



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

UNIDAD IZTAPALAPA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

**“Estructura Electrónica del sistema
 $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ utilizado para la elaboración de
ánodos de baterías de intercalación”**

TESIS QUE PRESENTA

JOSSELINE LEONOR AGUILAR LÓPEZ

MATRÍCULA 2191800578

**PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRA EN
CIENCIAS (QUÍMICA)**

DIRECTORES: DR. MARCELO E. GALVÁN ESPINOSA Y DR.
ALFREDO A. GUEVARA GARCÍA

JURADOS: DRA. RUBICELIA VARGAS FOSADA, DR.
JOAQUÍN BARROSO FLORES Y DR. MIGUEL ANGEL
OLIVER TOLENTINO

Iztapalapa, Ciudad de México, octubre 2021.

*Porque hay diferentes caminos para retomar la vida y yo
decidí el camino de la ciencia para continuar.*

Josseline Leonor Aguilar López

A mis hermanos y sobrinos, por ser mi motor y razón de vida.

AGRADECIMIENTOS

A mi madre, Ma. Luisa, por dejarme volar con mis propias alas.

Agradezco a quienes no dudaron de mí, incluso cuando yo dude todo, a quienes estuvieron presentes en cada uno de mis pasos, incluso cuando deje de avanzar, a quienes me alentaron con sus palabras, incluso cuando deje de escuchar, a quienes me ofrecieron su comprensión, incluso cuando ni yo lo comprendía, a quienes me hicieron reír cuando sentía que no podía, a quienes brindaron por mis logros, incluso cuando sentía que no los tenía y sobre todo a quienes me brindaron su tiempo, porque sé que es de lo más valioso que se puede dar.

Agradezco a mis asesores, Dr. Marcelo Galván y al Dr. Alfredo Guevara por su tiempo, paciencia y sobre todo por darme la oportunidad de ver mis capacidades y todo lo que soy capaz de hacer.

A Charlotte por siempre creer en mí y no dejar que me detuviera, a Leopoldo por siempre estar ahí, ser mi motivación y fortaleza.

A mis amigos, por escucharme, por su compañía, su apoyo y por no dejarme caer, ni renunciar. Montse gracias por no dejar de creer en mi y por siempre estar.

A Edmundo, gracias por siempre estar, por no dejarme renunciar, por acompañarme en todo este proceso, por ayudarme a crecer, por las tazas de café y las botellas de vino. Gracias por toda la paciencia y amor que me diste.

Agradezco al Laboratorio de Supercómputo de la UAM-I, por el tiempo de cómputo otorgado, y al CONACyT por el apoyo mediante la beca de maestría.

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS	3
RESUMEN	5
1. INTRODUCCIÓN	6
2. ANTECEDENTES	10
3. MARCO TEÓRICO	16
3.1 Kohn-Sahm.....	16
3.2 Aproximaciones al funcional de intercambio y correlación.....	17
3.3 Potenciales Periódicos.....	19
3.3.1 Bases localizadas	19
3.3.2 Ondas planas	21
3.4 Pseudopotencial en la descripción de la interacción de núcleo electrón.....	22
3.5 Método PAW	23
4. OBJETIVOS	25
4.1 Objetivo general	25
4.2 Objetivos específicos.....	25
5. METODOLOGÍA	26
5.1 Construcción del Sistema	26
5.2 Calibración del valor de U	28
5.3 Optimización y DOS del sistema $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$	32
6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	33
6.1 Análisis de la densidad de estados proyectada utilizada como referencia para la calibración del parámetro U	33
6.2 Análisis del sistema $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$	42
6.2.1 Propiedades estructurales	43
6.2.2 Análisis de la Densidad de Estados del sistema $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$	44
7. CONCLUSIONES	51
8. PERSPECTIVAS	52
9. REFERENCIAS	53

RESUMEN

La investigación reciente sobre el uso de Análogos del Azul de Prusia (PBA) como materiales para almacenamiento de energía se ha enfocado en su uso para electrodos positivos (cátodos). Se sabe que la estructura de estos materiales permite una eficiente intercalación y desintercalación de iones, como es el caso del ion potasio. Los PBA pueden estar hidratados y su estudio es retador por varias razones: requieren del conocimiento de las posiciones y cantidad de las moléculas de agua que el material es capaz de almacenar dentro de su estructura y las consecuencias que se producen a partir de las interacciones de dichas moléculas con la red cristalina. Bajo este contexto se presenta un estudio teórico de la estructura electrónica del sistema $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$, análogo al azul de Prusia, donde la cantidad de moléculas de agua se fijó para mantener a los $\text{Co}(\text{II})$ hexacoordinados.

La obtención de la estructura más estable y los cálculos de densidad de estados se realizaron dentro del formalismo de la Teoría de Funcionales de la Densidad, empleando el funcional PBE+U. Para utilizar este método se llevó a cabo la calibración del parámetro U, para $\text{Co}(\text{II})$ y $\text{Co}(\text{III})$ en ambientes químicos similares a los que se presentan en el material a estudiar. Esta calibración se llevó a cabo utilizando como punto de referencia las densidades de estados proyectadas para $\text{Co}(\text{II})$ y $\text{Co}(\text{III})$ obtenidas con el funcional PBE0.

Utilizando el funcional PBE+U se analizó una posible estructura de $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ en la que se conservó la coordinación octaédrica de los átomos de $\text{Co}(\text{II})$, utilizando moléculas de agua. Para esta estructura se hizo un análisis detallado de las contribuciones a la DOS de los diversos ambientes químicos de coordinación que contiene el modelo.

De acuerdo a las densidades de estados obtenidas, para el modelo estudiado, los estados más propensos a reducirse son los que corresponden a la especie de $\text{Co}(\text{II})$, específicamente a los ambientes de coordinación que contienen moléculas de agua.

1. INTRODUCCIÓN

En respuesta a la creciente demanda mundial de los diversos sistemas de almacenamiento de energía, las baterías de ion sodio (NIB) y de ion potasio (KIB) parecen ser alternativas prometedoras a las baterías de ion litio (LIB), debido a la abundancia de los elementos Na y K, y el bajo costo para obtenerlos. **[1]** Existen diversas diferencias y similitudes entre el potasio y el litio. Tanto el potasio como el litio son metales alcalinos y el potencial estándar de K/K^+ es similar que el de Li/Li^+ (-2.93 V y -3.04 V frente al electrodo estándar de hidrógeno, respectivamente), lo que hace sugiere que el potasio tiene propiedades electroquímicas similares a las del litio. **[2]** Además, la abundancia del potasio en la tierra es del 1.542% (% en masa) casi 1000 veces mayor que la del litio y que el costo del metal de potasio de grado industrial también es mucho más bajo que el del metal litio, lo que sugiere que las KIB serían más rentables y especiales para las operaciones a gran escala. **[3]** Tomando en cuenta que el potencial de ánodos convencionales de potasio y de litio presentan una diferencia de 0.11 V, se considera al potasio como un buen candidato para sustituir al litio. De hecho, entre los metales alcalinos, el potencial del ánodo de potasio es el más cercano al del ánodo del litio. Es por ello que las baterías de potasio no tienen ninguna desventaja relacionada con el voltaje de la celda en comparación con las baterías de litio disponibles. **[4-10]** Debido a que las KIB tienen buenas perspectivas de aplicación, se convierten en una de las nuevas líneas de investigación actuales en el campo de los dispositivos almacenadores de energía.

De manera similar a las LIB, las KIB se configuran comúnmente por ánodo, separador, electrolito y cátodo y se cree que los materiales del ánodo juegan un papel crucial en la determinación de la capacidad de almacenamiento de energía de las KIB. Las KIB son baterías que durante el proceso de carga de la batería, los iones K^+ actúan como portadores de carga iónica y se extraen del material activo en el electrodo positivo y son insertados en el material activo en el electrodo negativo difundiendo a través del electrolito. **[11]** El diseño de celdas de potasio puede ser de interés debido a las excelentes propiedades de intercalación/desintercalación de iones potasio en diferentes materiales. En los últimos años se han logrado avances significativos con respecto a materiales de ánodo para KIB, incluidos materiales de carbono, materiales orgánicos, aleaciones y otros nuevos tipos de compuestos, como es el caso de los materiales Análogos al Azul de Prusia. **[12]**

Las baterías actuales que emplean iones litio continúan siendo estudiadas, con énfasis en los materiales empleados como cátodos, porque es el factor decisivo para la capacidad de los LIB y afecta el costo de la batería. **[13]** En la búsqueda de la sustitución del litio, se ha progresado en lo que se refiere al cátodo, por ejemplo, en las baterías de ion sodio donde los óxidos metálicos y los compuestos polianiónicos demuestran una buena capacidad de almacenamiento. **[14]** En estos dispositivos se ha buscado cambiar al ion Li por Na y K, se han enfocado en el cátodo porque el material del ánodo se mantiene como carbono grafitico ya que para las baterías convencionales de litio es el material más utilizado y que mantiene un buen rendimiento electroquímico, sin embargo emplearlo con el ion Na no es factible. **[15]**

En principio, el comportamiento de almacenamiento electroquímico de los materiales del ánodo depende de las reacciones redox reversibles que están asociadas con la difusión de iones y el transporte de electrones. [11] A diferencia del mecanismo de intercalación/desintercalación en los materiales del cátodo, los materiales del ánodo exhiben diversos mecanismos de almacenamiento de carga, los cuales se pueden dividir en ánodos de intercalación, de conversión y de aleación. [12] Este trabajo está enfocado en los ánodos de intercalación, en los que el ion K^+ se introduce dentro de la estructura del electrodo. Como el mecanismo de almacenamiento de los ánodos de las KIB es similar al de los ánodos de las LIB, la mayoría de las investigaciones se han enfocado en estudiar las propiedades electroquímicas de las KIB mediante el uso de materiales de ánodos ya probados en las LIB, como es el caso de los materiales de grafito. Sin embargo, muchos de estos materiales de ánodo no logran alcanzar un rendimiento comparable al de las LIB, que están sujetos principalmente al gran tamaño del ion K. [12]

Uno de los materiales más comunes empleados como ánodo en LIB es el carbono grafitico. Aunque el grafito se usa como ánodo dentro de las baterías convencionales de iones litio, los intentos de usarlo en baterías de iones sodio se han visto obstaculizados por la incapacidad del sodio para formar compuestos de intercalación de grafito (GIC), ya que éste deforma el espacio entre las capas de grafito. Sin embargo, esta explicación sugeriría que el grafito debería tener una baja capacidad para K, Rb y Cs debido a su mayor tamaño, contrario a lo reportado experimentalmente. Cuando se intercalan metales alcalinos en el grafito, se obtiene una variedad de fases con diferentes composiciones y estructuras cristalinas, las cuales se han estudiado teóricamente utilizando distintos funcionales (GGA-PBE, GGA-PBEsol, vdW-D2, vdW-optB86b, vdW-optB88, vdW-optPBE y vdW-revPBE), incluyendo correcciones de Van der Waals para mantener unida la estructura de grafito; esos estudios permitieron analizar la interacción Li-C, Na-C y K-C. Las energías de formación para diferentes concentraciones de los metales alcalinos, Li, K y Na, en las capas de grafito, indicaron que los enlaces Li-C son estables incluso para estructuras de altas concentraciones de litio. Para el caso de potasio, a pesar de su gran radio iónico, los enlaces K-C resultaron ser más estables que Li-C. Por el contrario, las energías de formación de Na-C resultaron ser positivas en todo el rango de etapas examinadas, lo que indicó que Na-C es termodinámicamente inestable. [15]

Como es conocido la electronegatividad de los átomos de metales alcalinos disminuye conforme el átomo es de un valor de Z mayor, lo que significa que cuando mayor es el radio iónico, mayor es la ionicidad del enlace entre el metal y los átomos de C. Por el contrario, a medida que disminuye el radio iónico, el enlace metal-carbono se debilita progresivamente, y las energías de formación se vuelven más positivas (es decir la unión Na-C es inestable). Para el caso del litio, la energía de formación del compuesto intercalado rompe con esta

tendencia, volviéndose negativa, de acuerdo con el hecho de que se observa experimentalmente que los enlaces Li-C son estables. La razón de esta aparente anomalía es debida a que las energías de unión de los GIC, consisten no solo de un componente iónico sino también de uno covalente. [16]

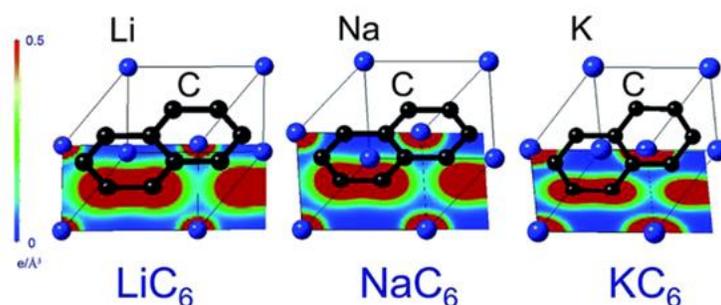


Figura 1.1 Mapa de densidades de electrones para las composiciones de LiC_6 , NaC_6 y KC_6 trazadas a la misma escala. Para KC_6 y NaC_6 , la densidad de electrones entre los átomos C con K y C con Na es insignificante. Para LiC_6 , la densidad de electrones entre C y Li es mayor, lo que indica la existencia de un enlace covalente entre C y Li. [15]

Los mapas de densidad de electrones (Figura 1.1) de los compuestos KC_6 , NaC_6 y LiC_6 revelaron información muy importante. En el caso de KC_6 y NaC_6 , la densidad de electrones entre el átomo de carbono y el metal alcalino es significativamente pequeña. Para el caso de LiC_6 , la longitud del enlace es más corta y la densidad de electrones entre los átomos de C y Li es mayor, lo cual indicó que en los enlaces Li-C hay una cierta cantidad de compartición de electrones entre especies de átomos, en otras palabras, un componente de enlace covalente no despreciable que contribuye a la estabilidad del material. [15-17] Con estos resultados teóricos se logró mostrar que no es favorable intercalar al ion sodio, debido a que es termodinámicamente inestable para todas las concentraciones que se examinaron, ya que la energía de formación NaC_6 resulta ser positiva e inestable en la etapa de intercalación.

Este trabajo está enfocado en el ánodo, específicamente en el ánodo de intercalación para baterías que contienen al ion potasio. Los materiales a base de carbono parecen ser materiales de ánodo de baterías de iones potasio prometedores, sin embargo, existen otros materiales que se pueden emplear como ánodos de intercalación, como es el caso del azul de prusia (PB) y sus análogos (PBA) que han atraído un gran interés por la forma de su estructura. Así, el interés de estudiar este tema radica en conocer detalladamente las propiedades electrónicas de sistemas con estructura $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot x(\text{H}_2\text{O})$ dentro del ámbito de las baterías de intercalación diferentes a las de litio, considerando materiales alternativos a los ya estudiados (principalmente grafitos); estos estudios pueden abrir la posibilidad de obtener nuevo conocimiento sobre materiales que funcionen eficientemente como ánodos.

Esta tesis se centra en la construcción y desarrollo de un sistema análogo al Azul de Prusia, así como el análisis de la estructura electrónica del mismo como un posible material para la elaboración de ánodos en batería de intercalación de potasio.

2. ANTECEDENTES

Actualmente el desarrollo de electrodos para baterías de ion sodio y la caracterización de otros materiales nuevos se encuentra en auge, mientras las investigaciones sobre los electrodos de iones potasio no han sido igualmente abordadas. Diversas investigaciones se han centrado en el azul de Prusia y los análogos de azul de Prusia.[11, 31, 34, 36, 43, 46] Este tipo de compuestos dan origen a una variedad de materiales con estructuras organometálicas abiertas y sintonizables que permiten la inserción de especies tanto moleculares como iónicas; lo anterior ha llevado a su estudio para aplicaciones que incluyen almacenamiento de hidrógeno, electrodos para baterías y para sistemas electrocrómicos.[18-20] Además, ofrecen una mayor durabilidad, una cinética más rápida, mayor eficiencia y un bajo costo lo cual hace atractivo a estos materiales para su uso en baterías. Los PBA presentan sitios intersticiales dentro de su estructura y esto les permite albergar iones alcalinos y/o agua zeolítica, dando como resultado una fórmula química general de $A_xP_y[R(CN)_6]_z \cdot n(H_2O)$ (Figura 2.1), (A=metales alcalinos, P y R= metales de transición, como Fe y Ni).[30]

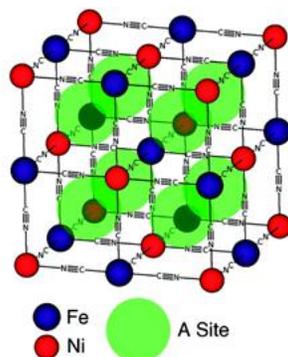


Figura 2.1. Celda unitaria de NiHCF. Los sitios A intersticiales pueden contener iones alcalinos hidratados o agua zeolítica. Nano Lett. 2011, 11 , 12 , 5421-5425. [30]

Durante los ciclos de carga y descarga de estos materiales, se insertan o eliminan iones alcalinos en los sitios A (esferas verdes), con un cambio correspondiente en el número de oxidación de Fe o Ni (Figura 2.1). Cambiar las especies electroquímicas activas en los sitios P (esferas rojas) o R (esferas azules) da como resultado un cambio en el potencial de intercalación del material. Esto se atribuye de manera común, en la literatura, al desplazamiento de los estados electrónicos en el material, los cuales dan lugar a la diferencia del potencial. En particular, los PBA han presentado un rendimiento electroquímico sobresaliente como materiales de almacenamiento de iones K en electrolitos acuosos y no acuosos. [20-24] Además los canales que conectan los sitios intersticiales son similares en tamaño a los iones alcalinos solvatados como es el caso del potasio, dichas cavidades se forman entre los iones metálicos y los grupos CN^- , dando lugar al acomodamiento de iones

alcalinos como Li^+ , Na^+ y K^+ , lo cual permite el transporte rápido de estos iones a través de la red, dando lugar a ciclos estables y rápidos. [21-26]

La actividad electroquímica del azul de Prusia y algunos de sus análogos fue demostrada por primera vez por Neft, quien descubrió un método para preparar películas delgadas de PB en varios sustratos metálicos y semiconductores. [27] A partir de ello se desarrollaron soluciones acuosas que usaban películas de entre 40 y 300 nm de Azul de Prusia, en las que se estudió el tiempo de vida útil con soluciones ácidas a diferentes valores de pH. Se logró determinar que el pH de la solución prueba era el factor más importante que determina el ciclo de vida, dando lugar a ciclos de vida útil del orden de 10^6 . [25,26] Durante la década de 1980, se llevó a cabo el estudio de ciclos electroquímicos, es decir oxidación y reducción de materiales análogos como el hexacianoferrato de níquel (NiHCF). El NiHCF, es un análogo del Azul de Prusia, que tiene el rendimiento electroquímico necesario para ser empleado en celdas electroquímicas. Se descubrió que el NiHCF intercala sodio a 0.59 V vs el SHE (electrodo estándar de hidrógeno), mientras que la intercalación con potasio ocurre a 0.69 V. La tendencia a potenciales de reacción más altos para la inserción de iones alcalinos más pesados corrobora las observaciones previas sobre el PB y el hexacianoferrato de níquel. [28,29] La capacidad específica teórica de NiHCF y otros análogos de Azul de Prusia es de aproximadamente 60 mAh/g, pero su valor exacto es difícil de determinar porque el contenido de agua zeolítica varía con la temperatura y la humedad. Las capacidades teóricas de estos materiales también pueden variar en un 10% o más, dependiendo de la concentración de defectos de la estructura. [30]

En una investigación de la historia de los PBA como materiales de electrodo para baterías secundarias reveló que la inserción de Li y la extracción en $\text{M}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ($\text{M}=\text{V}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) fue demostrada por primera vez en 1999 por Imanishi [31] y no fue sino hasta después del año 2015 que los PBA fueron reportados como materiales de electrodos para KIB no acuosos.

En comparación con las NIB, las KIB ofrecen potencialmente un voltaje más alto y una cinética más rápida debido al menor potencial de reducción de K/K^+ y el efecto de solvatación más débil de K^+ . La intercalación del potasio en grafito dentro de una solución de carbonato de éster a temperatura ambiente, se logra mediante la reducción electroquímica imponiendo un potencial cercano al potencial estándar de K/K^+ , el cual es inferior al de Li^+/Li . El proceso anterior da como resultado la formación del compuesto KC_8 , en una primera etapa presenta 244mAh/g de capacidad reversible. En dicho estudio se investigó la intercalación electroquímica de potasio en grafito y se logró demostrar un rendimiento redox atractivo para electrodos negativos de baterías y condensadores de iones potasio no acuosos. [33]

La acidez de Lewis del ion K^+ es más débil que la del Li^+ , lo cual se vuelve importante para llevar a cabo la transferencia de iones en el electrolito y en la interfase electrodo/electrolito; esta diferencia influye en la transferencia de iones interfaciales [32] debido a un radio de Stokes más pequeño de los iones solvatados, que permite un mayor número de transporte y una mayor movilidad para los iones K^+ . Las conductividades iónicas a temperatura ambiente en presencia de electrolitos en concentración 1M de los electrolitos con los que se trabajó a base del compuesto Bis (fluorosulfonil) imida, $F_2MNO_4S_2$ ($M=Li, Na, K$), para; LiFSI, NaFSI y KFSI disueltos en carbonato de etileno (EC) y carbonato de dietilo (DEC), son respectivamente 9.3, 9.7 y 10.7 mS/cm, lo que indica que la conductividad más alta corresponde al que tienen potasio. Este carácter superior de los iones K^+ es bien conocido en la solución acuosa de KOH, empleada en baterías alcalinas. [33] Los únicos electrodos de iones de potasio reportados previamente para celdas acuosas son análogos del azul de Prusia, cuyas películas delgadas tienen capacidades específicas similares a las de NiHCF. La diferencia en las magnitudes del estrés inducido en la red durante la inserción de potasio y sodio aún no se conocen bien.

Durante la investigación inicial sobre las películas del azul de Prusia, se determinó que el radio del canal entre los sitios de esta estructura es comparable al radio de Stokes de potasio hidratado, pero significativamente menor que al de sodio hidratado. [25] Por lo anterior, existe la posibilidad de que las moléculas de agua de las capas de hidratación de potasio y sodio puedan intercambiarse con las del agua zeolítica ya presente en la estructura cristalina; esto último, complica aún más la comprensión del mecanismo involucrado en el transporte de iones a través de la red. Sin embargo, las grandes cavidades formadas entre los iones metálicos y los grupos CN pueden acomodar iones alcalinos como Li^+ , Na^+ y K^+ . [34] En particular, los PBA han presentado un buen rendimiento como materiales de almacenamiento de iones K tanto en agua como en electrolitos no acuosos. [35-37] Los trabajos publicados muestran el interés de los PBAs como material catódico para baterías de ion-potasio (KIBs). [38, 39] Hasta la fecha, las propiedades electroquímicas de los PBA como materiales anódicos de los KIBs no se han explorado detalladamente. [40]

La mayoría de las investigaciones de análogos del azul de Prusia han examinado materiales "puros", en los que solo una especie ocupa los sitios A, P (esferas rojas) o R (esferas azules) (Fig. 2.1); sin embargo, la estructura de estos materiales permite que múltiples especies ocupen cada sitio. [35] Hasta ahora, los investigadores han explorado en profundidad PB y PBA como cátodos para KIB acuosos y se logró un gran éxito en el rendimiento electroquímico, mientras que el bajo voltaje de funcionamiento (menor de 1.0 V) reduce drásticamente la densidad de energía. [37]

En 2018, Yujie Zhu y su equipo, motivados por los múltiples estados de valencia y la alta actividad electroquímica de los metales de transición en PBA, que en principio puede

almacenar una cantidad significativa de carga, tomaron al hexacianocobaltato de cobalto ($\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$) como un ejemplo para examinar el desempeño de los PBA como ánodo, usando materiales de KIB por primera vez. Sus pruebas electroquímicas mostraron que $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ exhibía un rendimiento inesperadamente favorable hacia el almacenamiento de potasio en el rango de voltaje del ánodo. Específicamente, a una densidad de corriente de 100 mA/g, el compuesto $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ podía entregar una capacidad reversible de 324.5 mAh/g en el rango de voltaje de 0.05–2 V (vs K^+/K), más alto que la capacidad de almacenamiento de potasio sobre grafito. [40] Inicialmente se consideró que el $\text{Co}(\text{II})$ se ubica dentro de las cavidades de la celda para equilibrar la carga (Figura 2.2). Explican que experimentalmente hay pérdida de masa debido a la descomposición térmica, alrededor de los 600 °C, dando lugar a la formula real como $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 10.7 \cdot (\text{H}_2\text{O})$, pero antes de llevar a cabo el ensamblaje de la batería, el electrodo que contiene la muestra se calentó a 80 °C y al pesarlo se percataron que el agua se había eliminado por completo y por lo tanto concluyeron que este material contenía una cantidad insignificante de agua, la cual no afectaba su análisis. [40]

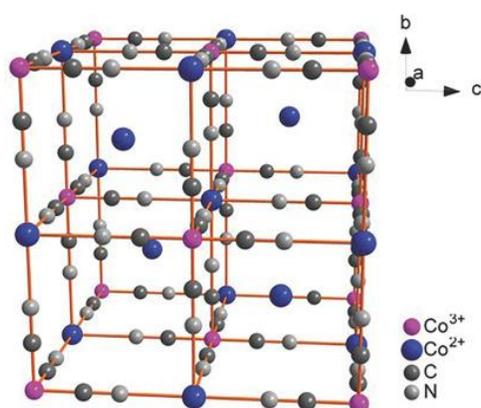


Figura 2.2. Estructura cristalina de $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ [40].

Sin embargo, desde 1968 un grupo alemán ya había presentado un modelo estructural donde había moléculas de agua presentes dentro de la celda, como agua zeolítica y de coordinación, esta agua debía tomarse en consideración porque ayudaba a estabilizar la red. [41, 42] Esto último ayudó a tener más en claro que la estructura de Yujie Zhu era errónea y gracias a la información del grupo experimental con el que se colabora, se logró obtener mediante difracción de rayos X (DRX-P) la información cristalográfica del sistema análogo al azul de Prusia con el que se trabajó en esta tesis.

Los resultados reportados hasta ahora son alentadores, ya que al menos hay un material que es capaz de mantener el almacenamiento repetido de potasio durante 200 ciclos con una eficiencia coulombica del 99.5% y una capacidad de retención superior al 82%, manifestando su potencial aplicación como material anódico para KIBs. Existe una primera investigación de

PBA como material anódico de KIB, que proporciona información importante sobre el mecanismos de almacenamiento de iones K en PBA y apoya la idea de realizar la exploración de nuevos materiales de ánodo basados en PBA para KIB. [40] En cuanto a la parte estructural se sabe que los PBA ricos en K presentan estructuras monoclinicas, independientemente de las condiciones de secado del material. [34, 43, 44] El fenómeno se explica por los grandes radios iónicos de los iones K^+ , que aumentan la repulsión de Pauli en la red y previenen la contracción de la estructura y la formación de una fase romboédrica con un volumen menor que el de la fase monoclinica. [45]

Además, la mayoría de los PBA con K contienen significativamente menos agua intersticial que los que contienen Na, que generalmente incluyen ~ 2 mol de agua intersticial por fórmula. Estos hechos indican que los iones K^+ y las moléculas de agua rara vez ocupan los mismos sitios intersticiales de los PBA simultáneamente. [45]

En 2019 se estudiaron algunos materiales como electrodos positivos: $K_xFe[Fe(CN)_6]$, $K_xMn[Fe(CN)_6]_x$, $K_xCo[Fe(CN)_6]$, $K_xNi[Fe(CN)_6]$, $K_xCu[Fe(CN)_6]$ y $K_xTi[Fe(CN)_6]_x$ y sólo se ha estudiado a $Co_3[Co(CN)_6]_2$ como material de electrodo negativo. Donde $K_xNi[Fe(CN)_6]$, $K_xCu[Fe(CN)_6]$ y $K_xCo[Fe(CN)_6]$, muestran capacidades en el rango de 30 a 70 mAh/g correspondiente a un electrón redox. Los resultados indicaron que KMnFe-PBA es un atractivo electrodo positivo con potencial para aumentar la densidad de energía de KIB. Además se investigó la evolución estructural de $K_xMn[Fe(CN)_6]_x$ por medio de difracción de rayos X (XRD), este estudio mostró una red monoclinica de $K_xMn[Fe(CN)_6]_x$ con una transición reversible de la estructura cúbica en la meseta de voltaje más bajo y de la estructura cúbica a la tetragonal en el voltaje más alto. [46]

Como ya se ha mencionado los materiales análogos al Azul de Prusia poseen una estructura tridimensional de túneles única, que permite que los iones de metales alcalinos se incrusten/desincrusten reversiblemente en su red y que además el agua cristalina puede llegar a bloquear la migración de K^+ , especialmente para baterías de iones K no acuosas. Sin embargo, en la actualidad, hay relativamente pocos estudios sobre agua cristalina en PB y PBA. Por lo tanto, a través de un diseño y optimización razonable se pueden mejorar el comportamiento electroquímico y se puede desarrollar aún más la aplicación de materiales de electrodo de PB y PBA. [47]

A modo de resumen se puede decir que se han desarrollado diversos materiales empleados como ánodos en KIB. Por un lado se ha extendido el uso de grafito de las baterías de iones de litio, pero su capacidad para acomodar a la contraparte de K^+ necesita mejoras. Todavía faltan ánodos adecuados para el almacenamiento reversible de potasio. A pesar de la abundancia de potasio en la Tierra, se sabe muy poco sobre el rendimiento de los electrodos de carbono en las KIB, debido al tamaño superior de los iones potasio (2.72 Å) en

comparación con los de litio, ya que esto afecta directamente la química de los materiales dentro de la batería. **[15, 33]** Sin embargo, las KIB presentan una serie de características positivas que pueden ser prometedoras y se puede decir que el estudio de materiales anódicos en baterías de intercalación de potasio es un tema abierto a la investigación.

3. MARCO TEÓRICO

La descripción computacional de sistemas cristalinos ha continuado avanzando a lo largo de los últimos años: esto se puede ver especialmente cuando se considera una de sus aplicaciones más importantes, la predicción de la estructura cristalina. El objetivo final de la predicción de la estructura cristalina es explorar la mayoría de los posibles cristales que se pueden formar. La mejora de la descripción cristalina se debe a las mejoras en los métodos ab initio, la mejor construcción de campos de fuerza, el desarrollo de algoritmos mejorados y en nuevos métodos que logren optimizar las estructuras cristalinas de manera más eficiente.

Se han desarrollado diversos códigos computacionales con la finalidad de mejorar la predicción y propiedades de estructura electrónica de sólidos. Ejemplos de este tipo de códigos son VASP (*Vienna Ab Initio Simulation Package*)[48-51] que cuenta con simulaciones ab initio de dinámica molecular cuántica utilizando pseudopotenciales o el método de onda aumentada por proyección (PAW) y utiliza bases de ondas planas; CRYSTAL [52] que realiza cálculos “all electron” usando bases localizadas de tipo gaussiano.

A través del presente capítulo, se hará una breve descripción del formalismo y las aproximaciones utilizadas en esta tesis.

3.1 Kohn-Sahm

La Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT) tiene soporte en los teoremas de Hohenberg y Kohn, los cuales establecen la existencia de una densidad electrónica basal única para un potencial externo dado y la existencia de un principio variacional. [53] A partir del primer teorema se puede escribir a la energía total como un funcional de la densidad electrónica, de la siguiente forma:

$$E[\rho] = F[\rho] + \int dr \rho(r) v_{ext}(r) = T[\rho] + J[\rho] + E_{nucl}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad 3.1$$

Donde $F[\rho]$ es conocido como el funcional universal ya que su forma no tiene dependencia con el potencial externo. Sin embargo, este teorema no presenta ninguna forma de cómo construir a dicho funcional.

Un caso particular del análisis del funcional universal de Hohenberg y Kohn es el método que presentaron Kohn y Sham (KS). [54] En este método se utiliza una partición específica del funcional universal y se define al funcional de intercambio y correlación, dando lugar a la energía total del sistema como:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad 3.2$$

El funcional de intercambio y correlación, $E_{xc}[\rho]$, debe ser tal que la densidad electrónica que minimiza a la energía de KS será igual a la densidad electrónica del estado basal. El

sistema de ecuaciones se resuelve por medio de un desarrollo autoconsistente, similar al de las ecuaciones de Hartree-Fock.

3.2 Aproximaciones al funcional de intercambio y correlación

Para desarrollar aproximaciones de la energía de intercambio y correlación existen diversos métodos. Según Perdew [55], agregar ciertas contribuciones al funcional puede mejorar su precisión, haciendo uso de la densidad local y del gradiente de la misma. De esta consideración se puede clasificar al funcional como de Aproximación de la Densidad Local (LDA), en el caso de solo incluir a la densidad, o de Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA), en el caso de incluir el gradiente de la densidad. Además se tiene a aquellos que incorporan la densidad de la energía cinética y/o el laplaciano de la densidad, conocidos como Meta-GGA, a diferencia de los funcionales LDA o GGA, estos funcionales dependen explícitamente de los orbitales.

También existe la posibilidad de incluir una contribución de intercambio exacto (*IEX*). Este tipo de funcional es conocido como híbrido, ya que se incluye una contribución de intercambio GGA y una de intercambio exacto. Actualmente existen diversas formas de incluir esta contribución. Una de las primeras propuestas fue la de Becke, que tiene la siguiente forma: [56]

$$E_{xc}^{hybrid} = E_{xc}^{approx} + \alpha(IEX - E_{xc}^{approx}) \quad 3.3$$

donde E_{xc}^{approx} suele ser un funcional de tipo GGA y el parámetro α determina la fracción de intercambio exacto. Un ejemplo de funcional GGA es PBE [57], el cual está construido sin recurrir a ajustes con datos experimentales y cumple con las condiciones físicas que debe satisfacer un funcional de este tipo. Sin embargo, los funcionales conocidos como híbridos contienen una contribución de intercambio exacto, utilizando uno o más parámetros para el control de dicho termino. Uno de los funcionales híbridos más utilizado es el funcional PBE0 [59], donde el cero denota la falta de parámetros empíricos, el valor de α es determinado como 0.25 [58, 59]. Este funcional ha sido utilizado en sistemas periódicos que contienen elementos pesados, además se ha reportado el uso de otros valores de α , como 1/2, 1/3 y 1/5 [60-62] para mejorar la descripción de algunos sistemas.

Los métodos basados en los funcionales LDA o GGA presentan problemas al describir sistemas que contienen metales de transición, como en el caso de óxidos de metales de transición, en los cuales la tendencia de estos funcionales es predecir estados basales metálicos, aunque experimentalmente se sabe que son de tipo aislante. [63] Lo anterior se asocia a una descripción inadecuada de la repulsión de Coulomb entre los electrones 3d de los iones metálicos. [64]

Sin embargo, una opción para mejorar la descripción de la estructura electrónica de este tipo de sistemas ha sido la adición de una corrección tipo Hubbard [65-70] a los estados fuertemente correlacionados [71-75], tales como d o f, mientras que el resto de los electrones de valencia son tratados a nivel del funcional GGA, dando origen a GGA+U (si la

aproximación al funcional de intercambio es de tipo GGA). La energía total es representada de la siguiente manera: [63]

$$E_{LDA+U}[\rho(r)] = E_{LDA}[\rho(r)] + E_{Hub}[\{n_{m,m'}^{l\sigma}\}] - E_{dc}[\{n^{l\sigma}\}] \quad 3.4$$

Donde

$$n_{m,m'}^{l\sigma} = \sum_{kv} f_{kv}^{\sigma} \langle \psi_{kv}^{\sigma} | \phi_{m'}^l \rangle \langle \phi_m^l | \psi_{kv}^{\sigma} \rangle \quad 3.5$$

En particular, la ecuación 3.5 representa la proyección de los orbitales de KS ψ_{kv}^{σ} en un conjunto de bases localizadas ϕ_m^l con sus respectivos coeficientes de ocupación f_{kv}^{σ} .

En la ecuación 3.4, a la energía total obtenida se le adiciona la interacción electrón-electrón de los estados d o f bajo el modelo de Hubbard $E_{Hub}[\{n_{m,m'}^{l\sigma}\}]$. En la misma expresión, para remediar el contar doble la interacción promedio que ya estaría presente en la aproximación al funcional utilizada, se resta la contribución de la interacción electrón-electrón modelada por E_{Hub} , a través del término $E_{dc}[\{n^{l\sigma}\}]$, el cuál es un funcional del promedio de los números de ocupación por sitio. Sin embargo, no existe una expresión única para $E_{dc}[\{n^{l\sigma}\}]$, por lo que existen diferentes definiciones para este término. En este trabajo se utilizó la definición de $E_{dc}[\{n^{l\sigma}\}]$ de acuerdo al enfoque de Dudarev y colaboradores [76] y se utilizó el funcional PBE, dando lugar a la energía total como:

$$E_{PBE+U}[\rho(r)] = E_{PBE}[\rho(r)] + E_U[\{n_{m,m'}^{l\sigma}\}] \quad 3.6$$

Donde el término $E_U[\{n^{l\sigma}\}]$ esta expresado como: [58]

$$E_U[\{n_{m,m'}^{l\sigma}\}] = \sum_{l,\sigma} \frac{U^l}{2} Tr [\{n^{l\sigma}(1 - n^{l\sigma})\}] \quad 3.7$$

donde $n^{l\sigma}$ representa a la suma de matrices:

$$n^{l\sigma} = \sum_m n_m^{l\sigma} \quad 3.8$$

La ecuación 3.7 tiene dos ventajas importantes; la primera está relacionada con la forma del término de conteo doble, $\sum_{l,\sigma} \frac{U^l}{2} Tr [\{n^{l\sigma}(1 - n^{l\sigma})\}]$, ya que solo queda en términos de un solo parámetro de interacción U^l , el cual está etiquetado por átomo y puede ser interpretado como la resta de las interacciones efectivas de Coulomb e intercambio:

$$U^l = U - J \quad 3.9$$

Y la segunda ventaja, es que la matriz de ocupaciones $n^{l\sigma}$ es invariante ante una transformación unitaria de la base seleccionada ϕ_m^l , que define la proyección de las regiones atómicas y por ende las ocupaciones atómicas.

3.3 Potenciales Periódicos

Al considerar la solución de la ecuación monoeléctronica

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + v_{ef}(r)\right)\psi(r) = \epsilon\psi(r) \quad 3.10$$

siendo $v_{ef}(r)$ el potencial efectivo asociado al método de Hartree-Fock o de Kohn-Sham. Dentro de un sistema cristalino, para ambos casos el potencial externo es periódico y los orbitales deben satisfacer el teorema de Bloch. Por lo que ya no es posible obtener una solución analítica y se recurre a métodos de aproximación para resolver la ecuación 3.10.

A continuación se presentan dos métodos que se emplean para el estudio de estructura electrónica de sólidos.

3.3.1 Bases localizadas

Al utilizar el método variacional para resolver la ecuación 3.10 se escribe a los orbitales como una combinación lineal de funciones que están centradas en puntos específicos, $\{r_\alpha\}$, dentro de la malla de Bravais [80], así

$$\psi_k(r) = \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\mu=1}^{N_\alpha} c_{\mu,k}^\alpha \Phi_{\mu,k}(r - r_\alpha) \quad 3.11$$

En esta expresión hay N_α funciones centradas en la posición r_α y hay M posiciones y sustituyendo 3.11 en 3.10 se obtiene

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + v_{ef}(r)\right) \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\mu=1}^{N_\alpha} c_{\mu,k}^\alpha \Phi_{\mu,k}(r - r_\alpha) = \epsilon \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\mu=1}^{N_\alpha} c_{\mu,k}^\alpha \Phi_{\mu,k}(r - r_\alpha) \quad 3.12$$

Al multiplicar por la izquierda a la ecuación 3.12 con el término $\Phi_{\nu,k}^*(r - r_\beta)$ e integrando sobre la coordenada r se obtiene la siguiente ecuación:

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\mu=1}^{N_\alpha} c_{\mu,k}^\alpha \int dr \Phi_{\nu,k}^*(r - r_\beta) \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + v_{ef}(r)\right) \Phi_{\mu,k}(r - r_\alpha) \\ = \epsilon \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\mu=1}^{N_\alpha} c_{\mu,k}^\alpha \int dr \Phi_{\nu,k}^*(r - r_\beta) \Phi_{\mu,k}(r - r_\alpha) \end{aligned} \quad 3.13$$

Definiendo a la matriz \mathbf{H} como

$$(\mathbf{H})_{\nu \in \beta, \mu \in \alpha}^{(k)} = \int dr \Phi_{\nu, k}^*(r - r_\beta) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{ef}(r) \right) \Phi_{\mu, k}(r - r_\alpha) \quad 3.14$$

Y la matriz de traslape \mathbf{S} como

$$(\mathbf{S})_{\nu \in \beta, \mu \in \alpha}^{(k)} = \int dr \Phi_{\nu, k}^*(r - r_\beta) \Phi_{\mu, k}(r - r_\alpha) \quad 3.15$$

Se tiene a la ecuación 3.10 reescrita de la siguiente forma:

$$\sum_{\alpha=1}^M \sum_{\mu=1}^{N_\alpha} c_{\mu, k}^\alpha (\mathbf{H})_{\nu \in \beta, \mu \in \alpha}^{(k)} = \epsilon \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\mu=1}^{N_\alpha} c_{\mu, k}^\alpha (\mathbf{S})_{\nu \in \beta, \mu \in \alpha}^{(k)} \quad 3.16$$

O también

$$\mathbf{H}^{(k)} \mathbf{c}_k = \epsilon \mathbf{S}^{(k)} \mathbf{c}_k \quad 3.17$$

Las funciones localizadas son escritas como:

$$\Phi_{\mu \in \alpha, k}(r) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_g e^{ik \cdot g} \chi_\mu(r - r_\alpha - g) \quad 3.18$$

De esta manera, los elementos de matriz de las matrices involucradas en la ecuación 3.17 se obtienen de escribir las ecuaciones 3.14 y 3.15 en función de la ecuación 3.18.

Para átomos y moléculas, las funciones localizadas son las más utilizadas. Bajo este contexto, hay dos tipos de funciones que son muy conocidas:

Funciones tipo Slater (STO) [77]

$$g_{1s}^{SF}(\zeta, r - r_A) = \left(\frac{\zeta^3}{\pi} \right)^{1/2} e^{-\zeta|r-r_A|} \quad 3.19$$

Funciones tipo Gaussianas (GTO) [78]

$$g_{1s}^{GF}(\alpha, r - r_A) = \left(\frac{2\alpha}{\pi} \right)^{3/4} e^{-\alpha|r-r_A|^2} \quad 3.20$$

Para ambas funciones, el vector r_A representa donde cada función se encuentra centrada. Se sabe que para el átomo de hidrógeno $g_{1s} = \pi^{-1/2} e^{-r}$, por lo tanto los STOSs satisfacen la solución del átomo de hidrógeno. Las ecuaciones 3.19 y 3.20 son funciones para el orbital 1s.

Las funciones gaussianas son las que predominan en los códigos computacionales, a pesar de saber que el comportamiento cerca y lejos de los núcleos es diferente al mostrado por las

funciones STO. Sin embargo, en ocasiones se hace una combinación de GTOs para poder reproducir el comportamiento de una STO, a lo cual se le conoce como esquema de contracción, donde se hace una combinación de GTOs (primitivas) para generar GTOs contraídas, con la finalidad de encontrar la mayor semejanza entre la GTO contraída y su respectiva STO.

3.3.2 Ondas planas

Dentro de la solución a la ecuación Schrödinger en sistemas cristalinos se debe considerar la periodicidad del potencial externo, esta periodicidad permite representar al potencial como una serie de Fourier. Sin embargo, para que una función, $g(\mathbf{r})$, pueda ser expandida como una serie de Fourier se deben cumplir las condiciones de Dirichlet [79], por lo que la función debe ser: periódica, univaluada y continua, excepto posiblemente en un número finito de discontinuidades finitas, debe tener un número finito de máximos y mínimos dentro de un periodo y la integral de $|g(\mathbf{r})|$, sobre un periodo, debe ser finita.

Cuando se tiene un potencial que cumple con las condiciones de Dirichlet para ser representado como una serie de Fourier entonces

$$v(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} v_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad 3.21$$

donde \vec{k} representa a cada vector que pertenece a la malla recíproca y $v_{\vec{k}}$ son los coeficientes de Fourier, los cuales se obtienen al multiplicar la ecuación 3.21 por $e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}}$, donde \vec{G} pertenece al conjunto de vectores de la malla recíproca. Al integrar sobre toda la celda y dividiendo el resultado entre el volumen de la celda (V) se obtiene:

$$\frac{1}{V} \int_{celda} d\vec{r} e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}} v(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} v_{\vec{k}} \frac{1}{V} \int_{celda} d\vec{r} e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad 3.22$$

$$\frac{1}{V} \int_{celda} d\vec{r} e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}} v(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} v_{\vec{k}} \frac{1}{V} \int_{celda} d\vec{r} e^{i(\vec{k}-\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad 3.23$$

Dado que las ondas planas forman un conjunto completo, son ortogonales entre sí y pueden ser normalizadas dentro de la celda, por lo tanto

$$\frac{1}{V} \int_{celda} d\vec{r} e^{i(\vec{k}-\vec{G})\cdot\vec{r}} = \delta_{\vec{G}\vec{k}} \quad 3.24$$

Con lo que se obtiene que

$$\frac{1}{V} \int_{celda} d\vec{r} e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}} v(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} v_{\vec{k}} \delta_{\vec{G}\vec{k}} = v_{\vec{G}} \quad 3.25$$

Para todo \vec{G} que pertenece a la malla recíproca, por lo que se puede usar \vec{G} o \vec{k}

$$v_{\vec{k}} = \frac{1}{V} \int_{\text{celda}} d\vec{r} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} v(\vec{r}) \quad 3.26$$

La ecuación 3.26 indica que los coeficientes de Fourier representan la transformada de Fourier del potencial involucrado en la ecuación de Schrödinger.

Entonces al considerar la periodicidad dentro del potencial externo, la ecuación 3.10 se puede escribir como

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_{\vec{k}} v_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \right) \psi(\vec{r}) = \epsilon \psi(\vec{r}) \quad 3.27$$

Ya que las ondas planas forman un conjunto completo y cualquier función puede ser representada en términos de éstas, se puede representar a los orbitales en términos de estas funciones

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{q}} c_{\vec{q}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \quad 3.28$$

Para determinar un orbital en particular, se debe conocer el conjunto de coeficientes $\{c_{\vec{q}}\}$ que dependen explícitamente del vector \vec{q} . Así, todo se reduce a encontrar a los coeficientes que permiten la expansión en ondas planas.

3.4 Pseudopotencial en la descripción de la interacción de núcleo electrón

De acuerdo con el teorema de Bloch, es factible desarrollar la función de onda completa de Kohn-Sham utilizando como base un conjunto de ondas planas, pero computacionalmente no es práctico, ya que se necesita un gran número de ellas para describir las oscilaciones que presentan las funciones de onda en la región cercana al núcleo (core), y en consecuencia, el cálculo de la estructura electrónica no sería factible debido a la cantidad de tiempo de cómputo requerido. [81]

En 1934 Fermi introdujo la aproximación por pseudopotenciales y un año después Hellman propuso que podría usarse dentro del cálculo de los niveles de energía de átomos alcalinos. [82] El objetivo de esta aproximación fue simplificar los cálculos de la estructura electrónica, al eliminar los orbitales del core y el potencial responsable de la atracción de los electrones en esa región, basándose en el hecho de que un gran número de las propiedades físicas y químicas de los sistemas pueden describirse de acuerdo con el comportamiento de los electrones de valencia. Al no considerar en el cálculo los electrones de los región del core, el potencial en dicha zona se suaviza (es menos atractivo) y, por consiguiente, las funciones de onda de valencia (pseudofunciones) no presentan nodos ni rápidas oscilaciones en tal región

(funciones suaves). Por lo anterior el número de ondas planas necesario para describirlas se reduce considerablemente.

En principio, los pseudopotenciales se obtenían modelando el potencial total efectivo que actúa sobre los electrones, de manera que éste fuese suave en la región del core, utilizando parámetros que eran ajustados hasta reproducir los datos experimentales como estructuras de banda en sólidos. Este tipo de pseudopotenciales se utilizaron principalmente dentro del estudio de semiconductores y fueron nombrados como pseudopotenciales empíricos.

Son muy diversos los modelos que han sido desarrollados para generar pseudopotenciales “a primeros principios”, entre los que se encuentran: pseudopotenciales Philips-Kleiman; con conservación de la norma; y Kleiman-Bylander. [83]

3.5 Método PAW

Como se mencionó en la sección anterior, el Teorema de Bloch establece que cada una de las funciones de onda electrónicas puede ser representada mediante el desarrollo en un conjunto discreto de ondas planas. [84] No obstante, las funciones de onda en DFT presentan un comportamiento oscilatorio rápido en regiones cercanas al núcleo [85, 86], lo que hace necesario un conjunto grande de ondas planas para representar a cada orbital en el desarrollo [84, 86] lo que hace al cálculo computacionalmente costoso. Una alternativa para reducir este problema consiste en centrar la atención en la descripción de los electrones de valencia, como es el caso de la aproximación de estados electrónicos internos congelados, en el cual se considera lo siguiente:

1. Los estados electrónicos internos se encuentran localizados dentro de regiones denominadas esferas de aumento.
2. Los estados electrónicos internos de átomos aislados no cambian por la formación de moléculas o sólidos.

Por lo que los estados electrónicos internos de KS son idénticos a estados electrónicos internos atómicos y únicamente los estados de valencia son tratados variacionalmente. [85] Una forma de construir a cada una de estas funciones de onda monoeléctricas es empleando el método del proyector de ondas planas aumentadas (PAW), introducido por Blöchl en 1994. [87]

El método PAW considera la aproximación de estados electrónicos internos congelados y la función de onda monoeléctrica de KS, $|\Psi\rangle$, la cual es obtenida mediante un operador de transformación lineal T , con el conjunto de pseudofunciones $|\tilde{\Psi}\rangle$

$$|\Psi\rangle = T|\tilde{\Psi}\rangle \quad 3.29$$

Únicamente se consideran transformaciones que difieren de la unidad por una suma de operadores \tilde{T}_R que son contribuciones locales no nulas dentro del volumen Ω_R llamado región de aumento, la cual es una esfera centrada en cada posición atómica

$$T = 1 + \sum_R \widetilde{T}_R \quad 3.30$$

Fuera de la región de aumento $\widetilde{T}_R = 0$ y las funciones de onda Ψ se igualan a las pseudofunciones. Dentro de esta región, las pseudofunciones y las funciones de onda son representadas como una combinación lineal de ondas parciales o funciones base $\widetilde{\phi}_m$ para las funciones suaves y ϕ_m para las funciones de onda:

$$|\widetilde{\Psi}\rangle = \sum_m c_m |\widetilde{\phi}_m\rangle \quad 3.31$$

$$|\Psi\rangle = \sum_m c_m |\phi_m\rangle \quad 3.32$$

Si la transformación debe ser lineal entonces los coeficientes deben ser dados por una proyección en cada esfera

$$c_m = \langle \widetilde{p}_m | \widetilde{\Psi} \rangle \quad 3.33$$

donde $\langle \widetilde{p}_m |$ son los proyectores y estas funciones deben cumplir con la condición de la ecuación 3.34 dentro de la región de aumento.

$$\sum_l |\widetilde{\phi}_l\rangle \langle \widetilde{p}_l| = 1 \quad 3.34$$

La expansión de un centro de $\sum_l |\widetilde{\phi}_l\rangle \langle \widetilde{p}_l| \widetilde{\Psi}$ de la pseudofunción es igual a sí misma y esto implica que debe cumplirse:

$$\langle \widetilde{p}_i | \widetilde{\phi}_j \rangle = \delta_{ij} \quad 3.35$$

La transformación lineal que relaciona las pseudofunciones y las funciones de onda es

$$T = 1 + \sum_l (|\phi_l\rangle - |\widetilde{\phi}_l\rangle) \langle \widetilde{p}_l| \quad 3.36$$

Finalmente la función de onda se puede escribir en función de las pseudofunciones:

$$|\Psi\rangle = |\widetilde{\Psi}\rangle + \sum_l (|\phi_l\rangle - |\widetilde{\phi}_l\rangle) \langle \widetilde{p}_l | \langle \widetilde{p}_l | \widetilde{\Psi} \rangle \quad 3.37$$

4. OBJETIVOS

4.1 Objetivo general

Conocer si es posible utilizar un sistema Análogo al Azul de Prusia, como un posible material anódico en baterías de intercalación de potasio y determinar en qué especie de cobalto ocurre inicialmente el proceso redox.

4.2 Objetivos específicos

Generar un modelo estructural, que sea representativo de un material que presenta buenas propiedades experimentales como ánodo en baterías de intercalación de potasio.

Obtener los valores de U para las especies Co(II) y Co(III), requeridos en el funcional PBE+U, para los ambientes químicos del sistema de interés.

Caracterizar la estructura electrónica del modelo generado para conocer los sitios en los que ocurre el proceso redox.

5. METODOLOGÍA

Todos los cálculos llevados a cabo para el análisis del sistema PBA de esta tesis se realizaron empleando la Teoría de Funcionales de la Densidad, bajo condiciones periódicas en el programa VASP (*Vienna Ab Initio Simulation Package*) versión 5.4.4 con el método PAW, empleando el funcional PBE+U. Para la obtención de los valores del parámetro U se utilizó como referencia la densidad de estados obtenida de los cálculos realizados en el programa CRYSTAL 17 en el que se utilizó el funcional PBE0.

En la Figura 5.1 se muestra la estructura que proporcionó el grupo experimental con el que se colabora [88], la cual fue empleada como punto de partida para generar el sistema con el que se trabajó en esta tesis.

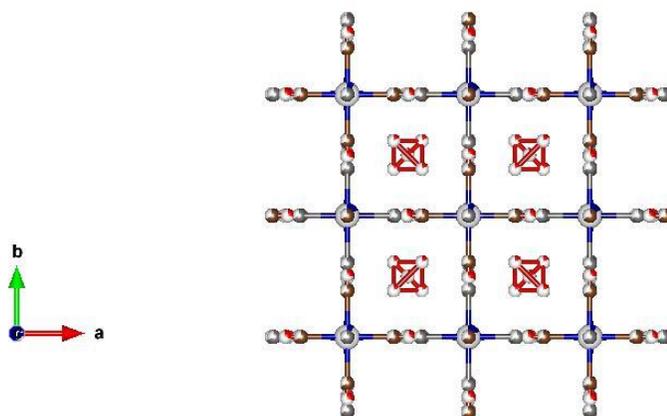


Figura 5.1. Estructura de hexacianocobaltato de cobalto, obtenida mediante difracción de rayos X; en rojo O, azul Co, café C y en azul claro N. [88]

En dicha estructura se logró apreciar la presencia de átomos de oxígeno provenientes de moléculas de agua, lo que permitió confirmar que las moléculas eran parte importante a considerar dentro de nuestro estudio y que representarían un reto, ya que se requería del conocimiento de las posiciones y cantidad de moléculas de agua presentes. Sin lugar a duda este punto fue el más importante para lograr construir el modelo apropiado.

5.1 Construcción del Sistema

Se consideró la información cristalográfica del grupo experimental derivado del refinamiento Rietveld, además se utilizó un criterio en el cual el máximo número de moléculas de agua coordinadas a cualquiera de los átomos de Co(II) presentes fuese el menor posible, esto nos llevó a ambientes de coordinación donde el mayor número de aguas coordinadas es de tres en algunos de los Co(II).

El sistema es neutro y no presenta vacancias por parte de Co(II), porque no hay Co(II) en los sitios intersticiales y todos sus sitios se encuentran ocupados. Sin embargo puede haber vacancias por parte del ion $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$, lo cual da lugar a tener una estequiometría base $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot x(\text{H}_2\text{O})$, con una relación 3:2, es decir por cada 3 átomos de Co(II) se debe tener 2 especies del ion $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$. El modelo que se construyó no contiene aguas zeolíticas, ya que éstas se remueven con tratamiento térmico, sin embargo, no existe evidencia experimental de la cantidad de agua que permanece en el material después del tratamiento. Por lo tanto, la cantidad de moléculas de agua, x , se fijó para mantener a los cobaltos hexacoordinados. La celda con la que se trabajó esta crecida tres veces a lo largo del parámetro a , con lo que se obtuvo la celda de menor tamaño que permitió tener la relación deseada para los átomos de cobalto, sin tener vacancias de Co(II), con ella se realizaron los cálculos (Tabla 5-1). Por lo tanto, el modelo construido cuenta con cuatro fórmulas mínimas del compuesto $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ y tiene cuatro diferentes ambientes de coordinación (Figura 5.2).

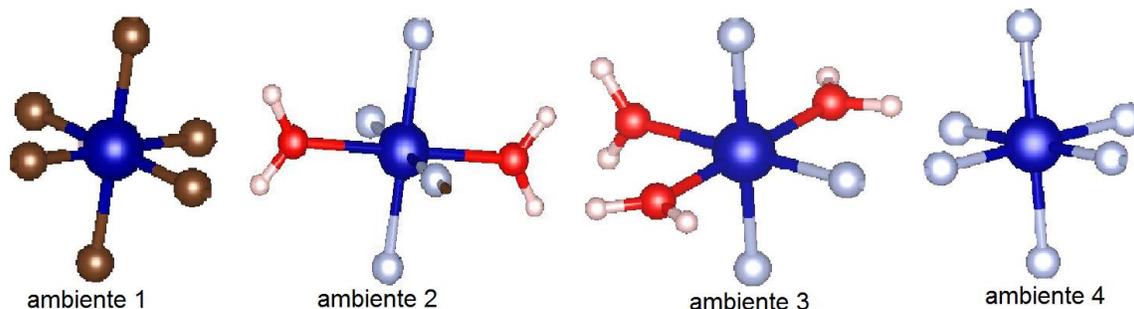


Figura 5.2. Diferentes ambientes de coordinación los átomos de Co(II) y Co(III), en azul Co, en azul claro N, en rojo O, blanco H y en café C. El modelo cuenta con cuatro diferentes ambientes de coordinación para Co. Ambiente 1: Co(III) coordinado a seis átomos de C provenientes del grupo CN^- , ambiente 2: Co(II) enlazado a cuatro átomos de N y dos moléculas de agua, ambiente 3: Co(II) con tres moléculas de agua y tres átomos de N y ambiente 4: Co(II) enlazado a seis átomos de N que provienen del grupo ciano.

En la celda de simulación hay ocho especies del ambiente de coordinación 1, seis del 2, cuatro del 3 y dos del 4. En total el modelo presenta 8 átomos de Co(III), 12 de Co(II), 48 átomos de carbono y nitrógeno y 24 moléculas de agua (Figura 5.3).

Tabla 5-1: Parámetros estructurales de $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$.

a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volumen (Å ³)
30.65	10.23	10.23	3199.4

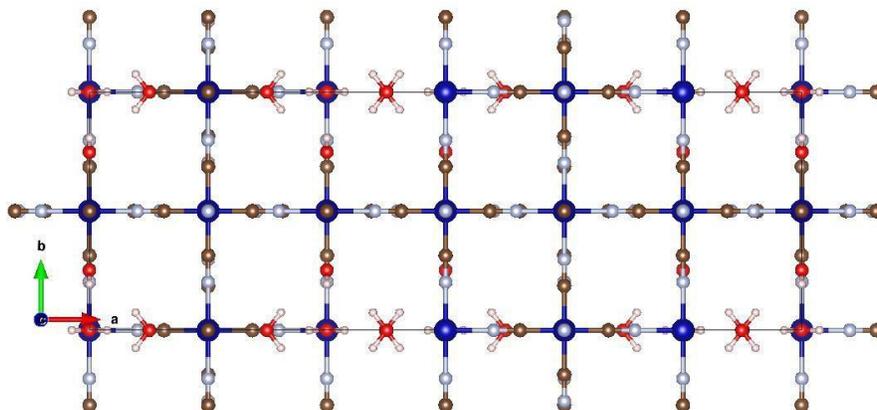


Figura 5.3. Geometría inicial de $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ en rojo O, azul Co, blanco H, azul claro N y café C.

Con la finalidad de caracterizar la estructura electrónica para el sistema $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ se realizaron cálculos de optimización de la estructura en el programa VASP 5.4.4 con los funcionales PBE y PBE+U, se consideró trabajar con este último para lograr una mayor confiabilidad en la descripción de la estructura electrónica, ya que el parámetro U mejoraría la descripción de los electrones d de los átomos de Co(II) y Co(III) de este sistema. Dado que el parámetro U depende del ambiente químico y del estado de oxidación del átomo [89], se empleó el programa CRYSTAL 17 para llevar a cabo la optimización de un modelo de menor tamaño que contiene ambientes químicos de Co(II) y Co(III) similares al sistema de interés, $\text{KCo}[\text{Co}(\text{CN})_6]$. El modelo surge de la necesidad de tratar de encontrar el valor de U para Co(II) y Co(III), no contiene moléculas de agua porque estas se comportan como si fueran átomos de N coordinados a Co dentro de la serie espectroquímica, se considera a K^+ porque finalmente es la especie que se desea intercalar en el sistema $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ y compensan la carga, además, los átomos de cobalto presentan los estados de oxidación de interés. La calibración se realizó utilizando como referencia a la densidad de estados (DOS) mediante el funcional PBE0. La razón por la que no se optó por realizar todos los cálculos para el sistema $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ con el programa CRYSTAL es porque resultaría computacionalmente más costoso que los cálculos hechos con PBE+U en el programa VASP. Finalmente, al conocer los valores de U mediante el modelo, $\text{KCo}[\text{Co}(\text{CN})_6]$, se lograría caracterizar la estructura electrónica del sistema $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ mediante el funcional PBE+U.

5.2 Calibración del valor de U

Inicialmente para la calibración del parámetro U de ambas especies de cobalto, se consideró el valor de 5.10 eV como punto de partida, ya que es el valor reportado para Co(II) dentro del compuesto Fosfato de Violeta de Cobalto-Litio (LiCoPO_4). [90] Se generó un modelo en el que se consideró un ambiente químico similar al de la Figura 5.3; con átomos de cobalto

hexacoordinados con carbono proveniente del grupo ciano y átomos de nitrógeno, sin considerar a las moléculas de agua, en el que finalmente se introdujo al ion potasio y donde no hay presencia de vacancias (Figura 5.4). La celda primitiva cuenta con 15 átomos: un átomo de Co(II), uno de Co(III), 6 átomos de carbono, 6 de nitrógeno y uno de potasio.

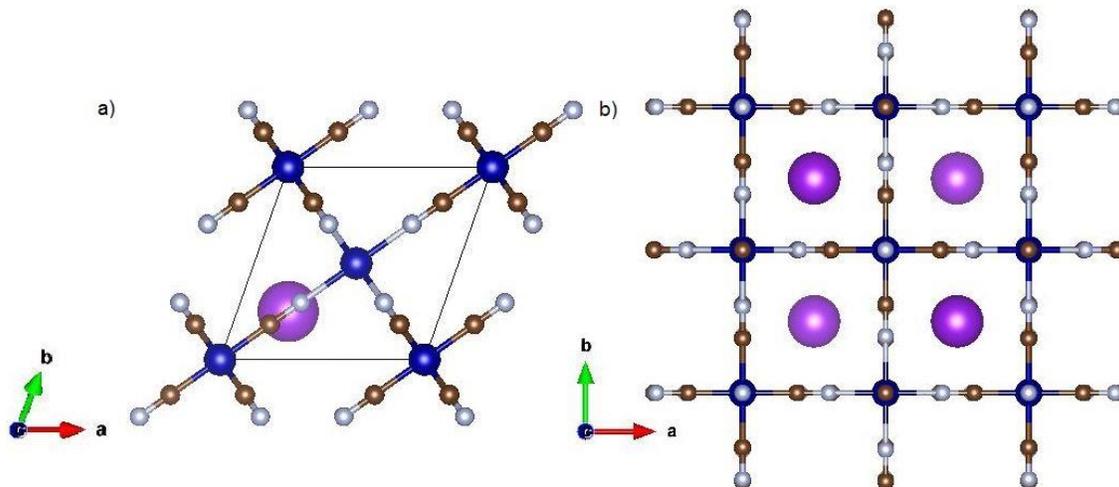


Figura 5.4. a) Celda primitiva del modelo considerado para la obtención del valor de U para las especies de Co(II) y Co(III), b) Celda convencional del modelo. En azul Co, café C, azul claro N y morado K.

Previo a los cálculos de optimización se realizaron algunas pruebas a geometría fija para determinar la convergencia de la energía respecto al número de puntos k utilizados dentro de la Zona de Brillouin, muestreados mediante el esquema de Monkhorst-Pack [99], buscando una convergencia en la energía menor a 0.1 meV. Todo esto se realizó tanto para el funcional PBE0 como para HSE06 [91-95]; con 6x6x6 puntos k fue suficiente para obtener una buena descripción de la energía, así como de la densidad de estados.

Todos los cálculos de optimización de este modelo se llevaron a cabo en el programa CRYSTAL, empleando a los funcionales PBE0 y HSE06, se utilizaron ambos funcionales híbridos con la finalidad de comparar cuál de ellos nos proporcionaba una buena descripción del gap, considerando que la adición de cierta cantidad de intercambio exacto mejore su desempeño frente a los funcionales GGA. Para cada funcional se utilizó una base triple zeta (POB-TZVP) [96] y se consideró usar el grupo espacial $F\bar{4}3m$. En todos los casos la optimización se realizó tanto para los parámetros de malla, como para las posiciones de los átomos.

En la tabla 5-2 se muestran los parámetros estructurales iniciales del sistema $KCo[Co(CN)_6]$, con los cuales se llevó a cabo la optimización.

Tabla 5-2: Parámetros de celda de $KCo[Co(CN)_6]$

a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volumen (Å ³)	α	β	γ
7.22	7.22	7.22	266.6	60.0	60.0	60.0

Basándose en la teoría de campo cristalino [97] se consideró que Co(II) dentro del sistema $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$, puede presentar alto o bajo espín y Co(III) siempre es de bajo espín. De acuerdo a lo anterior, la especie de Co(II) presenta dos posibles momentos magnéticos locales, con 1 y 3 MB (Magnetones de Bohr); mientras que en Co(III) esa propiedad es de 0 MB (Figura 5.5).

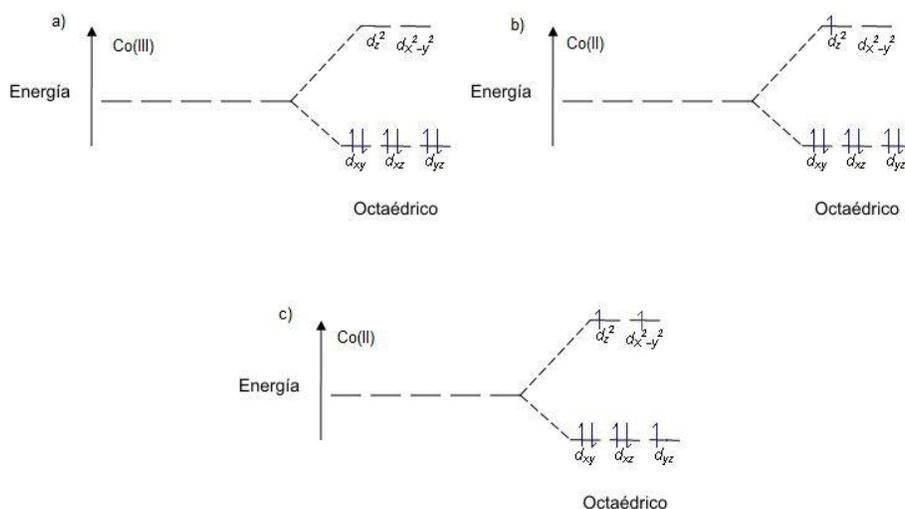


Figura 5.5. Diagrama de separación de energías en un campo octaédrico para Co(II) y Co(III); a) Co(III) con bajo espín (0 MB) , b) Co(II) con 1 MB y c) Co(II) con 3 MB.

En los cálculos de optimización se consideraron ambos posibles momentos magnéticos locales para determinar el valor asociado a la menor energía.

La calibración de los valores de U se llevó a cabo utilizando como punto de referencia la densidad de estados proyectada (DOS-p) de los átomos de Co(II) y Co(III), la cual considera la suma de los componentes alfa y beta. Para obtener una DOS con buena interpolación, se consideraron 3000 puntos de energía, un intervalo de ± 7 eV con respecto al nivel de Fermi y un polinomio de Legendre de grado 14.

En las Figuras presentadas de las densidades de estado totales y proyectadas el cero representa el nivel de Fermi, debajo de este valor se encuentran las bandas de valencia y por encima las bandas de conducción.

Se empleó la geometría optimizada del funcional PBE0 (CRYSTAL) como geometría de referencia para llevar a cabo todas las comparaciones relacionadas con la calibración de los valores de U.

Para los cálculos en VASP se consideró una energía de corte de 520 eV; los cálculos fueron siempre espín polarizado, utilizando para el proceso de optimización el algoritmo de gradiente conjugado; se usaron ambientes PAW recomendados por el mismo programa; el número de puntos k es $2 \times 4 \times 4$ a partir del esquema Monkhorst-Pack. Para el cálculo de la

densidad de estados también se usó una malla de 3000 puntos de energía en el intervalo de ± 7 eV con respecto al nivel de Fermi.

Es importante mencionar que al llevar a cabo los cálculos en ambos programas se consideró inicialmente utilizar simetría, con la intención de disminuir el tiempo de ejecución del cálculo en CRYSTAL. Sin embargo, al analizar el archivo de salida de los cálculos de VASP se encontró que la configuración magnética del cálculo correspondía a una simetría Td, esto quiere decir que los cálculos estaban siendo inducidos por dicha simetría. Debido a esto se comparó la DOS total obtenida de ambos programas y se encontraron comportamientos diferentes (Figura 5.6) al no utilizar simetría. Por lo tanto, al usar o no simetría en este sistema se llega a dos estados electrónicos distintos usando el funcional PBE0 en ambos programas. Del cálculo sin simetría para VASP se obtuvo una energía de 1.62 eV menor que la del cálculo con simetría y para CRYSTAL sucede algo similar, ya que presenta una diferencia de 1.76 eV. En ambos casos la menor energía está asociada a los resultados obtenidos sin simetría. Por ende el resto de los cálculos de esta tesis se ejecutaron sin considerar la simetría.

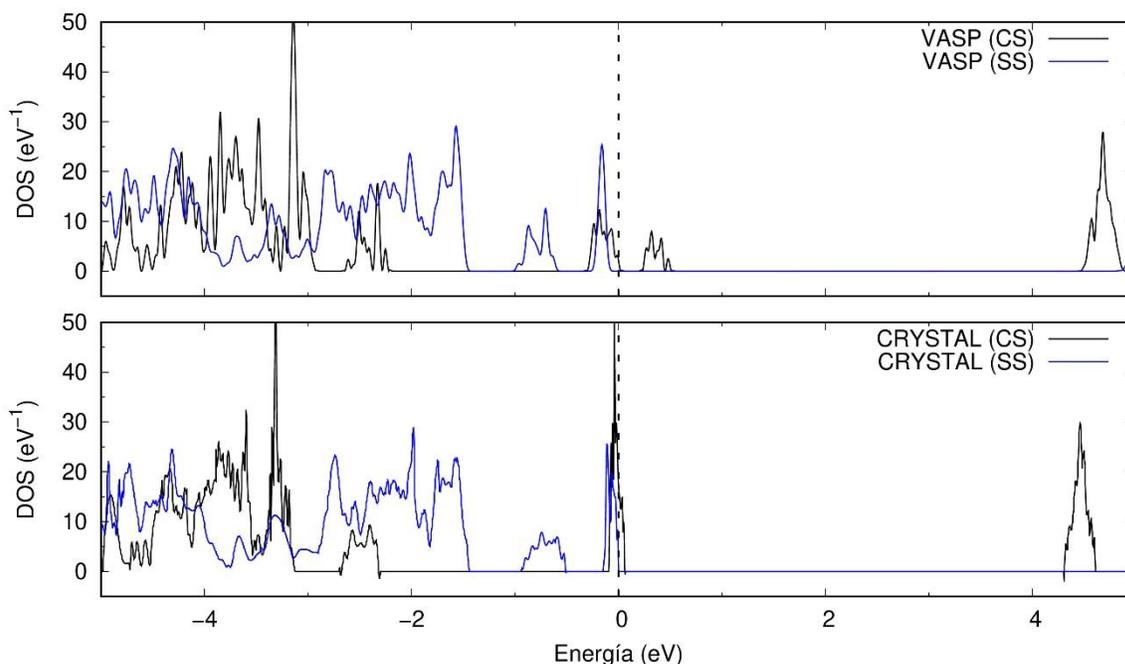


Figura 5.6. Comparación DOS total con simetría (CS) y sin simetría (SS), con el funcional PBE0 obtenida de VASP y CRYSTAL. La línea punteada de color negro indica el nivel de Fermi en cada sistema.

Para las pruebas de calibración se consideraron los valores de U de la siguiente manera: Co(II) se mantuvo fijo con 5.1 eV y para Co(III) se usaron los valores 3.1, 5.1, 7.1, 8.1, 9.1, 10.5 y 11.7 eV, para Co(II) los valores fueron 2.2, 3.1, 4.0, 5.1, 7.5, 7.7, 8.0 y 9.1 eV manteniendo con 5.1 eV a Co(III). Posteriormente se mantuvo fijo el valor de Co(III) ($U=8.1$ eV) y varió U para Co(II) con los valores 1.2, 1.8, 2.0, 2.5, 3.1, 3.5 y 3.9 eV. Finalmente se mantuvo fijo a Co (II) con 3.9 eV y los valores de U para Co(III) fueron 3.9, 5.1, 6.1, 7.1 y 8.1 eV. Los valores de U se ajustaron tratando de reproducir la DOS obtenida con PBE0

asumiendo que la descripción del sistema será de una calidad similar a la de dicho funcional. Sin embargo, los valores empleados para el sistema $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ fueron los que proporcionaron una mayor similitud con la DOS de PBE0 en los estados ocupados cercanos al nivel de Fermi.

5.3 Optimización y DOS del sistema $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$

Previo al cálculo de optimización se realizó la calibración de puntos k en VASP manteniendo la geometría fija de $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ y empleando los valores del parámetro U obtenidos de la calibración de ambas especies de cobalto. Fue con $2 \times 4 \times 4$ puntos k que se obtuvo una buena descripción de la energía y de la densidad de estados.

La optimización del sistema $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ se llevó a cabo considerando una energía de corte de 520 eV, un suavizado de tipo gaussiano y los valores de 8.10 eV y 3.90 eV para el parámetro U de Co(III) y Co(II) respectivamente. Este proceso se realizó siguiendo una serie de pasos específicos para lograr con éxito la optimización del sistema completo, de la siguiente manera:

1. Optimización de átomos de oxígeno en dirección del enlace de coordinación y de átomos de hidrógeno, el resto de los átomos se mantuvieron fijos.
2. Optimización del volumen de la celda con los átomos fijos.
3. Optimización de todos los átomos en dirección del enlace de coordinación, manteniendo fijos a los átomos de cobalto.
4. Optimización del volumen de la celda con los átomos fijos.

Cada uno de los pasos se llevaron a cabo bajo las mismas condiciones de energía de corte, puntos k, suavizado, precisión, con una magnetización local inicial inducida de 3 MB y 0 MB para Co(II) y Co(III) respectivamente, dando lugar a una magnetización global de 36 MB. Además, para el cálculo de la densidad de estados también se usó una malla de 3000 puntos de energía en el intervalo de ± 7 eV con respecto al nivel de Fermi.

6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este capítulo se discuten los resultados obtenidos de la calibración del parámetro U , la optimización del sistema $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ y el análisis de su estructura electrónica.

6.1 Análisis de la densidad de estados proyectada utilizada como referencia para la calibración del parámetro U

Se utilizaron como referencia los resultados obtenidos mediante el funcional PBE0 para llevar a cabo la calibración del parámetro U . Los resultados de las optimizaciones indicaron que el estado de magnetización local de menor energía de $\text{Co}(\text{II})$ es el de 1 MB, sin embargo dado que la diferencia respecto a la magnetización local de 3 MB es pequeña (44.8 meV) se optó por realizar todos los cálculos con la magnetización de 3 MB para $\text{Co}(\text{II})$, ya que tiene un ambiente de coordinación octaédrico y es el que comúnmente se mide experimentalmente. [98]

En la Figura 6.1 se muestran las densidades de estados proyectadas de $\text{Co}(\text{II})$ dentro del compuesto $\text{KCo}[\text{Co}(\text{CN})_6]$ para distintos valores de U , manteniendo fijo el valor de U para $\text{Co}(\text{III})$ en 5.10 eV. Se comparará la DOS-p de $\text{Co}(\text{II})$ obtenida de PBE+ U (VASP) con la obtenida de PBE0 (CRYSTAL).

Tal y como se aprecia en la Figura 6.1, para valores menores a 5.10 eV las bandas que se encuentran a nivel de Fermi se desplazan un poco a los estados ocupados, comparado con el comportamiento de PBE0. Sin embargo para valores superiores a 5.10 eV se aprecian traslapadas las bandas a nivel de Fermi y las primeras bandas de los estados desocupados, aunque el número de estados en ellas no es similar (Figura. 6.2).

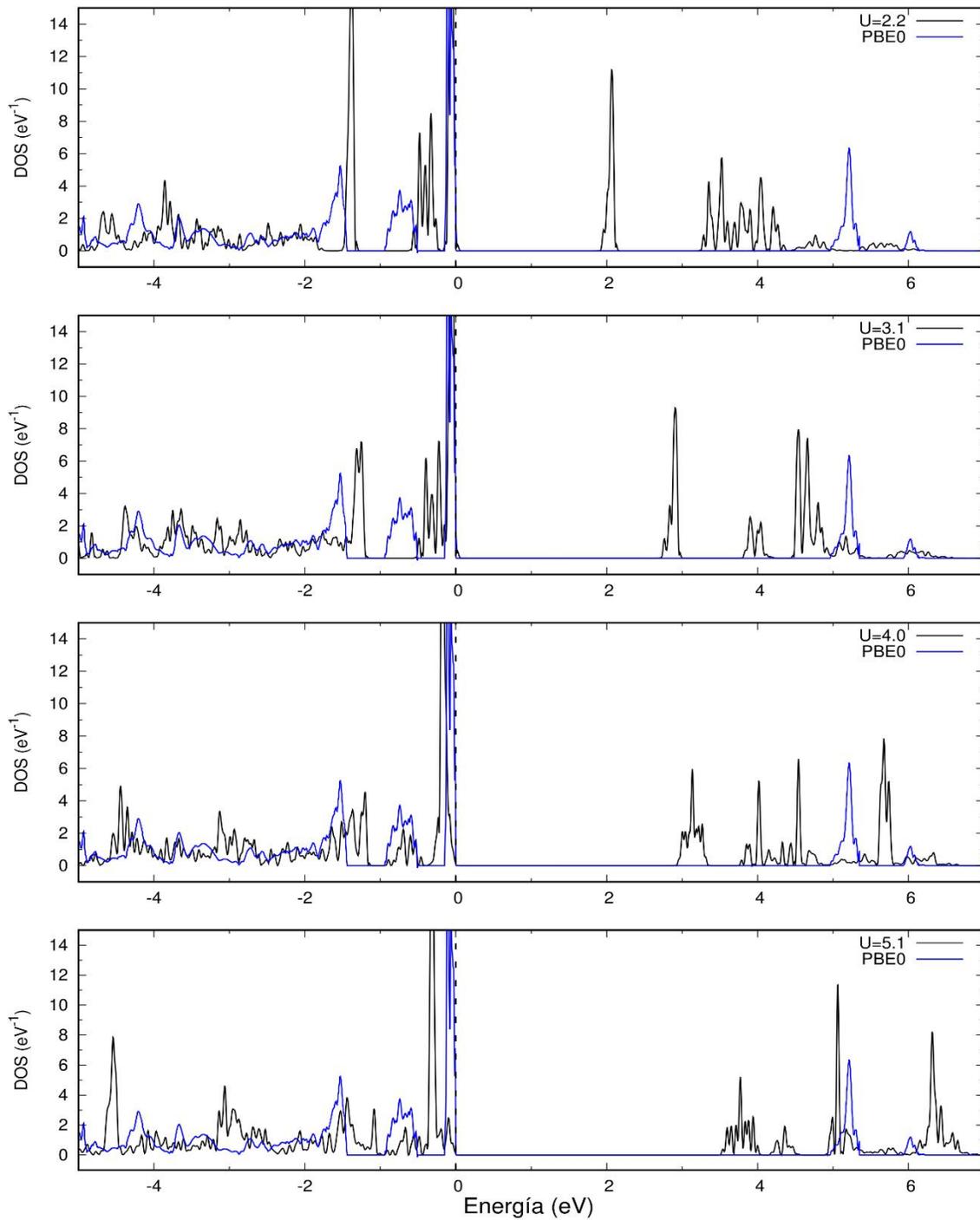


Figura 6.1. DOS-p de Co(II) dentro de $\text{KCo}[\text{Co}(\text{CN})_6]$, la línea punteada en negro indica el nivel de Fermi. Las etiquetas de U corresponden al valor utilizado para Co(II).

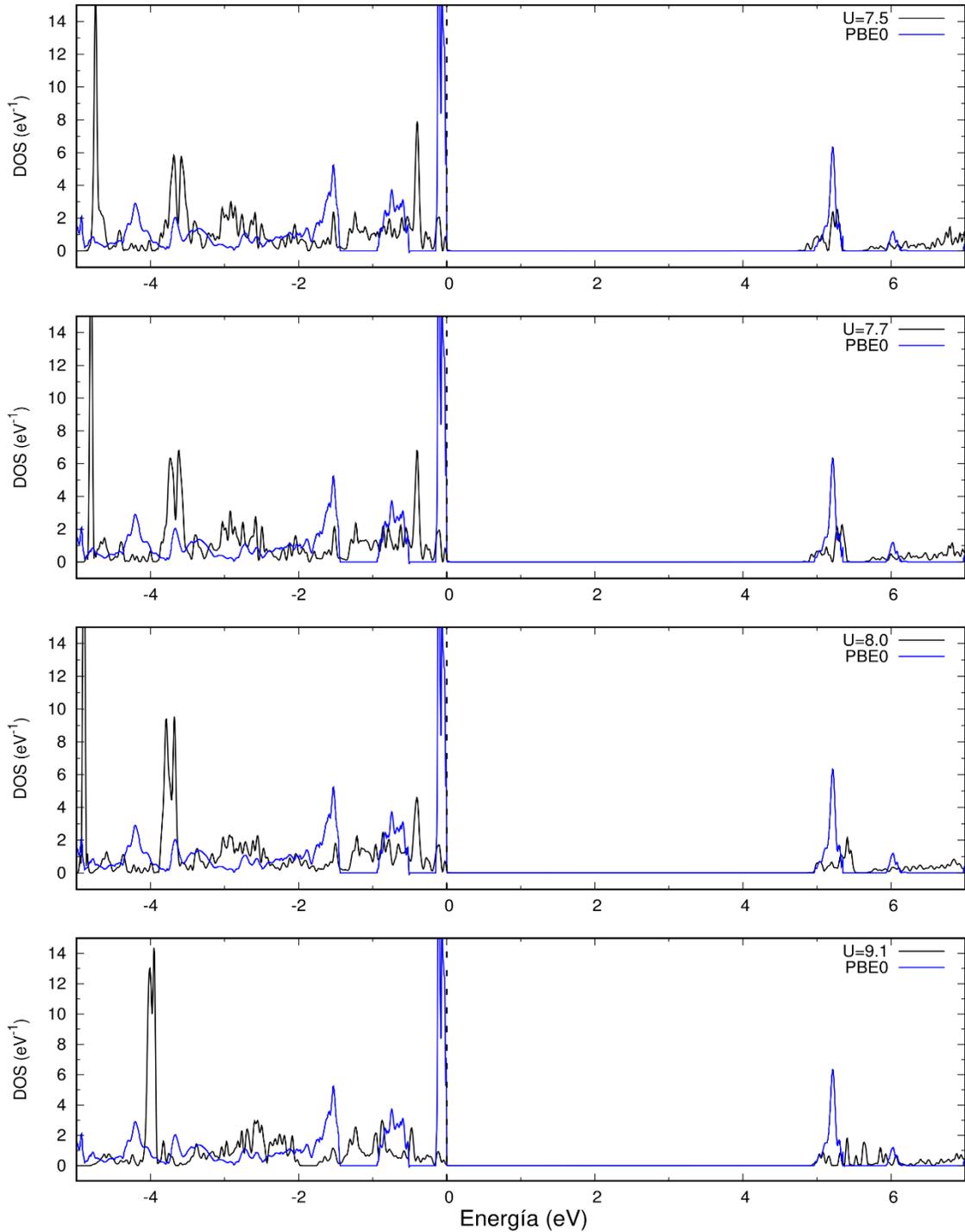


Figura 6.2. DOS-p de Co(II) dentro de $\text{KCo}[\text{Co}(\text{CN})_6]$, la línea punteada en negro indica el nivel de Fermi. Las etiquetas de U corresponden al valor utilizado para Co(II).

La DOS-p para Co(III) con distintos valores de U se muestra en las Figuras 6.3 y 6.4, donde Co(II) se mantiene fijo con $U=5.10$ eV. Se logra apreciar que para el valor menor a 5.10 eV no

hay un traslape tan importante para los estados ocupados, sin embargo a valores mayores se ve la mejora del traslape entre -1 y -3 eV.

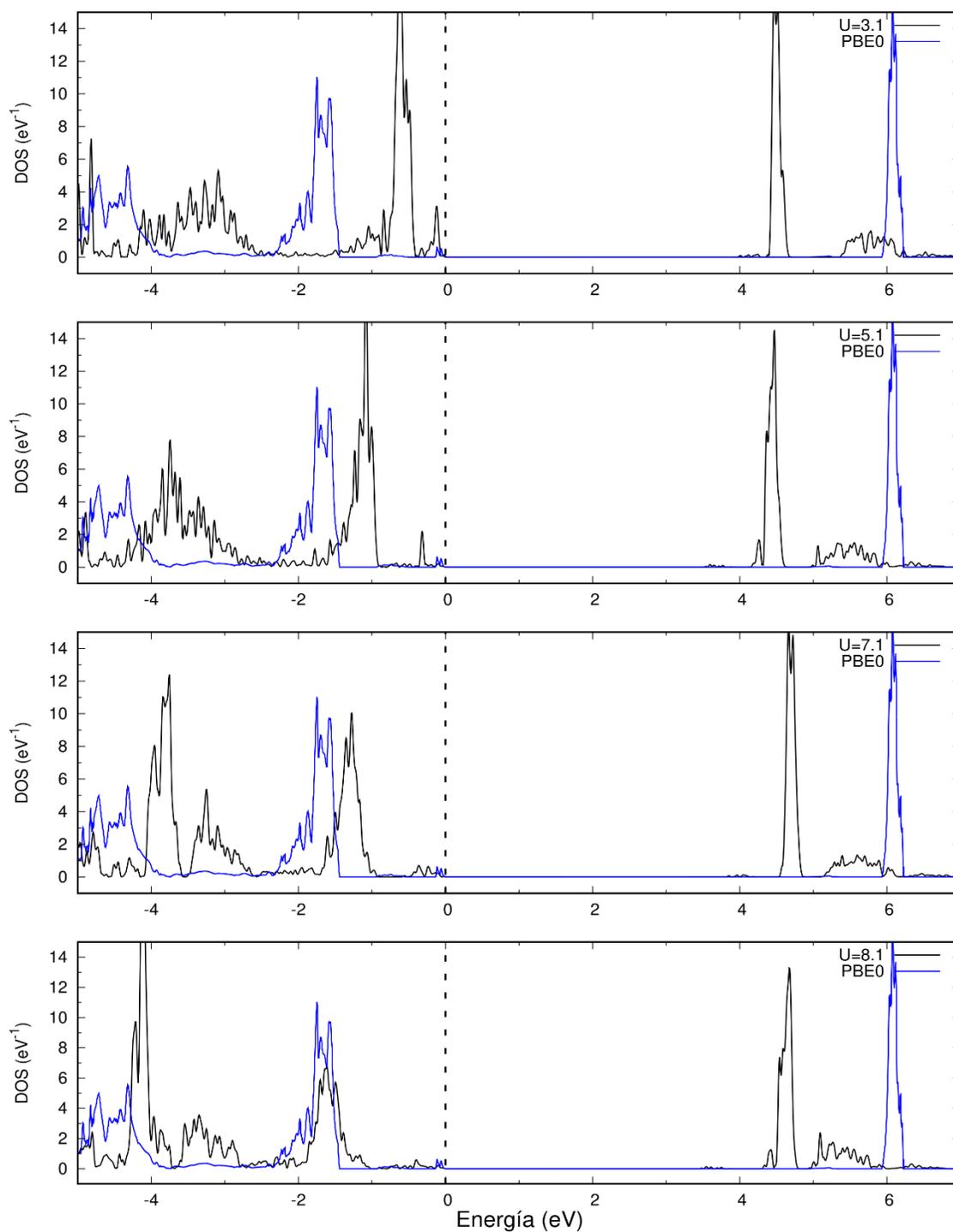


Figura 6.3. DOS-p de Co(III) dentro de $\text{KCo}[\text{Co}(\text{CN})_6]$, la línea punteada en negro indica el nivel de Fermi. Las etiquetas de U corresponden al valor utilizado para Co(III).

Es en $U=8.10$ eV donde se presenta el mejor traslape de los estados ocupados de Co(III), entre -1 y -2 eV, ya que en valores superiores a este se comienza a perder dicho traslape.

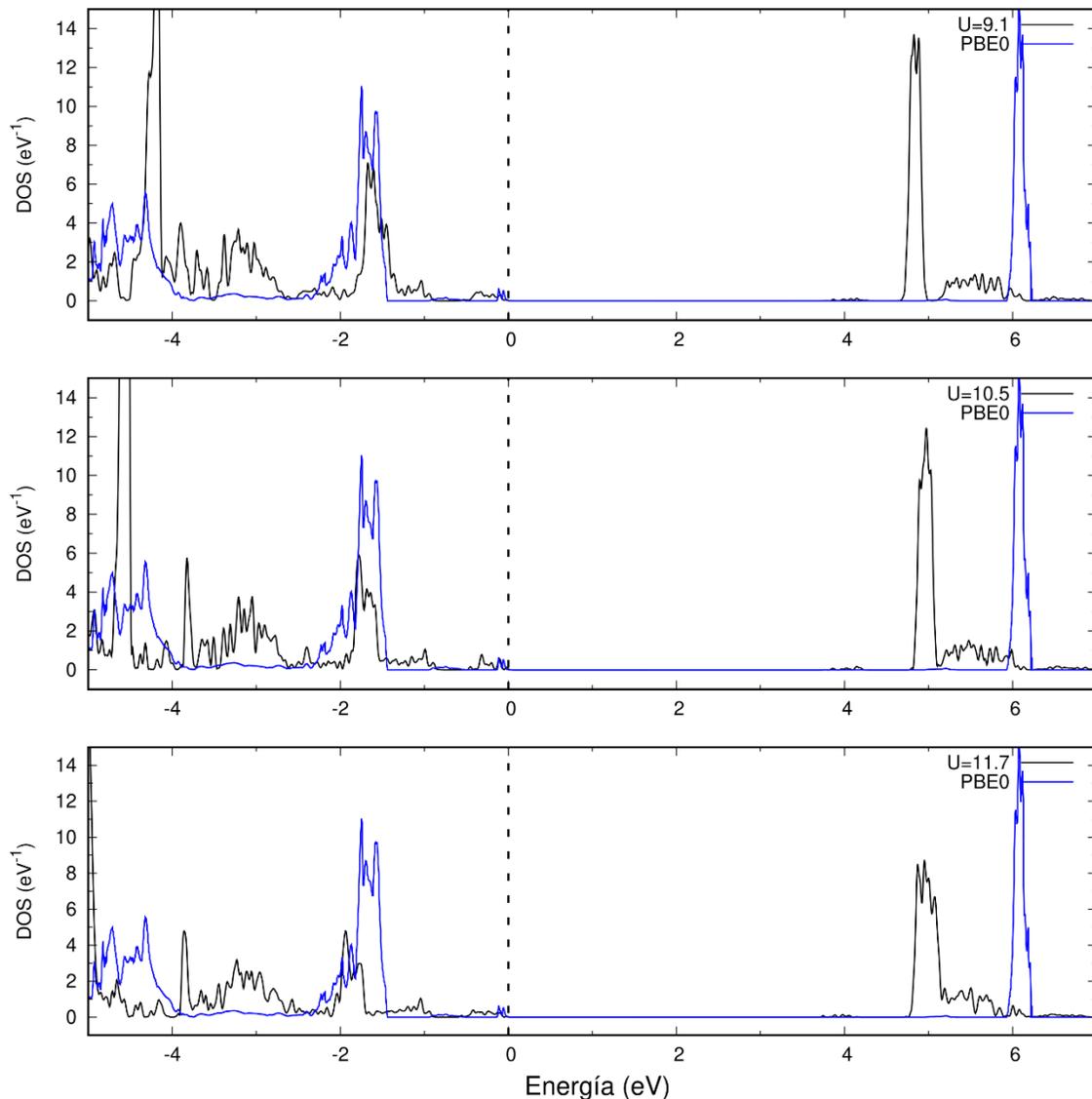


Figura 6.4. DOS-p de Co(III) dentro de $\text{KCo}[\text{Co}(\text{CN})_6]$, la línea punteada en negro indica el nivel de Fermi. Las etiquetas de U corresponden al valor utilizado para Co(III).

Ya que para Co(III) en $U=8.10$ eV se muestra un mejor traslape con la DOS-p de PBE0, se mantuvo fijo dicho valor y se cambiaron los valores de U para Co(II) con valores menores a 5.10 eV, ya que como se mencionó anteriormente con valores superiores a este no se conserva la similitud de las bandas a nivel de Fermi. En las Figuras 6.5 y 6.6 se puede apreciar el comportamiento de la DOS-p de Co(II) con valores de U menores a 5.10 eV y con Co(III) fijo con $U=8.10$ eV.

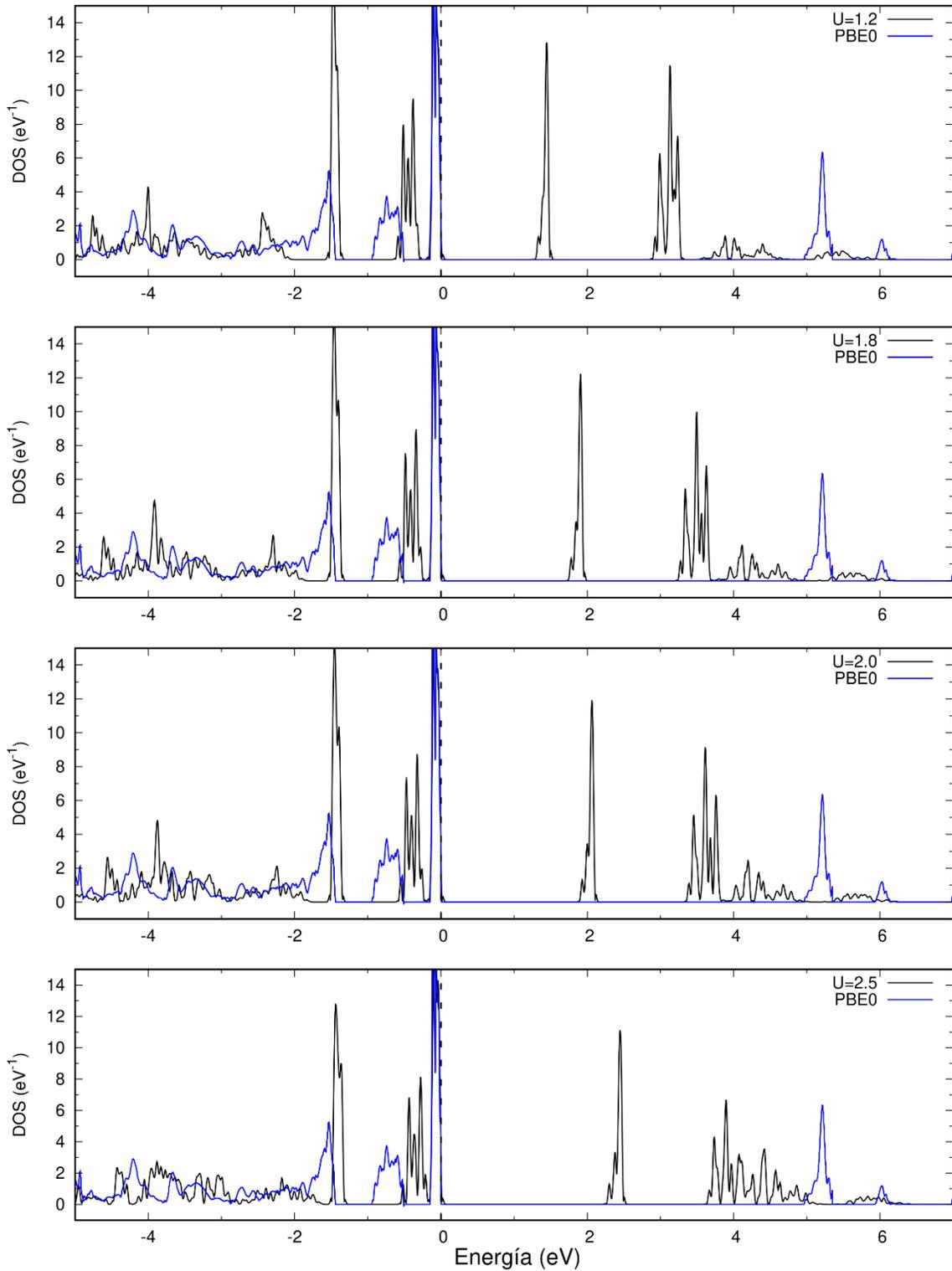


Figura 6.5. DOS-p de Co(II) dentro de $\text{KCo}[\text{Co}(\text{CN})_6]$, la línea punteada en negro indica el nivel de Fermi. Las etiquetas de U corresponden al valor utilizado para Co(II).

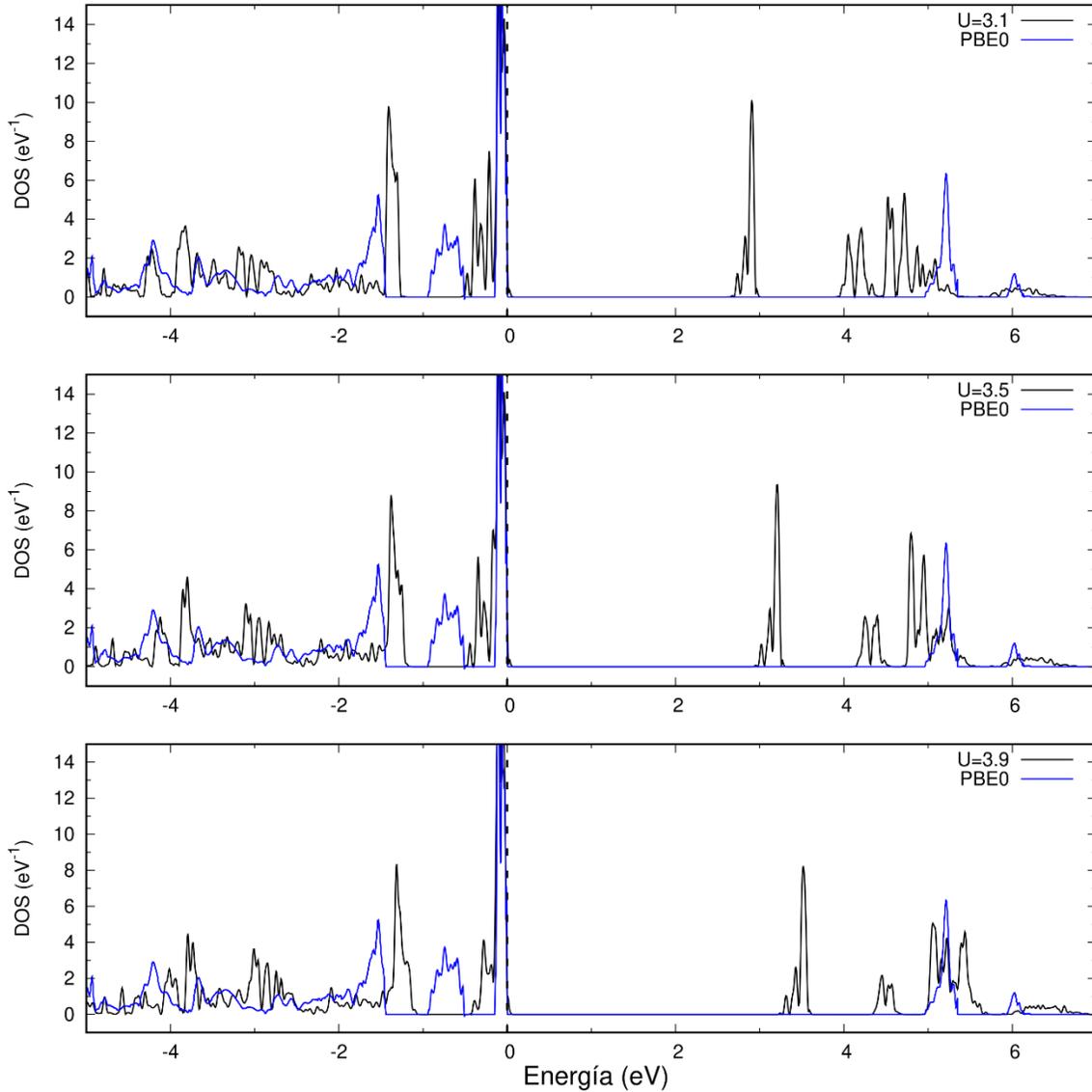


Figura 6.6. DOS-p de Co(II) dentro de $\text{KCo}[\text{Co}(\text{CN})_6]$, la línea punteada en negro indica el nivel de Fermi. Las etiquetas de U corresponden al valor utilizado para Co(II).

Es en $U = 3.90$ eV donde se logra apreciar un mejor traslape por parte de las bandas localizadas a nivel de Fermi para Co(II), sin embargo al observar que solo se mantenía ese traslape y que el resto no mejoraba, se analizó la DOS-p de Co(III) y se observó que las variaciones de U para Co(II) sí afectaban su comportamiento, dando lugar a una dependencia a considerar dentro de la calibración. Por ello se realizó la última comparación de la DOS-p de Co(III) en la que Co(II) quedó fijo con $U = 3.90$ eV y se cambiaron los valores de U para Co(III) de 3.90 eV a 8.10 eV hasta lograr el máximo traslape entre las densidades de estados proyectadas. La comparación de la DOS-p para Co(III) se muestra en las Figuras 6.7 y 6.8, en

ellas se puede observar que conforme aumenta el valor de U se traslapan mejor las bandas localizadas entre -1 y -2 eV.

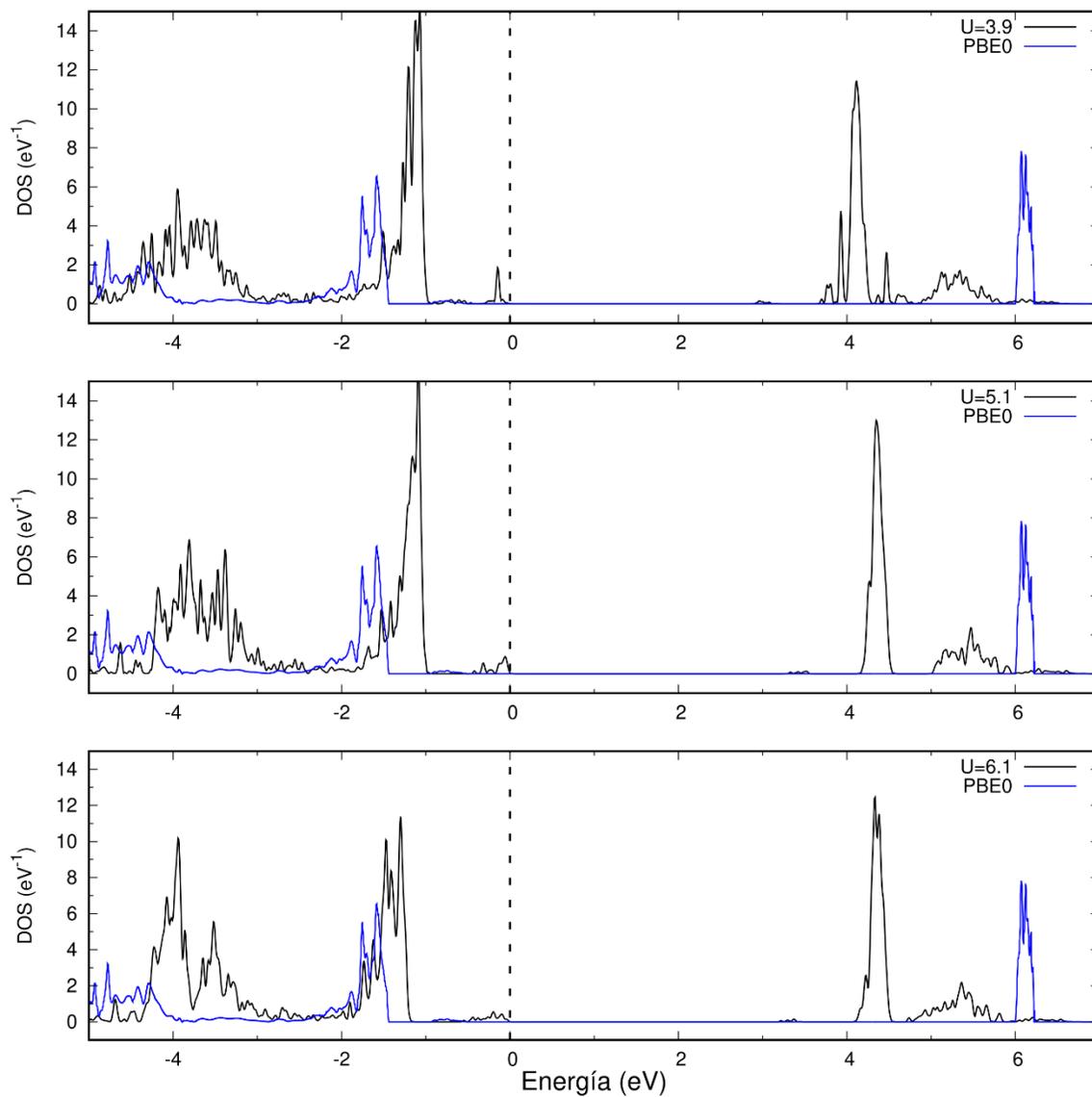


Figura 6.7. DOS-p de Co(III) dentro de $\text{KCo}[\text{Co}(\text{CN})_6]$, la línea punteada en negro indica el nivel de Fermi. Las etiquetas de U corresponden al valor utilizado para Co(III).

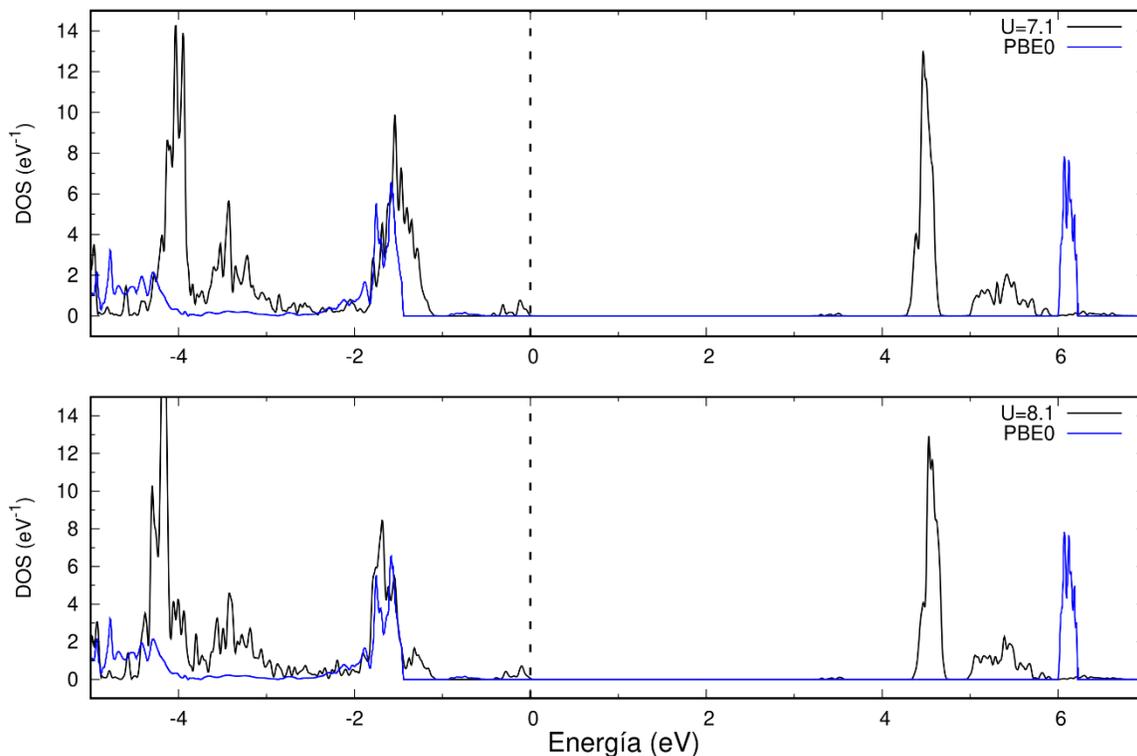


Figura 6.8. DOS-p de Co(III) dentro de $\text{KCo}[\text{Co}(\text{CN})_6]$, la línea punteada en negro indica el nivel de Fermi. Las etiquetas de U corresponden al valor utilizado para Co(III).

Estas últimas comparaciones nos ayudaron a concluir que 8.10 eV era el valor con el que Co(III) obtenía un mejor traslape para las bandas localizadas entre -1 y -2 eV, lo cual concuerda con los resultados iniciales de la variación de U para dicha especie.

Finalmente se concluyó que para Co(III) y Co(II) los valores para el parámetro U eran 8.10 eV y 3.90 eV respectivamente, ya que con dichos valores se obtuvo el mejor traslape con PBE0 de algunas de las bandas ocupadas. En la Figura 6.9 se muestra la comparación de la densidad de estados total para el funcional PBE0 (CRYSTAL) y PBA+U (VASP) con los valores antes mencionados de U para ambas especies de cobalto.

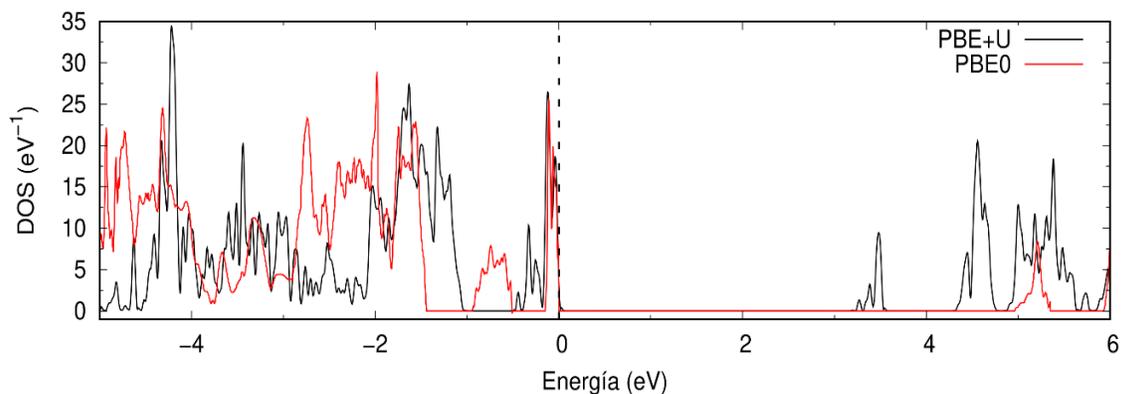


Figura 6.9. Comparación de la densidad de estados de $\text{KCo}[\text{Co}(\text{CN})_6]$ para el funcional PBE0 (CRYSTAL) y PBE+U (VASP), la línea punteada en negro indica el nivel de Fermi.

Inicialmente los valores de U se ajustaron tratando de reproducir la DOS obtenida con PBE0 del modelo $\text{KCo}[\text{Co}(\text{CN})_6]$, sin embargo, no se logró reproducir completamente con PBE+U. Esto resulta ser importante porque estos resultados pueden afectar el análisis del sistema de estudio de esta tesis.

6.2 Análisis del sistema $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$

Los resultados que se mostrarán a continuación provienen de utilizar el funcional PBE+U con los valores de U calibrados para $\text{Co}(\text{II})$ y $\text{Co}(\text{III})$. La geometría que se utilizó, es resultado de la optimización que se llevó a cabo mediante la serie de pasos explicada en el capítulo 5.3. Dicha geometría conserva la coordinación octaédrica de los átomos de $\text{Co}(\text{II})$ y $\text{Co}(\text{III})$ (Figura 6.10), con ella se logró conocer mediante el análisis de la DOS proyectada para $\text{Co}(\text{II})$ y $\text{Co}(\text{III})$, qué especie participa inicialmente en el proceso redox y en qué ambiente de coordinación se encuentra.

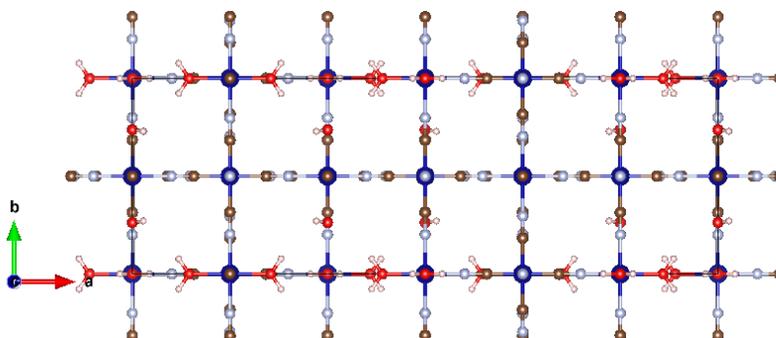


Figura 6.10. Geometría optimizada de $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ en rojo O, azul Co, blanco H, azul claro N y café C.

Dado que el sistema $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ construido cuenta con diferentes ambientes de coordinación y con la finalidad de analizar cuál de los estados de cobalto es más propenso a reducirse, se hizo el cálculo de la DOS total y el análisis de la DOS proyectada de algunos átomos sobre los siguientes ambientes de coordinación:

- ❖ ambiente 1: Contiene un átomo de Co(III) enlazado a 6 átomos de C provenientes del grupo ciano.
- ❖ ambiente 2: Contiene un átomo de Co(II) enlazado a 2 moléculas de agua y 4 átomos del N provenientes de grupo ciano.
- ❖ ambiente 3: Contienen un átomo de Co(II) enlazado a 3 moléculas de agua y 3 átomos del N proveniente de grupo ciano.
- ❖ ambiente 4: Contienen un átomo de Co(II) enlazado a 6 átomos de N provenientes de grupo ciano.

6.2.1 Propiedades estructurales

Los parámetros estructurales obtenidos de la optimización por pasos del sistema $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ se muestran en la Tabla 6-1.

Tabla 6-1: Parámetros de celda de $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ obtenidos con PBE+U en VASP.

a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volumen (Å ³)	α	β	γ
30.83	10.28	10.28	3256.9	90.0	90.0	90.0

Las longitudes promedio de los enlaces: Co(III)-C, Co(II)-O, Co(II)-N, N-C y O-H se encuentran en la Tabla 6-2 separados por ambiente de coordinación, junto con la diferencia porcentual, en el que se consideró las longitudes reportadas por el grupo experimental con el que se colabora. Es importante destacar que para cada ambiente de coordinación la diferencia porcentual es menor al 5 %, lo cual nos permite afirmar que el sistema $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ no está estructuralmente alejado de lo reportado experimentalmente.

Tabla 6-2: Longitud de enlace promedio de los diferentes ambientes de coordinación.

Enlace	Longitudes de enlace promedio en Å y diferencia porcentual							
	ambiente 1	Δ (%)	ambiente 2	Δ (%)	ambiente 3	Δ (%)	ambiente 4	Δ (%)
Co(III)-C	1.89	2.75	-	-	-	-	-	-
Co(II)-O	-	-	2.34	-	2.16	-	-	-
Co(II)-N	-	-	2.13	4.78	2.07	2.02	2.1	3.42
N-C	-	-	1.18	3.49	1.17	2.67	1.16	1.83
O-H	-	-	0.97	-	0.97	-	-	-

Además, las distancias obtenidas en este trabajo tienen valores parecidos a los reportados en trabajos previos para otros PBAs: Co(III)-C= 1.88 Å; C-N= 1.15 Å; Co(II)-N= 2.08 Å; Co(II)-O= 2.10 Å. [21, 22, 41]

6.2.2 Análisis de la Densidad de Estados del sistema $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$

En la Figura 6.11 se muestra la DOS total separada por espín del sistema $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$, de esta figura se puede identificar que este material es un semiconductor ya que la banda prohibida o gap, la cual separa la última banda ocupada o de valencia y la primera banda desocupada o de conducción, presenta un valor de 1.45 eV. Se sabe que el gap de un semiconductor es inferior a 1.5 eV, como es el caso de silicio (gap = 1.14 eV) [100]. Por lo tanto, dado que el tamaño del gap del sistema $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ es el de un semiconductor, se puede promover fácilmente un electrón de la banda de valencia a la de conducción.

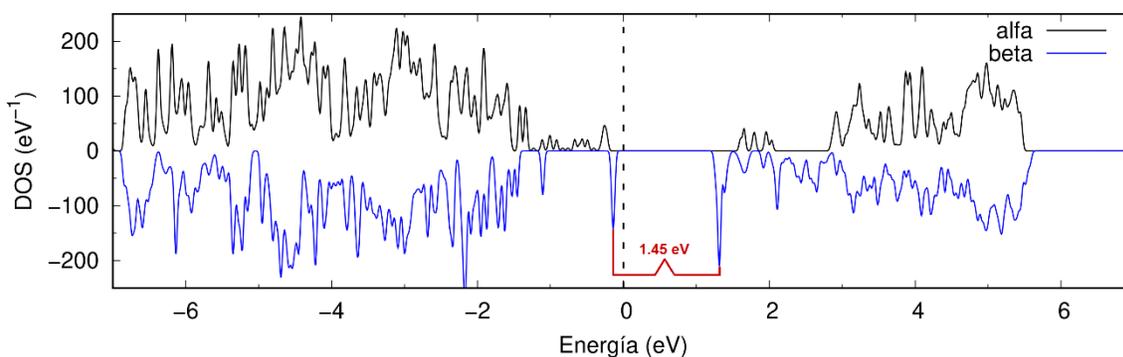


Figura 6.11. Densidad de estados total separada por espín alfa y beta del sistema $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$.

En la Figura 6.12a se muestra la DOS-p de los átomos de Co(III) que conforman al [ambiente 1](#), se puede ver que los estados mayoritarios y minoritarios están igualmente poblados debido a la magnetización de 0 MB de Co(III), también se puede apreciar que hay una contribución importante a la DOS de dicho ambiente que proviene de los átomos de C (Figura 6.12b). Sin embargo, es importante recordar que los átomos de C coordinados a Co(III) provienen del grupo ciano y al analizar la contribución de los átomos de N a la densidad de estados (Figura 6.12c), resulta que estos proporcionan un aumento en el número de estados cercanos al nivel de Fermi.

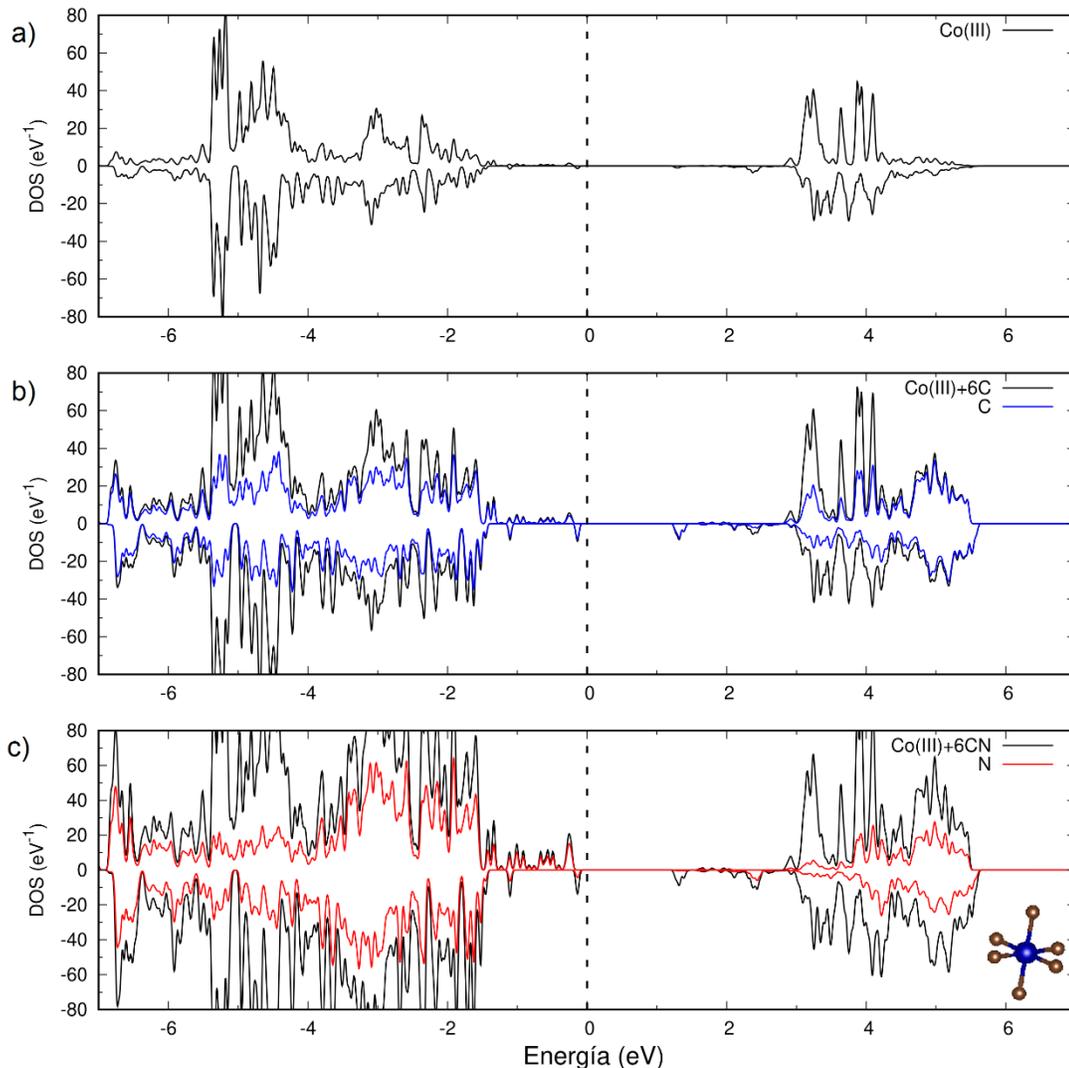


Figura 6.12. DOS-p para los átomos que conforman el ambiente 1, separadas por espín: a) DOS-p de Co(III), b) DOS-p de C comparada con la DOS-p de Co(III) con C y c) DOS-p de N comparada con la DOS total del ambiente 1.

En la Figura 16.13 se muestra la DOS total y proyectada para los átomos de Co(II), N, H y O para el [ambiente 2](#) separada por sus componentes de espín. Para Co(II) (Figura 6.13a) se observa que los componentes beta son mayores para las bandas de valencia y su importante contribución para la banda de conducción (1.0 y 1.5 eV), ya que el resto de los átomos no contribuyen a dicha banda.

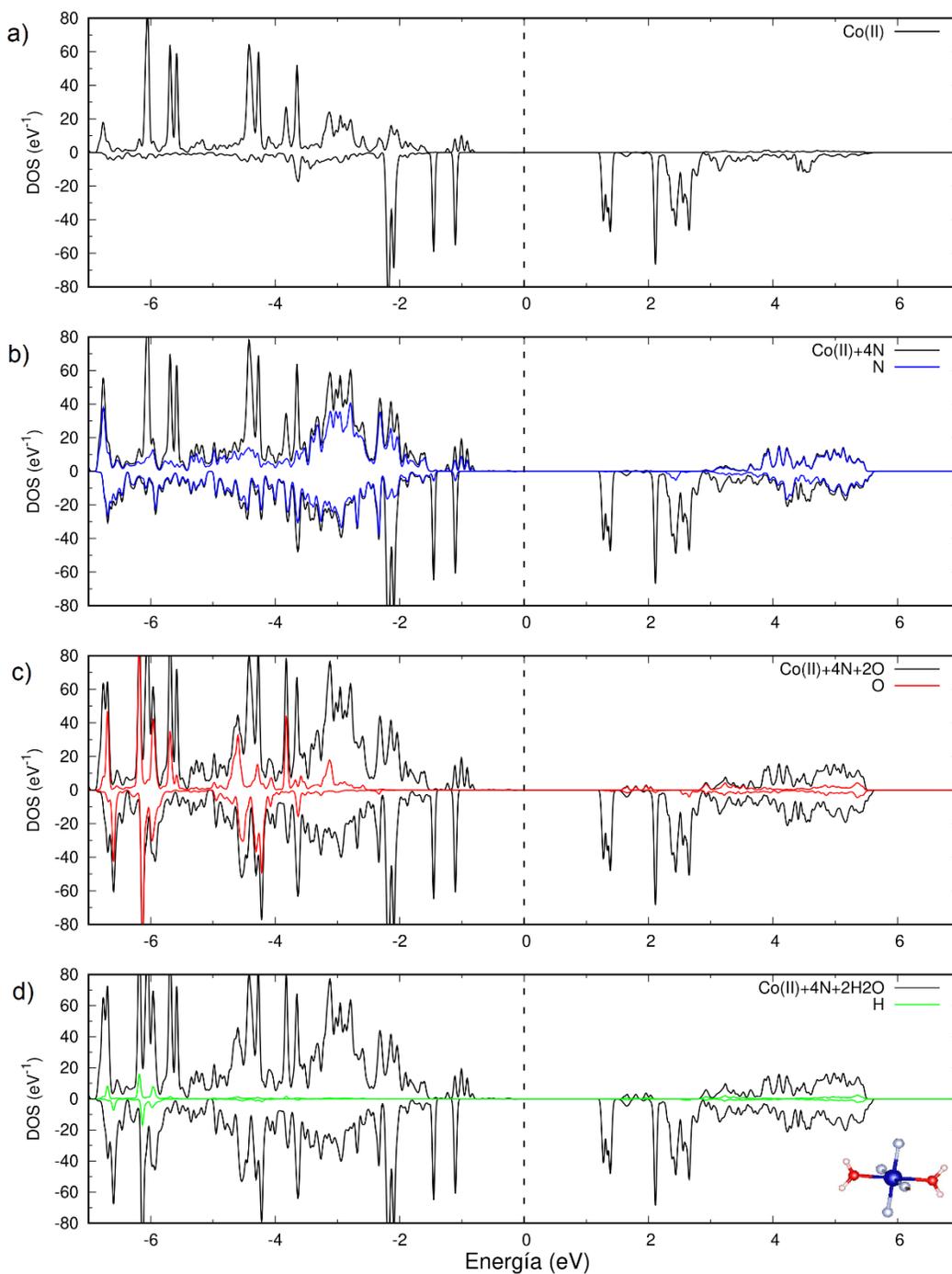


Figura 6.13. DOS-p para los átomos que conforman el ambiente 2, separada por espín: a) DOS-p de Co(II), b) DOS-p de N comparada con la DOS-p de Co(II) con N, c) DOS-p de O comparada con la DOS-p de Co(II) con N y O, d) DOS-p de H comparada con la DOS total del ambiente 2.

En la Figura 6.14 se muestra la DOS total y proyectada para los átomos que conforman el [ambiente 3](#). Para este ambiente la mayor contribución en la banda de conducción también proviene de los átomos de Co(II), con un pico entre 1.0 y 1.5 eV, el cual resulta ser mayor que

el que se encuentra en la Figura 6.13a en el mismo intervalo de energía para los átomos de Co(II) del [ambiente 2](#).

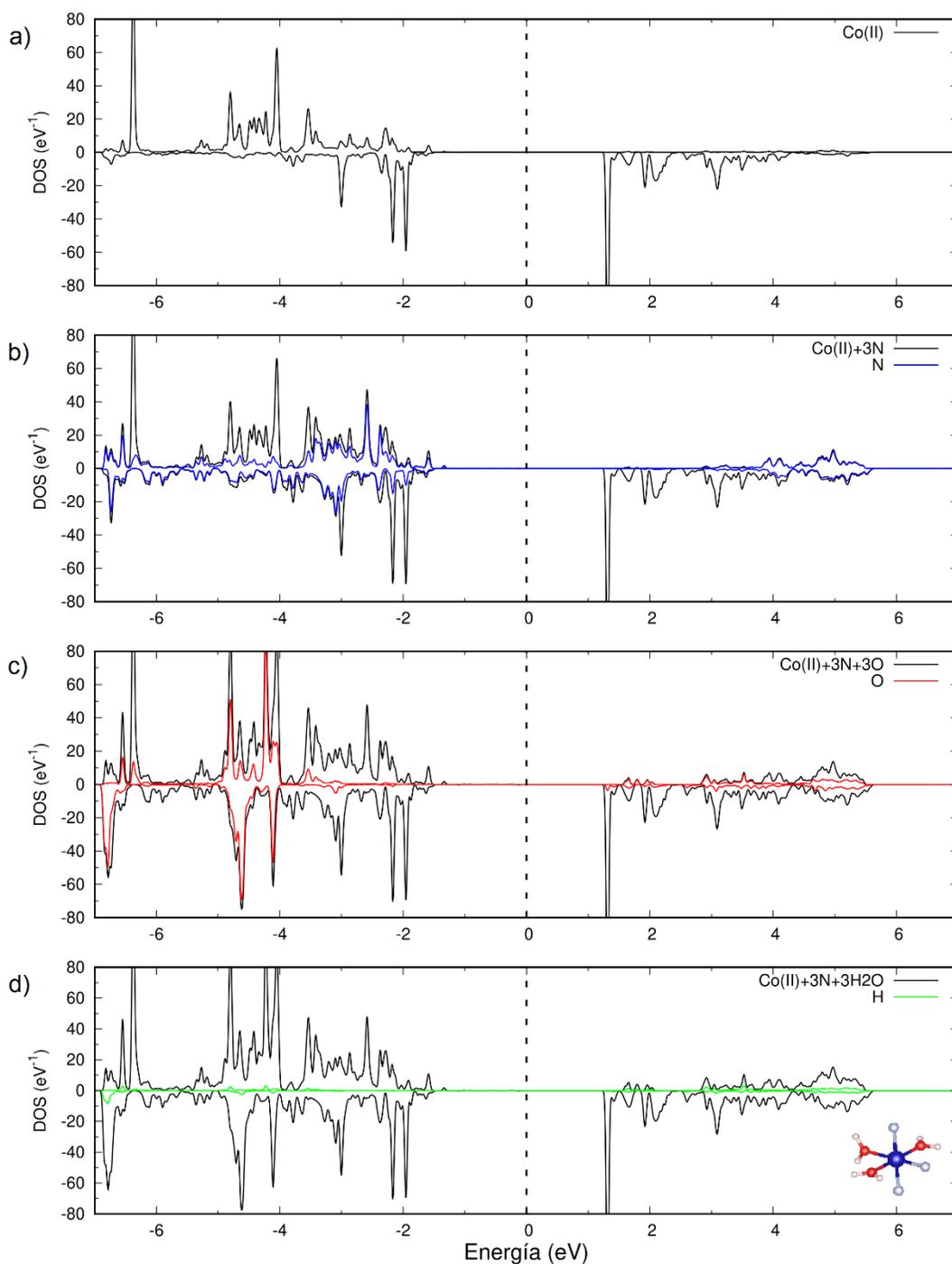


Figura 6.14. DOS-p para los átomos que conforman el ambiente 3, separada por espín: a) DOS-p de Co(II), b) DOS-p de N comparada con la DOS-p de Co(II) con N, c) DOS-p de O comparada con la DOS-p de Co(II) con N y O, d) DOS-p de H comparada con la DOS total del ambiente 3.

En la Figura 6.15 se muestra la densidad de estados proyectada para el [ambiente 4](#), donde se logra apreciar que la DOS-p de Co(II) (Figura 6.15b) tiene la contribución mayoritaria correspondiente a los componentes beta en la región próxima al nivel de Fermi. Es decir, que los átomos de Co(II) coordinados a N son los responsables en mayor proporción del pico cercano al nivel de Fermi que se obtienen en la DOS total del sistema $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$.

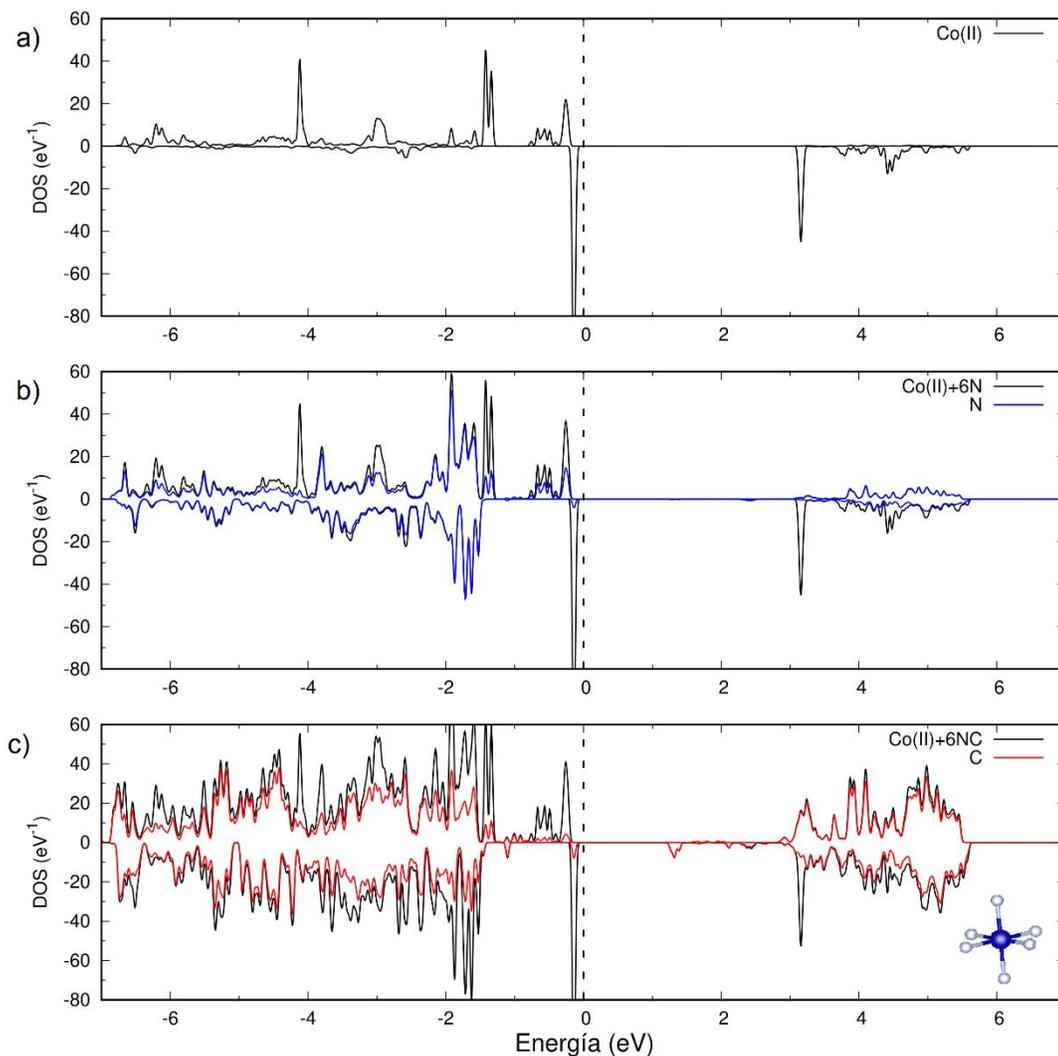


Figura 6.15. DOS-p para los átomos que conforman el ambiente 4, separadas por espín: a) DOS-p de Co(II), b) DOS-p de N comparada con la DOS-p de Co(II) con N y c) DOS-p de C comparada con la DOS total del ambiente 4.

Finalmente en la Figura 6.16 se muestran las densidades proyectadas para los cuatro diferentes ambientes de coordinación que conforman al sistema de este trabajo y en ellas se logra apreciar que los ambientes dos y tres contribuyen en mayor proporción para el pico en la densidad de estados total que se encuentra entre 1 y 1.5 eV, correspondiente a la banda

de conducción y que el pico cercano a nivel de Fermi que se muestra de la DOS total (Figura 6.11) proviene en mayor proporción del [ambiente 4](#).

Además, cabe mencionar que para los ambientes de coordinación donde se tiene presente a átomos de Co(II), la DOS-p para los componentes beta y alfa no es equivalente porque Co(II) tiene un momento magnético local de 3 MB.

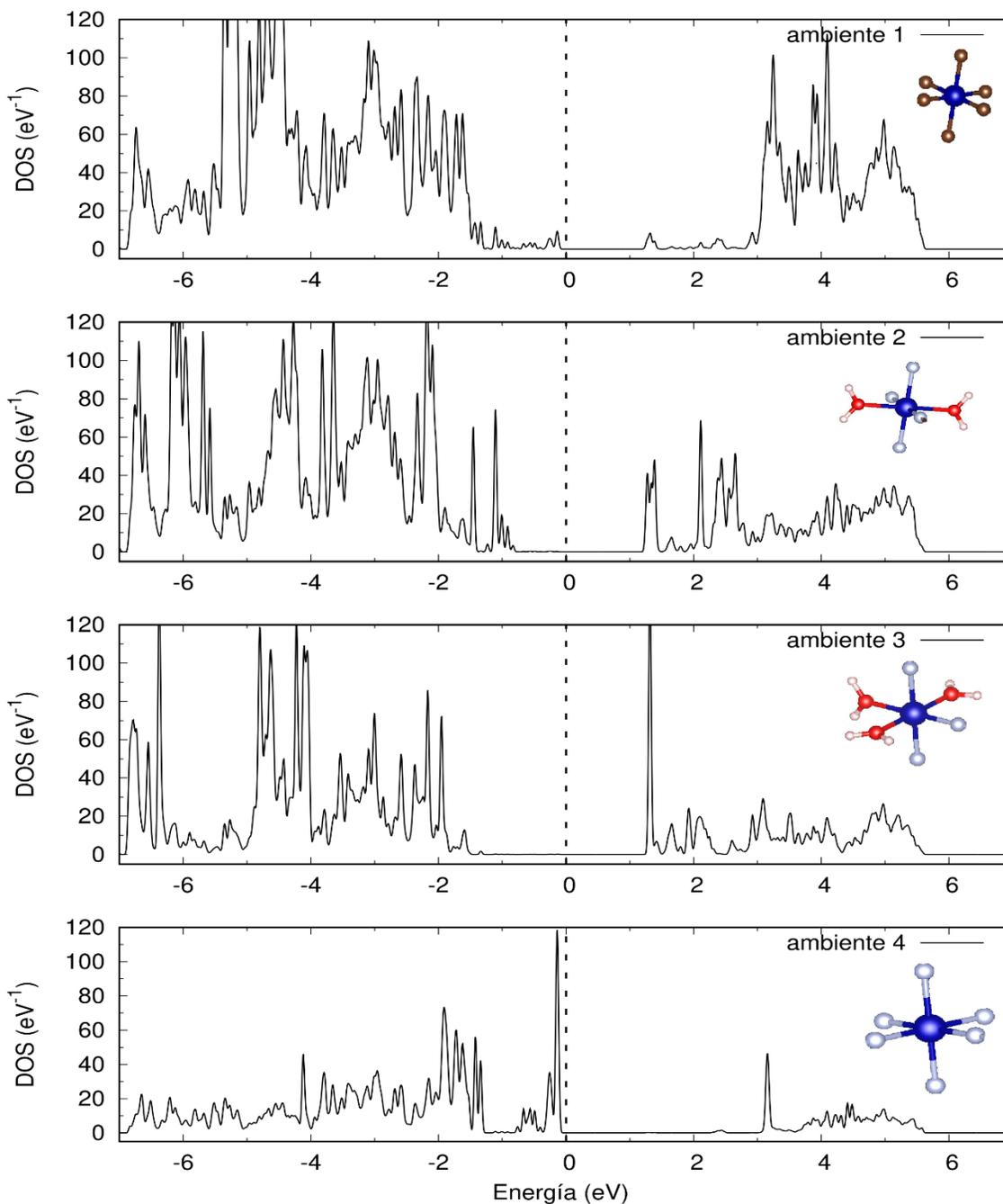


Figura 6.16. Densidad de estados de los diferentes ambientes de coordinación que conforman al sistema $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$.

De acuerdo a las densidades de estados obtenidas, con las consideraciones empleadas para llevar a cabo la construcción y optimización del sistema $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$, en el proceso de reducción del material, los estados más propensos a ser poblados son los que corresponden a la especie de $\text{Co}(\text{II})$, a los ambientes 2 y 3 los cuales están coordinados a las moléculas de agua. Estos resultados son diferentes a los reportados experimentalmente, ya que reportan que $\text{Co}(\text{III})$ es quién se reduce inicialmente, sin embargo su evidencia no es contundente y se basa en diferentes consideraciones, tales como la propuesta de un mecanismo basado en la teoría de campo cristalino y el seguimiento de vibraciones de enlace según la espectroscopia de infrarrojo entre los átomos de carbono y nitrógeno, apoyado de tres posibles reacciones redox. Sin embargo, al no tener conocimiento de la capacidad específica teórica de $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$, debido a que no se cuenta con un mecanismo de almacenamiento concluyente y a que no se conoce la composición (masa molar), no se tiene la certeza de que $\text{Co}(\text{III})$ sea la especie que se reduce inicialmente durante el proceso redox de manera contundente. [88] Sin embargo, si se hubiera tenido conocimiento de la masa molar del material experimental, nos habría ayudado a construir un mejor modelo y que probablemente nos orientará resultados similares a los experimentales.

Quizás para tener una mayor certeza de que nuestro sistema $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ es similar al experimental, se podría considerar que la diferencia de las longitudes de enlace son pequeñas, sin embargo, no se tiene la seguridad de que los resultados obtenidos no dependen de ello. Se podrían calcular las vibraciones, como una propuesta teórica y compararlas con las experimentales y ayudar a determinar si los resultados dependen del modelo que se utilizó. Además, es importante contemplar que el sistema construido surge de varias consideraciones y por ende presenta limitaciones relevantes tales como: la estequiometría, la generación de vacancias, el número de moléculas de agua, los diferentes ambientes de coordinación y el hecho de haber calibrado un valor de U para ambas especies de cobalto con un modelo de menor tamaño.

7. CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos en este trabajo de tesis para saber cuál de los cobaltos participaba inicialmente en el proceso redox del sistema $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ que se construyó y bajo el análisis de la densidad de estados, $\text{Co}(\text{II})$ resultó ser la especie que inicialmente puede participar en el proceso redox. Sin embargo para llegar a este resultado es importante contemplar cada una de las consideraciones que se tomaron en cuenta para construir el sistema y la metodología que se llevó a cabo para conocer los valores del parámetro U para ambas especies de cobalto, al decidir emplearlo para lograr una mayor confiabilidad en la descripción de la estructura electrónica. Es el proceso de calibración de U una de las partes más importantes y con mayor aportación de este trabajo, ya que al tener la necesidad de describir de la mejor manera los estados electrónicos de los orbitales d para $\text{Co}(\text{II})$ y $\text{Co}(\text{III})$, y al saber que la descripción de la estructura electrónica de sistemas con electrones en estados d o f puede implicar un trabajo más complicado para los funcionales LDA o GGA, fue realmente necesario construir un sistema que nos permitiera determinar los valores de U a partir de lo obtenido con el funcional PBE0, para finalmente analizar el comportamiento de la densidad de estados con los resultados obtenidos a partir del funcional PBE+ U .

Uno de los principales desafíos que se mantuvo durante todo el proceso de los cálculos y análisis fue la importancia que implicaba tener a un sistema con moléculas de agua en su estructura, porque al no conocer la cantidad ni posición de ellas, el sistema quedaba a disposición de tomar en cuenta diversas consideraciones que al final se verían reflejadas en los resultados, tales como; utilizar un modelo con cierta cantidad de moléculas de aguas coordinadas a cada átomo de $\text{Co}(\text{II})$, el valor del momento magnético local de $\text{Co}(\text{II})$ coordinado a los átomos de N y a las moléculas de agua, los cálculos sin emplear simetría, los diferentes ambientes de coordinación resultantes, el funcional PBE+ U , entre otros. Sin embargo, se logró generar un modelo estructural para un sistema análogo al azul de Prusia y la calibración de los valores de U para ambas especies de cobalto, con valores de 8.10 eV y 3.90 eV para $\text{Co}(\text{III})$ y $\text{Co}(\text{II})$ respectivamente.

Durante el desarrollo de este trabajo, los desafíos que se presentaron al llevar a cabo la construcción del sistema $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ fueron los que nos permitieron aprender y entender los diferentes retos que implicaba trabajar con el parámetro U , ya que dicho parámetro dependía del ambiente de coordinación y estado de oxidación. Calibrar los valores para ambas especies de cobalto fue importante analizar a cada uno de los ambientes que conformaban al sistema.

Para llevar a cabo el análisis de la estructura electrónica del sistema $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ fue importante tomar la decisión de analizar los resultados en los que las moléculas de agua se mantenían coordinadas a $\text{Co}(\text{II})$ debido a que al optimizarlas de manera libre, es decir en las tres direcciones, algunas ya no se mantenían coordinadas produciendo problemas en la convergencia del cálculo de optimización. Sin embargo, mediante el análisis de la densidad de estados se logró determinar que para el sistema con el que se trabajó en esta tesis los estados más propensos a ser poblados son los que corresponden a la especie de $\text{Co}(\text{II})$, específicamente a los que se encuentran coordinados a las moléculas de agua.

Finalmente resulta importante resaltar que aunque los resultados no son congruentes con lo propuesto indirectamente de resultados experimentales, este trabajo abre la posibilidad de analizar el papel que juega la presencia de moléculas de agua dentro de estos materiales como posibles materiales anódicos en baterías de intercalación.

8. PERSPECTIVAS

Se podrían calcular las frecuencias de vibración para compararlas con las obtenidas experimentalmente, con la finalidad de verificar si el sistema $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ es similar al experimental y/o que los resultados dependen del modelo. Además se podría considerar un sistema que no contenga moléculas de agua, que se analice con los funcionales PBE0 y PBE+U para comparar con los resultados previamente obtenidos y estudiar si en realidad la presencia de las moléculas de agua son las responsables del comportamiento observado en la DOS proyectada para $\text{Co}(\text{II})$ y $\text{Co}(\text{III})$ cerca del nivel de Fermi.

9. REFERENCIAS

- [1] Mathew, V.; Kim, S.; Kang, J.; Gim, J. *Et al.* Amorphous iron phosphate: potential host for various charge carrier ions. **NPG Asia Materials**, 6,10, 2014.
- [2] Zheng, N.; Jiang, G.; Chen, X.; Mao, J. *Et al.* Rational design of a tubular, interlayer expanded MoS₂-N/O doped carbon composite for excellent potassium-ion storage. **Journal of Materials Chemistry A**, 7,15, 2019.
- [3] Abundance in Earth's Crust of the elements: <https://periodictable.com/Properties/A/CrustAbundance.html>; Abundance in Earth's Ocean of the elements: <https://periodictable.com/Properties/A/OceanAbundance.html> (Junio 2021).
- [4] Pramudlita, J. C.; Sehwat, D.; Goonetilleke, D.; Sharma, N. An Initial Review of the Status of Electrode Materials for Potassium-Ion Batteries. **Advanced Energy Materials**, 7,24, 2017.
- [5] Kim, H.; Kim, J. C.; Bianchini, M.; Seo, D.-H. *Et al.* Recent Progress and Perspective in Electrode Materials for K-Ion Batteries. **Advanced Energy Materials**, 8, 9, 2017.
- [6] Wu, X.; Leonard, D. P.; Ji, X. Emerging Non-Aqueous Potassium-Ion Batteries: Challenges and Opportunities. **Chemistry of Materials**, 29,12, 2017.
- [7] Hwang, J.-Y.; Myung, S.-T.; Sun, Y.-K. Recent Progress in Rechargeable Potassium Batteries. **Advanced Functional Materials**, 28,43, 2018.
- [8] Li, L.; Zhang, W.; Wang, X.; Zhang, S. *Et al.* Hollow-Carbon-Templated Few-Layered V₅S₈ Nanosheets Enabling Ultrafast Potassium Storage and Long-Term Cycling. **ACS Nano**, 13, 7, 2019.
- [9] Zhang, J.; Liu, T.; Cheng, X.; Xia, M. *Et al.* Development status and future prospect of non-aqueous potassium ion batteries for large scale energy storage. **Nano Energy**, 60, 2019.
- [10] Zhang, W.; Liu, Y.; Guo, Z. Approaching high-performance potassium-ion batteries via advanced design strategies and engineering. **Science Advances**, 5, 5, 2019.
- [11] Ali, E. Potassium secondary cell based on Prussian blue cathode. **Journal of Power Sources**, 126, 1-2, 2004.
- [12] Zhang, C.; Zhao, H.; Lei, Y. Recent Research Progress of Anode Materials for Potassium-ion Batteries. **Energy & Environmental Materials**, 3,2, 2020.

- [13]Liu,Y.;Zhang,Z.;Fu,Y.;Wang,Q.*Et al.* Investigation the electrochemical performance of Li₁.₂Ni_{0.2}Mn_{0.6}O₂cathode material with ZnAl₂O₄ coating for lithium ion batteries. **Journal of Alloys and Compounds**, 685, 2016.
- [14]Jian, Z.; Luo, W.; Ji, X. Carbon Electrodes for K-Ion Batteries. **Journal of the American Chemical Society**, 137, 36, 2015.
- [15]Moriwake, H.; Kuwabara, A.; Fisher, C. A. J.; Ikuhara, Y. Why is sodium-intercalated graphite unstable? **RSC Advances**, 7, 58, 2017.
- [16]Hartwigsen, C.; Witschel, W.; Spohr, E. Charge density and charge transfer in stage-1 alkali-graphite intercalation compounds. **Physical Review B**, 55, 1997.
- [17]Liu, Y.; Merinov, B. V.; Goddard, W. A. Origin of low sodium capacity in graphite and generally weak substrate binding of Na and Mg among alkali and alkaline earth metals. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, 113, 14, 2016.
- [18]Rosi, N. L.; Eckert, J.; Eddaoudi, M.; Vodak, D. T. *Et al.* Hydrogen Storage in Microporous Metal-Organic Frameworks. **Science**, 300, 5622, 2003.
- [19]Dinca, M.; Dailly, A.; Liu, Y.; Brown, C. M. *Et al.* Hydrogen Storage in a Microporous Metal-Organic Framework with Exposed Mn²⁺ Coordination Sites. **Journal of the American Chemical Society**, 128, 51, 2006.
- [20]Férey, G.; Millange, F.; Morcrette, M.; Serre, C. *Et al.* Mixed-Valence Li/Fe-Based Metal-Organic Frameworks with Both Reversible Redox and Sorption Properties. **Angewandte Chemie (International ed. in English)**, 46,18, 2007.
- [21]Ludi, A.; Güdel, H. U. Structural Chemistry of Polynuclear Transition Metal Cyanides. **Inorganic Chemistry**, 14, 1973.
- [22]Buser, H. J.; Schwarzenbach, D.; Petter, W.; Ludi, A. The crystal structure of Prussian Blue: Fe₄[Fe(CN)₆]₃.xH₂O. **Inorganic Chemistry**, 16, 11, 1977.
- [23]Herren, F.; Fischer, P.; Ludi, A.; Halg, W. Neutron Diffraction Study Of Prussian Blue, Fe₄[Fe(Cn)₆]₃·H₂O. Location Of Water Molecules And Long-Range Magnetic Order. **Inorganic Chemistry**, 19, 1980.
- [24]Itaya, K.; Ataka, T.; Toshima, S. Spectroelectrochemistry and electrochemical preparation method of Prussian blue modified electrodes. **Journal of the American Chemical Society**, 104,, 1982.
- [25]Stilwell, D. E.; Park, K. H.; Miles, M. H. Electrochemical studies of the factors influencing the cycle stability of Prussian Blue films. **Journal of Applied Electrochemistry**, 22, 4, 1992.

- [26] Oi, T. Electrochromic Materials. **Annual Review of Materials Science**, 16, 1, 1986.
- [27] Neft, V. D. Electrochemical Oxidation And Reduction Of Thin Films Of Prussian Blue. **Journal Electrochemical Society**, 125, 886, 1978.
- [28] Bocarsly, A. B.; Sinha, S. Effects of surface structure on electrode charge transfer properties: Induction of ion selectivity at the chemically derivatized interface. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, 140, 1, 1982.
- [29] Mccargar, J. W.; Neff, V. D. Thermodynamics of mixed-valence intercalation reactions: the electrochemical reduction of Prussian blue. **Journal of Physical Chemistry**, 92, 12, 1988.
- [30] Wessells, C. D.; Peddada, S. V.; Huggins, R. A.; Cui, Y. Nickel Hexacyanoferrate Nanoparticle Electrodes For Aqueous Sodium and Potassium Ion Batteries. **Nano Letters**, 11, 12, 2011.
- [31] Imanishi, N.; Morikawa, T.; Kondo, J.; Yamane, R. *Et al.* Lithium intercalation behavior of iron cyanometallates. **Journal of Power Sources**, 81-82, 1999.
- [32] Abe, T.; Sagane, F.; Ohtsuka, M.; Iriyama, Y. *Et al.* Lithium-Ion Transfer at the Interface Between Lithium-Ion Conductive Ceramic Electrolyte and Liquid Electrolyte-A Key to Enhancing the Rate Capability of Lithium-Ion Batteries. **Journal of The Electrochemical Society**, 152, 11, 2005.
- [33] Komaba, S.; Hasegawa, T.; Dahbi, M.; Kubota, K. Potassium Intercalation into Graphite to Realize High-Voltage/Power Potassium-Ion Batteries and Potassium-Ion Capacitors. **Electrochemistry Communications**, 60, 2015.
- [34] Bie, X.; Kubota, K.; Hosaka, T.; Chihara, K. *Et al.* A novel K-ion battery: hexacyanoferrate (II)/graphite cell. **Journal of Materials Chemistry A**, 5, 9, 2017.
- [35] Pasta, M.; Wessells, C. D.; Huggins, R. A.; Cui, Y. A high-rate and long cycle life aqueous electrolyte battery for grid-scale energy storage. **Nature Communications**, 3, 1, 2012.
- [36] Wu, X.; Jian, Z.; Li, Z.; Ji, X. Prussian white analogues as promising cathode for non-aqueous potassium-ion batteries. **Electrochemistry Communications**, 77, 2017.
- [37] Chong, S.; Chen, Y.; Zheng, Y.; Tan, Q. *et al.* Potassium ferrous ferricyanide nanoparticles as a high capacity and ultralong life cathode material for nonaqueous potassium-ion batteries. **Journal of Materials Chemistry A**, 5, 43, 2017.

- [38]Shadike, Z.; Shi, D.-R.; Tian-Wang; Cao, M.-H. *Et al.* Long life and high-rate Berlin green $\text{FeFe}(\text{CN})_6$ cathode material for a non-aqueous potassium-ion battery. **Journal of Materials Chemistry A**, 5, 14, 2017.
- [39]Su, D.; Mcdonagh, A.; Qiao, S.-Z.; Wang, G. High-Capacity Aqueous Potassium-Ion Batteries for Large-Scale Energy Storage. **Advanced Materials**, 29, 1, 2016.
- [40]Deng, L.; Yang, Z.; Tan, L.; Zeng, L. *Et al.* Investigation of the Prussian Blue Analog $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ as an Anode Material for Nonaqueous Potassium-Ion Batteries **Advanced Materials**, 30, 31, 2018.
- [41]A.Ludi; H.U.Güdel. Die Struktur der Hydrate von $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ und $\text{Cd}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$. **Helvetica Chimica Acta**, 51, 8, 1968.
- [42]Beall, G. W.; Mullica, D. F.; Milligan, W. O. Reinterpretation of the Structural and Physical Property Changes in the Dehydration of $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. **Inorganic Chemistry**, 19,10, 1980.
- [43]Xue, L.; Li, Y.; Gao, H.; Zhou, W. *Et al.* Low-Cost High-Energy Potassium Cathode. **Journal of the American Chemical Society**, 139, 6, 2017.
- [44]Liao, J.; Hu, Q.; Yu, Y.; Wang, H. *Et al.* A potassium-rich iron hexacyanoferrate/dipotassium terephthalate@carbon nanotube composite used for K-ion full-cells with an optimized electrolyte. **Journal of Materials Chemistry A**, 5, 36, 2017.
- [45]Wang, L.; Song, J.; Qiao, R.; Wray, L. A. *Et al.* Rhombohedral Prussian White as Cathode for Rechargeable Sodium-Ion Batteries. **Journal of the American Chemical Society**, 137, 7, 2015.
- [46]Islas-Vargas, C.; Guevara-García, A.; Oliver-Tolentino, M.; Ramos-Sanchez, G. *Et al.* Experimental and Theoretical Investigation on the Origin of the High Intercalation Voltage of $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ Cathode. **Journal of The Electrochemical Society**, 166, 2019.
- [47]Fan, S.-S.; Liu, H.-P.; Liu, Q.; Ma, C.-S. *Et al.* Comprehensive insights and perspectives into the recent progress of electrode materials for non-aqueous K-ion battery. **Journal of Materiomics**, 6, 2, 2020.
- [48]Kresse, G.; Hafner, J. Ab initio molecular-dynamics for liquid metals. **Physical Review B**, 47, 1993.
- [49]Kresse, G.; Hafner, J. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal amorphous-semiconductor transition in germanium. **Physical Review B**, 49, 1994.

- [50]Kresse, G.; Furthüller, J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. **Computer Material Science**, 6, 1, 1996.
- [51]Kresse, G.; Furthüller, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. **Physical Review B**, 54, 1996.
- [52]Crystal Theoretical Chemistry Group Basis Sets Library., [Http://www.Crystal.Unito.It/Basis-Sets.Php](http://www.crystal.unito.it/Basis-Sets.php), Consultado el 6 de febrero de 2021.
- [53]Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review**, 136, 3B , 1964.
- [54]Kohn, W.; Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review**, 140, 4A, 1965.
- [55]Perdew, J.; Schmidt, K. Jacob's Ladder of Density Functional Approximations for the Exchange-Correlation Energy. **AIP Conference Proceedings**, 577, 1, 2001.
- [56]Axel D. Becke, A New Mixing of Hartree-Fock and Local Density-Functional Theories. **Journal of Chemical Physics**, 98, 2, 1993.
- [57]Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Physical Review Letters**, 77, 3865, 1996.
- [58]Perdew, J. P.; Ernzerhof, M. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. **Journal of Chemical Physics**, 105, 22, 1996.
- [59]Adamo, C. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. **Journal of Chemical Physics**, 110, 13, 1999.
- [60]Burke, K.; Ernzerhof, M.; Perdew, J. P. The adiabatic connection method: a non-empirical hybrid. **Chemical Physics Letters**, 265, 1, 1997.
- [61]Guido, C. A.; Bremond, E.; Adamo, C.; Cortona, P. Communication: One third: A new recipe for the PBE0 paradigm **Journal of Chemical Physics**, 138, 2, 2013.
- [62]Cortona, P. Note: Theoretical mixing coefficients for hybrid functionals. **Journal of Chemical Physics**, 136, 2012.
- [63]Himmetoglu, B.; Floris, A.; Gironcoli, S. D.; Cococcioni, M. Hubbard-Corrected DFT Energy Functionals: The LDA+U Description of Correlated Systems. **International Journal of Quantum Chemistry**, 114, 1, 2014.
- [64]Hüfner, S. Electronic structure of NiO and related 3d-transition-metal compounds. **Advances in Physics**, 43, 2, 1994.

- [65]Hubbard, J. Electron Correlations in Narrow Energy Bands. **The Royal Society**, 276, 1365, 1963.
- [66]Hubbard, J. Electron Correlations in Narrow Energy Bands. II. The Degenerate Band Case. **The Royal Society**, 277, 1964.
- [67]Hubbard, J. Electron correlations in narrow energy bands III. An improved solution. **The Royal Society London**, 281, 1386, 1964.
- [68]Hubbard, J. Electron correlations in narrow energy bands-IV. The atomic representation. **The Royal Society London**, 285, 1403, 1965.
- [69]Hubbard, J. Electron Correlations In Narrow Energy Bands V. A Perturbation Expansion About The Atomic Limit. Proc. **The Royal Society London A**, 296, 1967.
- [70]Hubbard, J. Electron Correlations In Narrow Energy Bands VI. The Conexión With Many-Body Perturbations Theory. Proc. **The Royal Society London A**, 296, 1967.
- [71]Anisimov, V.; Gunnarsson, O. Density-functional calculation of effective Coulomb interactions in metals. **Physical Review B**, 43, 1991.
- [72]Anisimov, V. I.; Zaanen, J.; Andersen, O. K. Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I. **Physical Review B**, 44, 943, 1991.
- [73]Anisimov, V. I.; Solovyev, I. V.; Korotin, M. A.; Czyżyk, M. T. *Et al.* Density-functional theory and NiO photoemission spectra. **Physical Review B**, 48, 16929, 1993.
- [74]Solovyev, I. V.; Dederichs, P. H.; Anisimov, V. I. Corrected atomic limit in the local-density approximation and the electronic structure of d impurities in Rb. **Physical Review B**, 50, 23, 1994.
- [75]Aryasetiawan, F.; Lichtenstein, A. I.; Anisimov, V. I. Review article: First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA+U method. **Journal of Physics Condensed Matter**, 9, 767, 1997.
- [76]Dudarev, S. L.; Botton, G. A.; Savrasov, S. Y.; Humphreys, C. J. *Et al.* Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study. **Physical Review B**, 57, 3, 1998.
- [77]Slater, J.C. Atomic Shielding Constants. **Physical Review**, 36, 1, 1930.
- [78]S.F.Boys. Electronic wave function-I. A general method of calculation for the stationary states of any molecular system. Proc. **The Royal Society London A**, 200, 1063, 1950.

- [79]K.F.Riley,M.P.Hobson, and S.J.Bence. Mathematical Methods for physics and engineering Second Edition. Cambridge University Press, Cambridge, 2002.
- [80]Dovesi, R.; Civalleri, B.; Orlando, R.; Roetti, C. *Et al.* Ab Initio Quantum Simulation in Solid State Chemistry. **Reviews in Computational Chemistry**, 2005.
- [81]Payne, M. C.; Teter, M. P.; Allan, D. C.; Arias, T. A. *Et al.* Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. **Reviews of Modern Physics**, 64, 1045, 1992.
- [82]Cohen, M.L., Chelikowsky, J.R., Electronic Structure And Optical Properties Of Semiconductors, Springer Verlag, New York, 1989.
- [83]Phillips, J. C.; Kleinman, L. New Method for Calculating Wave Functions in Crystals and Molecules. **Physical Review**, 116, 287, 1959.
- [84]Payne, M. C.; Teter, M. O.; Allan, D. C.; Arias, T. A.; Joannopoulos, J. D. Iterative Minimization Techniques For Ab Initio Total-Energy Calculations: Molecular Dynamics And Conjugate Gradients. **Review of Modern Physics**, 64, 1045, 1992.
- [85]Rostgaard, C. The Projector Augmented-Wave Method. Arxiv E-Prints, 2009.
- [86]Blöchl, P. E.; Först, C. J; Schimpl, J. Projector Augmented Wave Method: Ab Initio Molecular Dynamics With Full Wave Functions. **Bulletin of Materials Science**, 26, 2003.
- [87]Blöchl, P. E. Projector augmented-wave method. **Physical Review B**, 50, 24, 1994.
- [88]Canto Aguilar, E.; Tolentino, M.; Ramos-Sanchez, G.; Gonzalez, I. Effect of the external metal on the electrochemical behavior of M₃[Co(CN)₆]₂ (M: Co, Ni, Cu, Zn), towards their use as anodes in potassium ion batteries. **Electrochimica Acta**, 371, 2021.
- [89]Zhou, F.; Cococcioni, M.; Marianetti, C. A.; Morgan, D. *Et al.* First-principles prediction of redox potentials in transition-metal compounds with LDA + U. **Physical Review B**, 70, 235121, 2004.
- [90]Chevrier, V. L.; Ong, S. P.; Armiento, R.; Chan, M. K. Y. *Et al.* Hybrid density functional calculations of redox potentials and formation energies of transition metal compounds. **Physical Review B**, 82, 7, 2010.
- [91]Heyd, J.; Scuseria, G. E. Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. **Journal of Chemical Physics**, 118, 8207, 2003.
- [92]Heyd, J.; Scuseria, G. E. Erratum: "Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential". **Journal of Chemical Physics**, 124, 219906, 2006.

- [93] Heyd, J.; Scuseria, G. E. Assessment and validation of a screened Coulomb hybrid density functional **Journal of Chemical Physics**, 120, 7274, 2004.
- [94] Heyd, J.; Peralta, J. E.; Scuseria, G. E. Energy band gaps and lattice parameters evaluated with the Heyd-Scuseria-Ernzerhof screened hybrid functional. **Journal of Chemical Physics**, 123, 174101, 2005.
- [95] Janesko, B. G.; Henderson, T. M.; Scuseria, G. E. Screened hybrid density functionals for solid-state chemistry and physics. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 11,3, 2009.
- [96] Peintinger, M.; Vilela Oliveira, D.; Bredow, T. Consistent gaussian basis sets of Triple-Zeta valence with polarization quality for solid-State Calculations. **Journal of Computational Chemistry**, 34, 6, 2013.
- [97] Van Vleck, J. H. Theory of the Variations in Paramagnetic Anisotropy Among Different Salts of the Iron Group. **Physical Review**, 41, 208, 1932.
- [98] Britannica, T. Editors of Encyclopaedia (2020, 28 de octubre). *Cobalto. Enciclopedia Británica* . <https://www.britannica.com/science/cobalt-chemical-element>. (Consultado el 24 de julio 2021).
- [99] H. J. Monkhorst y J. D. Pack, **Physical Review B**, 13, 5188, 1976.
- [100] Streetman, Ben G.; Sanjay Benerjee (2000). *Solid State electronic Devices* (5th ed.). New Jersey Prentice Hall. p. 524.



Estructura electrónica del sistema
 $\text{Co}_2[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$
utilizado para la elaboración de ánodos de baterías de intercalación



Con base en la Legislación de la Universidad Autónoma Metropolitana, en la Ciudad de México se presentaron a las 11:00 horas del día 15 del mes de octubre del año 2021 POR VÍA REMOTA ELECTRÓNICA, los suscritos miembros del jurado designado por la Comisión del Posgrado:

DRA. RUBICELIA VARGAS FOSADA
DR. JOAQUÍN BARROSO FLORES
DR. MIGUEL ANGEL OLIVER TOLENTINO

Bajo la Presidencia de la primera y con carácter de Secretario el último, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

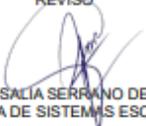
MAESTRA EN CIENCIAS (QUIMICA)
DE: JOSSELINE LEONOR AGUILAR LOPEZ

y de acuerdo con el artículo 78 fracción III del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

Aprobar

Acto continuo, la presidenta del jurado comunicó a la interesada el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.


JOSSELINE LEONOR AGUILAR LOPEZ
ALUMNA

REVISÓ

MTRA. ROSALÍA SERRANO DE LA PAZ
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI


DR. JESUS ALBERTO OCHOA TAPIA

PRESIDENTA


DRA. RUBICELIA VARGAS FOSADA

VOCAL


DR. JOAQUÍN BARROSO FLORES

SECRETARIO


DR. MIGUEL ANGEL OLIVER TOLENTINO

El presente documento cuenta con la firma -autógrafa, escaneada o digital, según corresponda- del funcionario universitario competente, que certifica que las firmas que aparecen en esta acta - Temporal, digital o dictamen- son auténticas y las mismas que usan los c.c. profesores mencionados en ella