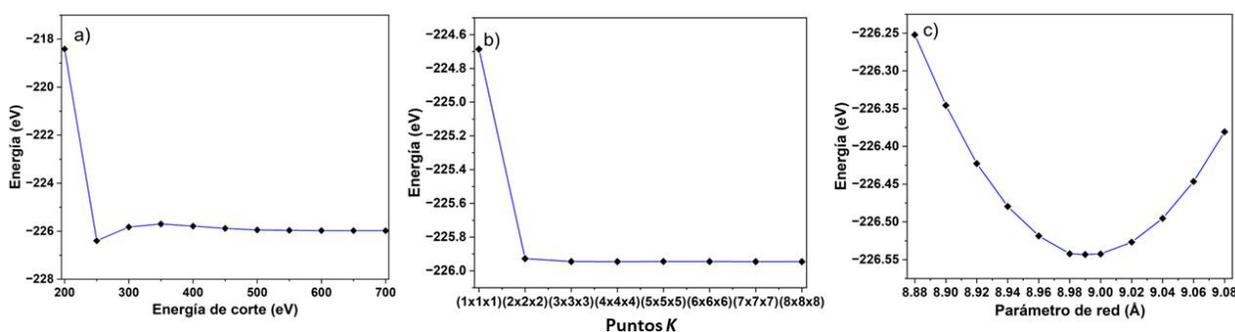


Figura 19. a) Proceso de relajación de la energía de corte, b) puntos K y c) parámetro de red.

Una vez definida la energía de corte, se definió un mallado de puntos K, el cual es utilizado para muestrear la primera zona de Brillouin. En este estudio, se utilizó un mallado Monkhorst-Pack. Con el fin de encontrar el valor óptimo se varía el valor de los puntos K hasta alcanzar un valor que establezca la energía total del sistema, resultando en un mallado de 4x4x4.

Finalmente, se determinó el parámetro de red variando su valor hasta obtener un mínimo en la energía total del sistema. Para este trabajo se obtuvo un parámetro de red de 8.99 Å para la celda primitiva y 14.53 Å para la celda convencional, valores que concuerdan con lo reportado por Fritsch (Breternitz et al., 2021) y se acercan al valor experimental de 14.2 Å.

3.3.3. Propiedades electrónicas

Como se demostró en la caracterización fisicoquímica, el h -Zn₂GeO₄ es un material semiconductor con un ancho de banda prohibida de transición directa. Esta característica se confirmó mediante el cálculo

computacional de la estructura de bandas. Este análisis de la estructura de bandas se llevó a cabo a lo largo del camino de alta simetría $\Gamma - P - Z - Q - \Gamma - F$ dentro de la primera zona de Brillouin, correspondiente a la simetría hexagonal.

La Figura 20 muestra la estructura de bandas y densidad de estados, revelando un ancho de banda prohibida de 1.946 eV de transición directa, lo que confirma la naturaleza semiconductor del material simulado y sintetizado.

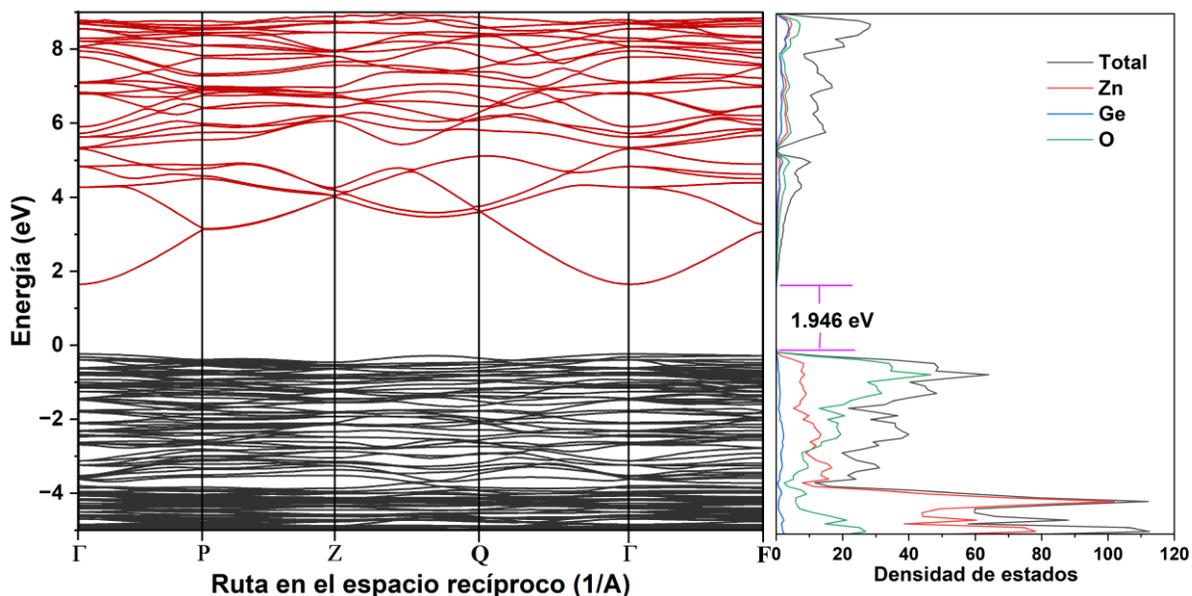


Figura 20. Diagrama de bandas y densidad de estados de la estructura $h\text{-Zn}_2\text{GeO}_4$.

Es importante destacar que la discrepancia en la energía de banda prohibida calculada (1.946 eV) en comparación con el valor experimental (4.49 eV) se debe principalmente al uso del funcional de gradiente generalizado con la parametrización PBE. Esto es respaldado por Fritsch, quien reportó una energía de banda prohibida calculada de 1.944 eV con el funcional PBE y 4.0006 eV con el funcional híbrido HSE06 (Fritsch et al., 2021). La densidad de estados muestra que la mayor contribución de electrones entre la banda de valencia y la banda de conducción proviene de los átomos de oxígeno, lo que es positivo debido a la alta afinidad que tiene con el litio, favoreciendo la formación de Li_2O y con ello, la formación de fases secundarias de aleación y conversión. (Farahmandjou et al., 2022).

3.3.4. Rutas de difusión del Li

Después de la relajación estructural, se llevó a cabo un estudio de difusión utilizando el método de barrera

energética de banda elástica ajustada (BEA) (Henkelman et al., 2000). Este método implica la generación de imágenes intermedias entre una posición inicial y final del ion en la estructura, y cada imagen intermedia se relaja para encontrar su posición óptima. Este proceso resultó en un mapeo detallado de la trayectoria del ion a través de la celda cristalina. Las rutas de reacción obtenidas nos permiten identificar las posiciones más probables para la colocación inicial del ion y sus siguientes posiciones.

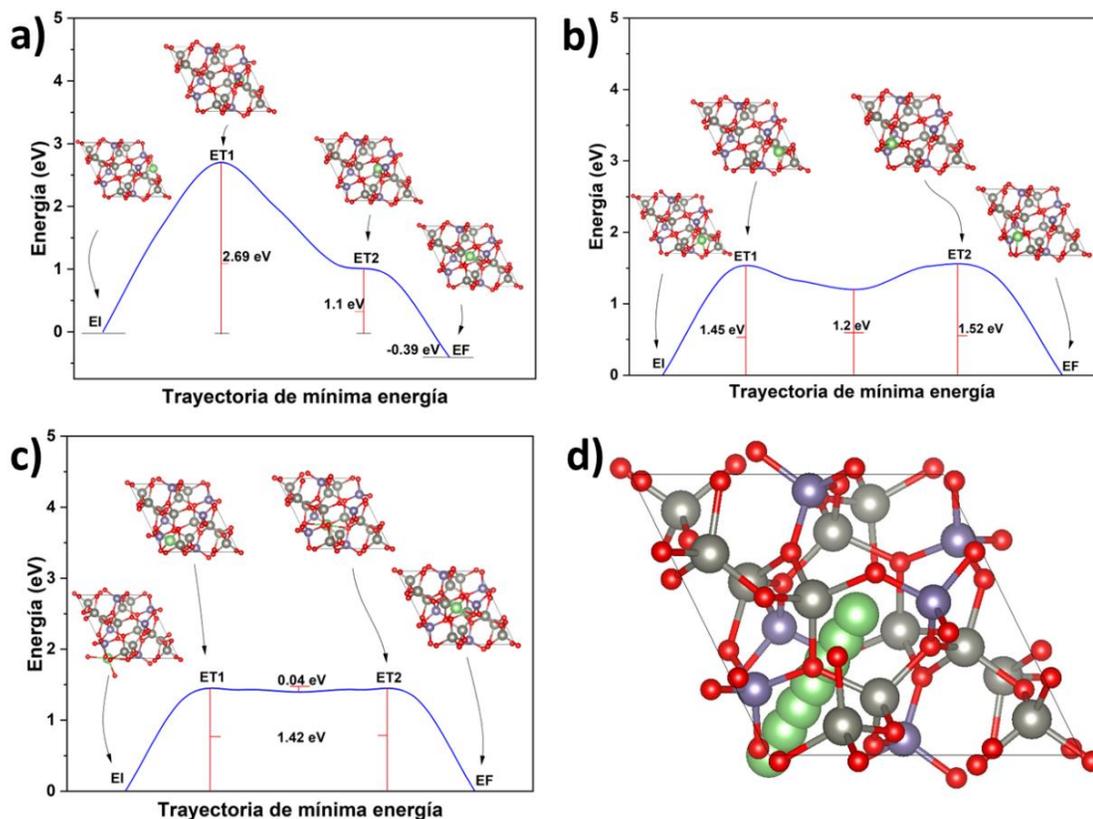


Figura 21. Incisos a), b) y c) muestran las rutas de mínima energía a través de la estructura $h\text{-Zn}_2\text{GeO}_4$, d) ilustración de la difusión a lo largo de la dirección (111).

Se propusieron tres rutas de difusión, en la primera ruta (Figura 21a), se encontró una barrera máxima de energía de 2.69 eV, con valores de energía negativos en la posición Wyckoff 9d, correspondiente al centro de la estructura ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$). En la segunda ruta (Figura 21b), se observó una barrera energética máxima considerablemente menor, con un valor de 1.52 eV, y se identificó un sitio metaestable en la posición 18f.

La tercera ruta (Figura 21c) exhibió la barrera energética de menor energía, con un valor máximo de 1.42 eV, y sigue una dirección cristalográfica [111] en donde se encuentra un canal en la estructura donde el ion sería libre de moverse y estaría rodeado por átomos de oxígeno, representando la ruta más estable. Las posiciones 9d ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) y 3a (0, 0, 0) se identificaron como las de menor energía, siendo ambas

equivalentes y las más probables para incorporar al primer ion de Li. En la Figura 21d se muestra la representación atómica de la ruta de mínima energía a lo largo de la dirección [111].

3.3.5. Cambio estructural, energía de formación y voltaje de circuito abierto

Una vez identificados los principales patrones de difusión y los sitios de menor energía, se comienza con la inserción de los iones de Li en la estructura, comenzando por los sitios más estables mostrados en el apartado anterior. El cálculo de la capacidad teórica de la fase $h\text{-Zn}_2\text{GeO}_4$ muestra que se pueden almacenar un total de 14.4 Li^+ por unidad molecular de $h\text{-Zn}_2\text{GeO}_4$, con una capacidad máxima de 1,443 mAhg^{-1} . Bajo la consideración de que en la celda primitiva de la fase hay 6 unidades moleculares de Zn_2GeO_4 , se considera a la estructura $\text{Li}_x\text{Zn}_2\text{GeO}_4$ con $X = 0.166$ para un solo ion insertado en la estructura. Lo primero que se observa al insertar los iones en la estructura es una pérdida en la simetría (Figura 22a), que causa una disminución en la periodicidad del material. Derivado de estos cambios y la inserción de los Li^+ , se incrementa el volumen de la celda. En la Figura 22b se muestra el cambio en el volumen y el cambio en la energía de formación, se observa una expansión volumétrica máxima del 180%, siendo un porcentaje relativamente pequeño, ya que para el GeO_2 se ha reportado un aumento de 370% (F. Liu et al., 2019). Por otro lado, la energía de formación calculada mostró un comportamiento estable a lo largo de todo el proceso de litiación del material, siendo la estructura $\text{Li}_5\text{Zn}_2\text{GeO}_4$ la más estable termodinámicamente. Por último, en la Figura 22c se muestra el voltaje de circuito abierto teórico, graficado contra la capacidad gravimétrica teórica, que muestra un perfil similar al observado durante los procesos de activación en los ciclos galvanostáticos (Figura 16).

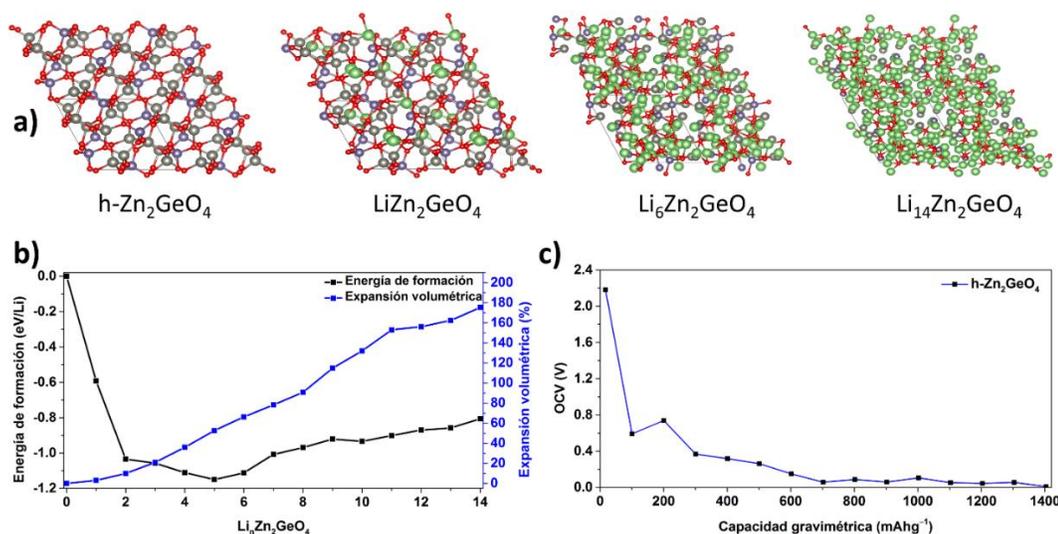


Figura 22. a) Cambio estructural para las fases $\text{Li}_x\text{Zn}_2\text{GeO}_4$, b) gráfico de energía de formación y expansión volumétrica, c) gráfico voltaje de circuito abierto.

El cálculo del voltaje de circuito abierto permite conocer la saturación del material, donde se considera un potencial negativo como el límite de saturación de la estructura, en la gráfica se puede observar que el material arroja un voltaje máximo de 2.18 V a 16.7 mAhg⁻¹, además se observa un rendimiento estable durante todo el proceso de litación hasta llegar a una capacidad gravimétrica máxima superior a los 1400 mAhg⁻¹, dicho límite teórico máximo equivale a insertar 84 átomos de Li por celda unitaria.

3.3.6. Ruptura y formación de enlaces

La formación de compuestos durante la inserción de iones en la estructura es simulada mediante la función de distribución radial, la cual identifica la distancia de enlace entre dos átomos en forma de bandas de probabilidad (Figura 23).

La Figura 23a muestra las funciones de distribución radial que identifican a los compuestos GeO₂ (P4₂/mnm), ZnO (P6₃mc), Li₂O (Pnma), Li_{3.7}Ge (I43d) y LiZn (Fd3m1), siendo estas estructuras prístinas que sirven como referencia para inferir la ruptura o formación de un compuesto según la distancia de enlace, la Figura 23b muestra la función de distribución radial para la estructura prístina de *h*-Zn₂GeO₄, mostrando sus dos picos principales en 1.86 Å para el enlace Ge-O y 1.98 Å para el enlace Zn-O. Una vez identificadas las estructuras que se esperan obtener según las reacciones químicas esperadas, y la estructura prístina del material activo, se estudiaron las funciones de distribución radial ($g_{AB}(r)$) para las estructuras L_xZn₂GeO₄.

La Figura 23c muestra la función $g_{AB}(r)$ para el compuesto L₁Zn₂GeO₄ donde se observa la aparición de un pico alrededor de 1.7 Å, atribuido a el enlace Li-O, así como la aparición de dos bandas entre 2.26-2.75 Å que son atribuidos a los enlaces Ge-O y Li-Zn, aunado a esto, se observa un corrimiento de la banda atribuida al enlace Ge-O (línea negra) pasando de una distancia de 1.86 Å a 1.96 Å; este desplazamiento en las distancias de enlace puede ser atribuido a una deformación geométrica de los tetraedros ZnO₄ y GeO₄ conocida como deformación de Jahn-Teller, las cuales han sido estudiados para cátodos LiMnPO₄ (Nie et al., 2010), estas deformaciones causan una pérdida de simetría en la estructura para la energía de su estado electrónico.

Este corrimiento en el pico es consistente a lo largo de todo el proceso de litación. La forma de las funciones de densidad radial se mantienen idénticas hasta la estructura L₃Zn₂GeO₄ donde se rompe el primer enlace Zn-O, lo que permite inferir que hasta la formación de esta estructura solo se obtuvieron

reacciones de intercalación, ocupando sitios intersticiales en la celda, disminuyendo su pico de probabilidad como se observa en la Figura 23d, donde se muestra la estructura $\text{Li}_9\text{Zn}_2\text{GeO}_4$ y se puede observar la desaparición casi completa del enlace Zn-O, en esta estructura se rompe el primer enlace Ge-O, sin embargo la banda persiste. Esto a su vez incrementa las bandas correspondientes a los enlaces Li-O, Li-Ge y Li-Zn ya que, aunque estas bandas hayan aparecido desde la inserción de los primeros iones, la realidad es que no se pueden formar sin antes disociar los óxidos metálicos tal como se ha mostrado experimentalmente.

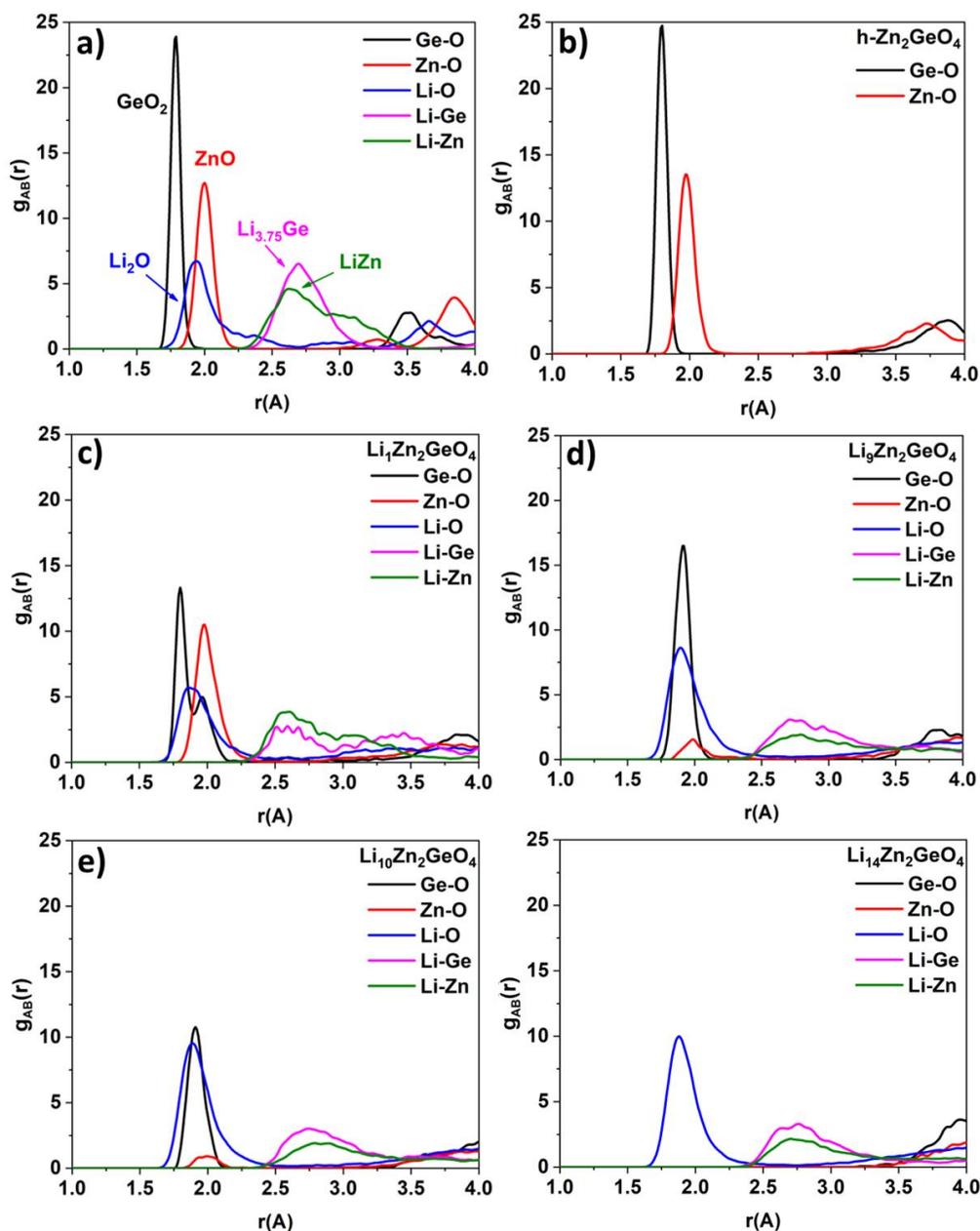


Figura 23. Funciones de distribución radial para: a) productos y fases pristinas GeO_2 , ZnO , Li_2O , $\text{Li}_{3.75}\text{Ge}$ y LiZn , b) fase $h\text{-Zn}_2\text{GeO}_4$ pristina, c), e) y f) fases $\text{Li}_x\text{Zn}_2\text{GeO}_4$.

El compuesto $L_{10}Zn_2GeO_4$ mostrado en la Figura 23e muestra una disminución en la intensidad de la banda correspondiente al enlace Ge-O, y. Por último, la Figura 23f muestra la desaparición completa de los enlaces Zn-O y Ge-O en la estructura $L_{14}Zn_2GeO_4$. Esto es consistente con lo encontrado experimentalmente, ya que estas estructuras se forman cuando la celda alcanza voltajes cercanos a 0.01 V, como muestra el voltaje de circuito abierto y los resultados de voltametría cíclica, dejando únicamente una fase amorfa de Li_2O , y fases de aleación $Li_{3.7}Ge$ y $LiZn$.

Capítulo 4. Conclusión

Es posible sintetizar partículas nanoestructuradas de Zn_2GeO_4 en su fase hexagonal mediante el método Pechini, las cuales pueden ser utilizadas como material activo en ánodos para baterías de iones de Li. Los resultados de la evaluación electroquímica demostraron que la fase $h\text{-Zn}_2\text{GeO}_4$ presenta un mejor desempeño en el almacenamiento de Li^+ en comparación con la mezcla física de las fases de GeO_2 , ZnO , $h\text{-Zn}_2\text{GeO}_4$ y $c\text{-Zn}_2\text{GeO}_4$ presentes en el blanco. Los resultados de voltametría cíclica mostraron que, si bien, ambos materiales presentaron inicialmente poca actividad electroquímica, la adición de grafeno al electrodo mejoró considerablemente su capacidad, permitiendo identificar los picos de reacción a lo largo de la ventana de potencial.

Se mostró que la fase de $h\text{-Zn}_2\text{GeO}_4$ tuvo respuestas con mayor densidad de corriente en comparación con el blanco. A partir de los resultados de voltametría cíclica se pudo estudiar el comportamiento pseudocapacitivo de los electrodos fabricados (con grafeno y sin grafeno), mostrando que, si bien, el grafeno aumenta las contribuciones capacitivas, se compensa debido a su alta conductividad electrónica, dando lugar a reacciones de intercalación. Se observó que el blanco presenta una mayor contribución capacitiva en comparación a la fase $h\text{-Zn}_2\text{GeO}_4$, atribuido a la diferencia en el tamaño de cristal y a la conductividad de ambos materiales. Las curvas de carga y descarga galvanostáticas mostraron nuevamente la reversibilidad de ambos materiales activos, obteniendo una capacidad de 127 y 907 mAhg^{-1} para el blanco y la muestra con una eficiencia de 98% y 99.9% a 100 mAg^{-1} respectivamente. Esto demuestra una gran diferencia en las capacidades de almacenamiento de energía entre el blanco y la fase $h\text{-Zn}_2\text{GeO}_4$.

Los resultados de la simulación de la inserción de Li^+ en la estructura cristalina, mostraron las rutas de difusión del ion a través de la estructura de la fase $h\text{-Zn}_2\text{GeO}_4$, con un valor mínimo de energía de 1.42 eV, encontrando la posición de menor energía en los sitios equivalentes 9d y 3a. Se mostró una expansión volumétrica máxima del 176%, siendo estable termodinámicamente ante la inserción de 14 Li^+ por unidad molecular de $h\text{-Zn}_2\text{GeO}_4$ y una capacidad de 1400 mAhg^{-1} lo que corresponde con la capacidad teórica del material. Por último, las funciones de distribución radial mostraron la formación y ruptura de enlaces según se insertan los iones en la estructura, comportándose acorde a lo observado experimentalmente.

Literatura citada

- Al-Sumaiti, A. S., Banhidarah, A. K., Wescoat, J. L., Bamigbade, A. K., & Nguyen, H. T. (2020). Data Collection Surveys on the Cornerstones of the Water-Energy Nexus: A Systematic Overview. *IEEE Access* 8(93011–93027). <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2020.2995054>
- Aricò, A. S., Bruce, P., Scrosati, B., Tarascon, J.-M., & Schalkwijk, W. Van. (2005). Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices. *Nature Mater*, 4(366–377). <https://doi.org/10.1038/nmat1368>
- Asiaban, S., Kayedpour, N., Samani, A. E., Bozalakov, D., De Kooning, J. D. M., Crevecoeur, G., & Vandeveld, L. (2021). Wind and solar intermittency and the associated integration challenges: A comprehensive review including the status in the belgian power system. *Energies*, 14(9). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/en14092630>
- Biesheuvel, P. M., Porada, S., & Dykstra, J. E. (2021). *The difference between Faradaic and non-Faradaic electrode processes* https://www.researchgate.net/publication/327571184_The_difference_between_Faradaic_and_non-Faradaic_electrode_processes
- Blöchl, P. E. (1994). Projector augmented-wave method. *Physical review B*, 50(24) 17953. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953>
- Breternitz, J., Fritsch, D., Franz, A., & Schorr, S. (2021). A thorough investigation of the crystal structure of willemite-type Zn₂GeO₄. *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 647(23–24), 2195–2200. <https://doi.org/10.1002/zaac.202100231>
- Brousse, T., Defives, D., Pasquereau, L., Lee, S. M., Herterich, U., & Schleich, D. M. (1997). Metal Oxide Anodes for Li-ion Batteries. *Ionics* 3(332-337). <https://doi.org/10.1007/BF02375707>
- Cuscó, R., Alarcón-Lladó, E., Ibáñez, J., Artús, L., Jiménez, J., Wang, B., & Callahan, M. J. (2007). Temperature dependence of Raman scattering in ZnO. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 75(16). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.165202>
- Er, D., Li, J., Naguib, M., Gogotsi, Y., & Shenoy, V. B. (2014). Ti₃C₂ MXene as a high capacity electrode material for metal (Li, Na, K, Ca) ion batteries. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 6(14), 11173–11179. <https://doi.org/10.1021/am501144g>
- Farahmandjou, M., Zhao, S., Lai, W. H., Sun, B., Notten, P. H. L., & Wang, G. (2022). Oxygen redox chemistry in lithium-rich cathode materials for Li-ion batteries: Understanding from atomic structure to nano-engineering. *Nano Materials Science*, 4(4), 322–338. <https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2022.03.004>
- Faraldos, M., & Goberna, C. (Eds.) (2004). *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*. (2da ed.). Biblioteca de ciencias.
- Frazer, E. J. (1981). Electrochemical formatio of lithium-aluminium alloys in propylene carbonate electrolytes. *J. Electroanal. Chem*, 121. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(81\)80588-8](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(81)80588-8)

- NASA/GISS. (2024). *Global Temperature | Vital Signs – Climate Change: Vital Signs of the Planet*. <https://climate.nasa.gov/vital-signs/global-temperature/?intent=121>
- Goldemberg, J., United Nations Development Programme, United Nations. Department of Economic and Social Affairs, & World Energy Council. (Eds.). (2000). *World energy assessment : energy and the challenge of sustainability*. World energy assessment.
- Heiskanen, S. K., Kim, J., & Lucht, B. L. (2019). Generation and Evolution of the Solid Electrolyte Interphase of Lithium-Ion Batteries. *Joule*, 3(10), 2322–2333. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.08.018>
- Henkelman, G., Uberuaga, B. P., & Jónsson, H. (2000). Climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths. *Journal of Chemical Physics*, 113(22), 9901–9904. <https://doi.org/10.1063/1.1329672>
- Huang, X. H., Xia, X. H., Yuan, Y. F., & Zhou, F. (2011). Porous ZnO nanosheets grown on copper substrates as anodes for lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*, 56(14), 4960–4965. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.03.129>
- Hwang, J., Jo, C., Kim, M. G., Chun, J., Lim, E., Kim, S., Jeong, S., Kim, Y., & Lee, J. (2015). Mesoporous Ge/GeO₂/carbon lithium-ion battery anodes with high capacity and high reversibility. *ACS Nano*, 9(5), 5299–5309. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b00817>
- Jones, M. W., Glen P. Peters, Thomas Gasser, Robbie M. Andrew, Clemens Schwingshackl, Johannes Gütschow, Richard A. Houghton, Pierre Friedlingstein, Julia Pongratz, & Corinne Le Quéré. (2024). National Contributions to Climate Change Due to Historical Emissions of Carbon Dioxide, Methane and Nitrous Oxide since 1850. *Scientific Data*. 10(155). <https://doi.org/10.1038/s41597-023-02041-1>
- Koo, J. H., & Paek, S. M. (2021). Microwave-assisted synthesis of Ge/GeO₂-reduced graphene oxide nanocomposite with enhanced discharge capacity for lithium-ion batteries. *Nanomaterials*, 11(2), 1–15. <https://doi.org/10.3390/nano11020319>
- Kurzweil, P. (2009). HISTORY | Secondary Batteries. *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, 565–578. <https://doi.org/10.1016/B978-044452745-5.00004-6>
- Kresse, G., & Joubert, D. (1999). From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 59(3), 1758. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758>
- Kweku, D., Bismark, O., Maxwell, A., Desmond, K., Danso, K., Oti-Mensah, E., Quachie, A., & Adormaa, B. (2018). Greenhouse Effect: Greenhouse Gases and Their Impact on Global Warming. *Journal of Scientific Research and Reports*, 17(6), 1–9. <https://doi.org/10.9734/jsrr/2017/39630>
- Leng, Y. (Eds.). (2013). *Materials Characterization: Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods*. (2da ed.). Wiley-VCH.
- Lignie, A., Hermet, P., Fraysse, G., & Armand, P. (2015). Raman study of α -quartz-type Ge_{1-x}Si_xO₂ (0 < x ≤ 0.067) single crystals for piezoelectric applications. *RSC Advances*, 5(69), 55795–55800. <https://doi.org/10.1039/c5ra08051g>

- Lim, Y. R., Jung, C. S., Im, H. S., Park, K., Park, J., Cho, W. Il, & Cha, E. H. (2016). Zn₂GeO₄ and Zn₂SnO₄ nanowires for high-capacity lithium- and sodium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(27), 10691–10699. <https://doi.org/10.1039/c6ta02829b>
- Liu, F., Wang, Y., Shi, J., Lin, J., Zhou, W., & Pan, A. (2019). A new strategy to prepare Ge/GeO₂-reduced graphene oxide microcubes for high-performance lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 318, 314–321. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.06.076>
- Liu, H. X., Rodriguez, J. R., Pol, V. G., & Zhang, Y. (2020). First-principles view of the interaction between Li and Bi₄Ge₃O₁₂ anodes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22(46), 26967–26971. <https://doi.org/10.1039/d0cp04744a>
- Liu, X. H., Huang, S., Picraux, S. T., Li, J., Zhu, T., & Huang, J. Y. (2011). Reversible nanopore formation in Ge nanowires during lithiation- delithiation cycling: An in situ transmission electron microscopy study. *Nano Letters*, 11(9), 3991–3997. <https://doi.org/10.1021/nl2024118>
- Liu, Z., Jing, X., & Wang, L. (2007). Luminescence of Native Defects in Zn₂GeO₄. *Journal of The Electrochemical Society*, 154(6), H500. <https://doi.org/10.1149/1.2720769>
- Lobaz, V., Rabyk, M., Pánek, J., Doris, E., Nallet, F., Štěpánek, P., & Hrubý, M. (2016). Photoluminescent polysaccharide-coated germanium(IV) oxide nanoparticles. *Colloid and Polymer Science*, 294(7), 1225–1235. <https://doi.org/10.1007/s00396-016-3882-y>
- Makula, P., Pacia, M., & Macyk, W. (2018). How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 9(23), 6814–6817. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.8b02892>
- Mang, A., Reimann, K., & Riibenacke, S. (1995). Band gaps. Crystal-field splitting, spin-orbit coupling, and exciton binding energies in ZnO under hydrostatic pressure. *Solid State Communications* 94(4). [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(95\)00054-2](https://doi.org/10.1016/0038-1098(95)00054-2)
- Masjedi-Arani, M., & Salavati-Niasari, M. (2017). Novel synthesis of Zn₂GeO₄/graphene nanocomposite for enhanced electrochemical hydrogen storage performance. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(27), 17184–17191. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.05.118>
- Momma, K., & Izumi, F. (2011). VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, 44(6), 1272–1276. <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>
- Monkhorst, Hendrik J., & Pack, James D. (1976). Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical review B*, 13(12), 5188-5192. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>
- Munonde, T. S., & Raphulu, M. C. (2024). Review on titanium dioxide nanostructured electrode materials for high-performance lithium batteries. *Journal of Energy Storage* 78. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.110064>
- Nie, Z. X., Ouyang, C. Y., Chen, J. Z., Zhong, Z. Y., Du, Y. L., Liu, D. S., Shi, S. Q., & Lei, M. S. (2010). First principles study of Jahn-Teller effects in Li_xMnPO₄. *Solid State Communications*, 150(1–2), 40–44. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2009.10.010>

- Nzereogu, P. U., Omah, A. D., Ezema, F. I., Iwuoha, E. I., & Nwanya, A. C. (2022). Anode materials for lithium-ion batteries: A review. *Applied Surface Science Advances* 9. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2022.100233>
- Patterson, A. L. (1939). The Scherrer Formula for I-Ray Particle Size Determination. *physical review*, 10(56). <https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978>
- Pechini, M. P. (1967). Method of preparing lead and alkaline Earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. (U.S. Patent No. US30443463A) Sprague Electric Company
- Peña, J. S., Sandu, I., Joubert, O., Pascual, F. S., Areán, C. O., & Brousse, T. (2004). Electrochemical reaction between lithium and β -quartz GeO₂. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 7(9). <https://doi.org/10.1149/1.1778931>
- Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical review letters*. 77(18). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- Prasad, K., Nikzad, M., Nisha, S. S., & Sbarski, I. (2021). On the use of molecular dynamics simulations for elucidating fine structural, physico-chemical and thermomechanical properties of lignocellulosic systems: Historical and future perspectives. *Journal of Composites Science*, 5(2). <https://doi.org/10.3390/jcs5020055>
- Qiu, X., Hua, Q., Zheng, L., & Dai, Z. (2020). Study of the discharge/charge process of lithium-sulfur batteries by electrochemical impedance spectroscopy. *RSC Advances*, 10(9), 5283–5293. <https://doi.org/10.1039/c9ra10527a>
- Rodriguez, J. R., Belman, C., Aguirre, S. B., Simakov, A., Aguila, S. A., Ponce-Pérez, R., Guerrero-Sánchez, J., Guadalupe Moreno, M., Saucedo, D., & Pol, V. G. (2022). Reversible Lithium-Ion Storage in h-Bi₂Ge₃O₉-Based Anode: Experimental and Theoretical Studies. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 923. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2022.116804>
- Rodriguez, J. R., Belman-Rodriguez, C., Aguila, S. A., Zhang, Y., Liu, H., & Pol, V. G. (2018). Bismuth germanate (Bi₄Ge₃O₁₂), a promising high-capacity lithium-ion battery anode. *Chemical Communications*, 54(81), 11483–11486. <https://doi.org/10.1039/c8cc05861j>
- Scanning electron microscopy (SEM) - ATRIA Innovation. (2024), <https://atriainnovation.com/en/blog/scanning-electron-microscopy-uses/>
- Scaravonati, S., Sidoli, M., Magnani, G., Morengi, A., Canova, M., Kim, J. H., Riccò, M., & Pontiroli, D. (2022). Combined capacitive and electrochemical charge storage mechanism in high-performance graphene-based lithium-ion batteries. *Materials Today Energy*, 24. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2021.100928>
- Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (Eds.). (2014). *Fundamentals of Analytical Chemistry*. (9th ed.). Cengage Learning.
- Valerio, T. L., Maia, G. A. R., Gonçalves, L. F., Viomar, A., do Prado Banczek, E., & Rodrigues, P. R. P. (2019). Study of the Nb₂O₅ Insertion in ZnO to Dye-sensitized Solar Cells. *Materials Research*, 22. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2018-0864>

- Wang, J., Polleux, J., Lim, J., & Dunn, B. (2007). Pseudocapacitive contributions to electrochemical energy storage in TiO₂ (anatase) nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry C*, 111(40), 14925–14931. <https://doi.org/10.1021/jp074464w>
- Wang, L., Światowska, J., Dai, S., Cao, M., Zhong, Z., Shen, Y., & Wang, M. (2019). Promises and challenges of alloy-type and conversion-type anode materials for sodium-ion batteries. *Materials Today Energy* (Vol. 11, pp. 46–60). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2018.10.017>
- Wang, R., Li, Q., Li, W., Jiang, P., Cong, R., & Yang, T. (2021). D10or d0? Theoretical and experimental comparison between rutile GeO₂ and TiO₂ for photocatalytic water splitting. *Chemical Communications*, 57(4), 536–539. <https://doi.org/10.1039/d0cc06883g>
- Wang, V., Xu, N., Liu, J. C., Tang, G., & Geng, W. T. (2021). VASPKIT: A user-friendly interface facilitating high-throughput computing and analysis using VASP code. *Computer Physics Communications*, 267. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2021.108033>
- Whittingham, M. S. (n.d.). Chemistry of intercalation compounds: metal guests in chalcogenide hosts. *Prog. Solid St. Chem*, 12(1), 41-99. [https://doi.org/10.1016/0079-6786\(78\)90003-1](https://doi.org/10.1016/0079-6786(78)90003-1)
- Winter, M., & Brodd, R. J. (2004). What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? *Chemical Reviews*, 104(10), 4245–4269. <https://doi.org/10.1021/cr020730k>
- Yamaguchi, O., Hidaka, I., J., & Hirota, K. (1991). Formation and characterization of alkoxy-derived Zn₂GeO₄. *Journal of materials science letters* 10, 1471-1474. <https://doi.org/10.1007/BF00724409>
- Yan, Y., Wang, B., Yan, C., & Kang, D. J. (2019). Decorating ZnO nanoflakes on carbon cloth: Free-standing, highly stable lithium-ion battery anodes. *Ceramics International*, 45(13), 15906–15912. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.097>
- Zhang, L., Zhang, Q., Jiu, H., & He, G. (2016). Preparation of g-C₃N₄/Zn₂GeO₄ heterojunctions with enhanced photocatalytic activity under visible light. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27(7), 7311–7317. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-4700-5>
- Zhang, Y., Wang, Z., Li, Y., & Zhao, K. (2015). Lithiation of ZnO nanowires studied by in-situ transmission electron microscopy and theoretical analysis. *Mechanics of Materials*, 91, 313–322. <https://doi.org/10.1016/j.mechmat.2015.05.004>
- Zhao, L., Ding, B., Qin, X. Y., Wang, Z., Lv, W., He, Y. B., Yang, Q. H., & Kang, F. (2022). Revisiting the Roles of Natural Graphite in Ongoing Lithium-Ion Batteries. *Advanced Materials*, 34(18), 1–32. <https://doi.org/10.1002/adma.202106704>
- Zhao, Y., Yang, S., Zhu, J., Ji, G., & Peng, F. (2015). The study of oxygen ion motion in Zn₂GeO₄ by Raman spectroscopy. *Solid State Ionics*, 274, 12–16. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2015.02.015>
- Zhou, P., Zhong, L., Liu, Z., Liu, M., Zhou, T., Zhao, Y., Lai, X., Bi, J., & Gao, D. (2022). Porous ZnMn₂O₄ hollow microrods: Facile construction and excellent electrochemical performances for lithium ion batteries. *Applied Surface Science*, 578. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.152087>
- Zou, F., Hu, X., Qie, L., Jiang, Y., Xiong, X., Qiao, Y., & Huang, Y. (2014). Facile synthesis of sandwiched Zn₂GeO₄-graphene oxide nanocomposite as a stable and high-capacity anode for lithium-ion batteries. *Nanoscale*, 6(2), 924–930. <https://doi.org/10.1039/c3nr04917e>

Anexo.

Mecánica cuántica y primeras aproximaciones

La mecánica cuántica es la teoría que describe el comportamiento de las partículas más pequeñas que forman la materia, por lo que se vuelve una herramienta indispensable al investigar en ciencia de materiales, permitiendo describir procesos, interacciones y diversas propiedades a partir del arreglo atómico de un sistema. Utilizando esta teoría se pueden obtener resultados físicos y químicos, que podrían ser comprobados experimentalmente. La ecuación de Schrödinger (independiente del tiempo) para describir la naturaleza ondulatoria de la materia es la siguiente:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (32)$$

Donde Ψ es la función de onda, \hat{H} es el hamiltoniano y E es la energía total del sistema que se esté trabajando; el hamiltoniano es definido como la suma de la energía cinética y la energía potencial que interviene en el sistema:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r) \quad (33)$$

Donde $\frac{\hbar^2}{2m}$ es la energía cinética del sistema y $V(r)$ es su energía potencial a un determinado radio y ∇^2 es el operador laplaciano en las tres dimensiones espaciales. Para tener un resultado energético completo, se tienen que considerar todas las interacciones posibles dentro del átomo o grupo de átomos. Esto vuelve considerablemente más complejo resolver la ecuación diferencial de Schrödinger pues se tienen que considerar las interacciones electrostáticas entre todas las partículas presentes y además las energías cinéticas tanto del núcleo como de los electrones, haciendo que la ecuación de Schrödinger pueda ser resuelta de manera sencilla únicamente para el átomo de hidrógeno.

El interés por poder llevar a cabo cálculos más complejos de manera simplificada, llevó a los investigadores de la época a proponer diversos métodos de aproximación, de forma que se pudieran obtener valores coherentes y cercanos a la realidad, evitando encontrarse con problemas matemáticos sin solución aparente. Un primer método para simplificar estas ecuaciones fue la aproximación de Born-Oppenheimer, la cual consiste en considerar nula la energía cinética de los núcleos atómicos debido a que la función de onda electrónica depende únicamente de la posición de los núcleos y no de su cantidad de movimiento.

Al “congelar” los núcleos se pueden despreciar el término de la energía cinética del núcleo en el hamiltoniano, haciendo más favorable encontrar soluciones, aunque seguía siendo bastante complejo.

En un intento por simplificar la ecuación de Schrödinger al tratar con muchos cuerpos, el método Hartree aproxima las funciones de onda de un átomo con muchos electrones como un producto de funciones de onda de un solo electrón llamados orbitales atómicos y además introduce la aplicación del método variacional para minimizar la energía total del sistema. Este método, aunque funciona muy bien para átomos de pocos electrones, cuando se incrementa el número de estos, falla al no considerar el principio de exclusión de Pauli ni la energía de intercambio y correlación encontrada por interacción entre electrones. Para intentar solucionar estos problemas, Hartree y Fock propusieron un método donde se trata a los electrones como una combinación lineal de funciones de onda electrónicas en una determinante de Slater, la cual permite construir una solución antisimétrica y satisfacer el principio de exclusión de Pauli. Además, al garantizar la antisimetría, el uso de la determinante de Slater permite incluir la energía de intercambio, mientras que la energía de correlación se define como la diferencia entre la energía exacta del sistema y la energía de Hartree-Fock.

Teoría funcional de la densidad

Aunque las aproximaciones mencionadas fueron un gran avance, logrando simplificar los cálculos con precisión, seguían teniendo conflictos al tratar con un sistema de algunas decenas de átomos. La teoría funcional de la densidad ofrece un método basado en el uso de la densidad electrónica como variable fundamental en lugar de la función de onda. El principal problema de los métodos anteriores para aproximar las energías era la cantidad de grados de libertad al hacer los cálculos, ya que para un sistema de n electrones existen $3N$ variables espaciales, es decir, para cada electrón en el sistema se consideran sus correspondientes 3 dimensiones espaciales, haciendo los cálculos muy complejos pues al aumentar la cantidad de electrones, aumentan también los grados de libertad.

Al tratar a los electrones como una densidad de probabilidad, esta puede ser descrita como la suma del cuadrado de los orbitales $\phi_i(r)$ ocupados en el sistema:

$$\rho(r) = \sum_i^N |\phi_i(r)|^2 \quad (34)$$

Donde $\rho(r)$ es la densidad de probabilidad de encontrar un electrón (densidad electrónica) en todo el volumen del sistema y N es el número de electrones presentes en el sistema. Además, si se integra la

densidad electrónica sobre todo el espacio se llega al número total de electrones presentes en el sistema. Esto, además de reducir el problema de $3N$ dimensiones a uno de 3 dimensiones propias de la densidad electrónica, tiene la ventaja de ser un observable, por lo que puede ser medido en un laboratorio.

La teoría funcional de la densidad está fundamentada por los teoremas de Hohenberg y Kong (HK). El primer teorema, también llamado “teorema de la existencia y la unicidad”, dice que, para todo sistema de partículas interactuantes, existe un potencial externo V_{ext} en el hamiltoniano que puede ser determinado mediante el estado base de la densidad electrónica. Como consecuencia de este teorema, se entiende que solo conociendo la densidad electrónica del estado base se pueden determinar todas las propiedades de un sistema. El segundo teorema dice que se puede definir una un funcional universal para la energía $E(\rho)$ en términos de la densidad $\rho(r)$ para cualquier potencial externo, por lo que, para un $V_{ext}(r)$ particular, la energía del estado base será el valor mínimo global de este funcional, y la densidad $\rho(r)$ que minimiza el funcional es la densidad $\rho_0(r)$ del estado base.

Kohn y Sham abrieron las puertas a las aplicaciones prácticas de la teoría funcional de la densidad al proponer un sistema auxiliar de electrones no interactuantes cuya densidad del estado base $\rho_0(r)$ es igual a la densidad del estado base del sistema de electrones interactuantes. Este sistema ficticio de electrones no interactuantes se puede representar como la suma sobre los orbitales de un electrón (orbitales de Kohn-Sham):

$$\rho_0(r) = \rho_s(r) = \sum_i^N \psi_i^*(r)\psi_i(r) \quad (35)$$

Donde s hace referencia al sistema de electrones no interactuantes y las funciones $\psi_i(r)$ son las N soluciones de más baja energía de las ecuaciones de Kohn-Sham. La integración de este sistema de electrones no interactuantes a los cálculos permite obtener de manera indirecta aproximaciones de energías correspondientes a la propia interacción de los electrones mediante diferencias de energías entre el sistema de electrones no interactuantes y el sistema de electrones interactuantes.

Así pues, se define el termino de energía de intercambio y correlación electrónico como la diferencia entre las energías del sistema ficticio y el sistema real, por lo que se puede describir al sistema como N ecuaciones independientes de tipo Shrödinger de N electrones que no interactúan bajo la influencia de un potencial efectivo V_{eff} , escribiendo el hamiltoniano de Kohn-Sham como:

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff} \quad (36)$$

Con:

$$V_{eff} = V_H + V_{xc} + V_{ext} \quad (37)$$

Donde V_H es el potencial de Hartree, correspondiente a la energía clásica de repulsión coulombica, V_{xc} es el potencial de intercambio y correlación y V_{ext} es el potencial externo. De manera resumida se pueden escribir las ecuaciones de Kohn-Sham como:

$$\hat{H}_{KS}\psi_i = \varepsilon_i\psi_i \quad (38)$$

$$\rho(r) = \sum_i^N \psi_i^*(r)\psi_i(r) \quad (39)$$

Las ecuaciones de Kohn-Sham forman un grupo de ecuaciones no lineales acopladas, las cuales pueden ser resueltas mediante un procedimiento autoconsistente.

Funcionales de intercambio y correlación

Como se mostró antes, para obtener la energía total del sistema, se requiere calcular el potencial de intercambio y correlación correspondiente a la interacción electrón-electrón, pero hasta ahora no existe una forma de obtener estos valores de manera exacta, por lo que se usan aproximaciones que dan lugar a los distintos funcionales de intercambio y correlación. La forma más sencilla de aproximar el potencial de intercambio y correlación es mediante la aproximación de densidad local (LDA, por sus siglas en inglés) la cual se basa en el modelo de gas uniforme de electrones y el potencial se obtiene integrando la densidad de probabilidad sobre todo el espacio, sin embargo, aunque este funcional es acertado para geometría molecular, falla al calcular energías de ionización o dinámicas entre átomos. El funcional LDA no considera variaciones en la densidad electrónica a un determinado radio r , por lo que se hace una corrección de gradiente para cada punto de densidad, acercándose más a la función real, al funcional con correcciones de gradiente se le conoce como aproximación de gradiente generalizado (AGG), esta aproximación se expresa de la siguiente forma:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r)\varepsilon_{xc}(\rho(r))F_{xc}(\rho(r), |\nabla\rho(r)|)dr \quad (40)$$

En este trabajo se hará uso de la aproximación AGG con la parametrización PBE (Perdew et al., 1996) el cuál se ha visto que es acertado a los datos experimentales sin ser costoso computacionalmente.

Pseudopotenciales

Para un sistema donde se considera el núcleo congelado y donde se requiere la utilización únicamente de los electrones de valencia, es necesario implementar pseudopotenciales, estos ayudan a definir de manera aproximada la función de onda de los electrones de valencia, ya que, esta función se vuelve difícil de describir al considerar un radio cercano al núcleo e intentar calcular de manera exacta esta función es costoso computacionalmente, en este sentido, el pseudopotencial suaviza la función de onda de los electrones, describiendo de manera correcta únicamente los electrones más externos al núcleo, es decir, los electrones de valencia. Esto facilita los cálculos, ya que el interés principal de la teoría funcional de la densidad es describir interacciones químicas coherentemente.

En este trabajo se utilizó un pseudopotencial tipo onda proyectada-aumentada, este pseudopotencial considera la función de onda de los electrones de valencia y la diferencia entre la función de onda del núcleo con la función de onda neta, definiendo así una función de onda suavizada.

$$\psi_{PAW} = \psi_{valencia} + \psi_{nucleo} - \psi_{neta} \quad (41)$$