

**MODIFICACIÓN DE SUSTRATOS TRIDIMENSIONALES A BASE DE
CARBONO CON HEXACIANOFERRATO DE COBALTO PARA SU POTENCIAL
APLICACIÓN EN ALMACENAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE IONES SODIO**

OSCAR EDUARDO CALIXTO LOZADA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
BUCARAMANGA**

2020

**MODIFICACIÓN DE SUSTRATOS TRIDIMENSIONALES A BASE DE
CARBONO CON HEXACIANOFERRATO DE COBALTO PARA SU POTENCIAL
APLICACIÓN EN ALMACENAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE IONES SODIO**

OSCAR EDUARDO CALIXTO LOZADA

**Trabajo de grado, (Modalidad, proyecto de investigación) para optar al título
de Ingeniero Metalúrgico**

Director(a)

ELCY MARÍA CÓRDOBA TUTA

Ph.D. Ciencia y Tecnología de Materiales

Codirector(a)

PRÓSPERO ACEVEDO PEÑA

Dr. En Ciencias (Química)

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
BUCARAMANGA**

2020

DEDICATORIA

*A Dios por haber estado presente y no abandonarme cuando más lo necesité.
A mi madre Belsy Lozada O. por su compañía y amor incondicional. Gracias por criarme, consentirme y dejar huella en mi alma; definitivamente todo te lo debo a ti.
A mi padre César E. Calixto N. gracias por el legado del esfuerzo y perseverancia en la vida, eres mi modelo a seguir.
A mis tíos Javier, Ana, Olga, Nelly y Carlos por quererme, por su apoyo y las enseñanzas recibidas a lo largo de estos años. Son un pilar fundamental de mi vida.
A Lina, Paola, Julián y Marly por ser los mejores primos.
A mi familia paterna, quienes desde la distancia llevo en el corazón.
A mis amigos y compañeros César Castro, Juan José Boneth, Jerson Chaparro, Yeilly Buitrago, Carlos Rueda, Daniela Torres, Sara Navarro y Yelissa Botía por los momentos de risa y haber hecho mi paso por la Universidad una gran etapa.*

Oscar Eduardo Calixto Lozada

AGRADECIMIENTOS

A la profesora Elcy María Córdoba Tuta y el profe Próspero Acevedo Peña por su paciencia y apoyo; así como las sugerencias y críticas constructivas proporcionadas durante la planeación y el desarrollo de la presente investigación.

A cada uno de los docentes de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales por su dedicación, conocimientos transmitidos y la motivación necesaria para enamorarme de mi profesión, por esto y más, mil y mil gracias.

A mi alma máter, la Universidad Industrial de Santander por los apoyos económicos aprobados; fundamentales para la estancia durante la movilidad académica.

Al centro de investigación CICATA-Legaria por haberse convertido en mi hogar, especial mención a los miembros del Laboratorio de Conversión y Almacenamiento de Energía (LNCAE) por la amabilidad y hospitalidad recibida durante 3 meses.

Agradecer a varias personas por su contribución a este proyecto; a Grisel Hernández y Juvencio Vázquez, por su invaluable apoyo y colaboración, y a la Profesora Marlene González por su amistad en la Ciudad de México.

Por último, agradecer al grupo de investigación GIMAT y a quienes con sus respectivas investigaciones establecieron las condiciones necesarias para la síntesis de las espumas CVR.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	13
1. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE	15
2. OBJETIVOS	22
2.1 OBJETIVO GENERAL	22
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	22
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	23
3.1 FABRICACIÓN DE ESPUMAS DE CARBÓN VÍTREO RETICULADO	23
3.2 OBTENCIÓN DE DEPÓSITOS DE COHCF SOBRE LAS ESPUMAS CVR MEDIANTE ELECTRODEPOSICIÓN	24
3.3 OBTENCIÓN DE DEPÓSITOS DE COHCF SOBRE MEDIANTE SÍNTESIS QUÍMICA	25
3.4 OBTENCIÓN DE DEPÓSITOS DE COHCF SOBRE MEDIANTE SÍNTESIS HIDROTERMAL	27
3.5 CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA DEL MATERIAL	29
3.6 MEDICIONES ELECTROQUÍMICAS	29
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS	30
4.1 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA	30
4.2 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y FISCOQUÍMICA	40
5. CONCLUSIONES	49
6. RECOMENDACIONES	51
BIBLIOGRAFÍA	52
ANEXOS	60

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Estructura cristalina del hexacianoferrato de cobalto (CoHCF).	17
Figura 2. Esquema del mecanismo de inserción/extracción de Na ⁺ del electrodo de CoHCF.....	18
Figura 3. Voltamperograma cíclico ($v = 50 \text{ mVs}^{-1}$) correspondiente a la electrodeposición de CoHCF sobre la espuma CVR, en una solución 2mM CoSO ₄ ·7H ₂ O, 2 mM K ₃ [Fe(CN) ₆] y 0.25 M Na ₂ SO ₄ . Previo al experimento la solución se burbujeó con Ar durante 15 min.	25
Figura 4. (A) Voltamperograma cíclico ($v = 20 \text{ mVs}^{-1}$) medido con una espuma CVR en una solución 0.25 M NaNO ₃ y 0.1 M Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O. Previo al experimento la solución se burbujeó con Ar durante 15 min. (B) Esquema de electrodeposición de Co(OH) ₂ sobre el sustrato carbonoso.	26
Figura 5. Esquema de fabricación del carbonato de hidróxido de cobalto.	28
Figura 6. Curva de caracterización por voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido de potencial en el electrolito acuoso 0.5 M Na ₂ SO ₄ . (A) Composito CoHCF(50mVs ⁻¹)/CVR . (B) Composito CoHCF(-1.1V)/CVR. (C) Composito CoHCF(5mmol)/CVR. (D) Curva de variación de la capacidad específica de los compositos CoHCF/CVR con la velocidad de barrido.	34
Figura 7. Perfiles de carga/descarga a diferentes densidades de corriente del composito en el electrolito acuoso 0.5 M Na ₂ SO ₄ . (A) Composito CoHCF(50mVs ⁻¹)/CVR. (B) Composito CoHCF(-1.1V)/CVR. (C) Composito CoHCF(5mmol)/CVR. (D) Curva de variación de la capacidad específica de los compositos CoHCF/CVR con la densidad de corriente.	39
Figura 8. Micrografías SEM. (A) Espuma CVR. (B) Co(OH) ₂ (-1.1V)/CVR. (C) Co ₂ OH ₂ (CO ₃) ₂ (5 mmol)/CVR. (D) CoHCF(50mVs ⁻¹)/CVR, (E) CoHCF(-1.1V)/CVR y (F) CoHCF(5mmol)/CVR.....	42

Figura 9. (A) Espectros infrarrojos y (B) espectros Raman de la espuma CVR y espuma modificada por electrodeposición (50mVs^{-1}), síntesis química (-1.1V) e hidrotermal (5mmol).....	44
Figura 10. (A) Curva de caracterización por voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido para el compuesto CVR/CoHCF (-1.1V) obtenidos por electrodeposición de $\text{Co}(\text{OH})_2$ durante 120 s. (B) Curva de variación de la capacidad específica con la velocidad de barrido y el tiempo de electrodeposición ($t = 30, 60, 120$ y 240 s) del $\text{Co}(\text{OH})_2$	48

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Caracterización voltamperométrica de los compositos de CoHCF/CVR formados por diferentes metodologías.....	60
Anexo B. Curvas de carga y descarga galvanostática	65
Anexo C. Caracterización fisicoquímica a través de la técnica SEM-EDS. Espectro EDS de los precursores de cobalto y depósitos de CoHCF; también se muestra el mapeo elemental de los elementos Fe, C, N, Co y Na presentes en los compositos CVR/CoHCF.	67
Anexo D. Caracterización fisicoquímica mediante FTIR y Raman	70
Anexo E. Caracterización electroquímica de los mejores materiales por EIS.....	71
Anexo F. Análisis por XPS del electrodo CVR/CoHCF -1.1 V a diferentes estados de carga.	75
Anexo G. Caracterización voltamperométrica de los compuestos CoHCF/CVR formados por el método química a diferentes tiempos (E= -1.1 V).....	77
Anexo H. Caracterización mediante EIS de los materiales obtenidos por síntesis química	78
Anexo I. Evaluación práctica del electrodo CVR/CoHCF(-1.1V)120s.	81

RESUMEN

TÍTULO: MODIFICACIÓN DE SUSTRATOS TRIDIMENSIONALES A BASE DE CARBONO CON HEXACIANO FERRATO DE COBALTO PARA SU POTENCIAL APLICACIÓN EN ALMACENAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE IONES SODIO. *

AUTOR: OSCAR EDUARDO CALIXTO LOZADA **

PALABRAS CLAVES: HEXACIANO FERRATO DE COBALTO, ESPUMAS CVR, CÁTODO, ALMACENAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE ENERGÍA, BATERÍAS ION SODIO.

DESCRIPCIÓN:

En este trabajo, partículas de hexacianoferrato de cobalto (CoHCF) se depositaron en la superficie de espumas de carbón vítreo reticulado (CVR) con el fin de superar la falta de conductividad del CoHCF y aprovechar su capacidad para el almacenamiento de iones Na^+ . La deposición se llevó a cabo a través de 3 métodos: electrodeposición, síntesis química e hidrotermal. La electrodeposición de CoHCF en la superficie de la espuma CVR se realizó usando la técnica de voltamperometría cíclica. Los últimos dos métodos se basaron en la formación de hidróxido de cobalto y carbonato de hidróxido de cobalto como plantillas precursoras de sacrificio, respectivamente, luego ambos arreglos se transformaron a CoHCF a través de una reacción de intercambio iónico en solución acuosa de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Los materiales obtenidos se caracterizaron con diversas técnicas para obtener información sobre su morfología, composición, estructura y desempeño electroquímico en el almacenamiento de los iones sodio. Los resultados mostraron que el contacto íntimo entre el CoHCF y la espuma CVR mejora la respuesta a altas velocidades de barrido o de carga y descarga, debido a un mayor número de sitios activos para el almacenamiento de energía y menor impedancia. Notablemente, la síntesis basada en los precursores de cobalto mejora la capacidad como resultado de una mayor cantidad de CoHCF depositado. El electrodo CoHCF(-1.1V)/120s/CVR preparado por síntesis química presentó la mayor capacidad, por lo que se empleó para ensamblar un dispositivo híbrido que entregó una densidad de energía de $166.2 \text{ mWh cm}^{-3}$ a una densidad de potencia de 2301 mW cm^{-3} . El dispositivo conservó el 82.5% de su capacidad inicial, después 1000 ciclos a una corriente de 10 mAcm^{-3} . La estabilidad de los materiales se evaluó mediante EIS y FTIR.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director: PhD. Elcy María Córdoba Tuta. Codirector: Dr. Próspero Acevedo Peña (CONACYT-CICATA unidad Legaria)

ABSTRACT

TITLE: MODIFICATION OF CARBON BASED TRIDIMENSIONAL SUBSTRATES WITH COBALT HEXACYANOFERRATE FOR ITS APPLICATION IN ELECTROCHEMICAL STORAGE OF SODIUM IONS. *

AUTHORS: OSCAR EDUARDO CALIXTO LOZADA **

KEY WORDS: COBALT HEXACYANOFERRATE, RVC FOAMS, CATHODE, ELECTROCHEMICAL STORAGE OF ENERGY, SODIUM ION BATTERIES.

DESCRIPTION:

In this work, particles of cobalt hexacyanoferrate (CoHCF) was deposited on reticulated vitreous carbon (RVC) foam surface in order to overcome the lack of conductivity of CoHCF and take advantage of their capacity for Na⁺ ions storage. The deposition was carried out through three methods: electrodeposition, chemical and hydrothermal synthesis. The electrodeposition of CoHCF on RVC surface was made by using cyclic voltammetry technique. Last two methods were based on the formation of cobalt hydroxide and cobalt hydroxide carbonate as sacrificial precursor templates, respectively, then both arrays were transformed to CoHCF by ion exchange reaction in [Fe(CN)₆]³⁻ aqueous solution. The obtained materials were characterized with several techniques to obtain information about their morphology, composition, structure and electrochemical performance during Na⁺ ions storage. The results showed that the intimate contact between CoHCF and CVR foams improve the response at high potential scan or charge and discharge rates, due to an increasing in the number of active sites for the energy storage and lower impedance. Notably, the synthesis based on cobalt precursors enhances the capacity as a result of higher amount of CoHCF deposited. The electrode CoHCF(-1.1V)120s/CVR prepared by chemical synthesis showed the highest capacity and was employed for built an energy storage hybrid device that delivered an energy density of 166.2 mWh cm⁻³ at power density of 2301 mW cm⁻³. The device retains 82.5% of its initial capacity after 1000 cycles at 10 mA cm⁻³. The stability of materials was evaluated through EIS measurements and FTIR.

* Bachelor Thesis

** Faculty of Physicochemical Engineering. School of Metallurgical Engineering and Materials Science. Director: PhD. Elcy María Córdoba Tuta. Co-director: PhD. Próspero Acevedo Peña (CONACYT-CICATA unidad Legaria)

INTRODUCCIÓN

La contaminación ambiental proveniente del consumo de los combustibles fósiles ha acrecentado la integración de fuentes de energía renovables como el sol y el viento, en las redes eléctricas¹. Sin embargo, estas fuentes de energía son de naturaleza intermitente debido a factores climáticos. Por lo anterior, se requiere el almacenamiento de la electricidad durante el período de baja demanda y liberar la energía almacenada en épocas de alta demanda². Las baterías ion sodio acuosas (SIBs, *en inglés*) se posicionan como alternativa sobre las baterías de ion litio (LIBs, *en inglés*), en virtud de que el sodio es el cuarto elemento más abundante en la corteza terrestre³.

Estos dispositivos almacenan la energía eléctrica por medio del proceso de inserción/extracción de iones alcalinos (Na^+ en el presente contexto) durante la reducción/oxidación de los materiales activos del cátodo y ánodo⁴. Los análogos del azul de Prusia (PBAs, *en inglés*) son atractivos para esta aplicación debido a su estructura con sitios intersticiales, lo que permite la rápida cinética de inserción y

¹ WU, Xianyong, *et al.* Highly crystallized $\text{Na}_2\text{CoFe}(\text{CN})_6$ with suppressed lattice defects as superior cathode material for sodium-ion batteries. *ACS applied materials & interfaces*, 2016, vol. 8, nro. 8, pp. 5393-5399.

² PALOMARES, Verónica, *et al.* Na-ion batteries, recent advances and present challenges to become low cost energy storage systems. *Energy & Environmental Science*, 2012, vol. 5, nro. 3, pp. 5884-5901.

³ DE LA LLAVE, Ezequiel, *et al.* Comparison between Na-ion and Li-ion cells: understanding the critical role of the cathodes stability and the anodes pretreatment on the cells behavior. *ACS applied materials & interfaces*, 2016, vol. 8, nro. 3, pp. 1867-1875. Citado por: HWANG, Jang-Yeon; MYUNG, Seung-Taek y SUN, Yang-Kook. Sodium-ion batteries: present and future. *Chemical Society Reviews*, 2017, vol. 46, nro. 12, pp. 3529-3614.

⁴ TAKACHI, Masamitsu; MATSUDA, Tomoyuki y MORITOMO, Yutaka. Cobalt hexacyanoferrate as cathode material for Na^+ secondary battery. *Applied Physics Express*, 2013, vol. 6, nro. 2, pp. 025802.

extracción de cationes alcalinos en solución⁵. Sin embargo, una de sus limitantes es su baja conductividad eléctrica, restringiendo su aplicación donde se requiere alta densidad energética y de potencia⁶.

Uno de los métodos que se ha empleado para mejorar la conductividad eléctrica, es crear compuestos de PBAs con carbón, lo que no modifica el proceso de inserción/extracción de los iones, pero sí mejora su respuesta a altas corrientes al facilitar el transporte de electrones en el electrodo⁷. Por lo anterior, en el presente trabajo se modificaron espumas de carbón vítreo reticulado con depósitos de Hexacianoferrato de cobalto (CoHCF) mediante tres técnicas: Electrodeposición, síntesis hidrotermal y, síntesis química; con la finalidad de propiciar un mayor contacto entre éste y el sustrato conductor, y lograr mejores características electroquímicas para potencializar su aplicación como electrodos SIBs acuosas.

⁵ PASTA, Mauro, *et al.* Manganese–cobalt hexacyanoferrate cathodes for sodium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, vol. 4, nro. 11, pp. 4211-4223.

⁶ VÁZQUEZ-SAMPERIO, Juvencio, *et al.* Ni Prussian Blue Analogue/Mesoporous Carbon Composite as Electrode Material for Aqueous K-Ion Energy Storage: Effect of Carbon-Framework Interaction on Its Electrochemical Behavior. *ChemistrySelect*, 2018, vol. 3, nro. 41, pp. 11441-11450.

⁷ VÁZQUEZ-SAMPERIO, Juvencio, *et al.* Óp. Cit.

1. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE

La generación de energía mediante recursos renovables está en auge, dentro de las razones, cabe mencionar el incremento de la demanda de electricidad y las normativas medioambientales. En consecuencia, el almacenamiento de energía verde se ha convertido en una de las preocupaciones de la sociedad actual. Dentro de los sistemas de almacenamiento de energía eléctrica se encuentran las baterías secundarias. Las LIBs han encontrado aplicación en teléfonos móviles y vehículos eléctricos gracias a su alta densidad de energía y estabilidad de ciclado^{8,9}. No obstante, la limitación de las reservas de litio ha causado preocupación para su aplicación a gran escala. Por consiguiente, las SIBs han llamado la atención para reemplazar las LIBs debido a las reservas abundantes y el bajo costo del sodio¹⁰. En las SIBs, la energía se almacena y libera a través de un proceso de carga/descarga donde tienen lugar reacciones redox reversibles en los materiales de los electrodos. En dicho proceso se establece un flujo de electrones desde el colector de corriente a los sitios activos del material, o viceversa, que causan las reacciones electroquímicas; esta transferencia de carga es acompañada por la inserción/extracción de los iones Na⁺ en la estructura del material¹¹.

Si bien las SIBs acuosas coinciden con las LIBs, al estar basadas en el flujo de un ion alcalino en forma de vaivén entre los 2 materiales de intercalación, nuevos

⁸CHEN, Cheng, et al. One-dimensional nanomaterials for energy storage. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2018, vol. 51, nro. 11, p. 113002.

⁹ TANG, Jialiang; DYSART, Arthur D. y POL, Vilas G. Advancement in sodium-ion rechargeable batteries. *Current opinion in chemical engineering*, 2015, vol. 9, pp. 34-41.

¹⁰ YUAN, Yan, et al. Na₂Co₃ [Fe (CN) 6] 2: a promising cathode material for lithium-ion and sodium-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, vol. 685, pp. 344-349.

¹¹ LI, Fan; BASHIR, Sajid; LIU, Jingbo Louise. Nanostructured Materials for Next-Generation Energy Storage and Conversion. Springer, 2018. pp. 64.

materiales de electrodo deben ser desarrollados. Primero, es necesario encontrar cátodos con un alto voltaje de operación para llevar a cabo la inserción y extracción reversible de los iones Na^+ sin catalizar la reacción de evolución de oxígeno¹². Segundo, el mayor radio del ion sodio (1.02 Å) respecto al del ion litio (0.76 Å), representa una velocidad de difusión más lenta y mayor expansión volumétrica con la inserción del ion sodio^{13,14}. En la búsqueda de materiales de electrodos para las SIBs diversos elementos, óxidos, sulfuros, fosfuros y fosfatos han exhibido actividad electroquímica para su aplicación en las SIBs, no obstante, la inestabilidad en electrolitos acuosos o potenciales de trabajo fuera de la ventana electroquímica del agua, han limitado su implementación en esta clase de baterías¹⁵.

Recientemente, los PBAs han demostrado ser candidatos como cátodos de alto desempeño en SIBs¹⁶. La estructura de estos compuestos consiste de los octaedros $\text{M}'\text{C}_6$ y MN_6 , los cuales están interconectados por ligandos $-\text{CN}-$ que actúan como puente entre los metales de transición, como se presenta en la **Figura 1**. La fórmula química general es: $\text{A}_x\text{M}_y[\text{M}'(\text{CN})_6]_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (A = metal alcalino, y M, M' = metales de transición). Estos materiales destacan por la presencia de canales 3D los cuales facilitan la inserción y extracción de iones alcalinos (Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+) como se ha demostrado en el CoHCF¹⁷.

¹² PAULITSCH, Bianca; YUN, Jeongsik y BANDARENKA, Aliksandr S. Electrodeposited Na_2VO_x $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ films As a Cathode Material for Aqueous Na-Ion Batteries. *ACS applied materials & interfaces*, 2017, vol. 9, nro. 9, pp. 8107-8112.

¹³ YUAN, *et al*, *Óp. Cit.*

¹⁴ HWANG, Jang-Yeon; MYUNG, Seung-Taek y SUN, Yang-Kook. Sodium-ion batteries: present and future. *Chemical Society Reviews*, 2017, vol. 46, nro. 12, pp. 3529-3614.

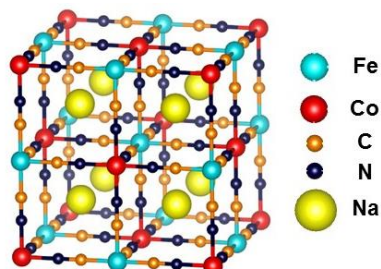
¹⁵ LI, Wanfeng, *et al*. Electrochemical properties and redox mechanism of $\text{Na}_2\text{Ni}_0.4\text{Co}_0.6[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ nanocrystallites as high-capacity cathode for aqueous sodium-ion batteries. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, vol. 121, nro. 50, pp. 27805-27812.

¹⁶ LU, Ke, *et al*. High-energy cobalt hexacyanoferrate and carbon micro-spheres aqueous sodium-ion capacitors. *Journal of Power Sources*, 2016, vol. 303, pp. 347-353.

¹⁷ GOLABI, S. M.; NOURMOHARNMADI, F. Electrochemical Behavior of GC, Pt and Au Electrodes Modified with Thin Film of Cobalt Hexacyanoferrate. *J. Sci*, 1996, vol. 7, nro. 3, pp. 156-163.

En teoría, los PBAs tienen la habilidad de llevar a cabo una reacción redox de $2e^-$ completa ($\text{Na}_2\text{M}_b^{+2}[\text{M}_a^{+2}(\text{CN})_6] \leftrightarrow \text{M}_b^{+3}[\text{M}_a^{+3}(\text{CN})_6] + 2\text{Na}^+ + 2e^-$) debido a la reacción redox reversible de los pares $\text{M}_a^{+2/+3}$ y $\text{M}_b^{+2/+3}$, y la inserción de 2 iones Na^+ para el balance de carga; con ello se ha demostrado la posibilidad de alcanzar una elevada capacidad ($> 120 \text{ mAh g}^{-1}$) en electrolitos orgánicos¹⁸. Para lograr estos valores de almacenamiento, los dos metales de transición en el PBA deben actuar como sitios redox activos, como es el caso del CoHCF. Este PBA es interesante debido a su alta capacidad específica teórica de 169.6 mAh g^{-1} para el almacenamiento de Na^+ ¹⁹. Esta capacidad está relacionada con la actividad electroquímica del Fe y el Co, ambos procesos redox han demostrado llevarse a cabo dentro de la ventana electroquímica estable del agua, y además, la pequeña brecha de separación de potencial de ambos procesos ($0.4\text{-}0.5 \text{ V vs Ag/AgCl}$) podría mejorar la densidad de energía y de potencia en baterías²⁰.

Figura 1. Estructura cristalina del hexacianoferrato de cobalto (CoHCF).



Wu, Xianyong, *et al*²¹. estudiaron el mecanismo electroquímico de inserción y extracción de Na^+ de $\text{Na}_{x=1.85}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.99} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$. La extracción de Na^+ ocurre en dos etapas, inicialmente hay contracción de la red cuando el contenido de Na^+

¹⁸ WU, Xianyong, *et al*. Vacancy-Free Prussian Blue Nanocrystals with High Capacity and Superior Cyclability for Aqueous Sodium-Ion Batteries. *ChemNanoMat*, 2015, vol. 1, no. 3, pp. 188-193.

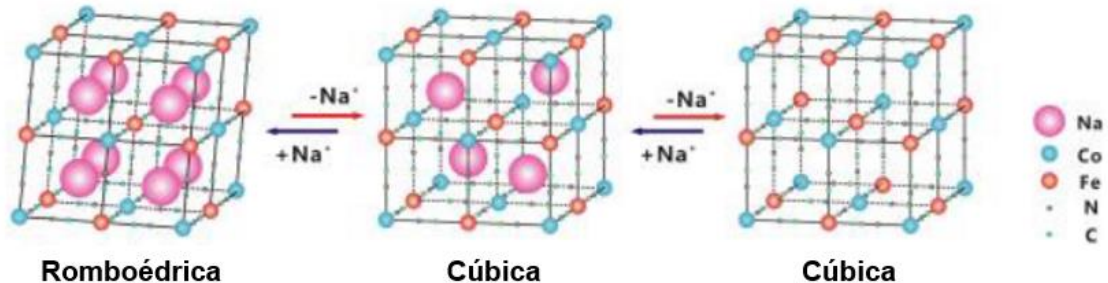
¹⁹ WANG, Baoqi, *et al*. Prussian blue analogs for rechargeable batteries. *IScience*, 2018, vol. 3, pp. 110-133.

²⁰ ZHANG, Dapeng, *et al*. Truncated cobalt hexacyanoferrate nanocubes threaded by carbon nanotubes as a high-capacity and high-rate cathode material for dual-ion rechargeable aqueous batteries. *Journal of Power Sources*, 2018, vol. 399, pp. 1-7.

²¹ WU, *et al*, *Óp. Cit.*

disminuye a $x=1$ debido a la oxidación de los iones Co^{2+} a Co^{3+} . En este punto, hay una transformación de fase desde una red romboédrica con alto contenido de sodio a una red cúbica deficiente en sodio. Cuando el contenido de Na^+ disminuye a $x=0$, el parámetro de red decrece aún más, pero sin cambio de fase, y la extracción de Na^+ procede a través de la oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} . En esta etapa final, la red pasa de cúbica deficiente en sodio a cúbica sin sodio. Durante la descarga se ha reportado la transformación estructural reversible desde la fase cúbica a la romboédrica: $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6 \rightleftharpoons \text{Na}_1\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$ (Ver **Figura 2**). La ausencia de vacancias y la utilización de los 2 centros redox activos permite una reacción redox de inserción/extracción de 2 Na^+ estable y reversible en el CoHCF.

Figura 2. Esquema del mecanismo de inserción/extracción de Na^+ del electrodo de CoHCF.



Fuente: WU, Xianyong, *et al.* Vacancy-Free Prussian Blue Nanocrystals with High Capacity and Superior Cyclability for Aqueous Sodium-Ion Batteries. *ChemNanoMat*, 2015, vol. 1, nro. 3, pp. 188-193.

La pobre conductividad eléctrica del CoHCF limita la utilización de su alto desempeño electroquímico como material activo de electrodos²². Por consiguiente, una estrategia que se ha empleado para resolver este problema es combinar PBAs con materiales conductores como los carbonosos. Hasta la fecha, los trabajos en el tratamiento de CoHCF con materiales carbonosos para el almacenamiento de iones Na^+ son limitados.

²² ZHANG, Dapeng, *et al.* Óp. Cit.

D. Xhang, *et al*²³. sintetizaron nanocubos truncados de CoHCF modificados con nanotubos de carbono para su aplicación en baterías dual ión Na⁺/Zn²⁺. El material CoHCF-Cit/CNT exhibió la capacidad específica más alta y reversible, de igual manera elevada retención de capacidad durante el ciclado respecto a las muestras control (CoHCF-cit, CNT y CoHCF). Lo anterior se asoció al contacto íntimo CNT/CoHCF y la reducción de defectos cristalinos (vacancias Fe(CN)₆), lo que propició el incremento de la conductividad electrónica, así como una resistencia a la distorsión y colapso de la estructura, respectivamente. Por lo tanto, una cinética de inserción/extracción de Na⁺ rápida y altamente reversible durante el ciclado. X. ZHANG *et al*²⁴. fabricaron el nanocomposito nanotubos de carbono multipared (MWCNTs)/CoHCF para mejorar el desempeño electroquímico de nanopartículas de CoHCF en supercapacitores. El nanocomposito presentó el mejor comportamiento electroquímico en términos de capacidad específica y estabilidad de ciclado comparado con los componentes individuales. Los resultados son explicados debido a la presencia de MWCNTs, el cual además de mejorar la conductividad del CoHCF permitió obtener una morfología 3D con nanoesferas uniformes y por lo tanto más sitios activos para la transferencia de electrones.

Las espumas de carbón vítreo reticulado (CVR) son un material carbonoso tridimensional, sus características de baja resistividad eléctrica ($40 \times 10^{-6} \Omega m$), elevado volumen de poros abiertos (96-98%) y gran área superficial, mejoran el transporte y difusión de los reactivos y lo convierten en candidato como material de electrodo²⁵. Basado en lo anterior, el uso de la espuma CVR como sustrato es una novedosa idea para mejorar el desempeño electroquímico del CoHCF.

²³ Ibid.

²⁴ ZHANG, Xiaojuan, *et al*. A novel cobalt hexacyanoferrate/multi-walled carbon nanotubes nanocomposite: spontaneous assembly synthesis and application as electrode materials with significantly improved capacitance for supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 2018, vol. 259, pp. 793-802.

²⁵ GONÇALVES, Emerson Sarmiento, *et al*. Efeito do tratamento térmico na microestrutura, turbostraticidade e superfície de carbono vítreo reticulado analisado por xps, Espalhamento raman e voltametria cíclica. *Química Nova*, 2009, vol. 32, nro. 1, pp. 158-164.

Aunque la superficie de CVR no ha sido modificada con PBAs, diversas metodologías reportadas en la literatura pueden ser empleadas para este fin. La electrodeposición es una de las metodologías más socorridas para la modificación de superficies conductoras, y ha sido ampliamente reportada en la literatura para la formación de películas de CoHCF y su aplicación en el almacenamiento de energía²⁶. Por otra parte, L. Han *et al*²⁷. sintetizaron películas de CoHCF formadas por el ataque químico de una plantilla de carbonato de hidróxido de cobalto con morfología de nanoalambre 1D obtenida vía un proceso hidrotérmal sobre una superficie de vidrio conductor FTO. El superior desempeño electrocatalítico para la producción de oxígeno es explicado debido a un superior transporte de electrones producto de la alta densidad de sitios electroactivos, y ausencia de aglomeración en los nanocristalitos preparados. La síntesis de Co(OH)_2 por medio de electrodeposición potencioestática y su derivación a CoHCF no está reportada, al menos, para el almacenamiento de energía. Sin embargo, siguiendo un procedimiento similar al previamente descrito podría lograrse, facilitando el proceso de formación de la plantilla. Hasta la fecha solo se han realizado estudios enfocados en este precursor. L.-B Kong *et al*²⁸. encontraron que el Co(OH)_2 muestra una estructura porosa de hojas entrelazadas. Estos poros benefician la difusión del electrólito en la película y proveen gran área superficial específica, mejorando así la capacitancia específica como material de electrodo.

Es por esto que en el presente trabajo se realizó la modificación de espumas CVR con CoHCF mediante tres técnicas de formación: Electrodeposición, síntesis hidrotérmal y, síntesis química. Las dos últimas, parten de la síntesis de depósitos

²⁶ TAKACHI, Masamitsu; MATSUDA, Tomoyuki y MORITOMO, Yutaka, Óp. Cit.

²⁷ HAN, Lijuan, *et al.* Enhanced activity and acid pH stability of Prussian blue-type oxygen evolution electrocatalysts processed by chemical etching. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, vol. 138, nro. 49, pp. 16037-16045.

²⁸ KONG, Ling-Bin, *et al.* Porous cobalt hydroxide film electrodeposited on nickel foam with excellent electrochemical capacitive behavior. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2011, vol. 15, nro. 3, pp. 571-577.

de carbonato de hidróxido de cobalto e hidróxido de cobalto, respectivamente, los cuales actúan como plantilla de sacrificio. Finalmente, la obtención del PBA de Co tiene lugar a través de una reacción de intercambio iónico; los iones de cobalto generados por disolución de la plantilla se consumen localmente en presencia de iones ferricianuro, para precipitar el CoHCF en la superficie de la espuma de CVR.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

- Modificar sustratos tridimensionales a base de carbono con hexacianoferrato de cobalto para su potencial aplicación en almacenamiento electroquímico de iones sodio.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obtener depósitos de hexacianoferrato de cobalto sobre sustratos tridimensionales a base de carbono a través de las técnicas de electrodeposición, síntesis hidrotermal y química.
- Establecer el impacto del método de obtención de los depósitos de hexacianoferrato de cobalto en sus características morfológicas y fisicoquímicas.
- Evaluar mediante técnicas electroquímicas la capacidad de los electrodos (hexacianoferrato de cobalto - sustratos de carbono) para almacenar iones Na^+ en soluciones acuosas.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 FABRICACIÓN DE ESPUMAS DE CARBÓN VÍTREO RETICULADO

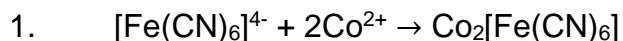
La fabricación del sustrato carbonoso tridimensional (espumas CVR) se llevó a cabo preparando una solución de sacarosa con concentración 0.4 g mL^{-1} y $2 \times 10^{-3} \text{ N}$ de HNO_3 , la cual es calentada a $90 \text{ }^\circ\text{C}$ por 48 h y finalmente diluida con 3 mL de agua destilada por cada 15 mL de resina. Las espumas CVR se elaboraron mediante el método de réplica sobre esponjas de poliuretano de densidad 18 cortadas con sección transversal cuadrada $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ y 4 cm de largo. Posterior a la impregnación de las esponjas con la resina, el exceso de ésta se eliminó mediante el paso de las esponjas impregnadas en una cilindradora. Luego, las esponjas se sometieron a un tratamiento térmico en atmósfera inerte de nitrógeno, que incluye: la etapa de curado a $250 \text{ }^\circ\text{C}$ ($1 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ y 1 h de sostenimiento), y la etapa de carbonización a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ($5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ y 1 h sostenimiento). Estas condiciones se seleccionaron de un estudio preliminar realizado en el grupo de investigación GIMAT²⁹. Previo a la modificación de su superficie con CoHCF, las espumas de CVR se activaron mediante lavado con acetona, 1 M H_2SO_4 , acetona bajo ultrasonificación.

Con el fin de alcanzar el objetivo principal de la investigación, los sustratos se modificaron con depósitos de CoHCF por medio de 3 rutas de síntesis. De igual manera, se establecieron tres diferentes niveles para cada una de estas metodologías, con el fin de evaluar el impacto de algunas variables de procesamiento sobre el desempeño electroquímico.

²⁹ TERÁN, N. Desarrollo de andamios de carbón vítreo reticulado de celda poliédrica a partir de sacarosa para aplicaciones de ingeniería de tejido óseo. Universidad Industrial de Santander, 2018.

3.2 OBTENCIÓN DE DEPÓSITOS DE COHCF SOBRE LAS ESPUMAS CVR MEDIANTE ELECTRODEPOSICIÓN

La electrodeposición del CoHCF se llevó a cabo mediante voltamperometría cíclica usando una celda convencional de 3 electrodos. La espuma CVR funcionó como electrodo de trabajo (WE) sumergiendo 0.7 cm³, un espiral de platino como contra electrodo (CE) y como electrodo de referencia (RE) actuó un electrodo de Ag/AgCl (3 M KCl). La modificación de la espuma se efectuó a través de un barrido de potencial en la ventana de -0.1 V – +0.8 V (vs Ag/AgCl 3 M KCl) durante 150 ciclos y a diferentes velocidades de barrido ($v = 50, 100$ y 250 mV s⁻¹) para estudiar el efecto de la velocidad de barrido empleado para la formación de la película, sobre su capacidad de almacenamiento de los iones Na⁺. Como electrólito se emplearon las siguientes soluciones: 2mM CoSO₄.7H₂O, 2 mM K₃[Fe(CN)₆] y 0.25 M Na₂SO₄. La **Figura 3** permite comprender los aspectos fenomenológicos relacionados con este tipo de ruta de síntesis para la obtención de los depósitos de CoHCF. Durante el primer ciclo a medida que el potencial del electrodo de trabajo impuesto por el potencióstato se desplaza desde el OCP hacia potenciales más negativos, se observa un pico catódico (P_{c1}) a 0.13 V indicando la reducción del ion ferricianuro [Fe³⁺(CN)₆]³⁻ + e⁻ → [Fe²⁺(CN)₆]⁴⁻ para dar lugar a ferrocianuro³⁰. A continuación, los iones Co²⁺ reaccionan con el ferrocianuro, dando lugar a la formación de los depósitos de acuerdo a la ecuación (1). La deposición de CoHCF de igual manera es posible de acuerdo a la ecuación (2). Sin embargo, este proceso es más lento, debido a la menor constante de formación del ferricianuro de cobalto. De hecho, el electrolito empleado para el depósito sólo empezó a volverse turbio después de un par de horas de su preparación.



³⁰ YE, Yihan, *et al.* Flexible cobalt hexacyanoferrate/carbon cloth nanocomposites for H₂O₂ detection. *Analytical methods*, 2016, vol. 8, nro. 12, pp. 2666-2672.

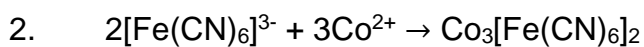
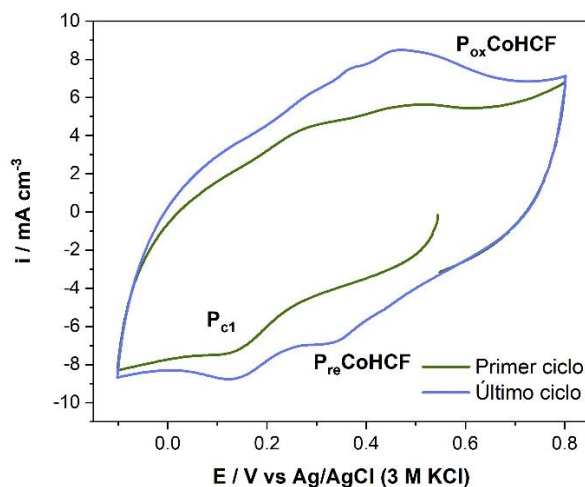


Figura 3. Voltamperograma cíclico ($\nu = 50 \text{ mVs}^{-1}$) correspondiente a la electrodeposición de CoHCF sobre la espuma CVR, en una solución 2mM $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 2 mM $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ y 0.25 M Na_2SO_4 . Previo al experimento la solución se burbujeó con Ar durante 15 min.



Los procesos de oxidación ($P_{\text{ox-CoHCF}}$) y reducción ($P_{\text{red-CoHCF}}$) que se forman alrededor de 0.4 V están relacionados con la oxidación y reducción del cobalto dentro del CoHCF, y la extracción e inserción de iones Na^+ . A mayores ciclos en la **Figura 3** se aprecia un incremento de la densidad de corriente y, por lo tanto, un aumento de la carga dado por una mayor área bajo la curva de cada pico de deposición lo cual confirma el incremento de la cantidad de CoHCF con el ciclado.

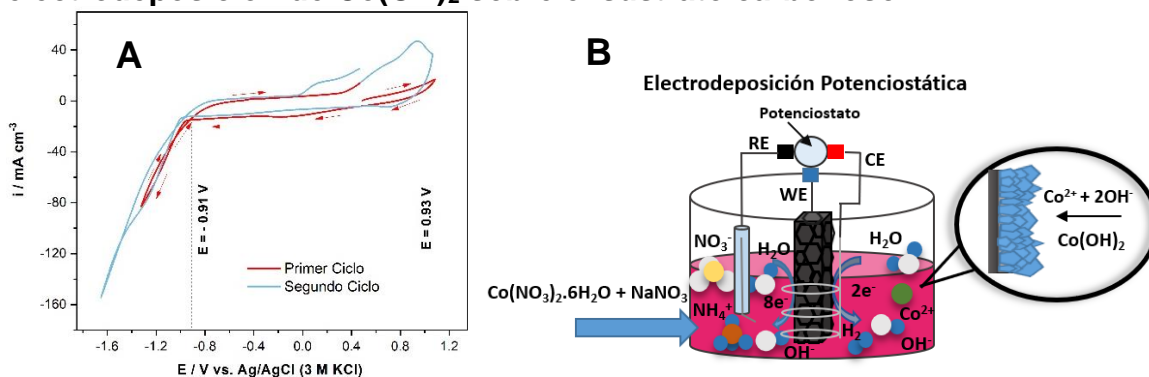
3.3 OBTENCIÓN DE DEPÓSITOS DE COHCF SOBRE MEDIANTE SÍNTESIS QUÍMICA

La formación de los depósitos de CoHCF mediante la aquí denominada síntesis química, consiste en la síntesis de $\text{Co}(\text{OH})_2$ como material precursor. Los depósitos de $\text{Co}(\text{OH})_2$ se formaron por electrodeposición sobre la espuma CVR a temperatura ambiente en una celda convencional de 3 electrodos, empleando el contraelectrodo

y electrodo de referencia de la sección anterior. Como electrólito se utilizaron las siguientes soluciones: 0.25 M NaNO₃ y 0.1 M Co(NO₃)₂·6H₂O. La electrodeposición se llevó a cabo potenciostáticamente a -1.1, -1.3 y -1.5 V (vs Ag/AgCl) por 30 s, estos potenciales se seleccionaron teniendo en cuenta el voltamperograma cíclico de la **Figura 4.A**.

En el primer ciclo de la **Figura 4.A** se aprecia la reacción de evolución de hidrógeno a un potencial de -0.91 V. Se ha reportado que este proceso ocurre simultáneamente con la reducción de los iones nitratos en la solución³¹. Estas dos reacciones llevan a un incremento de pH localizado en la superficie del electrodo, causando la formación de un depósito Co(OH)₂ de acuerdo a la **Figura 4.B**. Este proceso se puede confirmar por dos características: i) el entrecruzamiento durante el barrido inverso de potencial observado a -0.91 V, y ii) el proceso de oxidación del hidróxido de cobalto (Co(OH)₂ → CoO(OH) + H⁺ + e⁻) observado a potenciales superiores a 0.4 V y ausente durante el primer barrido de potencial.

Figura 4. (A) Voltamperograma cíclico ($v = 20 \text{ mVs}^{-1}$) medido con una espuma CVR en una solución 0.25 M NaNO₃ y 0.1 M Co(NO₃)₂·6H₂O. Previo al experimento la solución se burbujeó con Ar durante 15 min. (B) Esquema de electrodeposición de Co(OH)₂ sobre el sustrato carbonoso.



³¹ ZHOU, Wen-Jia, *et al.* Effects of the electrodeposition potential and temperature on the electrochemical capacitance behavior of ordered mesoporous cobalt hydroxide films. *Electrochimica acta*, 2008, vol. 53, nro. 24, pp. 7210-7219.

La formación de Co(OH)_2 se llevó a cabo mediante un paso de potencial ($E = -1.1, -1.3$ y -1.5 V) durante 30 s, para estudiar la influencia de esta variable en las propiedades electroquímicas del CoHCF resultante. Con la finalidad de obtener el depósito de CoHCF a través de esta ruta de síntesis se adaptó el procedimiento establecido por A. Indra *et al.*³². En resumen, la espuma con el depósito de Co(OH)_2 se ubicó verticalmente dentro de un recipiente plástico con 8 mL de solución 1 M NaNO_3 y 0.04 M $\text{K}_3[\text{Fe(CN)}_6]$ durante 1 h y finalmente se mantuvo en un baño a 60 °C por 12 h.

3.4 OBTENCIÓN DE DEPÓSITOS DE COHCF SOBRE MEDIANTE SÍNTESIS HIDROTHERMAL.

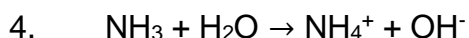
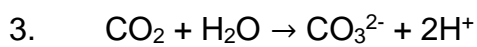
Al igual que en la síntesis química, la obtención del depósito de CoHCF se llevó a cabo desde un material precursor, en este caso, se sintetizó inicialmente carbonato de hidróxido de cobalto de acuerdo al protocolo de A. Indra *et al.*³³. Para ello, se disolvieron 2 mmol de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 12 mL de agua desionizada, posteriormente se adicionaron 10 mmol de Urea y 4 mmol de NH_4F bajo agitación magnética por 10 min. Finalmente, 4 mL de la mezcla se añadieron a un reactor hidrotermal con revestimiento de teflón donde se ubicaron 3 espumas CVR y se llevó a 120 °C por un tiempo de crecimiento de 5 h. El mecanismo que tiene lugar para la formación de dicho precursor está bien establecido en la literatura³⁴. Durante la reacción hidrotermal la urea se descompone en CO_2 y NH_3 cuando la temperatura alcanza los 80°C, la reacción de estos dos co-productos con el agua finalmente genera aniones CO_3^{2-} y OH^- de acuerdo a las siguientes reacciones³⁵:

³² INDRA, Arindam; PAIK, Ungyu y SONG, Taeseup. Boosting electrochemical water oxidation with metal hydroxide carbonate templated Prussian blue analogues. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, vol. 57, nro. 5, pp. 1241-1245.

³³ Ibid.

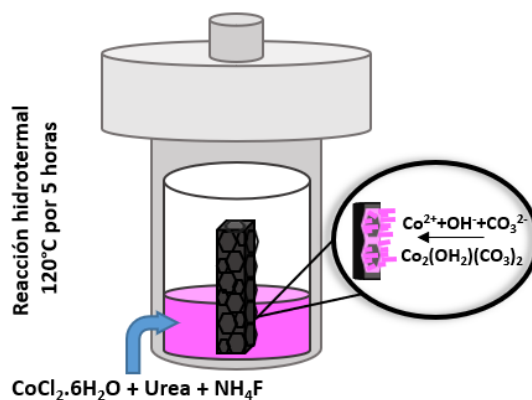
³⁴ LIN, Xuehao, *et al.* Synthesis and characterization of cobalt hydroxide carbonate nanostructures. *RSC advances*, 2017, vol. 7, nro. 74, pp. 46925-46931.

³⁵ Ibid.



Luego, los iones metálicos Co^{2+} reaccionan con los aniones CO_3^{2-} y OH^- para crear partículas de CoOHCO_3 directamente en la superficie de la espuma CVR, de acuerdo a la **Figura 5**.

Figura 5. Esquema de fabricación del carbonato de hidróxido de cobalto.



Este arreglo de CoOHCO_3 se utilizó como plantilla de sacrificio para la obtención del depósito de CoHCF . El depósito precursor de cobalto se trató de igual forma que en la síntesis química. Bajo estas condiciones ocurre la disolución de la plantilla de sacrificio, esto permite que los iones Co^{2+} reaccionen con los iones ferricianuro y sodio en la interface para formar el depósito de CoHCF ³⁶, cabe esperar el mismo mecanismo durante la síntesis química. Con el propósito de analizar el efecto de la concentración de la sal precursora de cobalto, se sintetizaron otras dos muestras de CoHCF partiendo de 1 y 5 mmol de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

³⁶ HAN, *et al*, Óp. Cit.

3.5 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DEL MATERIAL

Los materiales obtenidos se caracterizaron mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR), espectroscopía Raman y SEM-EDS. Las dos primeras permitieron evaluar los enlaces que se encuentran en el material y estimar el número de oxidación del Fe y Co adyacentes al grupo ciano, mientras que la última técnica permitió estimar la relación Fe:Co en el CoHCF y observar la morfología de los depósitos. A través de espectroscopía de fotoelectrones inducidos por rayos X (XPS), se evaluó el impacto del potencial sobre los estados de oxidación de Co y Fe, para establecer el mecanismo de transferencia de carga.

3.6 MEDICIONES ELECTROQUÍMICAS

El estudio de las reacciones redox involucradas en el almacenamiento de carga del CoHCF, la determinación de la capacidad de almacenamiento, estabilidad del depósito, así como las resistencias involucradas, se realizó empleando diferentes técnicas electroquímicas como: voltamperometría cíclica ($v = 5, 10, 20, 40$ y 80 mV s^{-1}), ciclos de carga y descarga ($i = 0.25, 0.5, 1, 2.5$ y 5 mA cm^{-3}) y espectroscopía de impedancia electroquímica (con una perturbación sinusoidal AC de $\pm 10 \text{ mV}$, entre 100 kHz y 10 mHz). Lo anterior, empleando una celda electroquímica de tres electrodos, en donde las espumas de CVR modificadas se emplearon como electrodo de trabajo, como contraelectrodo y referencia se empleó una barra de grafito y un electrodo de Ag/AgCl 3 M KCl. Como electrolito se utilizó una solución $0.5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$. El electrolito se burbujeó con Ar durante 15 min previo a cada medición.

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

4.1 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

En la Figura A.1 del **Anexo A** se muestra la caracterización electroquímica por voltamperometría cíclica (CV) en electrólito acuoso 0.5 M Na₂SO₄ del CoHCF sintetizado a través de un método de co-precipitación de cationes Co²⁺ y aniones [Fe(CN)]³⁻ en presencia de Na⁺. El voltamperograma muestra un proceso faradáico bien definido entre 0.2 – 0.7 V a bajas velocidades de barrido de potencial (5 y 10 mV s⁻¹). En contraste con lo anterior, al aumentar la velocidad de barrido (20, 40 y 80 mV s⁻¹) la forma de los picos se distorsiona completamente. Las reacciones de reducción y oxidación involucradas en el almacenamiento de carga del CoHCF se discutirán más adelante. Una explicación a este comportamiento está relacionada con la pobre conductividad eléctrica del CoHCF lo cual repercute en la transferencia de electrones, afectando la cinética y reversibilidad de la reacción electroquímica³⁷. Al contrario, el voltamperograma obtenido para el sustrato carbonoso en la misma ventana de potencial y similar electrólito acuoso (Véase Figura A.1 del **Anexo A**) exhibe un perfil rectangular en el rango de velocidad de barrido de potencial estudiado (5 – 80 mV s⁻¹). Este perfil es característico de los capacitores de doble capa eléctrica (EDLC, *en inglés*). En estos materiales el almacenamiento de carga se lleva a cabo a través de la adsorción/desorción electrostática de iones en la interface electrodo/electrólito³⁸.

³⁷ ZHANG, Dapeng. *et al*, Óp. Cit.

³⁸ ZHANG, Zhiyong; WANG, Jian-Gan y WEI, Bingqing. Facile synthesis of Mesoporouscobalt Hexacyanoferrate Nanocubes for High-Performance Supercapacitors. *Nanomaterials*, 2017, vol. 7, nro. 8, pp. 228.

Con la finalidad de obtener el mejor desempeño electroquímico del CoHCF para el almacenamiento electroquímico de iones Na^+ , se formaron depósitos de CoHCF sobre el sustrato carbonoso a partir de 3 métodos. Las propiedades electroquímicas de los compositos se evaluaron inicialmente por voltamperometría cíclica en un electrólito acuoso 0.5 M Na_2SO_4 y en la ventana electroquímica de -0.1 – +0.8V, con miras a obtener información acerca de los procesos redox en el CoHCF. Es importante señalar que la ventana no pudo abrirse a valores mayores de potencial debido a la descomposición del sustrato de CVR empleado en esta etapa de la investigación.

En la Figura A.2 del **Anexo A**, los voltamperogramas ($v = 5 \text{ mV s}^{-1}$) de las espumas CVR modificadas con depósitos de CoHCF a través de electrodeposición y síntesis química presentan 3 pares de procesos faradaicos en el rango de 0.3-0.4 V, 0.4-0.5 V y 0.5-0.55 V, respectivamente. Como se mencionó previamente, la estructura de los hexacianoferratos metálicos consiste de una red cúbica porosa con sitios intersticiales para la difusión de iones alcalinos. A pesar de que el radio de hidratación (0.36 nm) de los iones Na^+ es superior al radio de las cavidades (0.18 nm) que dan lugar a los sitios intersticiales del CoHCF, los iones experimentan una deshidratación parcial alcanzando un tamaño adecuado para su inserción/extracción de la estructura^{39,40}. Si bien existe discrepancia respecto a las reacciones electroquímicas en este rango de potencial, los 3 pares de picos son producidos por la oxidación y reducción del Co coordinado al N, de acuerdo a la ecuación: $\text{Na}_{1+x}\text{Co}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{II,III}}(\text{CN})_6] \leftrightarrow \text{Na}_x\text{Co}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II,III}}(\text{CN})_6] + \text{Na}^+ + e^-$, tal y como se demostrará más adelante en el texto. Los diferentes pares de picos probablemente estén relacionados con diferentes estequiometrías del CoHCF formado, es decir,

³⁹ TAO, Wenyan, *et al.* Characterization and electrocatalytic properties of cobalt hexacyanoferrate films immobilized on Au-colloid modified gold electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2004, vol. 572, nro. 1, pp. 109-117.

⁴⁰ KULESZA, Pawel J., *et al.* Electrochemical charging, counteraction accommodation, and spectrochemical identity of microcrystalline solid cobalt hexacyanoferrate. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1998, vol. 102, nro. 11, pp. 1870-1876.

las reacciones redox del Co ocurren en un ambiente de valencia mixta donde los iones Fe pueden estar en estado de oxidación Fe^{II} o Fe^{III}.

Los voltamperogramas correspondientes a los depósitos de CoHCF obtenidos por reacción hidrotermal, ver Figura A.2 del **Anexo A**, presentan un comportamiento dependiente de la composición de la solución con la que se formó el depósito precursor. A bajas concentraciones (1 mmol) se observa una huella similar a la exhibida por los materiales obtenidos por voltamperometría cíclica y el método químico. Al aumentar la concentración (2 mmol) las corrientes disminuyen, modificando la forma del voltamperograma. El incremento de la concentración de Co²⁺ en la solución precursora a 5 mmol lleva a un incremento notorio de las corrientes, pero con procesos redox diferentes a los observados en las otras películas, evidenciando un posible cambio de composición en la película.

La **Figura 6A** muestra el impacto que tiene la velocidad de barrido ($v = 5$ a 80 mV s^{-1}) sobre la respuesta voltamperométrica del compuesto CoHCF(50 mVs^{-1})/CVR. Al aumentar la velocidad de barrido, los picos de oxidación se desplazan ligeramente a valores de potencial más positivos mientras los de reducción lo hacen a valores más negativos debido a efectos de polarización (caída óhmica y resistencia interna). A pesar de este fenómeno, la forma de los procesos faradáicos a elevadas velocidades es simétrica, indicando una reversibilidad electroquímica superior⁴¹ respecto a la muestra control de CoHCF, ver Figura A.1 en **Anexo A**. Este resultado demuestra que el contacto entre el CoHCF y el sustrato carbonoso tridimensional facilita la transferencia de carga durante las reacciones redox, mejorando su desempeño electroquímico a altas velocidades de barrido.

⁴¹ ZHAO, Feipeng, *et al.* Cobalt hexacyanoferrate nanoparticles as a high-rate and ultra-stable supercapacitor electrode material. *ACS applied materials & interfaces*, 2014, vol. 6, nro. 14, pp. 11007-11012.

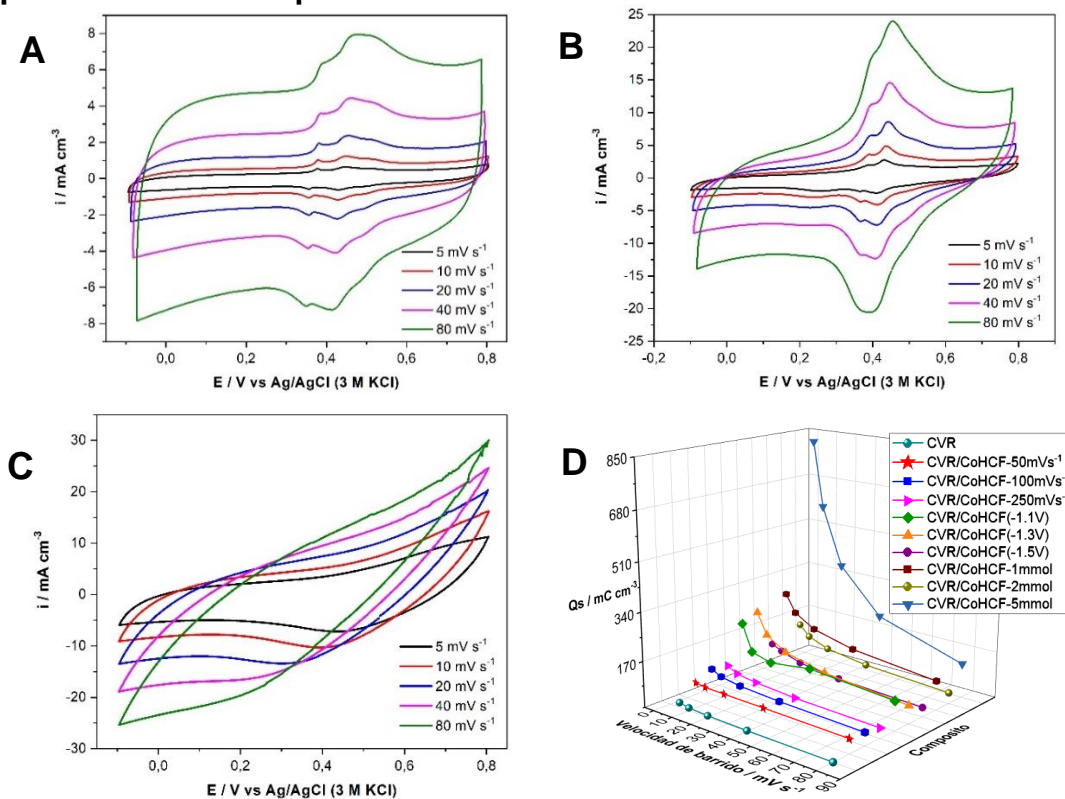
La **Figura 6B** muestra la curva de caracterización por voltamperometría cíclica del compuesto CoHCF(-1.1V)/CVR a diferentes velocidades de barrido. Comparado con la ruta de síntesis por electrodeposición, los voltamperogramas del compuesto CoHCF(-1.1V)/CVR obtenido por síntesis química mostraron una respuesta de corriente en los procesos faradáicos más alta. Este incremento en la carga almacenada puede relacionarse con una mayor cantidad de CoHCF y la fuerte interacción entre este y el sustrato, lo que mejora el desempeño electroquímico en términos de capacidad de almacenamiento. En contraste, La **Figura 6C** presenta la curva de caracterización por voltamperometría cíclica del compuesto CoHCF(5mmol)/CVR a diferentes velocidades de barrido (5 a 80 mV s^{-1}). La forma de los procesos faradáicos a altas velocidades de barrido no se mantiene, indicando una baja reversibilidad de reacción.

El impacto de la velocidad de barrido sobre la respuesta electroquímica de los demás CoHCF/CVR compositos, se muestra en la Figura A.3 del **Anexo A**. En general, la forma de los voltamperogramas se conserva con el incremento en la velocidad de barrido, sin embargo, la forma de los picos relacionados a los procesos faradáicos originados en el CoHCF se modifica con las condiciones de síntesis del compuesto, lo que implica que la interacción CoHCF/CVR puede ser controlada con la variación de los diferentes parámetros de procesamiento.

La carga almacenada por cada uno de los compositos sintetizados se calculó del área bajo la curva en la región catódica, de los voltamperogramas medidos. El efecto de la velocidad de barrido sobre la carga almacenada se muestra en la **Figura 6D**. La respuesta obtenida para el CVR desnudo está incluida con fines comparativos. La deposición de CoHCF llevó a un incremento en la capacidad de almacenamiento en todos los casos, sin embargo, los compuestos formados por electrodeposición exhiben las menores capacidades de almacenamiento, seguidos por los obtenidos por el método químico. Los compositos obtenidos por reacción hidrotermal muestran altos valores de capacidad a bajas velocidades de barrido,

como es el caso de los composites CoHCF(1mmol)/CVR y CoHCF(5mmol)/CVR. No obstante, la retención de capacidad a 80 mV s^{-1} es inferior al 50%. Comparado con la velocidad de barrido alta, a bajas velocidades de barrido los iones Na^+ tienen mayor tiempo para difundir en el material y hacer uso del área superficial electroactiva; por ende, más carga se transfiere incrementando la capacidad específica⁴². Sin embargo, una caída de la capacidad de almacenamiento tan drástica como la observada para los compuestos obtenidos por el método hidrotérmal, limitaría la energía entregada a altos valores de potencia.

Figura 6. Curva de caracterización por voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido de potencial en el electrolito acuoso $0.5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$. (A) Composite CoHCF(50mVs^{-1})/CVR . (B) Composite CoHCF(-1.1V)/CVR. (C) Composite CoHCF(5mmol)/CVR. (D) Curva de variación de la capacidad específica de los composites CoHCF/CVR con la velocidad de barrido.



⁴² RAWOOL, Chaitali R., *et al.* High energy density supercapacitive material based on a ternary hybrid nanocomposite of cobalt hexacyanoferrate/carbon nanofibers/polypyrrole. *Electrochimica Acta*, 2018, vol. 268, pp. 411-423.

Los voltamperogramas de los compositos sintetizados exhiben características propias de los materiales pseudocapacitivos o híbridos, donde se tiene contribución de procesos de doble capa y faradáicos. Estas curvas pueden descomponerse en una región rectangular y otra donde se encuentran los pares de picos redox, reflejando el mecanismo de doble capa eléctrica adscrito al material carbonoso y el mecanismo de transferencia de carga del CoHCF⁴³, respectivamente, los cuales contribuyen a la capacidad total del electrodo.

Con el propósito de comprender el mecanismo de almacenamiento de carga en los compositos, la respuesta de la corriente a un potencial fijo en la técnica de CV se puede expresar como la combinación de dos componentes, una contribución de efectos capacitivos superficiales (i_{CAP}) y la contribución de procesos faradaicos controlados por difusión del ion (i_{DIF}), de acuerdo a la ecuación: $i(v) = k_1 v + k_2 v^{1/2} = i_{CAP} + i_{DIF}$,⁴⁴. Donde v es la velocidad de barrido. En el presente caso, la i_{CAP} está relacionada con el mecanismo de almacenamiento de carga electrostático de adsorción/desorción de los iones Na^+ en la interfaz electrodo/electrólito. De igual manera, esta contribución incluye la pseudocapacitancia originada por la transferencia de carga en/cerca de la superficie del electrodo, a través, de reacciones rápidas de oxidación y reducción en el CoHCF, que involucran la extracción e inserción de los iones Na^+ ⁴⁵. Finalmente, i_{DIF} representa la transferencia

⁴³ ZHANG, Xu, *et al.* A flexible and high voltage symmetric supercapacitor based on hybrid configuration of cobalt hexacyanoferrate/reduced graphene oxide hydrogels. *Chemical Engineering Journal*, 2018, vol. 335, pp. 321-329.

⁴⁴ WANG, John, *et al.* Pseudocapacitive contributions to electrochemical energy storage in TiO₂ (anatase) nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, vol. 111, nro. 40, pp. 14925-14931. Citado por: JIANG, Yuqi y LIU, Jinping. Definitions of pseudocapacitive materials: a brief review. *Energy & Environmental Materials*, 2019, vol. 2, nro. 1, pp. 30-37.

⁴⁵ ZHEN, *et al.* Óp. Cit, p. 96.

de carga faradica a través de reacciones controladas por difusión del Na^+ y, por lo tanto, son procesos lentos⁴⁶.

La contribución de i_{CAP} e i_{DIF} para la espuma CVR se presentan en la Figura A.1 del **Anexo A**, la corriente del sustrato se origina principalmente de procesos faradaicos controlados por difusión, posiblemente por la introducción de grupos superficiales de oxígeno causantes de reacciones faradicas⁴⁷. Por otra parte, las contribuciones de los compositos CoHCF/CVR se muestran en la Figura A.4 del **Anexo A**. Es claro que el mecanismo de almacenamiento de carga dominante en el CoHCF(50mVs^{-1})/CVR a baja y alta velocidad de barrido es el capacitivo. Por el contrario, en los compositos CoHCF(100mVs^{-1})/CVR y CoHCF(250mVs^{-1})/CVR, el mecanismo dominante a bajas velocidades de barrido son los procesos redox faradicos controlados por la difusión del ion Na^+ en el CoHCF. Cuando la velocidad de barrido alcanza 80 mV s^{-1} predomina la contribución capacitiva. Sin embargo, a esta elevada velocidad de barrido la contribución de la corriente difusional es considerable. En el caso de los electrodos CoHCF(-1.3V)/CVR y CoHCF(-1.5V)/CVR, el porcentaje de la corriente que se origina de los procesos faradicos controlados por difusión predomina en el rango de velocidad de barrido (Véase Figura A.4 del **Anexo A**). Por el contrario, en el caso del CoHCF(-1.1V)/CVR la corriente que tiene lugar de los procesos superficiales es predominante en el rango de velocidad de barrido estudiado. Por otra parte, los resultados arrojaron el predominio de la corriente originada de los procesos faradicos controlados por difusión en los electrodos preparados por síntesis hidrotermal. Como se presenta en la **Figura 6D**, el método de síntesis química permite mejorar el desempeño electroquímico del CoHCF en términos de la capacidad específica. El electrodo

⁴⁶ AUGUSTYN, Veronica; SIMON, Patrice y DUNN, Bruce. Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage. *Energy & Environmental Science*, 2014, vol. 7, nro 5, pp. 1597-1614.

⁴⁷ CARREÑO, Carlos. Evaluación de materiales compuestos a base de grafito, negro de carbono, óxido de grafeno, óxido de grafeno reducido y zeolita MAZ para su aplicación en condensadores electroquímicos. Universidad Industrial de Santander, 2018.

CVR/CoHCF(-1.1V) duplica la capacidad del CVR/CoHCF(50mVs⁻¹) a 5 mV s⁻¹ y su retención de capacidad a 80 mV s⁻¹ es cercana al 50%, estos valores son superiores a los mostrados por el CVR/CoHCF(-1.3V) a pesar de su mayor capacidad a 5 mVs⁻¹. Por otra parte, el electrodo CVR/CoHCF(-1.5V), exhibió valores de capacidad en el rango de los encontrados por el método de electrodeposición. Como era de esperarse, la retención de la capacidad a 80 mV s⁻¹ resultó ser inferior en los dos últimos electrodos, en ellos el almacenamiento de carga a esta alta velocidad se ve limitado por la dificultad de los iones Na⁺ para difundir al interior del material activo y hacer uso del área superficial electro activa para el almacenamiento de carga⁴⁸.

El comportamiento electroquímico de los diferentes compositos también se evaluó mediante curvas de carga/descarga galvanostática (cronopotenciogramas). La **Figura 7A** presenta las curvas de C/D del composito CoHCF(50mVs⁻¹)/CVR a diferentes densidades de corriente (0.25 a 5 mA cm⁻³). Las curvas presentan inicialmente una variación lineal entre el tiempo y el potencial, indicando un comportamiento de doble capa puro debido al almacenamiento de carga por adsorción electrostática de los iones Na⁺ en la superficie de los materiales activos; este comportamiento también se observó en el sustrato carbonoso (Véase Figura A.1 del **Anexo A**)⁴⁹. En la región de potencial de 0.3-0.55 V se aprecia que el potencial decae lentamente con el tiempo, reflejando los procesos faradáicos que tienen lugar en el CoHCF, en conformidad con lo observado en la técnica de CV⁵⁰. Esta particular respuesta a la corriente constante impuesta, es característica de los materiales pseudocapacitivos, y confirma la presencia de reacciones faradáicas reversibles sin limitación de la difusión del ion Na⁺ en/cerca de la superficie del electrodo⁵¹. Finalmente, la variación del potencial con el tiempo es más lenta. Este

⁴⁸ ZHANG, Dapeng. *et al*, Óp. Cit.

⁴⁹ RAWOOL, *et al*, Óp. Cit.

⁵⁰ ZHAO, *et al*, Óp. Cit.

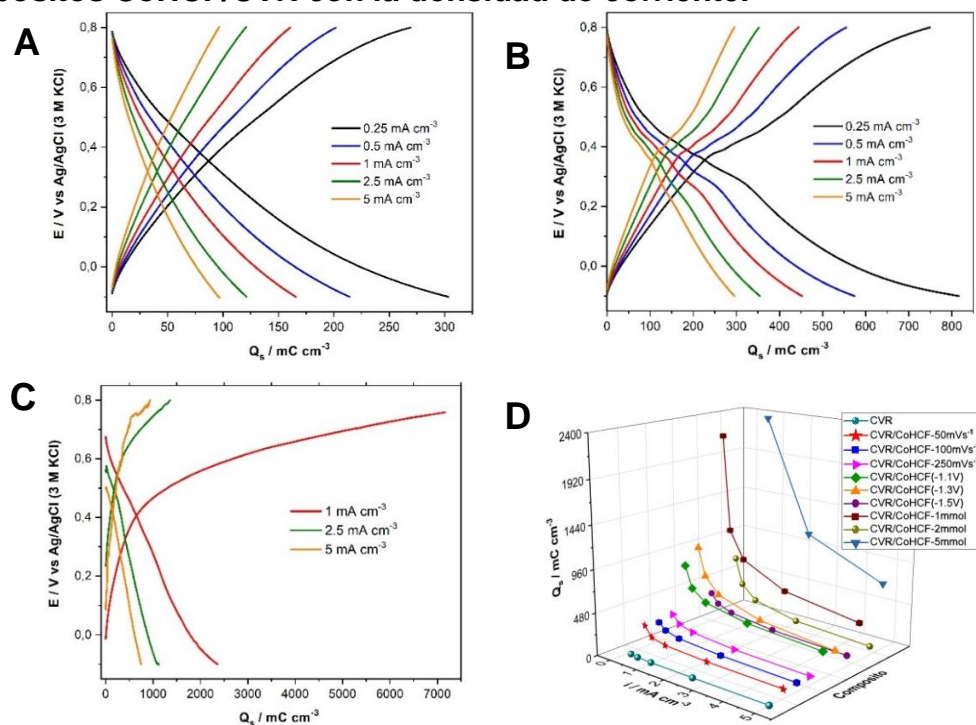
⁵¹ JIANG, Yuqi y LIU, Jinping. Definitions of pseudocapacitive materials: a brief review. *Energy & Environmental Materials*, 2019, vol. 2, nro. 1, pp. 30-37.

perfil de C/D también lo exhibieron los compositos CoHCF(100mVs⁻¹)/CVR y CoHCF(250mVs⁻¹)/CVR (Para más detalle ver Figura B.1 del **Anexo B**). A bajas densidades de corriente las curvas de carga/descarga no son completamente simétricas, lo que afecta la reversibilidad electroquímica y eficiencia coloumbica⁵². De acuerdo a la **Figura 7B**, el composito CVR/CoHCF(-1.1V) presentó un perfil de C/D similar al descrito previamente. No obstante, se destacan mesetas más pronunciadas a 0.3-0.55 V, relacionadas a los procesos redox dentro del CoHCF en la superficie del sustrato de CVR; caso similar para el composito CVR/CoHCF(-1.3V) y en menor medida el CVR/CoHCF(-1.5V) (Véase Figura B.1 del **Anexo B**). Respecto a los depósitos obtenidos por síntesis hidrotermal, tal y como se observa en la **Figura 7C**, el composito CoHCF(5mmol)/CVR presenta una clara variación entre la capacidad de carga y descarga, lo cual refleja la existencia de procesos irreversibles que no contribuyen al almacenamiento de energía⁵³. Además, la presencia de una fuerte caída óhmica en la carga y descarga está relacionada con los drásticos cambios de potencial en los tiempos iniciales de las mediciones.

⁵² XUEMIN, Yin, *et al.* General formation of Prussian blue analogue microtubes for high-performance Na-ion hybrid supercapacitors. *SCIENCE CHINA Materials*.

⁵³ VÁZQUEZ-SAMPERIO, *et al.* Óp. Cit.

Figura 7. Perfiles de carga/descarga a diferentes densidades de corriente del compuesto en el electrolito acuoso 0.5 M Na₂SO₄. (A) Compuesto CoHCF(50mVs⁻¹)/CVR. (B) Compuesto CoHCF(-1.1V)/CVR. (C) Compuesto CoHCF(5mmol)/CVR. (D) Curva de variación de la capacidad específica de los compositos CoHCF/CVR con la densidad de corriente.



La variación de la capacidad específica (calculada a partir de la curva de descarga) con la densidad de corriente se presenta en la **Figura 7D**. Evidentemente, los compositos sintetizados por electrodeposición de CoHCF exhibieron menor capacidad de almacenamiento, y a medida que la magnitud de la corriente es más alta su valor decae a causa de la dependencia del proceso de inserción/extracción de los iones Na⁺ con el tiempo. Por lo anterior, cabe destacar al compuesto CoHCF(50mVs⁻¹)/CVR dada su mayor retención de capacidad a altas densidades de corriente, resultando esto benéfico para el almacenamiento de energía a altas densidades de corriente. Comparado con el método de electrodeposición, los valores de capacidad a baja magnitud de corriente se incrementaron notoriamente en la síntesis química, llegando a 978 mC cm⁻³, en el mejor de los casos (CoHCF(-1.3V)/CVR). Sin embargo, a altas densidades de corriente la capacidad cae

abruptamente mostrando pobre retención. Por el contrario, el electrodo CoHCF(-1.1V)/CVR destaca por su mayor retención de capacidad a altas corrientes. Adicionalmente, las curvas de carga y descarga de los composites obtenidos por síntesis química son simétricas a menores densidades de corriente, mostrando reversibilidad y eficiencia coulombica⁵⁴. La ruta de síntesis hidrotermal permite alcanzar valores más elevados de capacidad como lo demuestran los composites CoHCF(5mmol)/CVR y CoHCF(1mmol)/CVR en la **Figura 7C y 7D**, respectivamente. Sin embargo, estos composites al mismo tiempo demostraron la menor retención de capacidad a elevadas densidades de corriente. Teniendo en cuenta los resultados anteriores, se eligieron los electrodos CoHCF(50mVs⁻¹)/CVR, CoHCF(-1.1V)/CVR y CoHCF(5mmol)/CVR como los mejores de cada método de síntesis y se evaluaron sus propiedades morfológicas y fisicoquímicas.

4.2 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y FISICOQUÍMICA

La morfología superficial de la espuma CVR y CVR modificadas con los precursores de Co y depósitos de CoHCF obtenidos vía diferentes rutas de síntesis se investigó por SEM, los resultados se presentan en la **Figura 8**. La espuma CVR presenta su característica estructura de poros abiertos los cuales actúan como reservorios del electrólito facilitando el transporte de los iones Na⁺ para llevar a cabo el almacenamiento de energía⁵⁵. Respecto a los precursores, el Co(OH)₂ consiste en un arreglo de hojuelas intercaladas que dan lugar a una estructura porosa sobre el

⁵⁴ YIN, Xuemin, *et al.* Self-templating synthesis of cobalt hexacyanoferrate hollow structures with superior performance for Na-ion hybrid supercapacitors. *ACS applied materials & interfaces*, 2018, vol. 10, nro. 35, pp. 29496-29504.

⁵⁵ LI, Guoxing, *et al.* Three-dimensional porous carbon composites containing high sulfur nanoparticle content for high-performance lithium-sulfur batteries. *Nature communications*, 2016, vol. 7, nro. 1, pp. 1-10.

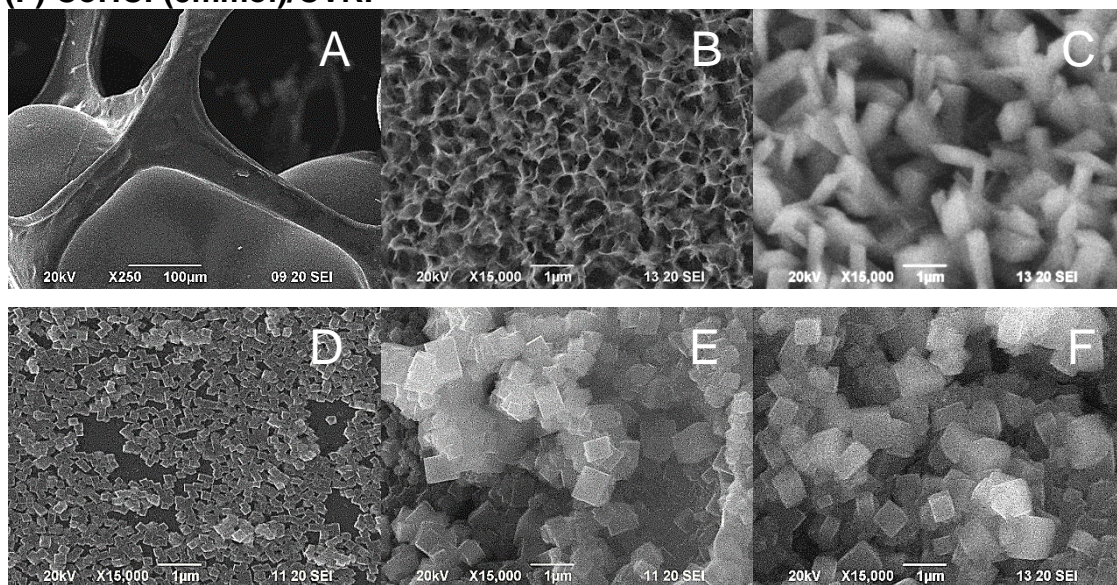
sustrato carbonoso⁵⁶. En cuanto a la morfología del carbonato de hidróxido de cobalto, la muestra está constituida homogéneamente por barras⁵⁷.

Las micrografías muestran que la ruta de síntesis influye en las características de los depósitos de CoHCF. El composito CoHCF(50mVs⁻¹)/CVR presentó cristalitas de CoHCF con bordes definidos y un tamaño en promedio de 165 ± 22.8 nm, esta característica facilita la difusión de los iones Na⁺ dentro del sólido, lo cual explicaría que los procesos redox en el CoHCF sean controlados superficialmente y de ahí la elevada contribución de la corriente i_{CAP} al almacenamiento de carga. Así mismo, la mayor parte de los cristalitas están en contacto directo con el CVR lo que facilita la transferencia de electrones para que se lleven a cabo los procesos redox dentro del material. En consecuencia, este material de electrodo exhibe rápida cinética de reacción. Las rutas de síntesis química e hidrotermal generaron cristales de CoHCF con un tamaño superior y mayor distribución, 542 ± 56.6 y 509 ± 116.8 nm, respectivamente. Al contrario, en estos dos métodos se observa que algunos cristalitas no contactan directamente al sustrato debido a su formación desde los precursores que actuaron como sitios de nucleación del CoHCF, afectando el transporte de carga. Esta morfología incrementa la trayectoria de difusión de los iones Na⁺, generando reacciones redox controladas por difusión lo que permite elucidar la procedencia de la importante contribución de i_{DIF} a la corriente medida.

⁵⁶ ROY, Animesh, *et al.* Electrochemical growth of Co(OH)₂ nanoflakes on Ni foam for methanol electro-oxidation. *New Journal of Chemistry*, 2017, vol. 41, nro. 17, pp. 9546-9553.

⁵⁷ MASIKHWA, T. M., *et al.* Asymmetric supercapacitor based on cobalt hydroxide carbonate/GF composite and a carbonized conductive polymer grafted with iron (C-FP). *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, vol. 769, pp. 376-386.

Figura 8. Micrografías SEM. (A) Espuma CVR. (B) $\text{Co}(\text{OH})_2(-1.1\text{V})/\text{CVR}$. (C) $\text{Co}_2\text{OH}_2(\text{CO}_3)_2(5\text{ mmol})/\text{CVR}$. (D) $\text{CoHCF}(50\text{mVs}^{-1})/\text{CVR}$, (E) $\text{CoHCF}(-1.1\text{V})/\text{CVR}$ y (F) $\text{CoHCF}(5\text{mmol})/\text{CVR}$.



Las imágenes de mapeo elemental por EDS (Véase **Anexo C**), muestran la distribución uniforme de los elementos Fe, C, N, Co y Na en los depósitos de CoHCF sobre la espuma CVR, confirmando su formación por medio de las tres rutas de síntesis. A partir de los % atómicos del Fe y Co, se obtuvo que la relación Fe:Co en los materiales $\text{CoHCF}(50\text{mVs}^{-1})/\text{CVR}$, $\text{CoHCF}(-1.1\text{V})/\text{CVR}$ y $\text{CoHCF}(5\text{mmol})/\text{CVR}$ es de aproximadamente 1:1.12, 1:1 y 1:2.6, respectivamente. El elevado porcentaje atómico de elementos como el oxígeno y el cobalto en el compuesto $\text{CoHCF}(5\text{mmol})/\text{CVR}$ obtenido por síntesis hidrotermal revela la transformación incompleta de la plantilla precursora de Co a cristales de CoHCF durante la reacción de intercambio iónico.

La espectroscopia infrarroja se realizó para validar la formación del CoHCF en el sustrato carbonoso. El espectro FTIR del sustrato (Ver **Figura 9A**) mostró varias señales a: 3389, 2934, 1721, 1619, 1175, 1068 y 881-849 cm^{-1} las cuales pueden

ser adscritas a las vibraciones de estiramiento de los enlaces: O-H⁵⁸, C-H⁵⁹, C=O⁶⁰, C=C⁶¹, C-OH⁶², C-O⁶³, C-C⁶⁴, respectivamente. Los espectros FTIR de las espumas modificadas con CoHCF presentan una banda ancha de absorción en el rango de 3250-3750 cm⁻¹ que pertenece al modo de estiramiento $\nu(\text{OH})$ del grupo O-H proveniente de moléculas de agua⁶⁵. La señal débil cercana a 1615 cm⁻¹ está asociada al modo de flexión H-O-H de H₂O indicando la presencia de moléculas de agua intersticiales en la estructura del CoHCF⁶⁶. La vibración de estiramiento del grupo funcional C≡N permite obtener información sobre los pares de estados de oxidación de los iones Fe^m y Coⁿ en la cadena Fe-CN-Co. Se ha encontrado que un incremento en el estado de oxidación de estos metales conduce a un desplazamiento de la banda $\nu(\text{CN})$ a mayores frecuencias (blue shift)⁶⁷. Como se muestra en la **Figura 9A**, las bandas a 2123, 2089 y 2111 cm⁻¹ en los compositos CoHCF(50mVs⁻¹)/CVR, CoHCF(-1.1V)/CVR y CoHCF(5mmol)/CVR son adscritas a la vibración de las siguientes especies enlazadas al grupo ciano: Fe^{II}-CN-Co^{III}, Fe^{II}-CN-Co^{II} y Fe^{II}-CN-Co^{III}, respectivamente⁶⁸. Adicionalmente, las señales aproximadamente a 590 cm⁻¹ en los tres compositos se asignaron a la vibración de estiramiento $\delta(\text{Fe-C})$ del CoHCF⁶⁹ y los picos a 457 y 444 cm⁻¹ a la vibración de

⁵⁸ QI, Xinhua; LIU, Nian y LIAN, Youfen. Carbonaceous microspheres prepared by hydrothermal carbonization of glucose for direct use in catalytic dehydration of fructose. *RSC Advances*, 2015, vol. 5, nro. 23, pp. 17526-17531.

⁵⁹ Ibid., pp. 17528.

⁶⁰ RAMOS-GALICIA, L., *et al.* Improved performance of an epoxy matrix as a result of combining graphene oxide and reduced graphene. *International Journal of Polymer Science*, 2013, vol. 2013.

⁶¹ VALENCIA, Cesar, *et al.* Synthesis and application of scaffolds of chitosan-graphene oxide by the freeze-drying method for tissue regeneration. *Molecules*, 2018, vol. 23, nro. 10, pp. 2651.

⁶² Ibid., pp. 2654.

⁶³ SOMANATHAN, Thirunavukkarasu, *et al.* Graphene oxide synthesis from agro waste. *Nanomaterials*, 2015, vol. 5, nro. 2, pp. 826-834.

⁶⁴ TERÁN, Óp. Cit.

⁶⁵ ZHANG, Xiaojuan, *et al.* Óp. Cit.

⁶⁶ ZHANG, Zhiyong, *et al.* Óp. Cit.

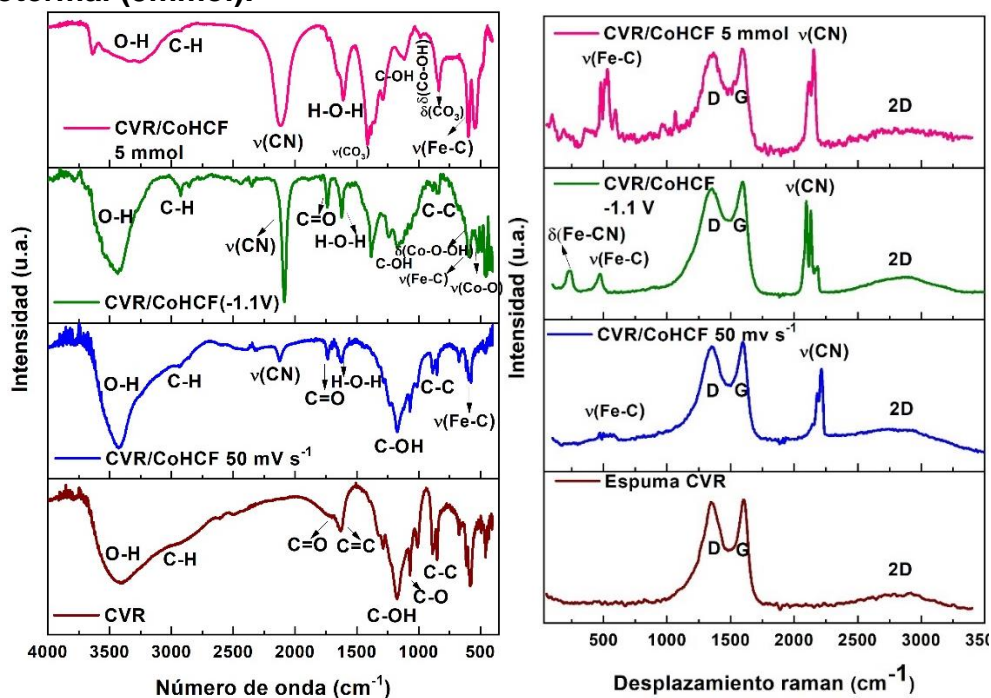
⁶⁷ KAPLUN, M. M., *et al.* Structure of cobalt hexacyanoferrate films synthesized from a complex electrolyte. *Russian journal of electrochemistry*, 2001, vol. 37, no. 9, pp. 914-924.

⁶⁸ BERRETTONI, Mario, *et al.* Synthesis and characterization of nanostructured cobalt hexacyanoferrate. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, vol. 114, no. 14, pp. 6401-6407.

⁶⁹ YE, *et al.* Óp. Cit.

flexión de Co-CN⁷⁰. Las señales a 635 y 518 cm⁻¹ en el compuesto CoHCF -1.1 V están relacionadas con las vibraciones $\delta(\text{Co-O-H})$ y $\nu(\text{Co-O})$, confirmando la presencia de depósitos remanentes de $\text{Co}(\text{OH})_2$ ⁷¹. Por otro lado, los picos observados a 1412, 984 y 835 cm⁻¹ en el compuesto CoHCF(5mmol)/CVR son atribuidos a las vibraciones $\nu(\text{CO}_3)$, $\delta(\text{Co-OH})$ y $\delta(\text{CO}_3)$, corroborando así la presencia de residuos de $\text{Co}_2(\text{OH})_2(\text{CO})_3$ sin reaccionar⁷².

Figura 9. (A) Espectros infrarrojos y (B) espectros Raman de la espuma CVR y espuma modificada por electrodeposición (50mVs⁻¹), síntesis química (-1.1V) e hidrotermal (5mmol).



La técnica de espectroscopía Raman se empleó con el fin de estudiar el carácter gráfico de la espuma CVR en función de los modos de vibración de los enlaces del material carbonoso y complementar el análisis realizado sobre el modo vibracional

⁷⁰ ZHANG, Xiaojuan, *et al.* Óp. cit., pp. 795.

⁷¹ DUBAL, Deepak P., *et al.* Surfactant-assisted morphological tuning of hierarchical CuO thin films for electrochemical supercapacitors. *Dalton Transactions*, 2013, vol. 42, nro. 18, pp. 6459-6467.

⁷² WANG, S. L., *et al.* Synthesis and structural characterization of cobalt hydroxide carbonate nanorods and nanosheets. *Journal of alloys and compounds*, 2009, vol. 476, nro. 1-2, pp. 739-743.

$\nu(\text{CN})$ del CoHCF. De acuerdo a la **Figura 9B**, el espectro Raman de la espuma CVR y el de las espumas modificadas con CoHCF muestra dos bandas en el rango de 1000 – 1700 cm^{-1} . La banda D (1356 cm^{-1}) está relacionada con la ruptura en la repetitividad de la estructura carbonosa, por lo cual esta señal caracteriza el grado de desorden estructural⁷³. Por el contrario, la banda G (1596 cm^{-1}) se asocia con las vibraciones de los átomos de carbono enlazados con hibridación sp^2 , representando la extensión en la que se repite las láminas de hexágonos de carbono sp^2 , es decir, el orden estructural⁷⁴. La intensidad relativa de las bandas D y G (I_D/I_G) sirve en consecuencia como indicador del desorden en la estructura. A partir de los espectros obtenidos, es posible afirmar que el valor de dicha relación es ligeramente inferior a 1 y por ende el sustrato posee una estructura que tiende a ser desordenada y de bajo grado de grafitización. Incluso la señal ancha y débil en el rango de 2500 – 3250 cm^{-1} relacionada con la banda 2D demuestra un desorden estructural atendiendo a su ausencia de intensidad y ensanchamiento como se ha demostrado en estudios previos de otros materiales carbonosos⁷⁵. El análisis del espectro Raman en la región entre 2000 y 2250 cm^{-1} (Ver Figura D1 en **Anexo D**) de los compositos ilustra la presencia de varias señales asociadas con la vibración $\nu(\text{CN})$. Por lo anterior, se identificaron interacciones $\text{Fe}^m\text{-CN-Co}^n$ adicionales (Véase Tabla D.1 del **Anexo D**). La literatura menciona una tendencia natural a la reducción de los aniones $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ para formar $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$, y en presencia de iones Co^{2+} el proceso se lleva a cabo a expensas de la oxidación del átomo de cobalto para formar Co^{3+} ⁷⁶. Se debe agregar que el ferricianuro de Co^{2+} experimenta una transferencia de carga interna inducida por calentamiento, tal y como se ha reportado a

⁷³ DE LA PUENTE, Ignacio. Síntesis y caracterización de materiales grafénicos. Comparación con otros materiales carbonoso. Universidad de La Laguna, 2017.

⁷⁴ VALIPOUR, Alireza; HAMNABARD, Nazanin y AHN, Young-Ho. Performance evaluation of highly conductive graphene (RGO HI–AcOH) and graphene/metal nanoparticle composites (RGO/Ni) coated on carbon cloth for supercapacitor applications. *RSC Advances*, 2015, vol. 5, no. 113, pp. 92970-92979.

⁷⁵ DE LA PUENTE. Óp. Cit.

⁷⁶ REGUERA, L., *et al.* Mixed valences system in cobalt iron cyanide. Microporous structure stability. *Journal of Porous Materials*, 2008, vol. 15, nro. 6, pp. 719-729.

temperaturas superiores a 80 °C, esto genera la oxidación del átomo de Co^{2+} a Co^{3+} y, por lo tanto, la formación de un sistema de valencia mixta constituido por ferricianuro y ferrocianuro de Co^{2+} y Co^{3+} ⁷⁷. Estos fenómenos explican la presencia de los pares de estados de oxidación ($\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Co}^{\text{II}}$ y $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Co}^{\text{III}}$) en los depósitos de CoHCF y concuerda con los modos Raman reportados previamente^{78,79}.

Para investigar más a fondo el desempeño electroquímico de estos electrodos se realizó un estudio por medio de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) (Véase **Anexo E**). La caracterización confirma la presencia de una alta resistencia en los depósitos obtenidos por hidrotermia atribuido a depósitos remanentes de carbonato de hidróxido de cobalto, y por eso su bajo desempeño en términos de capacidad de almacenamiento reversible a altas densidades de corriente o velocidades de barrido.

Con el propósito de incrementar la capacidad de almacenamiento de energía y demostrar la factibilidad práctica del composito CoHCF/CVR como electrodo positivo, se sintetizaron varios electrodos mediante el método químico debido a su mejor desempeño electroquímico y versatilidad. Para ello, se realizó la deposición potencioestática de $\text{Co}(\text{OH})_2$ al mejor potencial (-1.1 V) durante 30, 60, 120 y 240 s. Sin embargo, es necesario mencionar que las características del sustrato se variaron, pues se sintetizaron con un flujo mayor de N_2 , lo que ocasionó un incremento de las corrientes registradas por el sustrato. A diferencia del método de electrodeposición, la ruta de síntesis química permitió extender la ventana electroquímica de caracterización del electrodo de trabajo hasta 1.2 V. En la nueva

⁷⁷ MARTINEZ-GARCIA, R., *et al.* Heat-induced charge transfer in cobalt iron cyanide. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2006, vol. 67, nro. 11, pp. 2289-2299.

⁷⁸ CONTRERAS, G. Evaluación fotoelectroquímica de películas delgadas de compuestos de coordinación. Instituto Politécnico Nacional, 2015.

⁷⁹ LUMMEN, T. T. A., *et al.* Bulk and Surface Switching in Mn-Fe-Based Prussian Blue Analogues. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, vol. 112, nro. 36, pp. 14158-14167.

ventana de caracterización, los voltamperogramas mostraron un proceso faradáico adicional en el rango de 0.8 – 1 V y los mencionados previamente a menor rango de potencial (Ver **Figura 10A**). Existe discrepancia respecto a las reacciones asociadas a cada uno de estos procesos^{80,81}. La caracterización realizada por XPS (Véase **Anexo F**) demostró que los procesos en los voltamperogramas a bajos potenciales pueden ser mayoritariamente asignados al par redox $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ coordinado al nitrógeno y, a altos potenciales se presenta el par redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ coordinado al carbono.

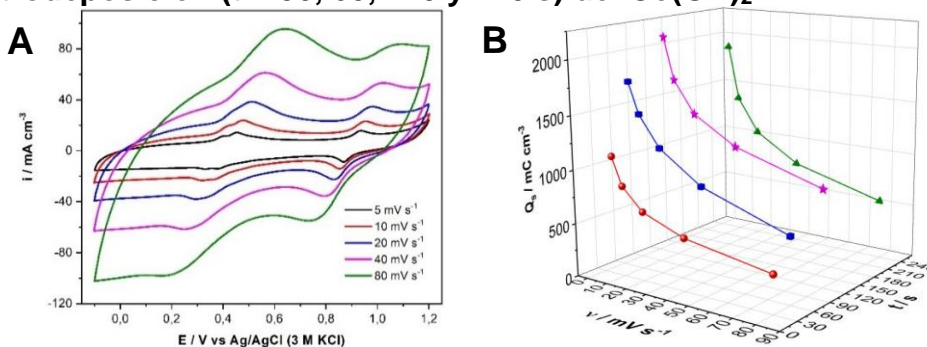
En la **Figura 10A** y Figura H.1 del **Anexo G** se presentan las curvas obtenidas por voltamperometría cíclica de los compositos CVR/CoHCF(-1.1V) sintetizados a varios tiempos de deposición del $\text{Co}(\text{OH})_2$. Los resultados muestran un incremento en la respuesta de la corriente de los procesos faradáicos asociados al CoHCF a mayor tiempo de formación del precursor de Co. Una de las razones que explicarían este fenómeno es la posibilidad de electrodepositar más $\text{Co}(\text{OH})_2$ y, por lo tanto, la cantidad de depósito de CoHCF también se incrementa. En consecuencia, hay más sitios electroactivos para la transferencia de carga a través de las reacciones redox faradáicas del CoHCF. No obstante, cuando la electrodeposición de $\text{Co}(\text{OH})_2$ se llevó a cabo por 240 s, la respuesta disminuyó probablemente debido a una menor conversión del $\text{Co}(\text{OH})_2$, así como al incremento de la resistencia al transporte de carga que implicaría tener un espesor de CoHCF cada vez mayor. Dada la mayor densidad de corriente obtenida con el tiempo de 120 s, el composito manifiesta la capacidad más alta en cada velocidad de barrido, tal y como se muestra en la **Figura 10B**. Adicionalmente, la forma de los picos redox se mantiene incluso a una alta velocidad de barrido de 80 mV s^{-1} , indicando buena reversibilidad electroquímica en comparación con los otros tiempos. Así mismo, la buena retención de capacidad

⁸⁰ KAPLUN, *et al.* Óp. Cit.

⁸¹ JOSEPH, James; GOMATHI, H. y RAO, G. Prabhakara. Electrodes modified with cobalt hexacyanoferrate. *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, 1991, vol. 304, nro. 1-2, pp. 263-269.

refleja la posibilidad de ser utilizado como electrodo positivo en un dispositivo de almacenamiento de energía.

Figura 10. (A) Curva de caracterización por voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido para el compuesto CVR/CoHCF (-1.1V) obtenidos por electrodeposición de $\text{Co}(\text{OH})_2$ durante 120 s. (B) Curva de variación de la capacidad específica con la velocidad de barrido y el tiempo de electrodeposición ($t = 30, 60, 120$ y 240 s) del $\text{Co}(\text{OH})_2$.



La caracterización mediante EIS de los depósitos de CoHCF obtenidos a diferentes tiempos, ver **Anexo H**, muestra que el incremento en el desempeño del compuesto CoHCF(-1.1V)120s/CVR para el almacenamiento electroquímico de iones Na^+ , está relacionado con un incremento en la cantidad de sitios disponibles para almacenar energía, manteniendo baja la resistencia observada a altas frecuencias, asociada al transporte de carga a través del compuesto.

Por último, con la finalidad de destacar el desempeño electroquímico superior del electrodo CoHCF-1.1V120s/CVR, se ensambló un dispositivo híbrido combinando este material (electrodo positivo) con una espuma CVR que actuó como electrodo negativo, ver **Anexo I**. Estos resultados demostraron que la propuesta seleccionada en el presente trabajo para mejorar la conductividad del CoHCF y su aplicación en el almacenamiento electroquímico de iones Na^+ es prometedora.

5. CONCLUSIONES

Se desarrollaron composites CoHCF/CVR a través de electrodeposición, síntesis química e hidrotermal como materiales de electrodo para el almacenamiento electroquímico de iones Na^+ . La presencia del sustrato carbonoso mejoró el desempeño electroquímico de los depósitos de CoHCF, al facilitar la transferencia de carga y, distribuir mejor el CoHCF para brindar una mayor cantidad de sitios para llevar a cabo el almacenamiento de energía. El estudio de las variables preliminares permitió encontrar un incremento en la capacidad de almacenamiento a partir de las rutas basadas en precursores de cobalto, atribuido a una mayor cantidad de depósito de CoHCF.

La caracterización morfológica y fisicoquímica de los mejores electrodos, comprobó la obtención del hexacianoferrato de cobalto sobre la espuma CVR. Se observó la transformación incompleta de los precursores de Co, así como el incremento del tamaño y cantidad de cristalitas en los depósitos de CoHCF obtenidos por síntesis química e hidrotermal.

A partir de las propiedades electroquímicas del electrodo CoHCF(-1.1V)/CVR, se determinó que un tiempo de 120s para la electrodeposición de $\text{Co}(\text{OH})_2$ es suficiente para incrementar el número de sitios de nucleación del CoHCF. Por lo anterior, se obtuvo una mayor capacidad de almacenamiento de energía (2102 mC cm^{-3}) a 5 mVs^{-1} , y excelente desempeño a altas velocidades de barrido en un electrolito de $0.5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$. Este cátodo optimizado se acopló con una espuma CVR sin depósito, demostrando su aplicación en el almacenamiento electroquímico de iones Na^+ . El dispositivo mostró estabilidad al ciclado con 92% de retención de la capacidad inicial después de 1000 ciclos (10 mA cm^{-3}) donde el CoHCF seguía presente en el composito. El dispositivo entrega una máxima densidad de energía y potencia de

166.2 mWh cm⁻³ y 46029 mW cm⁻³, respectivamente, la principal variación observada mediante EIS fue el incremento de la resistencia de la solución.

6. RECOMENDACIONES

Llevar a cabo una caracterización estructural más compleja del CoHCF por medio de diferentes técnicas experimentales, tales como difracción de rayos X, espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) y termogravimetría; con el propósito de determinar la presencia de vacancias $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, el contenido de H_2O coordinada y, por lo tanto, definir mejor la composición elemental de los depósitos de CoHCF.

Realizar un estudio *in situ* que involucre técnicas de caracterización fisicoquímica con control electroquímico para detallar en mayor medida el complejo mecanismo de oxidación y reducción que tiene lugar en los metales presentes en el hexacianoferrato de cobalto.

Se recomienda emplear técnicas que permitan determinar la cantidad de CoHCF depositado sobre el sustrato carbonoso tridimensional (espuma CVR) con el fin de comparar el desempeño electroquímico de los compositos con los materiales carbonosos modificados con CoHCF reportados en la literatura.

Con la finalidad de potencializar el empleo del electrodo positivo optimizado en el almacenamiento electroquímico de iones sodio, conviene explorar otros materiales para el desarrollo de un electrodo negativo más eficiente que permitan incrementar la ventana de potencial del dispositivo y, en consecuencia, obtener mayor densidad de energía.

BIBLIOGRAFÍA

AUGUSTYN, Veronica; SIMON, Patrice y DUNN, Bruce. Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage. *Energy & Environmental Science*, 2014, vol. 7, nro 5, pp. 1597-1614.

BERRETTONI, Mario, et al. Synthesis and characterization of nanostructured cobalt hexacyanoferrate. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, vol. 114, no. 14, pp. 6401-6407.

CARREÑO, Carlos. Evaluación de materiales compuestos a base de grafito, negro de carbono, óxido de grafeno, óxido de grafeno reducido y zeolita MAZ para su aplicación en condensadores electroquímicos. Universidad Industrial de Santander, 2018.

CHEN, Cheng, et al. One-dimensional nanomaterials for energy storage. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2018, vol. 51, nro. 11, p. 113002.

CONTRERAS, G. Evaluación fotoelectroquímica de películas delgadas de compuestos de coordinación. Instituto Politécnico Nacional, 2015.

DE LA LLAVE, Ezequiel, *et al.* Comparison between Na-ion and Li-ion cells: understanding the critical role of the cathodes stability and the anodes pretreatment on the cells behavior. *ACS applied materials & interfaces*, 2016, vol. 8, nro. 3, pp. 1867-1875.

DE LA PUENTE, Ignacio. Síntesis y caracterización de materiales grafénicos. Comparación con otros materiales carbonoso. Universidad de La Laguna, 2017.

DUBAL, Deepak P., *et al.* Surfactant-assisted morphological tuning of hierarchical CuO thin films for electrochemical supercapacitors. *Dalton Transactions*, 2013, vol. 42, nro. 18, pp. 6459-6467.

GOLABI, S. M.; NOURMOHARNMADI, F. Electrochemical Behavior of GC, Pt and Au Electrodes Modified with Thin Film of Cobalt Hexacyanoferrate. *J. Sci*, 1996, vol. 7, no. 3, pp. 156-163.

GONÇALVES, Emerson Sarmiento, *et al.* Efeito do tratamento térmico na microestrutura, turbostraticidade e superfície de carbono vítreo reticulado analisado por xps, Espalhamento raman e voltametria cíclica. *Química Nova*, 2009, vol. 32, nro. 1, pp. 158-164.

HAN, Lijuan, *et al.* Enhanced activity and acid pH stability of Prussian blue-type oxygen evolution electrocatalysts processed by chemical etching. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, vol. 138, nro. 49, pp. 16037-16045.

HE, Yafei, *et al.* Vacancy modification of Prussian-blue nano-thin films for high energy-density micro-supercapacitors with ultralow RC time constant. *Nano Energy*, 2019, vol. 60, pp. 8-16.

HWANG, Jang-Yeon; MYUNG, Seung-Taek y SUN, Yang-Kook. Sodium-ion batteries: present and future. *Chemical Society Reviews*, 2017, vol. 46, nro. 12, pp. 3529-3614.

INDRA, Arindam; PAIK, Ungyu y SONG, Taeseup. Boosting electrochemical water oxidation with metal hydroxide carbonate templated Prussian blue analogues. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, vol. 57, nro. 5, pp. 1241-1245.

JIANG, Yuqi y LIU, Jinping. Definitions of pseudocapacitive materials: a brief review. *Energy & Environmental Materials*, 2019, vol. 2, nro. 1, pp. 30-37.

JOSEPH, James; GOMATHI, H. y RAO, G. Prabhakara. Electrodes modified with cobalt hexacyanoferrate. *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, 1991, vol. 304, nro. 1-2, pp. 263-269.

KAPLUN, M. M., *et al.* Structure of cobalt hexacyanoferrate films synthesized from a complex electrolyte. *Russian journal of electrochemistry*, 2001, vol. 37, no. 9, pp. 914-924.

KONG, Ling-Bin, *et al.* Porous cobalt hydroxide film electrodeposited on nickel foam with excellent electrochemical capacitive behavior. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2011, vol. 15, nro. 3, pp. 571-577.

KULESZA, Pawel J., *et al.* Electrochemical charging, countercation accommodation, and spectrochemical identity of microcrystalline solid cobalt hexacyanoferrate. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1998, vol. 102, nro. 11, pp. 1870-1876.

LI, Fan; BASHIR, Sajid; LIU, Jingbo Louise. *Nanostructured Materials for Next-Generation Energy Storage and Conversion*. Springer, 2018. pp. 64.

LI, Guoxing, *et al.* Three-dimensional porous carbon composites containing high sulfur nanoparticle content for high-performance lithium–sulfur batteries. *Nature communications*, 2016, vol. 7, nro. 1, pp. 1-10.

LI, Wanfeng, *et al.* Electrochemical properties and redox mechanism of Na₂Ni_{0.4}Co_{0.6}[Fe(CN)₆] nanocrystallites as high-capacity cathode for aqueous sodium-ion batteries. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, vol. 121, nro. 50, pp. 27805-27812.

LIN, Xuehao, *et al.* Synthesis and characterization of cobalt hydroxide carbonate nanostructures. *RSC advances*, 2017, vol. 7, nro. 74, pp. 46925-46931.

LU, Ke, *et al.* Cobalt hexacyanoferrate nanoparticles and MoO₃ thin films grown on carbon fiber cloth for efficient flexible hybrid supercapacitor. *Journal of Power Sources*, 2017, vol. 370, pp. 98-105.

LU, Ke, *et al.* High-energy cobalt hexacyanoferrate and carbon micro-spheres aqueous sodium-ion capacitors. *Journal of Power Sources*, 2016, vol. 303, pp. 347-353.

LUMMEN, T. T. A., *et al.* Bulk and Surface Switching in Mn–Fe-Based Prussian Blue Analogues. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, vol. 112, nro. 36, pp. 14158-14167.

MARTINEZ-GARCIA, R., *et al.* Heat-induced charge transfer in cobalt iron cyanide. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2006, vol. 67, nro. 11, pp. 2289-2299.

MASIKHWA, T. M., *et al.* Asymmetric supercapacitor based on cobalt hydroxide carbonate/GF composite and a carbonized conductive polymer grafted with iron (C-FP). *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, vol. 769, pp. 376-386.

PALOMARES, Verónica, *et al.* Na-ion batteries, recent advances and present challenges to become low cost energy storage systems. *Energy & Environmental Science*, 2012, vol. 5, nro. 3, pp. 5884-5901.

PASTA, Mauro, *et al.* Manganese–cobalt hexacyanoferrate cathodes for sodium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, vol. 4, nro. 11, pp. 4211-4223.

PAULITSCH, Bianca; YUN, Jeongsik y BANDARENKA, Aliaksandr S. Electrodeposited Na_2VO_x [Fe (CN) 6] films As a Cathode Material for Aqueous Na-Ion Batteries. *ACS applied materials & interfaces*, 2017, vol. 9, nro. 9, pp. 8107-8112.

QI, Xinhua; LIU, Nian y LIAN, Youfen. Carbonaceous microspheres prepared by hydrothermal carbonization of glucose for direct use in catalytic dehydration of fructose. *RSC Advances*, 2015, vol. 5, nro. 23, pp. 17526-17531.

QIU, Xiaoming, *et al.* Reverse microemulsion synthesis of nickel-cobalt hexacyanoferrate/reduced graphene oxide nanocomposites for high-performance supercapacitors and sodium ion batteries. *Applied Surface Science*, 2018, vol. 434, pp. 1285-1292.

RAMOS-GALICIA, L., *et al.* Improved performance of an epoxy matrix as a result of combining graphene oxide and reduced graphene. *International Journal of Polymer Science*, 2013, vol. 2013.

RAWOOL, Chaitali R., *et al.* High energy density supercapacitive material based on a ternary hybrid nanocomposite of cobalt hexacyanoferrate/carbon nanofibers/polypyrrole. *Electrochimica Acta*, 2018, vol. 268, pp. 411-423.

REGUERA, L., *et al.* Mixed valences system in cobalt iron cyanide. Microporous structure stability. *Journal of Porous Materials*, 2008, vol. 15, nro. 6, pp. 719-729.

ROY, Animesh, *et al.* Electrochemical growth of $\text{Co}(\text{OH})_2$ nanoflakes on Ni foam for methanol electro-oxidation. *New Journal of Chemistry*, 2017, vol. 41, nro. 17, pp. 9546-9553.

SOMANATHAN, Thirunavukkarasu, *et al.* Graphene oxide synthesis from agro waste. *Nanomaterials*, 2015, vol. 5, nro. 2, pp. 826-834.

TAKACHI, Masamitsu; MATSUDA, Tomoyuki y MORITOMO, Yutaka. Cobalt hexacyanoferrate as cathode material for Na⁺ secondary battery. *Applied Physics Express*, 2013, vol. 6, nro. 2, pp. 025802.

TANG, Jialiang; DYSART, Arthur D. y POL, Vilas G. Advancement in sodium-ion rechargeable batteries. *Current opinion in chemical engineering*, 2015, vol. 9, pp. 34-41.

TAO, Wenyan, *et al.* Characterization and electrocatalytic properties of cobalt hexacyanoferrate films immobilized on Au-colloid modified gold electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2004, vol. 572, nro. 1, pp. 109-117.

TERÁN, N. Desarrollo de andamios de carbón vítreo reticulado de celda poliédrica a partir de sacarosa para aplicaciones de ingeniería de tejido óseo. Universidad Industrial de Santander, 2018.

VALIPOUR, Alireza; HAMNABARD, Nazanin y AHN, Young-Ho. Performance evaluation of highly conductive graphene (RGO HI–AcOH) and graphene/metal nanoparticle composites (RGO/Ni) coated on carbon cloth for supercapacitor applications. *RSC Advances*, 2015, vol. 5, no. 113, pp. 92970-92979.

VÁZQUEZ-SAMPERIO, Juvencio, *et al.* Ni Prussian Blue Analogue/Mesoporous Carbon Composite as Electrode Material for Aqueous K-Ion Energy Storage: Effect of Carbon-Framework Interaction on Its Electrochemical Behavior. *ChemistrySelect*, 2018, vol. 3, nro. 41, pp. 11441-11450.

WANG, John, *et al.* Pseudocapacitive contributions to electrochemical energy storage in TiO₂ (anatase) nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, vol. 111, nro. 40, pp. 14925-14931.

WANG, S. L., *et al.* Synthesis and structural characterization of cobalt hydroxide carbonate nanorods and nanosheets. *Journal of alloys and compounds*, 2009, vol. 476, nro. 1-2, pp. 739-743.

WU, Xianyong, *et al.* Highly crystallized Na₂CoFe (CN)₆ with suppressed lattice defects as superior cathode material for sodium-ion batteries. *ACS applied materials & interfaces*, 2016, vol. 8, nro. 8, pp. 5393-5399.

WU, Xianyong, *et al.* Vacancy-Free Prussian Blue Nanocrystals with High Capacity and Superior Cyclability for Aqueous Sodium-Ion Batteries. *ChemNanoMat*, 2015, vol. 1, no. 3, pp. 188-193.

XUEMIN, Yin, *et al.* General formation of Prussian blue analogue microtubes for high-performance Na-ion hybrid supercapacitors. *SCIENCE CHINA Materials*.

YE, Yihan, *et al.* Flexible cobalt hexacyanoferrate/carbon cloth nanocomposites for H₂O₂ detection. *Analytical methods*, 2016, vol. 8, nro. 12, pp. 2666-2672.

YIN, Xuemin, *et al.* Self-templating synthesis of cobalt hexacyanoferrate hollow structures with superior performance for Na-ion hybrid supercapacitors. *ACS applied materials & interfaces*, 2018, vol. 10, nro. 35, pp. 29496-29504

YUAN, Yan, *et al.* Na₂Co₃[Fe(CN)₆]₂: a promising cathode material for lithium-ion and sodium-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, vol. 685, pp. 344-349.

ZHANG, Dapeng, *et al.* Truncated cobalt hexacyanoferrate nanocubes threaded by carbon nanotubes as a high-capacity and high-rate cathode material for dual-ion rechargeable aqueous batteries. *Journal of Power Sources*, 2018, vol. 399, pp. 1-7.

ZHANG, Xiaojuan, *et al.* A novel cobalt hexacyanoferrate/multi-walled carbon nanotubes nanocomposite: spontaneous assembly synthesis and application as electrode materials with significantly improved capacitance for supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 2018, vol. 259, pp. 793-802.

ZHANG, Xu, *et al.* A flexible and high voltage symmetric supercapacitor based on hybrid configuration of cobalt hexacyanoferrate/reduced graphene oxide hydrogels. *Chemical Engineering Journal*, 2018, vol. 335, pp. 321-329.

ZHANG, Zhiyong; WANG, Jian-Gan y WEI, Bingqing. Facile synthesis of Mesoporouscobalt Hexacyanoferrate Nanocubes for High-Performance Supercapacitors. *Nanomaterials*, 2017, vol. 7, nro. 8, pp. 228.

ZHAO, Feipeng, *et al.* Cobalt hexacyanoferrate nanoparticles as a high-rate and ultra-stable supercapacitor electrode material. *ACS applied materials & interfaces*, 2014, vol. 6, nro. 14, pp. 11007-11012.

ZHOU, Wen-Jia, *et al.* Effects of the electrodeposition potential and temperature on the electrochemical capacitance behavior of ordered mesoporous cobalt hydroxide films. *Electrochimica acta*, 2008, vol. 53, nro. 24, pp. 7210-7219.

ANEXOS

Anexo A. Caracterización voltamperométrica de los composites de CoHCF/CVR formados por diferentes metodologías

Figura A.1. Curvas de caracterización por voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido en electrolito acuoso 0.5 M Na₂SO₄. (A) muestra control de CoHCF. (B) Espuma CVR. (C) Variación con la velocidad de barrido de la contribución capacitiva y contribución controlada por difusión de la espuma CVR. (D) Perfiles de carga y descarga galvanostática a diferentes densidades de corriente de la espuma CVR.

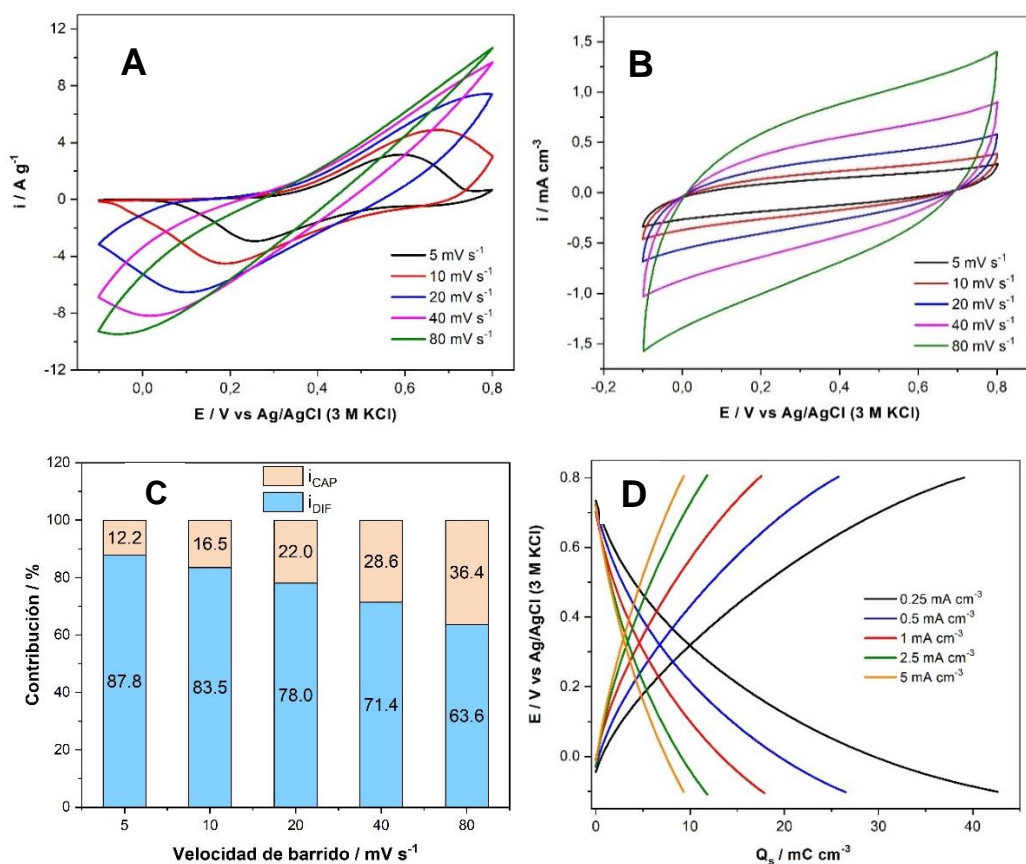


Figura A.2. Curva de caracterización por voltamperometría cíclica de los compositos CoHCF/CVR ($\nu = 5 \text{ mVs}^{-1}$) en el electrólito acuoso 0.5 M Na_2SO_4 . (A) Electrodeposición. (B) Síntesis química. (C) síntesis hidrotermal.

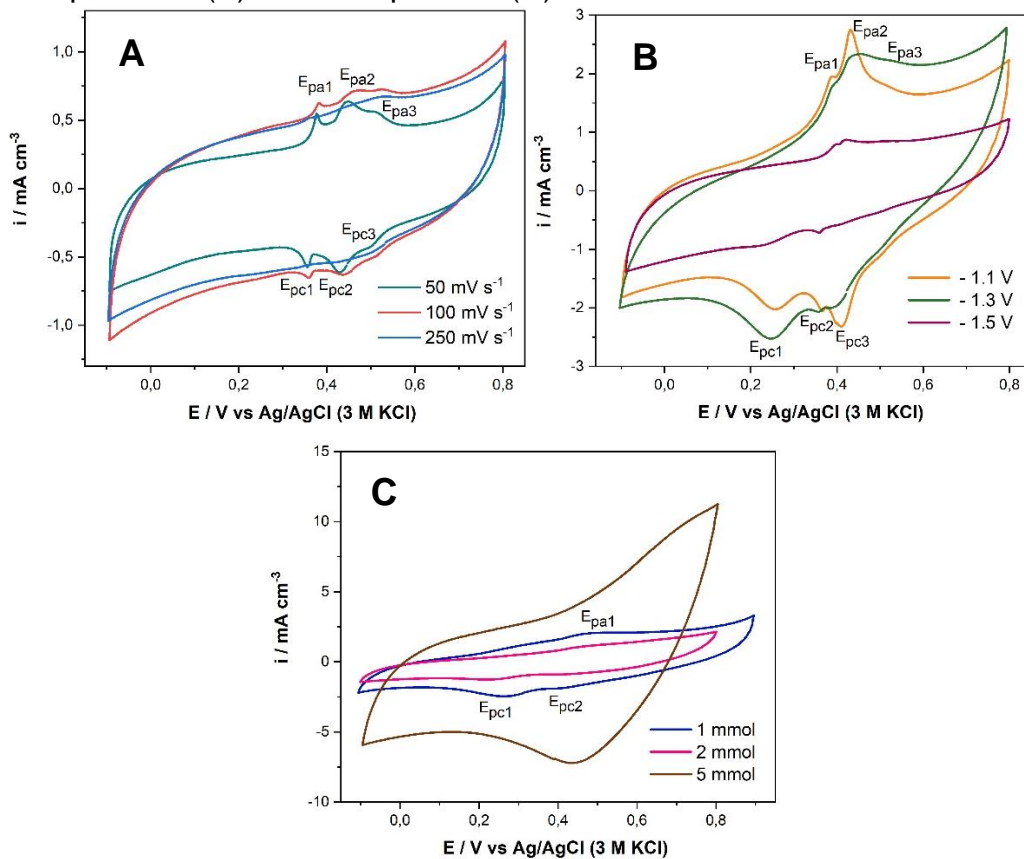


Figura A.3. Curvas de caracterización por voltamperometría cíclica de los compositos CoHCF/CVR a diferentes velocidades de barrido de potencial en electrólito acuoso 0.5 M Na₂SO₄. Electrodeposición. (A) $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$. (B) $v = 250 \text{ mVs}^{-1}$. Síntesis química. (C) -1.3V. (D) -1.5V. Síntesis hidrotérmal. (E) 1 mmol. (F) 2 mmol.

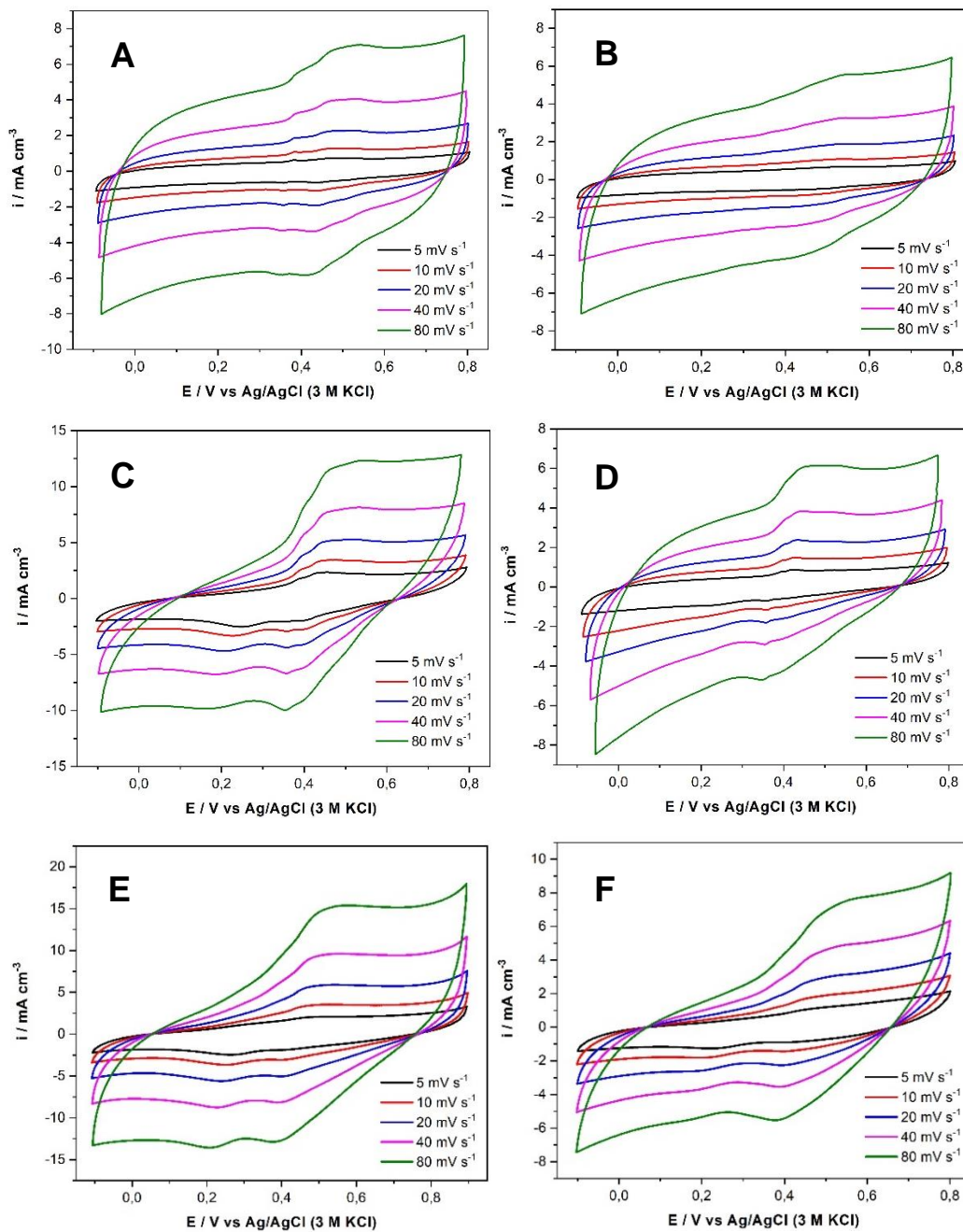
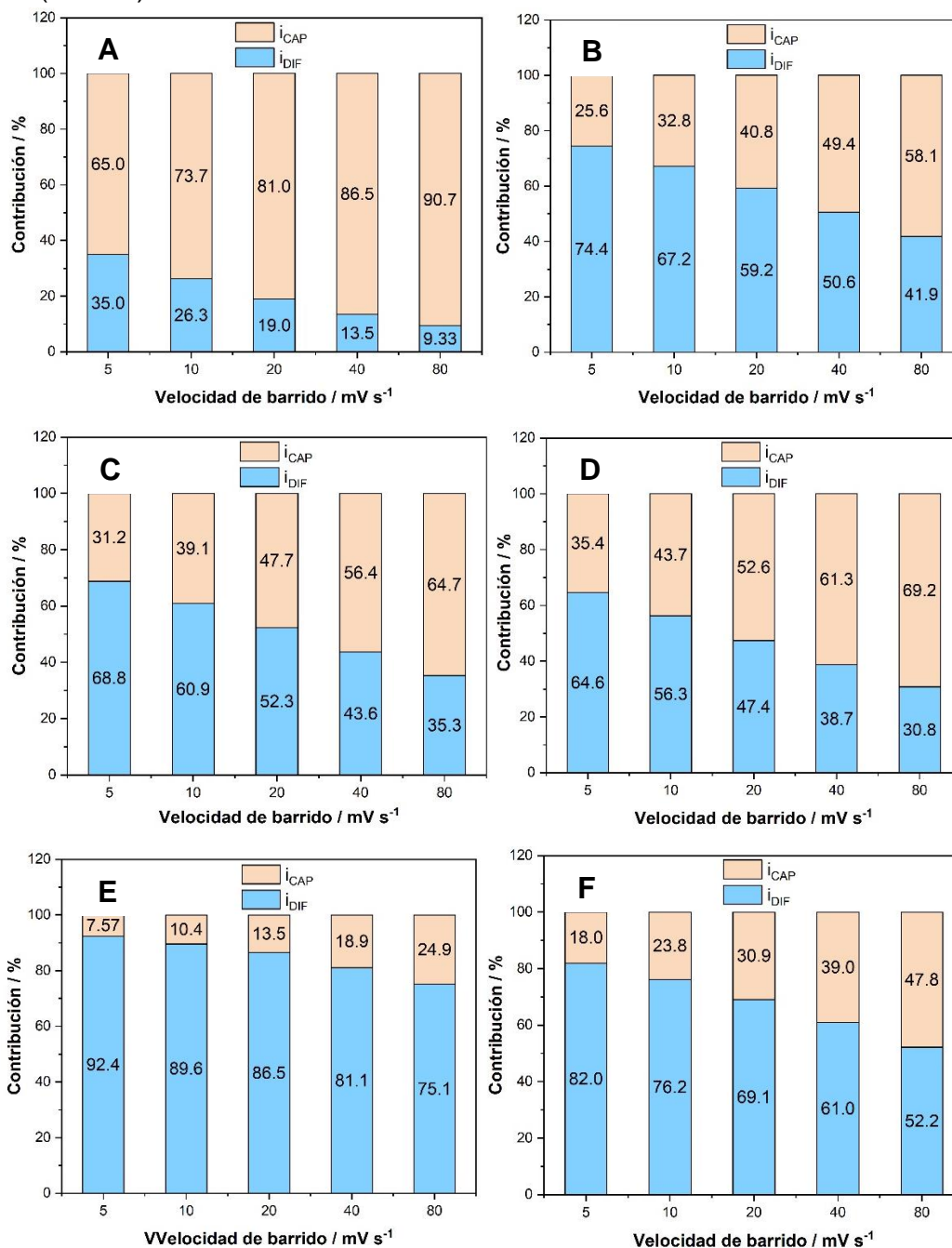
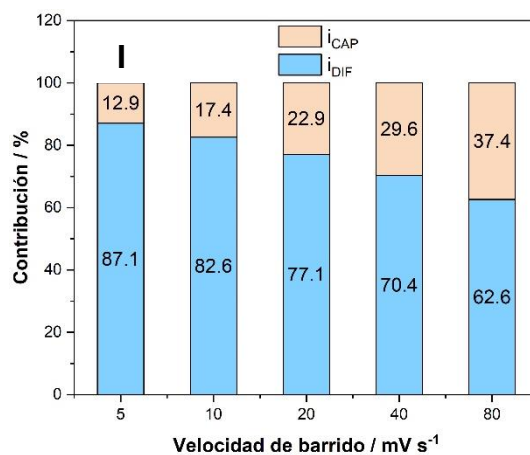
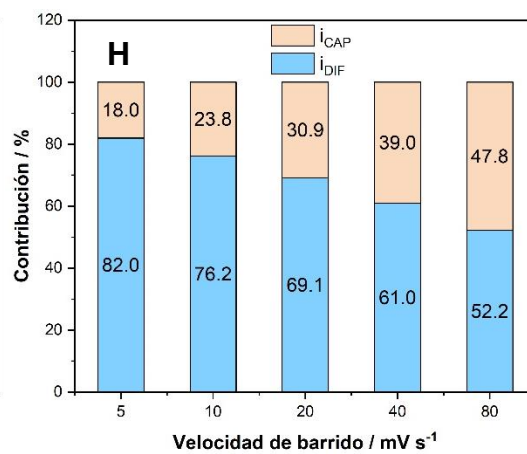
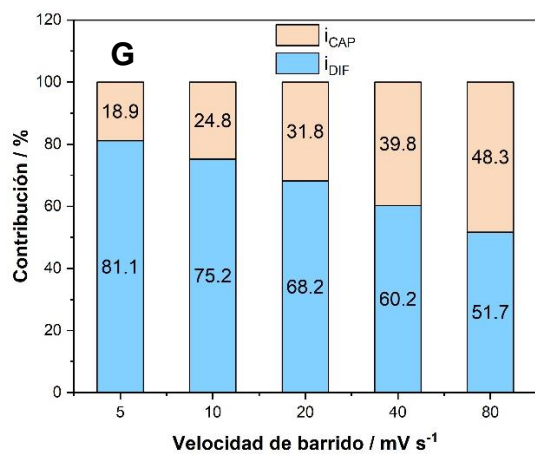


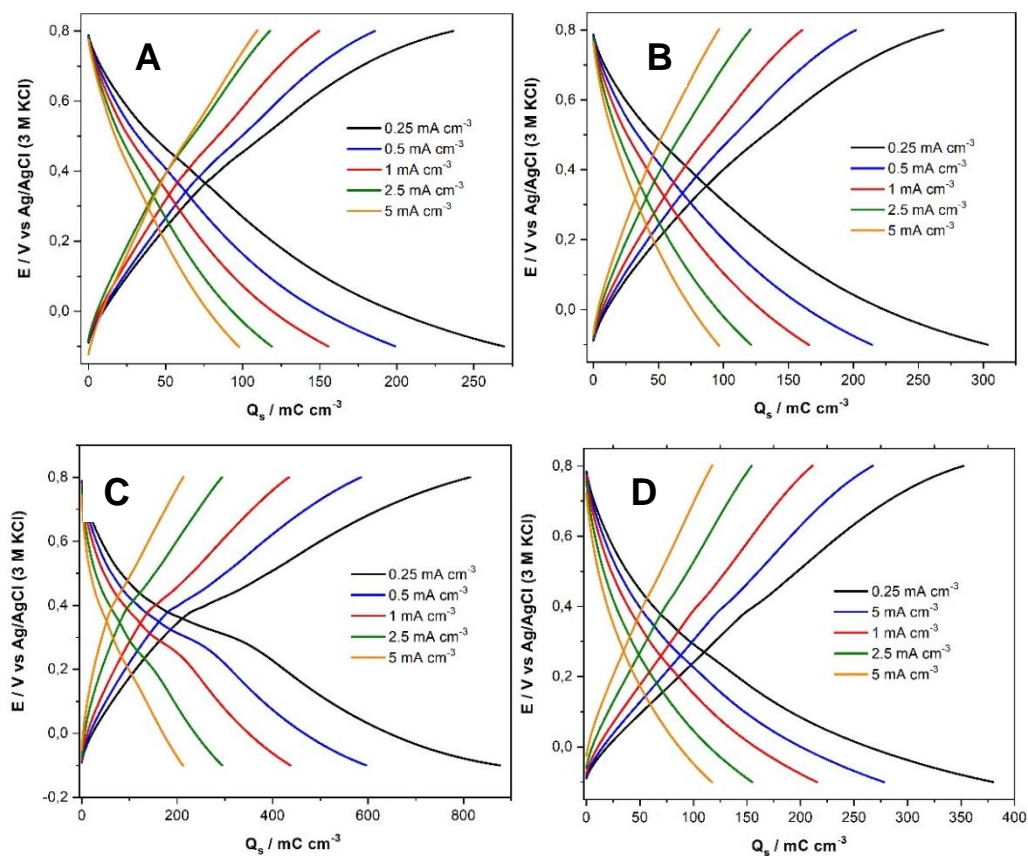
Figura A.4. Variación de la contribución capacitiva y difusional con la velocidad de barrido en los compositos. (A) CoHCF(50mVs^{-1})/CVR. (B) CoHCF(100mVs^{-1})/CVR. (C) CoHCF(250mVs^{-1})/CVR. (D) CoHCF(-1.1V)/CVR. (E) CoHCF(-1.3V)/CVR. (F) CoHCF(-1.5V)/CVR. (G) CoHCF(1mmol)/CVR. (H) CoHCF(2mmol)/CVR. (I) CoHCF(5mmol)/CVR.

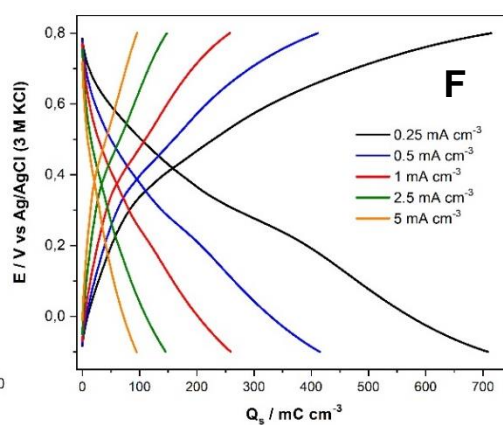
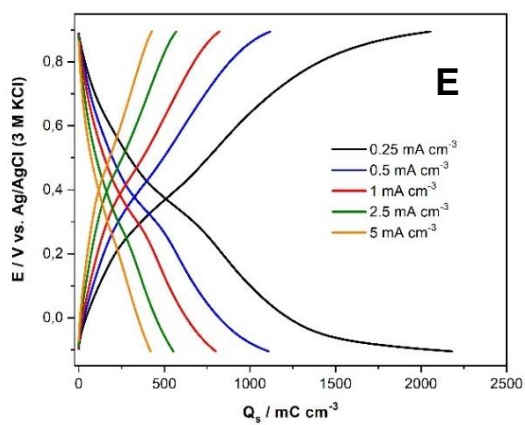




Anexo B. Curvas de carga y descarga galvanostática

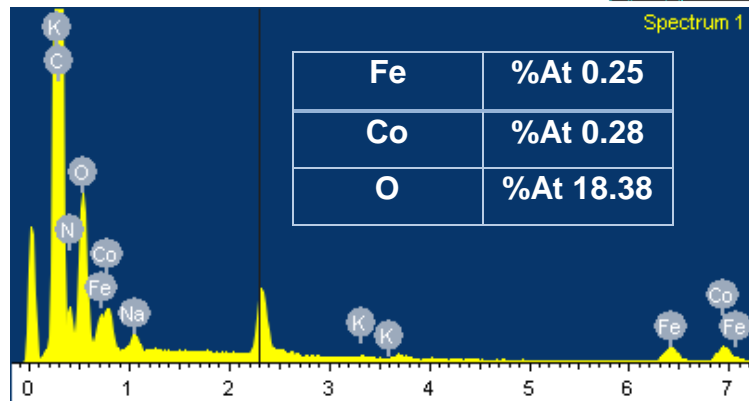
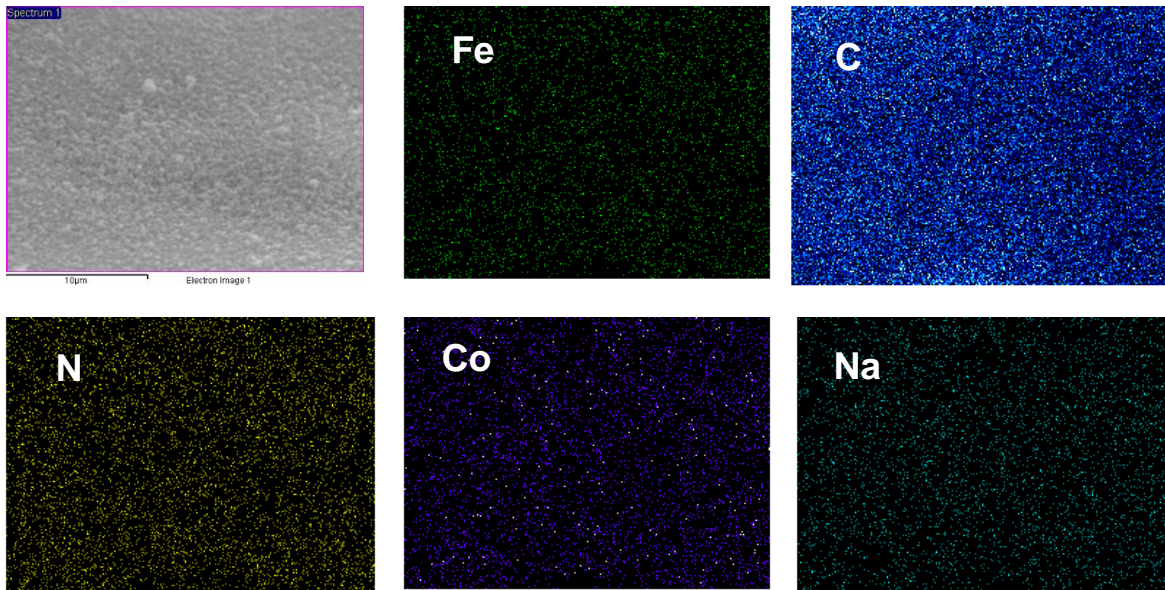
Figura B.1. Perfiles de carga/descarga galvanostática a diferentes densidades de corriente de los composites CoHCF/CVR a diferentes densidades de corriente en electrólito acuoso 0.5 M Na₂SO₄. Electrodeposición. (A) $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$. (B) $v = 250 \text{ mVs}^{-1}$. Síntesis química. (C) -1.3V. (D) -1.5V. Síntesis hidrotérmal. (E) 1 mmol. (F) 2 mmol.



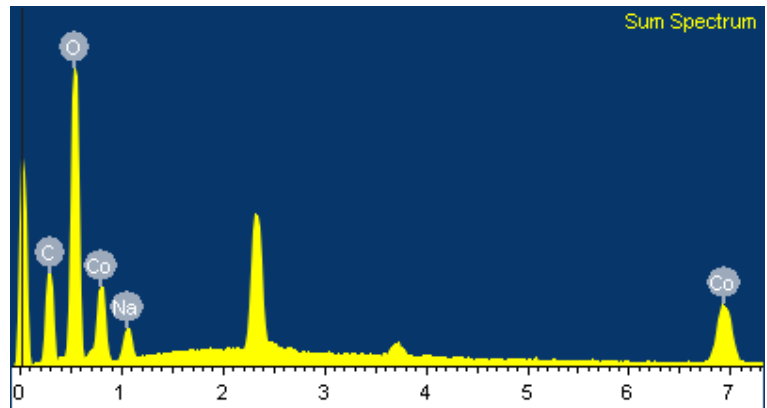
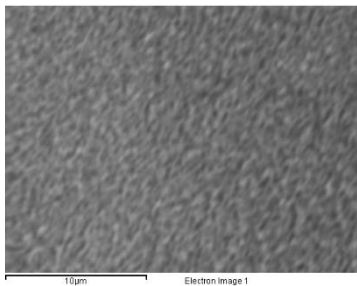


Anexo C. Caracterización fisicoquímica a través de la técnica SEM-EDS. Espectro EDS de los precursores de cobalto y depósitos de CoHCF; también se muestra el mapeo elemental de los elementos Fe, C, N, Co y Na presentes en los compositos CVR/CoHCF.

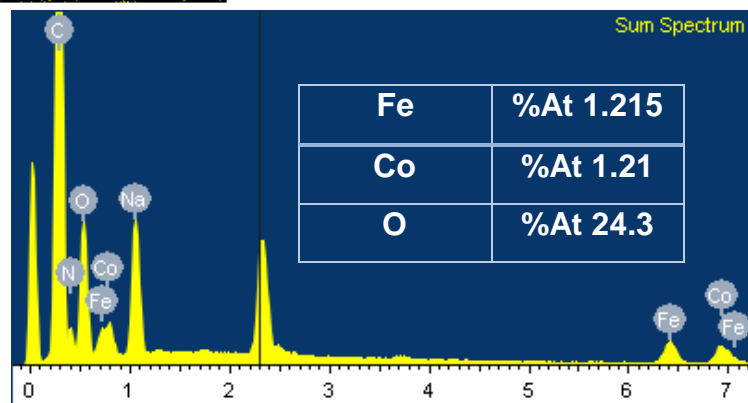
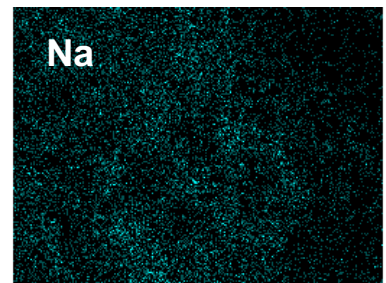
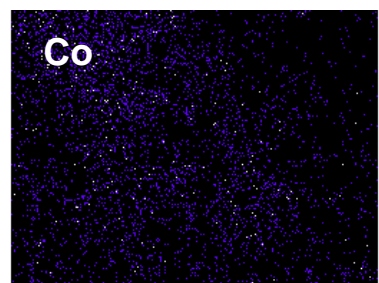
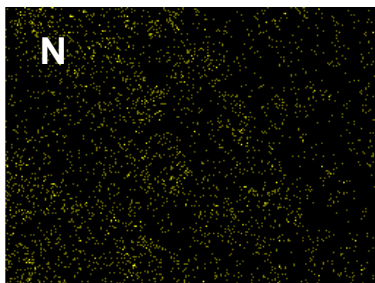
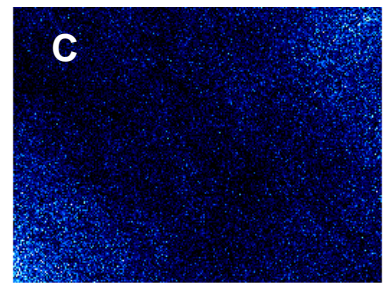
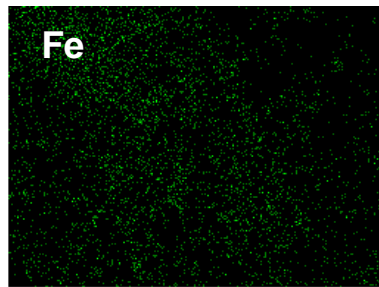
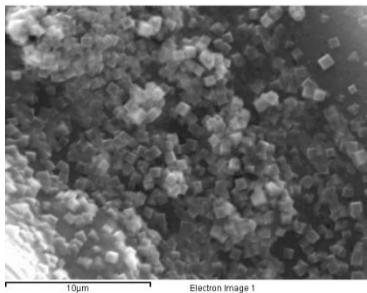
CoHCF(50mVs⁻¹)/CVR



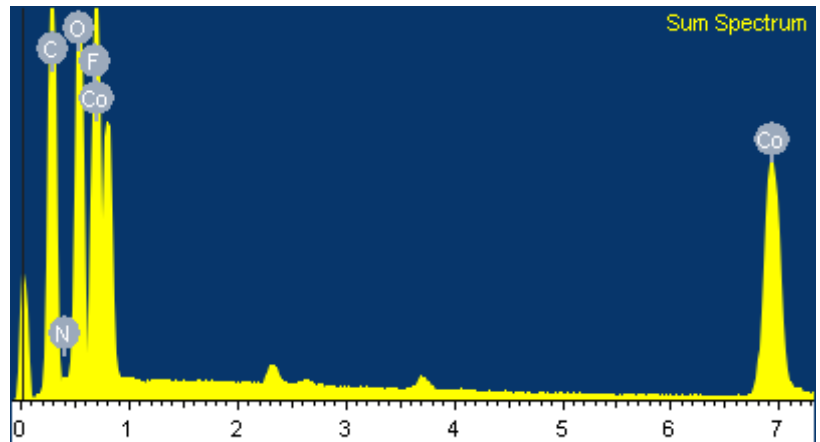
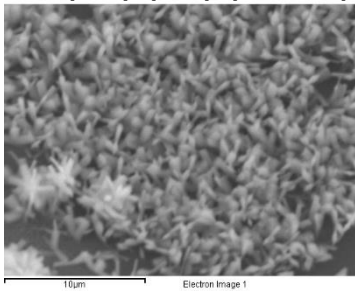
Co(OH)₂(-1.1V)/CVR



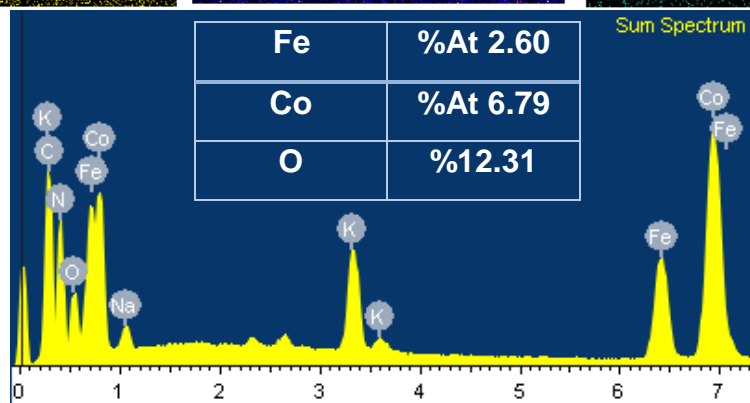
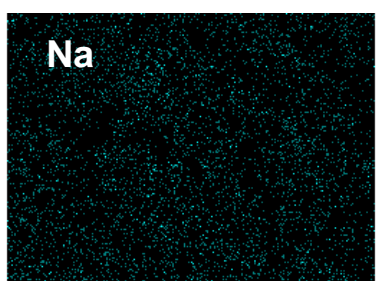
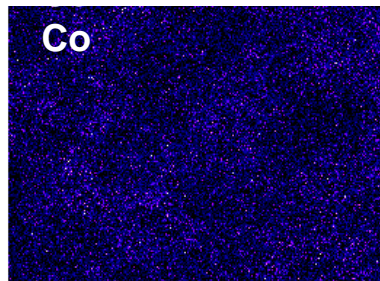
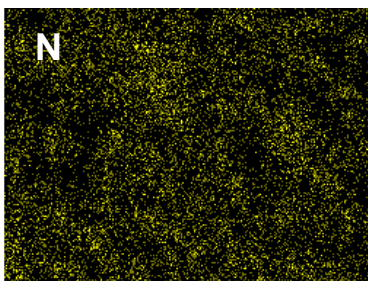
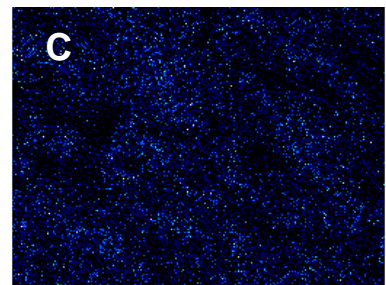
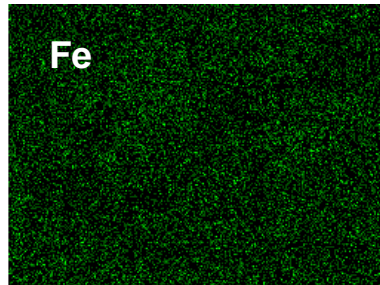
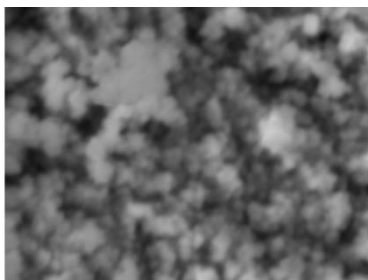
CoHCF(-1.1V)/CVR



Co₂(OH)₂(CO)₃(5mmol)



CoHCF(5mmol)/CVR



Anexo D. Caracterización fisicoquímica mediante FTIR y Raman

Figura D.1. Espectros Raman en la región de vibración $\nu(\text{CN})$ de la espuma CVR modificada. (A) Electrodeposición (50mVs^{-1}). (B) Síntesis química (-1.1V). (C) Síntesis hidrotérmal (5mmol).

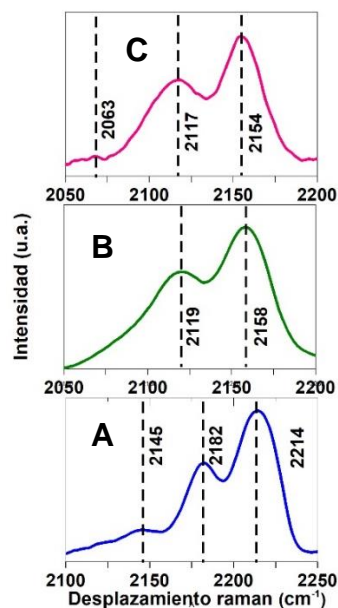


Tabla D.1. Asignación de las bandas localizadas por espectroscopía Infrarroja y Raman en la región del enlace vibracional $\nu(\text{CN})$.

Electrodo	<i>Espectroscopía Infrarroja</i>		<i>Espectroscopía Raman</i>	
	Tipo de Enlace Vibracional	Número de Onda (cm^{-1})	Tipo de Enlace Vibracional	Número de Onda (cm^{-1})
CoHCF 50 mV s^{-1}	$\text{Fe}^{\text{II}}\text{-CN-Co}^{\text{III}}$	2123	$\text{Fe}^{\text{III}}\text{-CN-Co}^{\text{III}}$	2214
			$\text{Fe}^{\text{III}}\text{-CN-Co}^{\text{II}}$	2182
			$\text{Fe}^{\text{II}}\text{-CN-Co}^{\text{III}}$	2145
CoHCF -1.1 V	$\text{Fe}^{\text{II}}\text{-CN-Co}^{\text{II}}$	2089	$\text{Fe}^{\text{III}}\text{-CN-Co}^{\text{II}}$	2158
			$\text{Fe}^{\text{II}}\text{-CN-Co}^{\text{III}}$	2119
CoHCF 5 mmol	$\text{Fe}^{\text{II}}\text{-CN-Co}^{\text{III}}$	2111	$\text{Fe}^{\text{III}}\text{-CN-Co}^{\text{II}}$	2154
			$\text{Fe}^{\text{II}}\text{-CN-Co}^{\text{III}}$	2117
			$\text{Fe}^{\text{II}}\text{-CN-Co}^{\text{II}}$	2063

Anexo E. Caracterización electroquímica de los mejores materiales por EIS

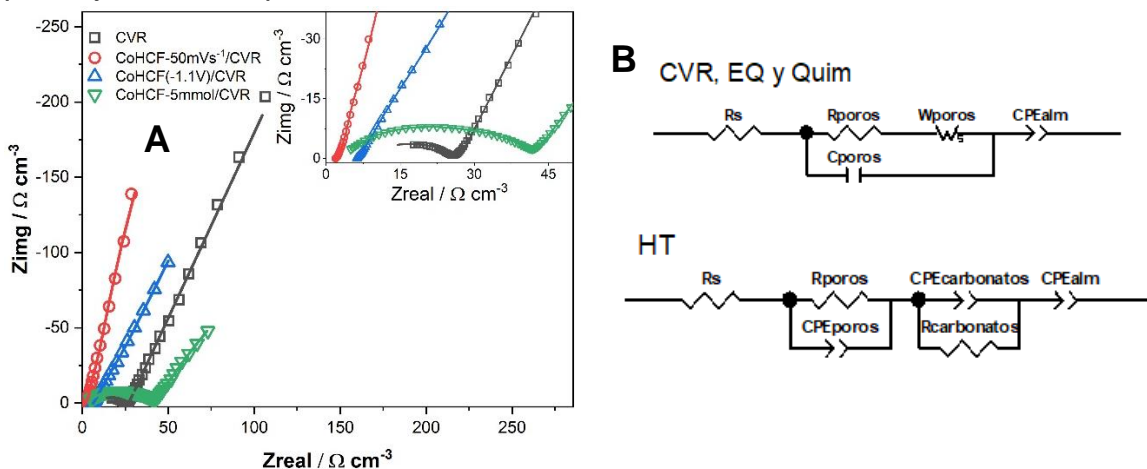
Para comprender mejor el almacenamiento de energía en los materiales y conocer las resistencias involucradas estos se caracterizaron mediante espectroscopia de impedancia electroquímica. Por ello, se estabilizaron los procesos redox a través de voltamperometría cíclica a una $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$. Las mediciones de impedancia se realizaron con una perturbación sinusoidal de $\pm 10 \text{ mV}$, en un intervalo de frecuencia entre 100kHz a 10mH. Los espectros de EIS se midieron cada 25 mV desde el potencial superior (0.8V). El potencial se desplazó inicialmente en dirección negativa a una velocidad de barrido lenta (10 mVmin^{-1}), y una vez alcanzado el potencial de medición deseado (25 mV de diferencia al potencial de medición anterior, empezando desde 0.8 V), éste se mantuvo por un periodo de tiempo que permitiera la estabilización de las corrientes. Una vez alcanzado el límite inferior de potencial (-0.1 V), la dirección de barrido se invirtió en sentido y se repitieron las mediciones hasta el límite superior (0.8 V)⁸². Los diagramas de Nyquist para los mejores materiales se muestran en la **Figura E.1.A** En el caso de la espuma CVR se aprecia un semicírculo en la región de media y alta frecuencia asociado con el transporte del electrólito a través de los macroporos de la espuma CVR. A bajas frecuencias se presenta un incremento de la impedancia, denotando los procesos de almacenamiento de carga, específicamente el transporte de los iones Na^+ y la capacitancia de la doble capa eléctrica.

Por otra parte, los compositos $\text{CoHCF}(50\text{mVs}^{-1})/\text{CVR}$ y $\text{CoHCF}(-1.1\text{V})/\text{CVR}$ presentaron una notable reducción en el diámetro del semicírculo observado a altas frecuencias. A menores frecuencias, la línea inclinada está relacionada con el transporte/difusión de los iones Na^+ desde el electrólito a la superficie y la

⁸² VÁZQUEZ-SAMPERIO, *et al.* Óp. Cit.

capacitancia de almacenamiento originada de la doble capa eléctrica y los procesos faradáicos en el CoHCF. Por otro lado, el electrodo CoHCF(5mmol)/CVR exhibió un considerable incremento de las impedancias y la formación de un semicírculo achatado, lo que indica la presencia de una resistencia adicional. Esto se puede asociar con la doble interfaz presente en este compuesto $\text{Co}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2/\text{CoHCF}/\text{CVR}$, responsable de la alta resistencia interna detectada en la caracterización electroquímica (CV y GCD) y por EDS.

Figura E.1. Caracterización por espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) de los electrodos CVR, CoHCF(50mVs^{-1})/CVR, CoHCF(-1.1V)/CVR y CVR/CoHCF(5mmol)/CVR en electrólito acuoso 0.5 M Na_2SO_4 . (A) Diagramas de Nyquist medidos a 0.6 V (símbolo: datos experimentales, línea: mejor ajuste con el circuito equivalente de la figura). (B) Circuitos eléctricos equivalentes empleados para ajustar las impedancias de los electrodos.

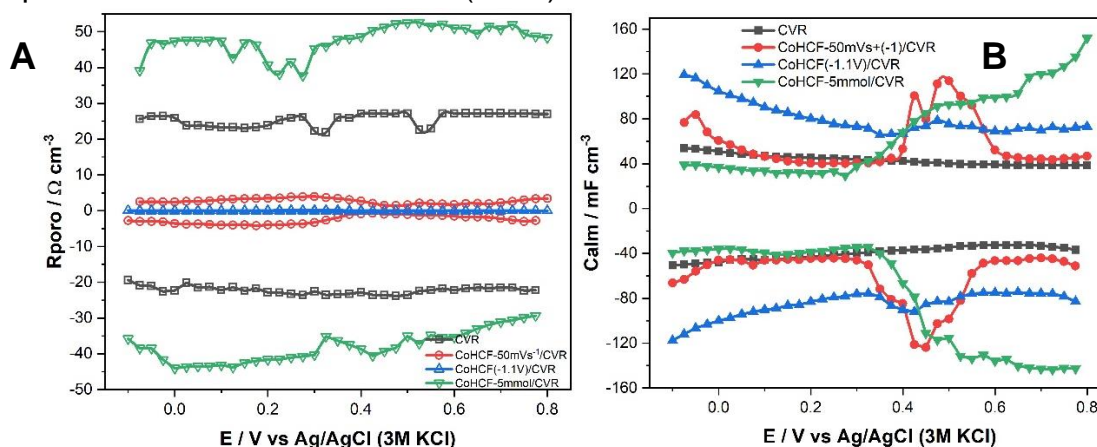


Los circuitos equivalentes presentados en la **Figura E.1.B** se emplearon para ajustar los datos experimentales. En el caso del circuito equivalente de los materiales CVR, CoHCF(50mVs^{-1})/CVR y CoHCF(-1.1V)/CVR, R_s representa la resistencia de la solución; R_{poros} y C_{poros} la resistencia y capacitancia del electrolito en los poros; CPE_{alm} la capacitancia de almacenamiento; W_{poros} es un elemento de warburg que representa la difusión de los iones en el electrodo. Previamente

utilizado en materiales carbonosos modificados con CoHCF⁸³. En relación con el compuesto CoHCF(5mmol)/CVR, se adicionaron los componentes $CPE_{\text{carbonatos}}$ y $R_{\text{carbonatos}}$ que representan la capacitancia y resistencia del precursor remanente.

La **Figura E.2.A** presenta el impacto del potencial sobre la R_{poros} . Es claro que los depósitos de CoHCF obtenidos por electrodeposición y síntesis química permiten reducir la resistencia a elevadas frecuencias, probablemente debido al mecanismo de almacenamiento de carga faradaico en el CoHCF. Sin embargo, en el caso de la síntesis hidrotermal, hay una transformación incompleta del precursor, y los depósitos de carbonato de hidróxido de cobalto, que probablemente estén en la parte más interior de la película y en contacto directo con el sustrato de CVR, dificultan la transferencia de carga a través de la interface electrodo/electrólito.

Figura E.2. Variación del potencial con (A) la resistencia de los poros (R_{poro}) y (B) capacitancia de almacenamiento (C_{alm}).



La **Figura E.2.B** muestra el impacto del potencial en la C_{alm} . En el caso de la espuma CVR, C_{alm} exhibe un comportamiento casi constante en todo el rango de potencial, atribuido al mecanismo de almacenamiento de doble capa eléctrica. Por otra parte, en el compuesto CoHCF(50mVs⁻¹)/CVR es posible distinguir un aumento

⁸³ ZHANG, Xiaojuan, *et al.* Óp. Cit.

de la Calm proveniente de los procesos faradaicos relacionados con la reacción de oxidación y reducción del Fe en el CoHCF ,y adicionalmente el almacenamiento no faradaico de la espuma CVR. En el electrodo CoHCF(-1.1V)/CVR se observa un incremento de la capacitancia en todo el intervalo de potencial, pero los procesos redox relacionados con el CoHCF tienen una contribución muy pequeña, lo que parece ser un poco contradictorio con lo observado en la caracterización voltamperométrica. Esta diferencia puede estar asociada a la diferente aproximación empleada por cada una de las técnicas electroquímicas. Finalmente, la película de CoHCF(5mmol)/CVR presenta un comportamiento similar a la espuma de CVR a bajo potenciales, pero la capacitancia incrementa a potenciales mayores a 0.4 V. Este refleja lo observado en la respuesta voltamperométrica del compuesto, y confirma la diferente naturaleza de esta película en comparación a la obtenida por los dos métodos de síntesis anteriores.

Anexo F. Análisis por XPS del electrodo CVR/CoHCF -1.1 V a diferentes estados de carga.

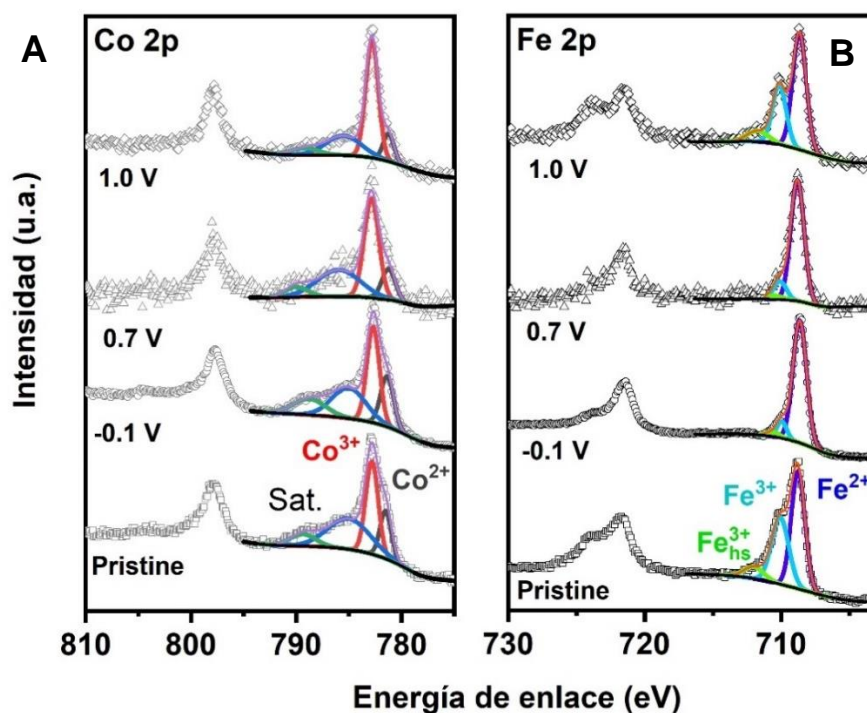
Con la finalidad de explicar el origen de los procesos faradáicos que tienen lugar en el CoHCF se efectuó un análisis mediante XPS. Para ello se sintetizaron 4 electrodos por la ruta de síntesis química, la formación de la plantilla de sacrificio de $\text{Co}(\text{OH})_2$ se llevó a cabo bajo las condiciones de potencial de -1.1 V y tiempo de 30 s. La estrategia consistió en ciclar el potencial de los electrodos desde el potencial de circuito abierto en dirección negativa al límite inferior de -0.1 V (Electrodo 1), en los otros dos electrodos el ciclado continuó en dirección positiva hasta 0.7 V (Electrodo 2) dónde han ocurrido los procesos a menor potencial y finalmente hasta 1 V (Electrodo 3) dónde se han llevado a cabo ambos procesos. La velocidad de barrido del potencial fue de $100 \mu\text{V s}^{-1}$ para conseguir la mayor transformación posible.

La **Figura F.1.A** presenta el espectro de alta resolución del nivel Co 2p. Como se señaló en el documento, el CoHCF depositado sobre el CVR (etiquetado como pristino) tiene mezcla de valencias tanto de $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$, como de $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$. Sin embargo, al barrer el potencial hacia el límite inferior, es evidente la disminución de las especies oxidadas, particularmente Fe^{III} . En el estado descargado (-0.1 V) se observó una señal fuerte a 782.7 eV la cual es asignada a $\text{Co}^{3+} 2p_{3/2}$, mientras el hombro a menor energía de enlace (781.5 eV) pertenece a $\text{Co}^{2+} 2p_{3/2}$ ⁸⁴. A medida que el material es cargado a 0.7 V, la señal correspondiente a $\text{Co}^{2+} 2p_{3/2}$ disminuye en intensidad y se desplaza a energías de enlace más altas. Esta variación es acompañada por el incremento en intensidad de la señal $\text{Co}^{3+} 2p_{3/2}$, indicando la

⁸⁴ QIU, Xiaoming, *et al.* Reverse microemulsion synthesis of nickel-cobalt hexacyanoferrate/reduced graphene oxide nanocomposites for high-performance supercapacitors and sodium ion batteries. *Applied Surface Science*, 2018, vol. 434, pp. 1285-1292.

oxidación de los átomos de Co^{2+} a Co^{3+} . Por el contrario, el espectro de alta resolución del nivel Fe 2p (Véase **Figura F.1.B**) no mostró alguna variación importante desde -0.1 a 0.7 V, predominando el pico a 708.7 eV correspondiente a Fe^{2+} 2p_{3/2}⁸⁵. Sin embargo, al incrementar el potencial hasta un valor de 1.0 V, en el espectro del Fe 2p se identifica un incremento en intensidad del pico a 710.2 eV relacionado con Fe^{3+} 2p_{3/2}⁸⁶, demostrando que a altos potenciales el Fe es electroquímicamente activo y ocurre la oxidación de los átomos de Fe^{2+} a Fe^{3+} .

Figura F.1. Espectros XPS de alta resolución. (A) Co 2p. (B). Fe 2p. Medidos Ex-situ a diferentes potenciales indicados en la Figura. En La Figura A sat. Indica los satélites relacionados con la presencia de Co^{2+} . En la figura B $\text{Fe}^{3+}_{\text{hs}}$ representa el Fe^{3+} en alto spin presente dentro del compuesto.

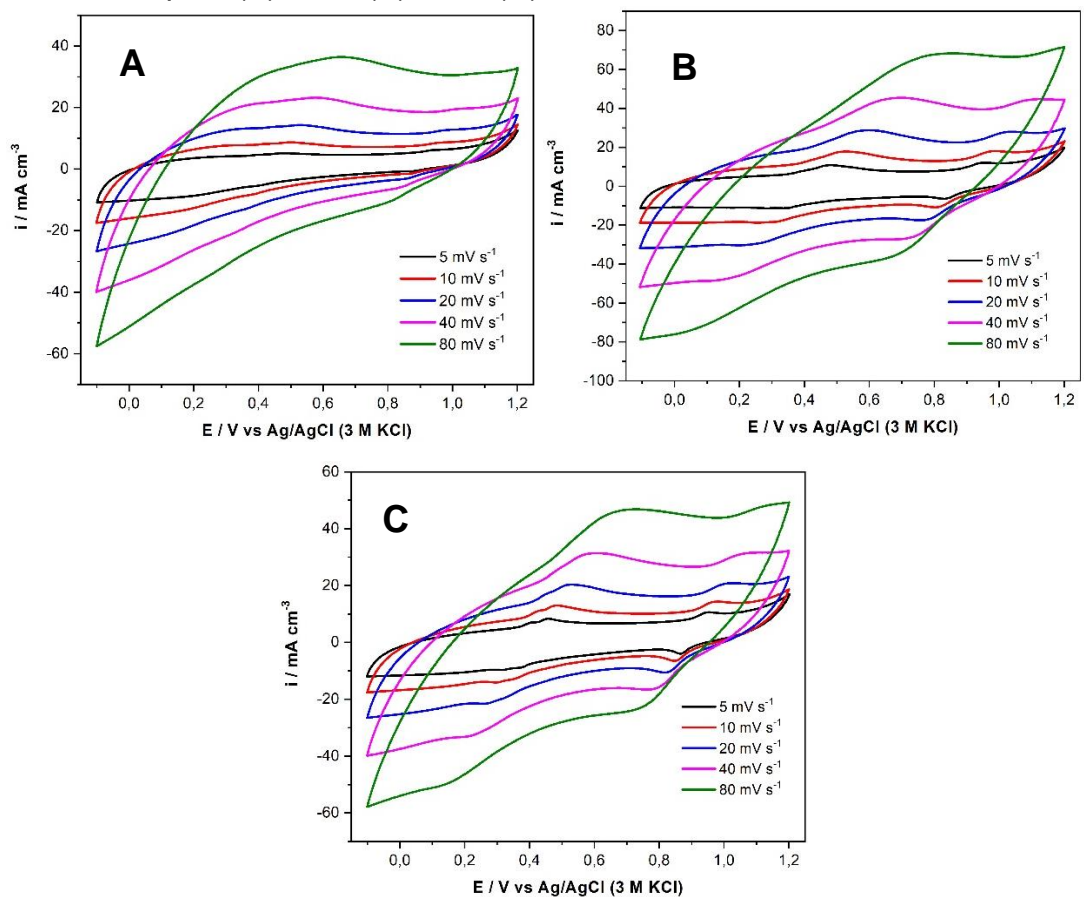


⁸⁵ ZHANG, Zhiyong; WANG, Jian-Gan y WEI, Bingqing. Óp. Cit.

⁸⁶ QIU, *et al.* Óp. Cit

Anexo G. Caracterización voltamperométrica de los compuestos CoHCF/CVR formados por el método química a diferentes tiempos ($E = -1.1$ V).

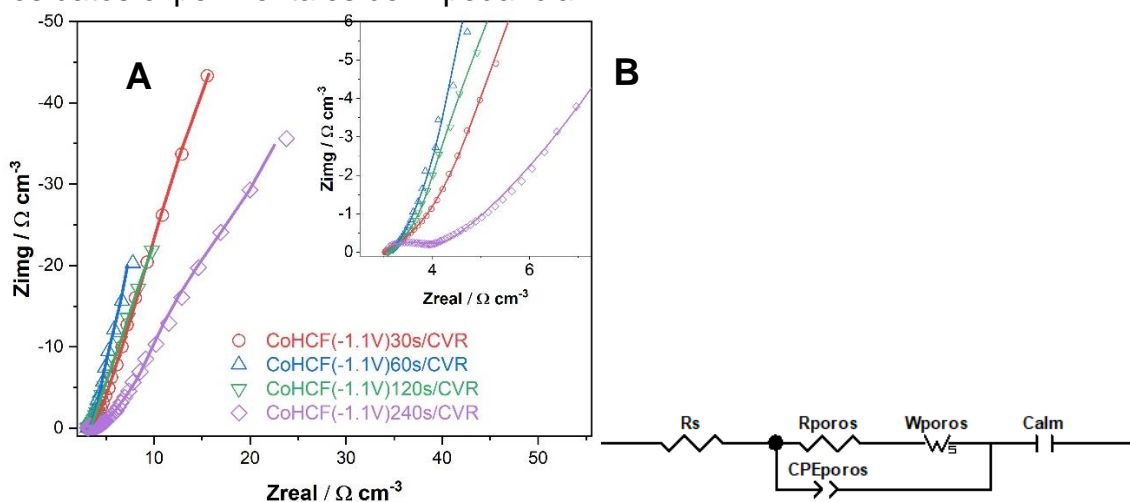
Figura G.1. Curvas de caracterización por voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido en electrolito acuoso 0.5 M Na_2SO_4 de los composites CoHCF(-1.1V)/CVR obtenidos por deposición potencioestática de $\text{Co}(\text{OH})_2$ a diferentes tiempos. (A) 30 s. (B) 60 s. (C) 240 s.



Anexo H. Caracterización mediante EIS de los materiales obtenidos por síntesis química

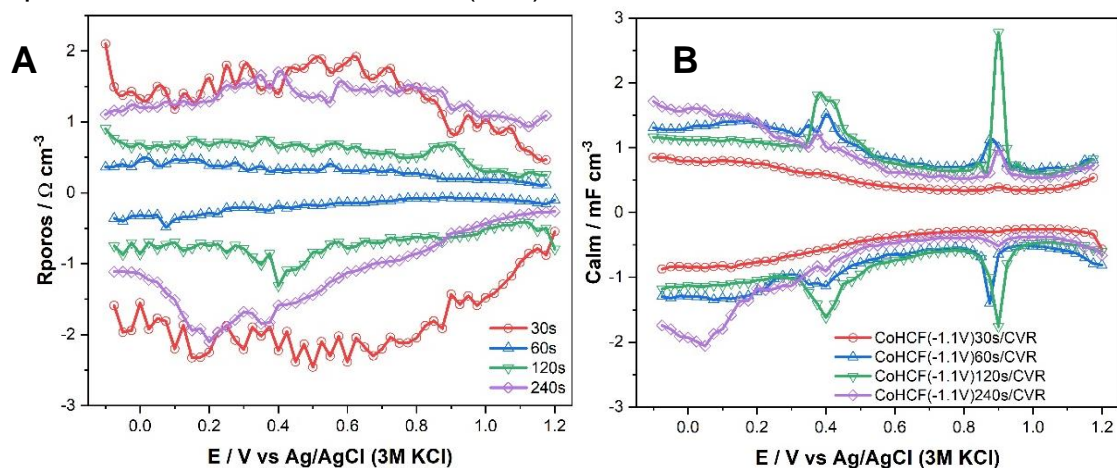
El efecto del tiempo de electrodeposición del $\text{Co}(\text{OH})_2$ en el desempeño electroquímico de los composites formados por síntesis química a -1.1V se estudió también por medio de EIS. Los espectros de impedancia se midieron utilizando la misma estrategia descrita en el **Anexo E**, pero en el rango de $-0.1 - +1.2\text{V}$. En la **Figura H.1.A y H.1.B** se presentan los diagramas de Nyquist medidos a 0.3V y el circuito eléctrico empleado para ajustar las curvas de impedancia de todos los materiales, respectivamente. Los espectros de Nyquist exhibieron un semicírculo en la región de altas y medias frecuencias relacionado con la resistencia y capacitancia de los poros; R_{poros} y C_{poros} . A bajas frecuencias la línea recta está asociada con los mecanismos de doble capa eléctrica y transferencia de carga involucrada en el almacenamiento de energía.

Figura H.1. Caracterización por espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) de los composites CVR/CoHCF(-1.1V) 30, 60, 120 y 240 s. (A) Diagramas de Nyquist medidos a 0.3V . (B) Circuito eléctrico equivalente empleado para ajustar los datos experimentales de impedancia.



Los valores de R_{poros} derivados del ajuste con el circuito equivalente se muestran en la **Figura H.2.A**. De acuerdo a los resultados, la menor resistencia se observa para la película formada a un tiempo de depósito de 60 s. Al incrementar el tiempo a 120 s se observa un pequeño incremento de este parámetro, lo que puede relacionarse al incremento en la cantidad de material depositado. Al continuar incrementando el tiempo de depósito, hasta 240 s, esta resistencia crece nuevamente. Este comportamiento está en línea con la variación de la capacidad de almacenamiento con la velocidad de barrido observado en esta película, **Figura 10B**.

Figura H.2. (A) Variación de la resistencia de los poros (R_{poros}) con el potencial impuesto durante la medición de las impedancias. (B) Efecto del potencial en la capacitancia de almacenamiento (C_{alm}).

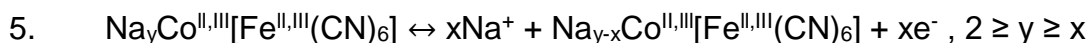


Por otro lado, los valores de la C_{alm} con el potencial se presentan en la **Figura H.2.B**. La variación de la capacitancia da lugar a un perfil similar a la respuesta de la corriente en la caracterización por voltamperometría cíclica, lo que muestra que C_{alm} reúne las contribuciones de doble capa originadas en el soporte de carbón, y faradáicas, provenientes del CoHCF. Estos resultados confirman la tendencia observada en la técnica de CV, es decir, el incremento en el tiempo de electrodeposición del $\text{Co}(\text{OH})_2$ hasta 120s permite más sitios activos para la formación de CoHCF, y mayor es la energía almacenada, tal y como lo demostraron los valores de capacidad. Sin embargo, los valores de C_{alm} para el tiempo de 240s

se encuentran en el rango intermedio debido a la cantidad excesiva del precursor. El mejor desempeño observado en los depósitos formados a 120 s se debe a un continuo incremento de la carga almacenada en el CoHCF con el tiempo de depósito de la plantilla ($\text{Co}(\text{OH})_2$), conjugado con la preservación de una baja resistencia al transporte de carga a través de los depósitos, identificada a altas frecuencias.

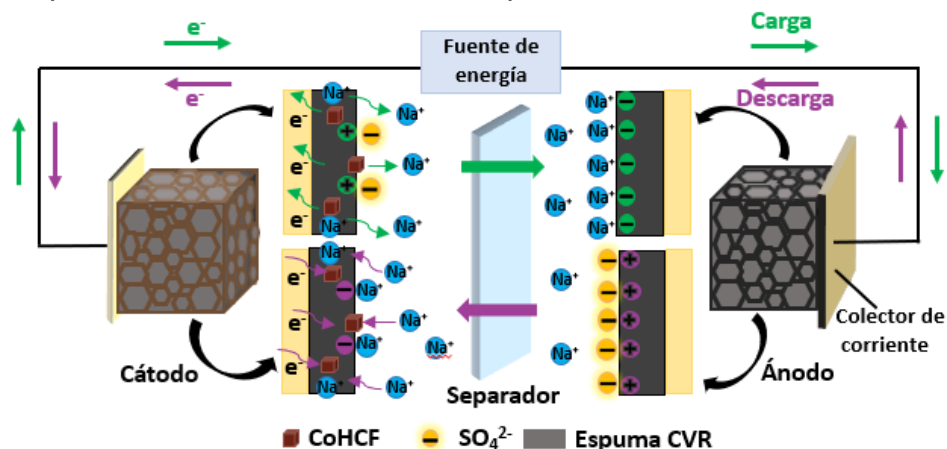
Anexo I. Evaluación práctica del electrodo CVR/CoHCF(-1.1V)120s.

Para evaluar la aplicación práctica del compuesto CoHCF(-1.1 V)120s/CVR en el almacenamiento de energía electroquímica, se ensambló un supercapacitor híbrido combinando el electrodo optimizado y el sustrato carbonoso tridimensional sin modificar como electrodo positivo y negativo, respectivamente. La **Figura I.1** ilustra modelo de carga/descarga del dispositivo ensamblado. Durante el proceso de carga, los iones Na^+ son extraídos de los canales de la estructura de marco abierto del CoHCF en el electrodo positivo, acompañado de la reacción de oxidación de los metales presentes en el PBA según la siguiente ecuación:



Simultáneamente, los electrones recorren el circuito externo polarizando negativamente el electrodo negativo y, por lo tanto, los iones Na^+ son adsorbidos electrostáticamente a través del mecanismo no faradáico de formación de la doble capa eléctrica. Durante el ciclo de descarga el proceso es invertido.

Figura I.1. Diagrama esquemático mostrando el proceso de carga/descarga en el dispositivo para el almacenamiento electroquímico de iones Na^+ .

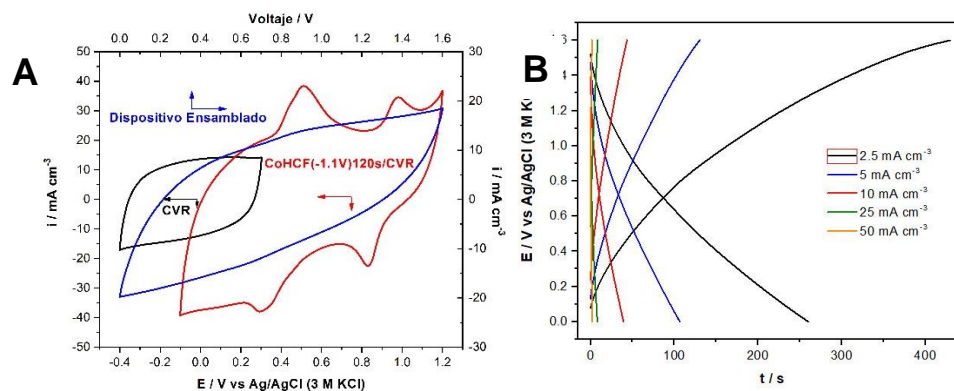


La ventana de potencial del electrodo CVR (-0.4V – +0.3V) encaja con la del electrodo positivo (-0.1V – +1.2V), lo cual indica que el dispositivo puede operar en el rango de potencial de 0V – 1.6V (Ver **Figura I.2.A**) sin la distorsión del voltamperograma a causa de reacciones secundarias como la reacción de evolución de oxígeno⁸⁷. De acuerdo al perfil mostrado por las curvas CV, el dispositivo ensamblado exhibió características capacitivas y pseudocapacitivas debido a la contribución de doble capa eléctrica y procesos faradáicos, respectivamente⁸⁸ [30].

⁸⁷ LU, Ke, *et al.* Cobalt hexacyanoferrate nanoparticles and MoO₃ thin films grown on carbon fiber cloth for efficient flexible hybrid supercapacitor. *Journal of Power Sources*, 2017, vol. 370, pp. 98-105.

⁸⁸ AUGUSTYN, V. *et al.* Óp. Cit.

Figura I.2. (A) Caracterización por la técnica de voltamperometría de los electrodos CoHCF(-1.1V)120s/CVR, CVR y el dispositivo ensamblado a la velocidad de barrido de 20 mV s^{-1} en el electrolito acuoso $0.5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$. (B) Perfiles de carga/descarga galvanostática del dispositivo híbrido CVR/CoHCF(-1.1V)120s//CVR a diferentes densidades de corriente.



Como se despliega en la **Figura I.2.B**, la carga/descarga galvanostática se llevó a cabo a diferentes densidades de corriente desde 2.5 a 50 mA cm^{-3} . Se puede apreciar que a bajas corrientes el proceso de carga es realizado a mayor tiempo respecto a la descarga, lo cual refleja deficiente reversibilidad electroquímica, probablemente asociado a la descomposición del electrolito (particularmente la oxidación del agua). Adicionalmente, la caída óhmica en la descarga la cual se asocia con la resistencia interna de los materiales de los electrodos es más pronunciada a mayores densidades de corriente⁸⁹. Por otro lado, los perfiles de carga/descarga también validan el comportamiento electroquímico híbrido.

La capacidad específica se calculó a partir de la capacitancia específica (C_s) y la ventana de potencial ($E_2 - E_1$) de descarga, donde i y Δt son la corriente y el tiempo de descarga, respectivamente, V es el volumen del cátodo y ánodo, y ΔE la ventana de potencial después de la caída óhmica, como se muestra en la siguiente ecuación⁹⁰:

⁸⁹ HE, Yafei, *et al.* Vacancy modification of Prussian-blue nano-thin films for high energy-density micro-supercapacitors with ultralow RC time constant. *Nano Energy*, 2019, vol. 60, pp. 8-16.

⁹⁰ ZHANG, Xiaojuan, *et al.* Óp. Cit.

$$Q_s = \left(C_s = \frac{i * \Delta t}{V * \Delta E} \right) * (E_2 - E_1)$$

Como se presenta en la **Figura I.3.A**, se obtuvo una alta capacidad específica de 786.8 mC cm⁻³ para el dispositivo a 2.5 mA cm⁻³. Cuando la densidad de corriente se incrementó 20 veces, a 50 mA cm⁻³, la capacidad se mantiene en 196.7 mC cm⁻³. En la misma figura se muestra la gráfica de Ragone, donde se representa la densidad de energía (E_s) y densidad de potencia (P_s) del dispositivo estimadas a partir de las siguientes ecuaciones⁹¹:

$$E_s = \frac{1}{7.2} * Q_s * \Delta E$$

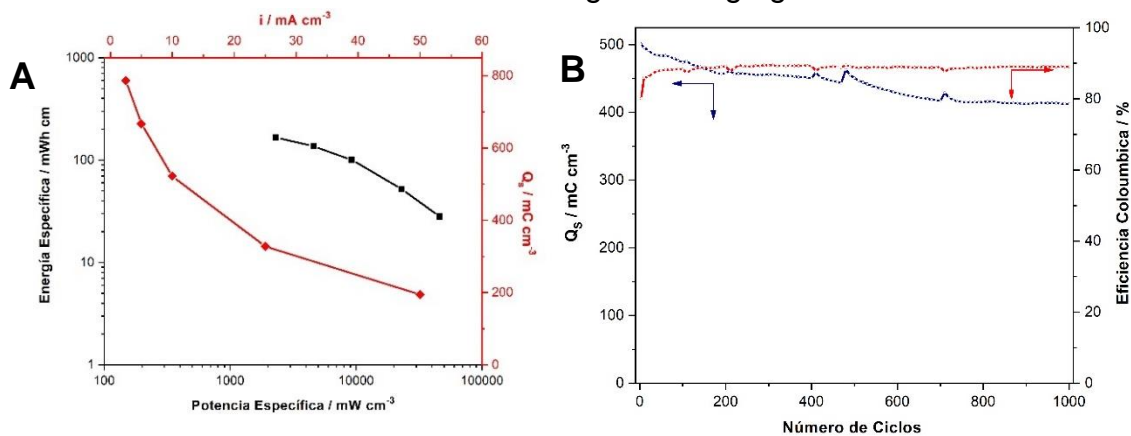
$$P_s = 3600 * \frac{E_s}{\Delta t}$$

El dispositivo entrega una densidad de energía de 166.2 mWh cm⁻³ a una densidad de potencia de 2301 mW cm⁻³. Incluso a una alta densidad de potencia de 46029 mW cm⁻³, el dispositivo mantiene una densidad de energía de 28.1 mWh cm⁻³.

Un parámetro importante de los dispositivos de almacenamiento de energía es la estabilidad al ciclado, por ello, se investigó la estabilidad de la capacidad de almacenamiento durante 1000 ciclos de carga/descarga galvanostática a una densidad de corriente de 10 mA cm⁻³, los resultados se observan en la **Figura I.3.B**. Después de 1000 ciclos la capacidad resultó ser 412.3 mC cm⁻³, correspondiendo a una retención de 82.5% de la capacidad inicial. Sin embargo, la eficiencia coulombica fue de solo 88.9%, lo que indica que una cantidad considerable de la carga almacenada durante el proceso de carga, no se recuperó durante la descarga. Esta irreversibilidad pudo estar relacionada con la descomposición del electrolito, pero también por reacciones de degradación de los componentes del dispositivo.

⁹¹ ZHANG, Xiaojuan, *et al.* Óp. Cit.

Figura I.3. (A) Curva de variación de la capacidad específica vs la densidad de corriente y gráfica de Ragone para el dispositivo CVR/CoHCF(-1.1V)120s//CVR. (B) Curva de variación de la capacidad específica ($i = 10 \text{ mA cm}^{-3}$) y eficiencia coloumbica con el número de ciclos de carga/descarga galvanostática.

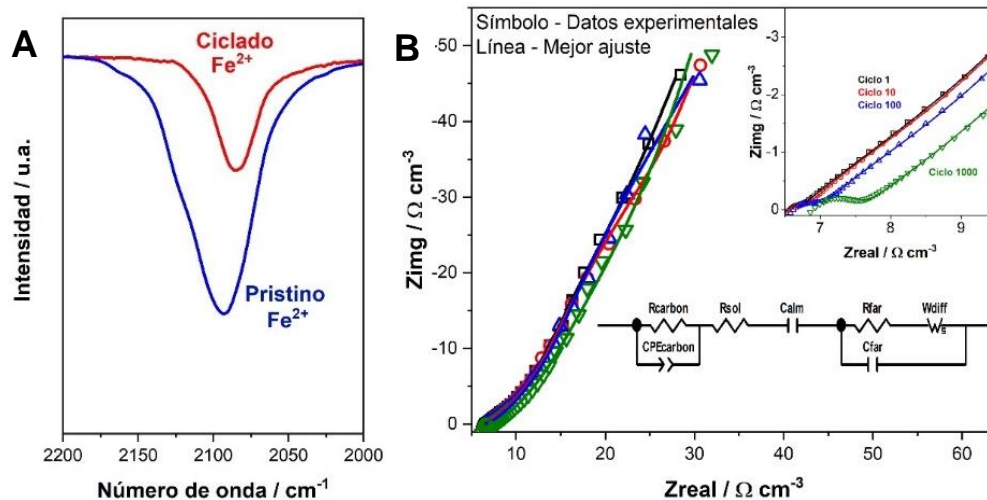


El espectro infrarrojo del electrodo positivo recién sintetizado exhibe una fuerte banda de absorción a 2094 cm^{-1} tal y como se observa en la **Figura I.4.A**. Este pico corresponde a la frecuencia de vibración de estiramiento del grupo ciano en la cadena $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-CN-Co}^{\text{II}}$ en el PBA⁹². Posterior al ciclado, la señal se desplaza a menores frecuencias (2084 cm^{-1}), lo que indica que los metales en el CoHCF se encuentran en menor estado de reducción.

La **Figura I.4.B** muestra los diagramas Nyquist medidos para el dispositivo ensamblado CVR/CoHCF(-1.1V)120s//CVR a diferentes ciclos durante el proceso de carga/descarga a largo plazo. Los datos experimentales fueron ajustados con el circuito equivalente mostrado en la misma figura. Donde R_{CARBON} representa la resistencia de la espuma CVR en paralelo con un elemento de fase constante $\text{CPE}_{\text{CARBON}}$; R_s la resistencia de la solución, C_{alm} capacidad de almacenamiento; R_{far} la resistencia de los procesos faradaicos; C_{far} la capacidad relacionada con los procesos farádicos del CoHCF y W_{diff} un elemento para representar la difusión de las especies en el CoHCF.

⁹² BERRETTONI, *et al.* Óp. Cit.

Figura I.4. (A) Comparación del espectro infrarrojo en la región de la banda ν CN del material catódico antes y después del ciclado. (B) Diagramas de Nyquist para el dispositivo durante el ciclado y el circuito eléctrico equivalente para ajustar los datos experimentales.



La variación de los espectros de impedancia del dispositivo con el ciclado muestra un incremento en el diámetro del semicírculo a altas frecuencias, junto con un considerable incremento de la resistencia de la solución. Sin embargo, las impedancias imaginarias a bajas frecuencias, que están relacionadas con la capacidad de almacenamiento, no se modificaron notoriamente con el número de ciclos. Este comportamiento muestra que la disminución de la capacidad de almacenamiento con el número de ciclos no se debe a una variación en el almacenamiento de energía en los electrodos, sino a variaciones en las resistencias involucradas en el dispositivo.