

Modificación De Sustratos Tridimensionales Carbonosos Mediante El Dopaje Con Nitrógeno Y
La Deposición De Hexacianoferrato De Níquel Para La Remoción Electroquímica De Iones De
Sodio Presentes En Aguas

Cristian Mauricio Díaz Becerra y Sergio Alejandro Martínez Gómez

Trabajo de Grado para Optar al Título de Ingeniero Metalúrgico

Directora

Elcy María Córdoba Tuta

Doctora en Ciencia y Tecnología de Materiales

Codirector

Juvencio Vázquez Samperio

Doctor en Tecnología avanzada

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físico-Químicas

Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales

Bucaramanga

2023

Dedicatoria

Hay muchos a quien agradecer y dedicar nuestro éxito, pero no hay suficientes palabras para escribirlo...

Agradecimientos

A la profesora Elyc María por su apoyo y paciencia durante la realización de la tesis.

A Juvencio Vázquez por su entrega al proyecto, constante guía y acompañamiento en cada una de las etapas de nuestra investigación.

A los compañeros de los laboratorios GIMBA y GIMAT por la amabilidad con la que nos trataron durante todo el proceso de pruebas dentro de cada laboratorio.

A nosotros mismos por no rendirnos ante las adversidades que conlleva el realizar un trabajo de investigación en electroquímica.

Tabla de Contenido

	Pág.
<i>Introducción</i>	12
1. Objetivos	14
1.1 Objetivo General	14
1.2 Objetivos Específicos	14
2. Fundamentación Teórica	15
3. Metodología	20
3.1 Protocolo de modificación de sustratos tridimensionales CVR mediante dopaje con nitrógeno	21
3.1.1 Preparación de la resina precursora de la espuma CVR dopada	21
3.1.2 Obtención de los sustratos CVR dopados con nitrógeno	21
3.1.3 Caracterización de las resinas precursoras.....	22
3.2.2 Proceso de deposición de NiHCF sobre los sustratos CVR modificados.....	23
3.2.3 Caracterización físico-química de los sustratos dopados con nitrógeno y recubiertos con NiHCF	23
3.3 Evaluación de la capacidad de remoción de iones de sodio de los sustratos modificados con urea y deposición de NiHCF en medio acuoso mediante las curvas GCD.	24
3.3.1 Caracterización electroquímica de los sustratos CVR	24
3.3.2 Evaluación de la remoción de iones de Na ⁺ de los sustratos con depósito de NiHCF.....	24
4. Resultados	25
4.1 Caracterización de las resinas por espectroscopia infrarroja	25

4.2 Caracterización fisicoquímica de los sustratos.....	27
<i>4.2.1 Caracterización por microscopía óptica confocal MOCOF</i>	<i>27</i>
<i>4.2.2 Espectroscopia Raman</i>	<i>30</i>
<i>4.2.3 Espectroscopia de fotoelectrones XPS.....</i>	<i>31</i>
4.3 Electrodeposición de NiHCF y caracterización electroquímica de los sustratos.....	34
<i>4.3.1 Electrodeposición de NiHCF por voltamperometría cíclica</i>	<i>34</i>
<i>4.3.2 Caracterización por CV a distintas velocidades de barrido.....</i>	<i>37</i>
<i>4.3.3 Curvas de absorción-desorción de iones Na⁺ a diferentes densidades de corriente.....</i>	<i>42</i>
<i>4.3.4 Capacidad de almacenamiento de los sustratos CVR con depósito de NiHCF</i>	<i>45</i>
5. Conclusiones	49
6. Recomendaciones.....	51
Referencias Bibliográficas	52
Apéndices.....	58

Lista de Tablas

	pág.
Tabla 1. Parámetros morfológicos de los poros en las espumas de poliuretano y CVR.....	30
Tabla 2. Variación en el % de área del pico relativo del XPS N1s	34
Tabla 3. Valores de remoción de iones Na ⁺ de los sustratos recubiertos con NiHCF.....	48

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1. Estructura de los análogos azul de prusia.....	19
Figura 2. Espectroscopia FT-IR de las resinas precursoras de los sustratos CVR estudiados...	27
Figura 3. Micrografías ópticas confocales de la plantilla y las espumas carbonizadas	29
Figura 4. Espectros Raman realizados a los sustratos CVR modificados y depositados con NiHCF	31
Figura 5. Espectroscopia de fotoelectrones XPS realizados a los sustratos CVR modificados scan N1s	33
Figura 6. Deposición de NiHCF sobre los sustratos CVR	36
Figura 7. Espectros Raman realizados a los sustratos CVR sin urea y U10 con depósito de NiHCF.....	37
Figura 8. Caracterización por CV de los sustratos CVR sin recubrimiento de NiHCF	39
Figura 9. Caracterización de los sustratos CVR recubiertos con NiHCF.....	42
Figura 10. Perfiles de absorción-desorción teórica de iones Na ⁺ a distintas densidades de corriente aplicadas en los sustratos CVR recubiertos con NiHCF.....	44
Figura 11. Remoción de iones Na ⁺ a diferentes densidades de corriente de los CVR recubiertos con NiHCF.....	47

Lista de Apéndices

	pág.
Apéndice A. Comparación entre depósito de NiHCF, Caracterización y GCD de los sustratos CVR sin urea y U10.....	58
Apéndice B. Comparación entre depósito de NiHCF, Caracterización y GCD de los sustratos CVR U15 y U20.....	59
Apéndice C. Comparación entre la Caracterización de los sustratos CVR modificados con/sin urea y con/sin NiHCF.....	60
Apéndice D. Comparación entre la Caracterización de los sustratos CVR modificados con/sin urea y con/sin NiHCF.....	61
Apéndice E. Comparación entre la Caracterización de los sustratos CVR modificados con/sin urea y con/sin NiHCF.....	62
Apéndice F. Distancia de separación de los picos de oxido-reducción para los sustratos con NiHCF.....	63
Apéndice G. Cálculo de la capacidad de remoción de iones alcalinos en los sustratos CVR.....	64
Apéndice H. Cálculo del % de área del pico relativo para el XPS scan N1s	65

Glosario

Análogos de azul de Prusia: compuestos similares al azul de Prusia, que pueden ser utilizados para mejorar las propiedades electroquímicas y la capacidad de remoción de iones de los sustratos.

Desionización capacitiva: proceso de remoción de iones de una solución utilizando dispositivos electroquímicos llamados capacitores o supercondensadores.

Dopaje con nitrógeno: introducción controlada de átomos de nitrógeno en la estructura de un material para alterar sus propiedades físicas y químicas.

F/cm³: unidad de medida que indica la capacidad específica de un material para almacenar carga eléctrica en relación a su volumen (Faradios por centímetro cúbico).

GCD (Curva de carga y descarga galvanostática): técnica electroquímica en la cual una corriente constante se aplica a una celda electroquímica y se registra la variación de carga (descarga) con respecto al tiempo.

NiHCF: hexacianoferrato de níquel, un compuesto utilizado como recubrimiento en sustratos para mejorar las propiedades electroquímicas y la capacidad de remoción de iones.

Voltamperometría cíclica: técnica electroquímica que utiliza una onda de voltaje para obtener información sobre las propiedades electroquímicas de una muestra.

Resumen

Título: Modificación De Sustratos Tridimensionales Carbonosos Mediante El Dopaje Con Nitrógeno Y La Deposición De Hexacianoferrato de Níquel Para La Remoción Electroquímica De Iones De Sodio Presentes En Aguas^{1*}

Autor: Cristian Mauricio Díaz Becerra y Sergio Alejandro Martínez Gómez^{2*3*}

Palabras Clave: Análogos de azul de Prusia, Espumas CVR, Dopaje, Voltamperometría, Remoción de iones.

Descripción: El proceso de desionización capacitiva (CDI) se ha venido investigado como una alternativa más eficaz y económica a los procesos actualmente usados en la desalinización del agua (ósmosis inversa y destilación térmica) y en respuesta a la problemática de escasez de agua dulce en zonas de ubicación remota. Una de las principales líneas de estudio, con relación al proceso CDI, es el desarrollo de nuevos materiales para electrodos con mayor capacidad y eficiencia de almacenamiento de iones; estudios previos han sugerido el uso de materiales carbonosos y análogos de azul de Prusia (PBA) como potenciales alternativas para tales propósitos; sin embargo, estos materiales por sí mismos presentan deficiencias en sus propiedades que disminuyen su capacidad de remoción de iones cuando se usan de forma independiente. En este trabajo se sintetizaron y modificaron sustratos tridimensionales de Carbono Vítreo Reticular (CVR) mediante el dopaje con nitrógeno introducido en diferentes relaciones molares de ácido/urea (1:0, 1:10, 1:15 y 1:20), la funcionalización de sus superficies por ultrasonido, y la deposición de hexacianoferrato de níquel (NiHCF) para la remoción de iones alcalinos en dispositivos de desionización capacitiva. Mediante pruebas de caracterización electroquímica, como voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido de potencial (5, 10, 15, 20, 30 y 40 mV/s) y pruebas de carga y descarga galvanostática (GCD) a diferentes densidades de corrientes (0.025, 0.05, 0.1, 0.25, 0.5 y 1 mA/cm³), se evaluaron las propiedades electroquímicas de los sustratos modificados. Se realizaron análisis FT-IR, Raman y XPS para analizar las propiedades fisicoquímicas de los sustratos, identificando grupos funcionales de nitrógeno, como N-Q, Nox, N5 y N6. Los resultados obtenidos revelaron que el sustrato CVR sin urea mostró la mayor capacidad de remoción de iones de sodio (177.35 µg/g) de los sustratos analizados, seguido por el sustrato con relación ácido/urea 1:15 y depósito de NiHCF (42,03 µg/g), lo que no respalda la hipótesis inicial de que el dopaje con urea aumenta la eficacia.

^{1*} Trabajo de Grado

^{2**} Facultad de ingenierías físico-química. Escuela de Ingeniería metalúrgica y ciencia de los materiales.

Director: Elcy María Córdoba Tuta. Doctora en Ciencia y Tecnología de Materiales.

³Codirector: Juvencio Vásquez Samperio. Doctor en Tecnología avanzada.

Abstract

Title: Modification of Three-Dimensional Carbon Substrates Through Nitrogen Doping and Nickel Hexacyanoferrate Deposition for Electrochemical Removal of Sodium Ions Present in Water^{4*}

Author(s): Cristian Mauricio Díaz Becerra y Sergio Alejandro Martínez Gómez⁵

Key Words: Prussian Blue, RVC foams, Doping, Electrochemical Characterization.

Description: The Capacitive Deionization (CDI) process has been investigated as a more effective and cost-efficient alternative to currently used methods in water desalination (reverse osmosis and thermal distillation), addressing the issue of freshwater scarcity in remote locations. One of the primary research directions in the context of the CDI process is the development of new electrode materials with higher ion storage capacity and efficiency. Previous studies have suggested the use of carbonaceous materials and Prussian Blue analogs (PBA) as potential alternatives for such purposes; however, these materials on their own exhibit deficiencies in their properties that reduce their ion removal capacity when used independently. In this work, three-dimensional Reticular Glassy Carbon (RGC) substrates were synthesized and modified through nitrogen doping introduced in different molar ratios of acid/urea (1:0, 1:10, 1:15, and 1:20), surface functionalization by ultrasonication, and deposition of nickel hexacyanoferrate (NiHCF) for alkaline ion removal in capacitive deionization devices. Electrochemical characterization tests, such as cyclic voltammetry at different potential sweep rates (5, 10, 15, 20, 30, and 40 mV/s) and galvanostatic charge-discharge tests (GCD) at different current densities (0.025, 0.05, 0.1, 0.25, 0.5, and 1 mA/cm³), were conducted to assess the electrochemical properties of the modified substrates. FT-IR, Raman, and XPS analyses were performed to examine the physicochemical properties of the substrates, identifying nitrogen functional groups such as N-Q, Nox, N5, and N6. The results obtained revealed that the RGC substrate without urea exhibited the highest sodium ion removal capacity (177.35 µg/g) among the analyzed substrates, followed by the 1:15 acid/urea ratio substrate with NiHCF deposition (42.03 µg/g). This finding does not support the initial hypothesis that urea doping enhances efficiency.

^{4*} Degree Work

⁵Faculty of physical-chemical Engineering. Metallurgical engineering and Materials' science School. Director: Elcy Maria Cordoba Tuta. PhD in Materials' Science and Technology. Co-Director: Juvencio Vázquez Samperio. PhD in advanced technologies.

Introducción

Apenas el 0.5% del total de agua de la superficie terrestre se presenta en forma de agua dulce apta para el consumo humano, sin embargo, esta reserva escasa no se distribuye de manera uniforme en nuestro planeta (Levine, 2020). Más de 4 mil millones de personas a nivel mundial sufren por la escasez de agua, principalmente quienes viven en regiones subdesarrolladas. Para mitigar el problema, se ha considerado la desalinización del agua de mar. Existen algunos métodos de desalinización usados actualmente como la ósmosis inversa (RO *en inglés*) y la destilación térmica, sin embargo, la alta inversión de capital humano y el alto consumo energético limitan su uso a gran escala en zonas rurales, áreas subdesarrolladas e islas (Xu, J. et al., 2020).

La desionización capacitiva (CDI *en inglés*) es una tecnología de desalinización que se ha investigado desde los años 1960's, esta técnica reduce el uso de membranas propensas a la adhesión de partículas indeseadas, aunque con menor eficiencia y mayores costos, lo que ha limitado su uso respecto a otros métodos de desalinización. Sin embargo, para aprovechar las ventajas que ofrece la CDI, las investigaciones actuales deben enfocarse en mejorar la capacidad de almacenamiento de los iones sodio de los electrodos y su estabilidad química con el objetivo de ampliar el campo de aplicación de esta tecnología (Liu et al., 2020). Se han estudiado los análogos de azul de Prusia (PBAs), como el NiHCF, para la fabricación de electrodos que almacenan el ion sodio, no obstante, la baja retención de capacidad (Lumley et al., 2020) y la baja conductividad eléctrica han limitado su uso hasta ahora. En estudios recientes se han empleado espumas de carbono vítreo reticulado (CVR) como sustrato para depositar el PBA y mejorar la conductividad eléctrica (Calixto-Lozada et al., 2021). Con la idea de mejorar la conductividad eléctrica y la mojabilidad de las espumas CVR, en el presente trabajo de investigación se estudió

la modificación de los sustratos de CVR mediante su dopaje con nitrógeno y el crecimiento de PBA para remover iones alcalinos de aguas salinas mediante el método CDI.

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

Modificar las propiedades de los sustratos tridimensionales a base de carbono mediante el dopaje con nitrógeno y la deposición de hexacianoferrato de níquel para la remoción y almacenamiento de iones de sodio.

1.2 Objetivos Específicos

Sintetizar y caracterizar espumas CVR dopadas con nitrógeno empleando diferentes concentraciones del agente dopante para su posterior análisis fisicoquímico.

Estudiar la modificación de la superficie de las espumas utilizando un método químico para la generación de grupos funcionales.

Depositar Hexacianoferrato de níquel sobre la superficie de los sustratos CVR y evaluar por técnicas electroquímicas sus capacidades de almacenamiento de iones de sodio en una solución simulada de NaCl.

2. Fundamentación Teórica

Con el aumento sostenido en la demanda de agua potable, surge la necesidad de adoptar tecnologías de desalinización de menor costo y consumo energético. En la actualidad, la ósmosis inversa (RO) y la destilación térmica son los procesos de desalinización más utilizados. Aunque el consumo energético de la RO es menor que en la destilación térmica, los altos costos de inversión de capital, de consumo de energía y mantenimiento de las membranas han limitado las aplicaciones de esta técnica a gran escala en zonas de menor desarrollo. Es por esto que se han propuesto varias técnicas electroquímicas cuyos principios operativos varían a los usados por RO y cuya eficiencia cíclica y reversibilidad ofrecen diversas oportunidades de avance en las tecnologías de desalinización (Srimuk et al., 2020; Xu, J. et al., 2020).

Una de las mencionadas técnicas electroquímicas que se encuentran en estudio actualmente para la desalinización de aguas es la deionización capacitiva (CDI) o también conocida como electroadsorción. La CDI es una tecnología que se fundamenta en el principio de almacenamiento de iones en la doble capa eléctrica de electrodos con cargas positivas/negativas y la liberación de los mismos en el proceso de descarga (Liu et al., 2020). Estos procesos recuperan parcialmente la energía empleada durante su operación, por lo que los dispositivos que utilizan esta tecnología tienen doble función como unidades de desalinización y de almacenamiento de energía (Srimuk et al., 2020).

La CDI como método de desalinización se estableció en las décadas de 1960 y 1970, impulsada por los logros pioneros de John W. Blair. No obstante, un enfoque significativo hacia estos procesos no se materializó sino hasta la década de 1990, a partir de entonces esta tecnología ha experimentado un continuo desarrollo, caracterizado por avances significativos en la síntesis de

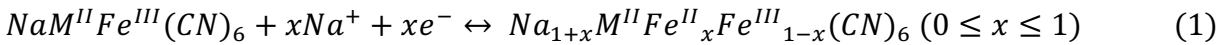
materiales empleados como electrodos. (X. Xu, Zhang, et al., 2020). El proceso CDI presenta ciertas ventajas operativas respecto a la RO al no requerir bombas de alta presión, tener una facilidad de integración de energías renovables como fuentes de energía, ser menos propenso al ensuciamiento y a las disminuciones de rendimiento relacionados con la escala y además por ser de fácil operación (Liu et al., 2020). En la fabricación de electrodos CDI se han usado comúnmente materiales carbonosos debido a su bajo precio y mayor estabilidad (Cheng et al., 2019). En el proceso convencional, los materiales basados en solamente carbono emplean el mecanismo de inmovilización electrostática de iones para captar e inmovilizar los iones en las cavidades o poros del material carbonoso. No obstante, tales materiales exhiben limitaciones en cuanto a conductividad eléctrica y capacidad de almacenamiento incluso teniendo en cuenta el uso de membranas o la inversión de voltaje. Los valores comunes de capacidad de almacenamiento para estos materiales en el proceso CDI están en el rango de 10-30 mg g⁻¹, pero se pueden alcanzar rangos de 20-60 mg g⁻¹ mediante el uso de membrana y el aumento de la salinidad de la solución. Como ejemplo, el carbón activado logra una capacidad de desalinización entre 3-27 mg g⁻¹ con una eficiencia de carga mayor al 70% en una solución con una concentración de sal mayor a 100 mM (Srimuk et al., 2020). Se ha venido estudiando anteriormente el mejoramiento del rendimiento electroquímico de los materiales de carbono mediante su modificación, es así que la introducción de heteroátomos en su estructura es una forma de mejorar la capacidad de adsorción de estos materiales (Cheng et al., 2019). Estudios basados en el efecto de los agentes dopantes sobre el desempeño en almacenamiento de carga de estos materiales han mostrado al nitrógeno como el mejor elemento dopante para estos casos, alcanzándose valores de capacitancia en espumas de carbón vítreo reticulado (CVR) dopadas con nitrógeno de 3.57, 3.20, 2.25, 1.45 y 0.63 mF cm⁻³ a densidades de corriente de 5, 10, 20, 40 y 80 A cm⁻³ respectivamente (Vazquez-samperio et al.,

2020a; Xu, X., Zhang et al., 2020). En 2015, Pan y sus colaboradores desarrollaron una familia de electrodos para CDI basados en el grafeno dopado con nitrógeno donde se evidenció que el nitrógeno mejoraba el rendimiento en el proceso CDI del material base (grafeno)(Xu, X. et al., 2020b). La incorporación de nitrógeno altera la matriz de carbono formando una estructura menos defectuosa, que, a su vez, mejora la conductividad eléctrica, la capacidad de almacenamiento y la mojabilidad de los electrodos de carbono. Se pueden encontrar tres clases de nitrógeno dopado: Nitrógeno Piridínico, Nitrógeno Pirrólico y Nitrógeno Grafitico. Se ha observado que las especies de N-Q (grafítico) son favorables para mejorar la conductividad eléctrica. Por otro lado, las especies de N pirrólico y N piridínico contribuyen a mejorar la capacidad de adsorción de iones en estos materiales. Por ejemplo, se ha encontrado que las especies de N. Pirrólico y N. Piridínico aumentan la capacidad de almacenamiento del grafeno de 3.8 mg g^{-1} a 4.8 mg g^{-1} (Srimuk et al., 2020; Xu, X. et al., 2020b). En otro estudio, Yusuke Yamauchi reportó la fabricación de tubos de carbono dopados con nitrógeno con una excelente estabilidad cíclica y una capacidad de desalinización máxima de 56.9 mg g^{-1} (Xu, X. et al., 2020a). El dopaje con nitrógeno también puede mejorar la estabilidad cíclica de los materiales carbonosos porosos al incrementar la actividad de reducción del oxígeno disuelto, previniendo así la degradación del material carbonoso (Xu, X. et al., 2020b). En 2018 se estudió el dopaje con nitrógeno en esferas de carbono con el objetivo de mejorar su estabilidad, y el material sintetizado mostró una retención del 79.6% después de 50 ciclos en un dispositivo asimétrico (Luo, J. et al., 2018).

Los materiales de electrodos convencionales para CDI que emplean el mecanismo de electroadsorción están principalmente limitados por la capacidad máxima de adsorción de iones, de manera que nuevos materiales con principios de almacenamiento de carga diferentes se están investigando, por ejemplo, aquellos que involucran reacciones químicas o electroquímicas

reversibles para almacenar y liberar iones en su estructura son una excelente propuesta para aplicaciones de desalinización y almacenamiento de energía (Cheng et al., 2019). Los análogos de Azul de Prusia (PBAs *en inglés*), son materiales de inserción 3D muy prometedores para la fabricación de electrodos que permiten almacenar el ion sodio en aplicaciones de desalinización debido a sus estructuras abiertas con amplios espacios que permiten insertar y extraer iones alcalinos (Li et al., 2019). Su relativamente fácil y económica obtención, mediante reacciones de precipitación, los hace unos candidatos excepcionales para aplicaciones de desalinización a gran escala. La fórmula nominal de estos materiales es $A_xMFe(CN)_6 \cdot nH_2O$ (A es el ion de metal alcalino y M es un ion de metal de transición, $(1 \leq x \leq 2)$).

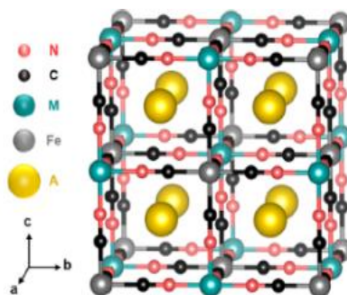
La reacción electroquímica entre estos compuestos y los iones Na^+ , es:



En la Figura 1 se esquematiza la estructura cristalina de los PBA. Los sitios ubicados en el centro de los cubos son ocupados por los iones A en la desalinización y el nivel de ocupación está directamente relacionado con el estado de oxidación de los iones Fe. Cuando se tienen todos los iones Fe como Fe^{III} la cantidad máxima de iones A por unidad de fórmula empírica es 1. Por otra parte, cuando todos los iones Fe están como Fe^{II} , la cantidad máxima de iones A por unidad de fórmula empírica es 2 (Lumley et al., 2020)

Figura 1.

Estructura de los análogos azul de prusia.



Nota. En esta figura se aprecia de forma esquemática la estructura cristalina de los análogos de azul de prusia (Lumley et al., 2020).

Los PBAs destacan por su capacidad de absorción, superando consistentemente los 59.9 mg g^{-1} , una característica que resulta difícil de alcanzar con materiales carbonosos según se indicó en un estudio (Cheng et al., 2019). Además, la literatura especializada en estos materiales ha documentado capacidades de desalinización que varían en un rango amplio, oscilando entre 32 y 130 mg g^{-1} (Srimuk et al., 2020). También, se han registrado notables valores de capacidad de descarga que llegan hasta 209 mAh g^{-1} , y se ha observado una estabilidad cíclica del 78.3% después de 100 ciclos. Este desempeño se demostró en 2014 con el material $\text{Na}_2\text{Mn}[\text{Mn}(\text{CN})_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Lee et al., 2014). En otro estudio en 2016, un PBA con fórmula $\text{Na}_{0.65}\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]@\text{C}$ mostró una capacidad de descarga de 130 mAh g^{-1} con una eficiencia cíclica de 90% después de 2000 ciclos a un voltaje y densidad de corriente de 3.0V versus Na^+/Na y 50 mA g^{-1} respectivamente (Jiang et al., 2016). Actualmente se ha obtenido un PBA que involucra el níquel en su estructura (NiHCF) que tiene una capacidad de retención de casi 100% tras 200 ciclos y una capacidad de almacenamiento de carga de 65 mAh g^{-1} en una solución de 0.6M de NaCl, tal valor de capacidad de retención es el más alto para 200 ciclos que se conoce entre los PBA. Mediante una activación de los sitios de almacenamiento de sodio por grabado superficial en las estructuras de NiHCF se

logró mejorar la estabilidad cíclica de 76.9% a 83.2% después de 5000 ciclos (Lumley et al., 2020; Ren et al., 2017).

Aunque los PBAs tienen buena estabilidad cíclica y buenas capacidades de almacenamiento, presentan una conductividad electrónica inferior a la de los materiales basados en carbono, por lo que es necesario el uso de aditivos de carbono para optimizar su capacidad de carga (Srimuk et al., 2020). Las investigaciones han estudiado el desempeño de los PBAs en electrodos 2D. Actualmente, hay estudios que se están enfocando en crear electrodos 3D con deposición de PBA, sin embargo, de momento hay pocos de ellos en la literatura. Las espumas CVR son materiales carbonosos tridimensionales con un alto volumen de poros abiertos (96-98%), una baja resistividad eléctrica ($40 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$) y una gran área superficial. Dicho material es candidato como material base para electrodos puesto que mejora la difusión y el transporte de iones, además de mejorar las propiedades de conductividad eléctrica del PBA. Con base en lo anterior y con el objetivo de crear un electrodo con propiedades electroquímicas aún superiores para su aplicación en la remoción de iones Na^+ , la modificación de las espumas CVR mediante el dopado con nitrógeno y la deposición de PBA sobre el material es una idea novedosa que permite seguir avanzando en el campo de la desalinización y el almacenamiento de carga.

3. Metodología

La experimentación del proyecto se llevó a cabo siguiendo el proceso descrito a continuación.

3.1 Protocolo de modificación de sustratos tridimensionales CVR mediante dopaje con nitrógeno

3.1.1 Preparación de la resina precursora de la espuma CVR dopada

Se preparó la resina precursora para la elaboración de las espumas CVR dopadas, siguiendo la metodología desarrollada por el grupo de investigación GIMAT, partiendo de una solución compuesta de ácido nítrico 2×10^{-3} N, y sacarosa 0,4 g/mL. Como agente aportador de nitrógeno para el dopante se adiciona urea en 4 relaciones molares de ácido/urea (Vazquez-samperio et al., 2020a) 1: 0, 1: 10, 1: 15, 1: 20. Luego las soluciones fueron introducidas a la estufa a 80°C por un periodo de 48 horas. Después de este tiempo el material obtenido se diluyó con 3 mL de agua desionizada por cada 15 mL de resina, y así se obtuvo la fluidez óptima que permitió una adecuada impregnación de las espumas de poliuretano que fueron sacrificadas.

Las resinas obtenidas se caracterizaron mediante la técnica de espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) empleando un espectrofotómetro CARY 630, en un rango de longitud de onda de 650 a 4000 cm^{-1} , para analizar el efecto del agente dopante en la polimerización de las resinas.

3.1.2 Obtención de los sustratos CVR dopados con nitrógeno

Las espumas RVC fueron fabricadas a través del método de réplica sobre espuma de sacrificio de Poliuretano de 22 PPI, las cuales fueron cortadas en forma prismática con dimensiones aproximadas de 1 cm * 1 cm * 4 cm. Una vez impregnadas las espumas con las resinas previamente preparadas, el exceso de resina fue removido por medio de rodillos.

Posteriormente las espumas impregnadas fueron sometidas a una etapa de curado a 250°C en un horno tipo mufla [DENTSPLY Vulcan 3-550 PD] con una rampa de calentamiento de 1°C/minuto, y un tiempo de sostenimiento de 1 hora a la temperatura de curado mencionada.

Finalmente se hizo un tratamiento de carbonización en atmósfera de gas de nitrógeno en un horno tubular [Carbolite Gero TZF 15/450] con una rampa de calentamiento de 3°C/minuto y un sostenimiento de 1 hora a 1000°C.

3.1.3 Caracterización de las resinas precursoras

Se utilizó la técnica de espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) empleando un espectrofotómetro CARY 630, en un rango de longitud de onda de 650 a 4000 cm^{-1} para analizar el efecto del agente dopante en la preparación de los 4 tipos de resinas precursoras.

3.1.4 Caracterización de los sustratos CVR dopados con nitrógeno

Se emplearon diferentes técnicas de caracterización a través de las cuales se analizaron las espumas CVR previamente obtenidas. La evaluación de las características morfológicas (diámetro de poro y espesor de ligamento) se realizó mediante el equipo de microscopía óptica confocal [Hirox KH-7700]. Se analizó el efecto de la cantidad de agente dopante en el sustrato CVR mediante espectroscopia Raman empleando un espectrómetro Thermo Scientific con un láser de 532 nm y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) usando el espectrómetro K-Alpha del Thermo Scientific.

3.2 Deposición de NiHCF sobre la superficie de los sustratos carbonosos modificados

3.2.1 Tratamiento de la superficie de los sustratos CVR dopados con nitrógeno

Los sustratos CVR se sometieron a una etapa de baño ultrasónico para la incorporación de grupos funcionales en la superficie de los sustratos con el fin de activar su superficie y mejorar la interacción de los sustratos con los electrolitos. Inicialmente los sustratos fueron sumergidos en acetona durante 30 minutos en el equipo ultrasónico, seguido por un baño en H_2SO_4 1M por el mismo período de tiempo. Finalmente, se realizó un último baño con acetona durante otros 30

minutos en el equipo. Después de completar los tres baños, se dejaron secar al menos 48 horas en el ambiente del laboratorio.

3.2.2 Proceso de deposición de NiHCF sobre los sustratos CVR modificados

El depósito de NiHCF sobre los sustratos carbonosos se realizó electroquímicamente por voltametría cíclica empleando un potenciostato-galvanostato [AutoLab PGSTAT204] a una velocidad de barrido de 50 mV/s en una ventana de potencial de -0,4 V hasta 0,8 V, durante 100 ciclos usando un electrodo de referencia de Ag/AgCl (KCl 3M), un alambre de platino en forma de espiral como contraelectrodo y el sustrato carbonoso como electrodo de trabajo, el barrido se realizó de potenciales positivos a negativos.

El electrolito usado estuvo compuesto de tres soluciones; NaNO_3 [0,25 M], $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ [2 mM] y $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ [2 mM]. Dichas soluciones se añadieron en partes iguales 1: 1: 1 en el respectivo orden de mención.

3.2.3 Caracterización físico-química de los sustratos dopados con nitrógeno y recubiertos con NiHCF

Por medio del espectrómetro Raman Thermo Scientific y un láser de 532 nm se analizó la composición de los depósitos de NiHCF sobre las espumas y se identificaron los estados de oxidación de los metales de transición. Mediante espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) usando un espectrómetro K-Alpha de la marca Thermo Scientific se identificaron los grupos funcionales nitrogenados presentes en los sustratos.

3.3 Evaluación de la capacidad de remoción de iones de sodio de los sustratos modificados con urea y deposición de NiHCF en medio acuoso mediante las curvas GCD.

3.3.1 Caracterización electroquímica de los sustratos CVR

Todas las caracterizaciones electroquímicas de los sustratos se realizaron mediante el potenciotato-galvanostato [AutoLab PGSTAT204]. Las curvas por voltamperometría cíclica (CV) se realizaron a las velocidades de potencial de barrido de 5, 10, 15, 20, 30 y 40 mV/s, a los sustratos con/sin depósito de NiHCF usando como contraelectrodo un electrodo de grafito y un electrodo de referencia de Ag/AgCl (KCl 3M) en una solución de NaCl [0,6 M]. De igual manera en el mismo electrolito se realizaron las curvas galvanostáticas de carga y descarga (GCD) usando las densidades de corriente de 0.025, 0.05, 0.1, 0.25, 0.5 y 1 mA/cm³ empleando los electrodos de grafito y Ag/AgCl (KCl 3M). Estos ensayos mencionados se realizaron con el fin de analizar el efecto de la urea y el NiHCF en el comportamiento electroquímico de los sustratos obtenidos y para determinar la capacidad de remoción de iones Na⁺.

3.3.2 Evaluación de la remoción de iones de Na⁺ de los sustratos con depósito de NiHCF

La capacidad de remoción de iones de Na⁺ fue calculada a través de las curvas galvanostáticas de carga y descarga (GCD) obtenidas para los sustratos con depósitos de NiHCF, El cálculo realizado para obtener las capacidades de remoción de iones de sodio de los sustratos en microgramos de sodio removido por centímetro cúbico de sustrato ($\mu\text{g}/\text{cm}^3$) se explica en el Apéndice G. Para los cálculos de remoción en microgramos de sodio removidos por gramo de electrodo se usó la densidad promedio de los sustratos (60 mg/cm³) obtenida en el laboratorio.

4. Resultados

En esta sección se presentan los resultados obtenidos en la investigación que se centra en la modificación de sustratos 3D carbonosos para la remoción electroquímica de iones de sodio presentes en aguas. A lo largo de este estudio se modificó la estructura de los sustratos CVR al dopar con nitrógeno en relaciones de ácido nítrico y urea de 1: 0, 1: 10, 1: 15 y 1: 20 recibiendo las denominaciones de SU; U10; U15; y U20 respectivamente y depositando electroquímicamente hexacianoferrato de níquel (NiHCF) sobre los sustratos para analizar cómo se ve afectada la remoción de iones de los sustratos. Los resultados incluyen la caracterización tanto de la resina como de los sustratos modificados y recubiertos con NiHCF, mediante técnicas de FT-IR, microscopía óptica confocal, Raman, espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS), voltamperometría cíclica (CV) y crono potenciometría (curvas GCD) así como un cálculo de la remoción de iones de sodio. Estos resultados mencionados ofrecen una visión clara sobre el efecto del dopaje de nitrógeno con urea y la deposición de NiHCF en los sustratos CVR para la remoción de iones de sodio.

4.1 Caracterización de las resinas por espectroscopia infrarroja

Mediante el análisis de FT-IR presentado en la figura 2 se identificaron los distintos grupos funcionales y enlaces químicos presentes en las resinas precursoras para la obtención de los sustratos CVR, con el fin de estudiar el efecto de la urea en la polimerización de la resina.

El espectro denominado sin urea es la resina de comparación que se usó para analizar el efecto de la urea.

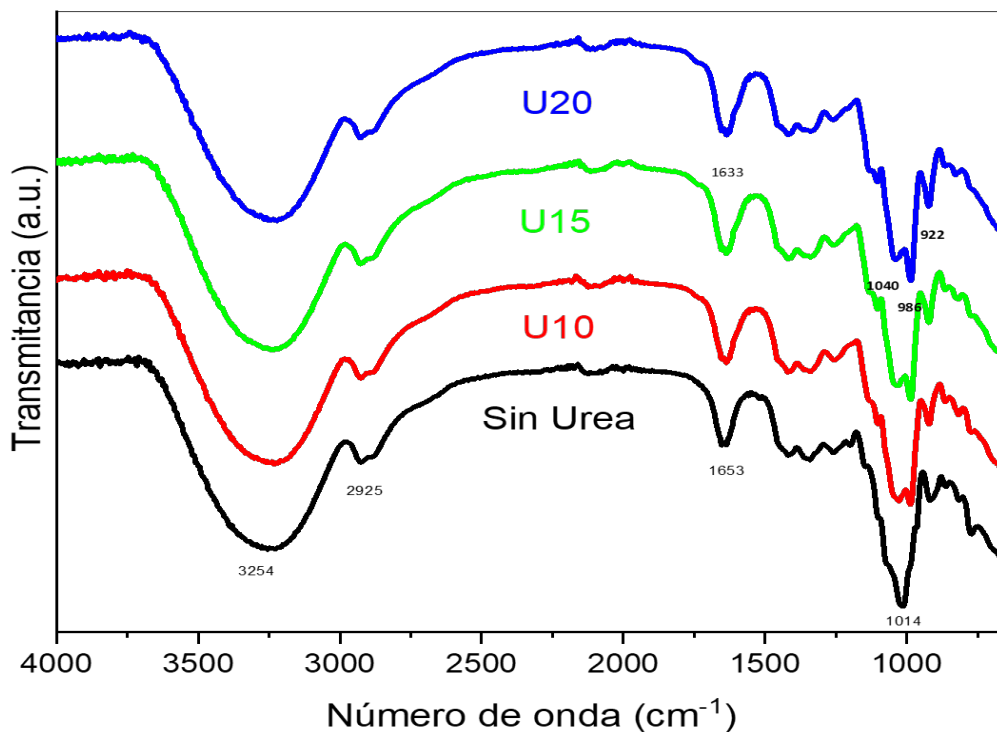
A medida que se incrementa la proporción de urea en las resinas, se evidencian cambios significativos en la huella espectral capturada mediante espectroscopía FT-IR.

Entre las bandas espectrales compartidas en todos los espectros, se encuentran las siguientes asignaciones: en la región de 1200 a 1500 cm^{-1} , se distinguen las vibraciones de los enlaces O-C-H, C-C-H y C-O-H característicos de la fructosa y glucosa (Britto Hurtado et al., 2017). A 1653 cm^{-1} , se identifica la banda correspondiente al enlace $\delta(\text{H-O-H})$, mientras que las vibraciones de extensión de los grupos -C-H del CH_3 y/o CH_2 , típicas de compuestos orgánicos, se sitúan a 2925 cm^{-1} (Vázquez-Samperio et al., 2020). Además, la banda a 3254 cm^{-1} se atribuye a la extensión del enlace $\nu(\text{OH})$ (Britto Hurtado et al., 2017; Vázquez-Samperio et al., 2020b).

En relación con las diferencias inducidas por la adición de urea, emerge una notoria fragmentación en la banda previamente ubicada a 1014 cm^{-1} , asignada al enlace C-O en el espectro sin urea. Esta fragmentación da lugar a la aparición de tres nuevas bandas, distribuidos alrededor de las longitudes de onda de 922, 986 y 1040 cm^{-1} . Estas nuevas bandas se asocian a las vibraciones de enlaces sencillos como el C-N y C-O (Luis & Martínez, 2015), siendo el primero detectable únicamente en presencia del heteroátomo N, como se manifiesta en los espectros U10, U15 y U20.

Figura 2.

Espectroscopia FT-IR de las resinas precursoras de los sustratos CVR estudiados.



4.2 Caracterización fisicoquímica de los sustratos

4.2.1 Caracterización por microscopía óptica confocal MOCOF

Las micrografías obtenidas a través de la microscopía óptica confocal de los sustratos CVR con diferentes contenidos de urea proporcionan una representación visual de cómo la microestructura se ve afectada después del proceso de impregnación con resina, seguido de su curado y carbonización, tal como se ilustra en la figura 3.

En la Imagen A, que muestra la plantilla de poliuretano utilizada en el proceso de fabricación, se observan poros bien definidos y de tamaño homogéneo aproximado a $1131.47 \pm 575.79 \mu\text{m}$, junto con ligamentos intactos. Esta estructura se relaciona directamente con la naturaleza de la plantilla de poliuretano, que sirve como base para las espumas CVR.

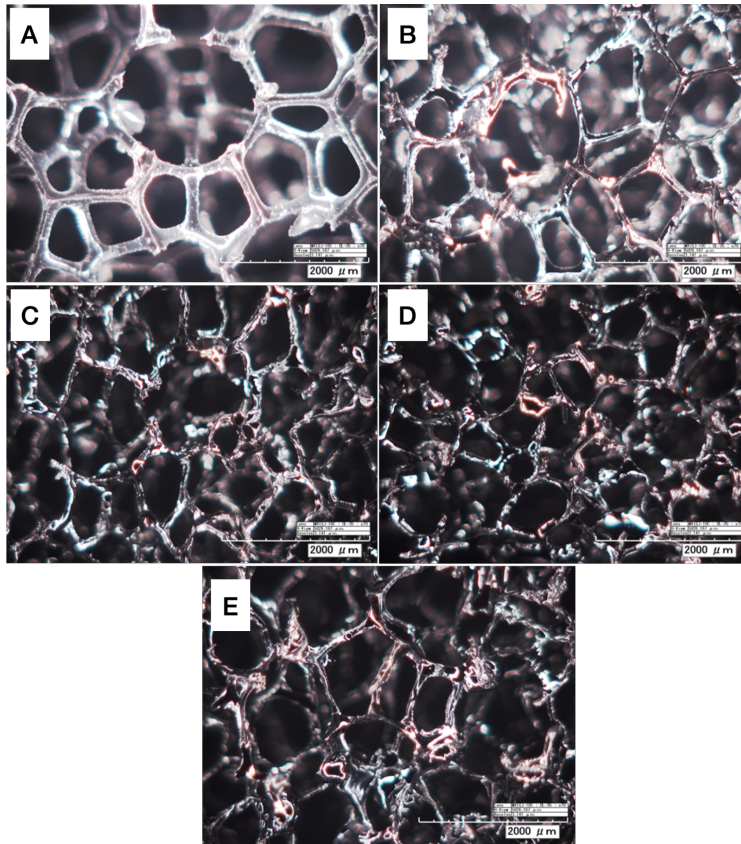
En la Imagen B, correspondiente a la espuma CVR sin urea (SU), se aprecia una reducción significativa en el tamaño de los poros en comparación con la plantilla de poliuretano, pasando a $929.25 \pm 397.3 \mu\text{m}$ aproximadamente. Esta disminución se atribuye al proceso de impregnación de resina y carbonización, que conduce a una mayor densificación del material. Además, se observa una apariencia más frágil debido a la cantidad de ligamentos fracturados entre algunos poros, lo que indica una microestructura más delicada y susceptible a daños.

En las Imágenes C, D y E, que corresponden a las espumas CVR con contenidos de urea de U10, U15 y U20 respectivamente, se continúa notando una disminución en el tamaño de los poros en comparación con la plantilla de poliuretano, tamaños de $646.86 \pm 288.57 \mu\text{m}$, $773.86 \pm 329.47 \mu\text{m}$ y $848.52 \pm 24.4 \mu\text{m}$, en línea con lo observado en la Imagen B. Estas micrografías también muestran una apariencia similar en la superficie, lo que sugiere que el proceso de impregnación y carbonización ha tenido el mismo efecto en todas las muestras independientemente de la cantidad urea adicionada a los sustratos.

La reducción del tamaño de los poros en los sustratos CVR se ve notablemente influenciada por el proceso de carbonización, donde la densificación del material se manifiesta de manera significativa en una mayor cantidad de poros por pulgada. Puede notarse además que la urea genera una ligera mayor densificación de las espumas dopadas en comparación con las espumas sin urea, sin embargo, no hay un patrón claro que relacione la densificación de las espumas con la cantidad de urea adicionada en los sustratos dopados, por lo que el efecto de la cantidad de urea en la densificación de las espumas es mínimo.

Figura 3.

Micrografías ópticas confocales de la plantilla y las espumas carbonizadas.



Nota. preparadas con diferentes contenidos de úrea. Vista longitudinal a 70x. A) Plantilla de poliuretano, B) Espuma sin urea, C) Espuma U10, D) Espuma U15 y E) Espuma U20.

La tabla 1 soporta y cuantifica lo observado en la Figura 3 y muestra cómo la urea influye en la microestructura de las espumas CVR. La presencia de urea está relacionada con una ligera mayor densificación, lo que se refleja en un aumento del número de poros por pulgada y una disminución en el espesor de ligamento y el diámetro de poro en comparación de las espumas sin dopar.

Tabla 1.*Parámetros morfológicos de los poros en las espumas de poliuretano y CVR.*

CVR	Número de poros por pulgada [PPI]	Espesor de ligamento [μm]	Diámetro de poro [μm]
Poliuretano	22,37 \pm 4,12	163,35 \pm 22,83	1131,47 \pm 575,79
Sin urea	26,37 \pm 5,82	109,45 \pm 25,21	929,25 \pm 397,3
U10	27,82 \pm 5,29	102,49 \pm 21,78	646,86 \pm 288,57
U15	30,68 \pm 7,68	98,52 \pm 25,55	773,86 \pm 329,47
U20	26,47 \pm 8,45	101,80 \pm 24,40	848,52 \pm 24,40

Nota. En esta tabla se observa cómo cambia el número de poros, espesor de ligamento y diámetro de los poros para cada sustrato CVR modificado y su plantilla de poliuretano.

4.2.2 Espectroscopia Raman

En esta sección, se presenta un análisis detallado de los resultados obtenidos mediante la espectroscopia Raman para los sustratos de carbono vítreo reticulado (CVR) modificados con urea.

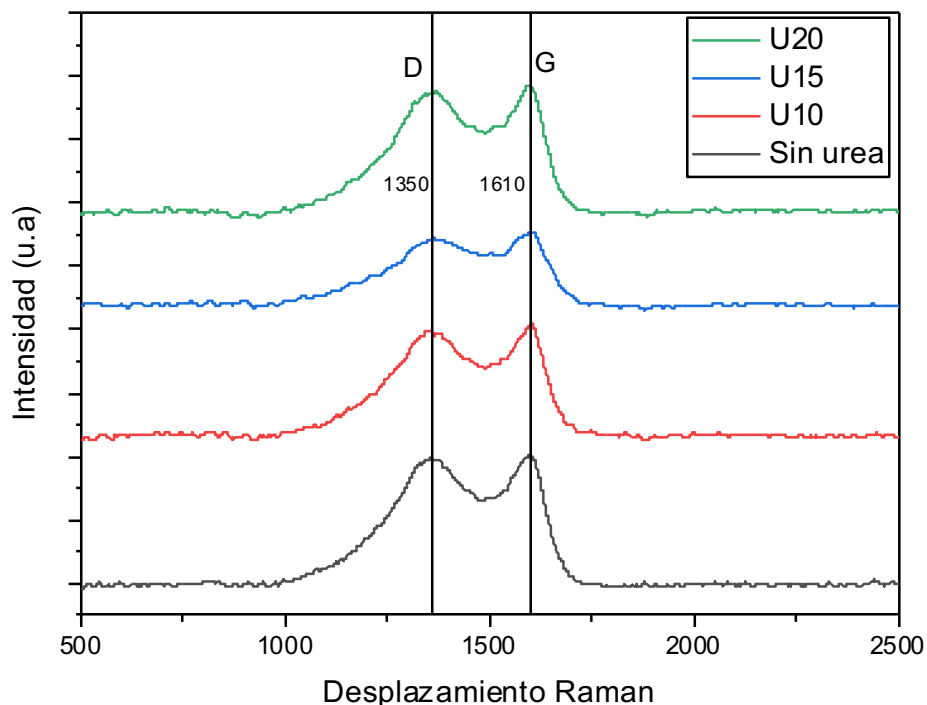
Inicialmente, de la figura 4 se observa que, en todos los sustratos se presenta una notable banda D en el espectro Raman, ubicada en aproximadamente 1350 cm^{-1} . Esta banda es característica de los enlaces sp^3 y se asocia con defectos y desorden estructural en el carbono amorfo (Miguel & Cadavid, 2019)

Además, se aprecia una prominente banda G en todos los sustratos modificados. La banda G se ubica alrededor de 1610 cm^{-1} y representa la vibración de los enlaces sp^2 del carbono, indicando la presencia de regiones con una estructura similar a la del grafito, aunque con una organización más desordenada debido a la naturaleza amorfa del material (Miguel & Cadavid, 2019). Se observó que las relaciones I_D/I_G fueron 0.99, 0.95, 0.91 y 0.95 para los sustratos sin urea, U10, U15 y U20 respectivamente, los cuales son valores usuales para el carbón vítreo reticular y la poca diferencia entre dichos valores indican que la presencia de urea no afecta

significativamente la formación de más enlaces sp^2 (Vazquez-Samperio et al., 2020; Miguel & Cadavid, 2019).

Figura 4.

Espectros Raman realizados a los sustratos CVR modificados con urea.



4.2.3 Espectroscopia de fotoelectrones XPS

El análisis detallado del escaneo N1s de espectroscopia de fotoelectrones (XPS) proporciona una visión esclarecedora de la composición y la evolución de los grupos funcionales de nitrógeno en los sustratos de espumas CVR con diferentes proporciones de urea.

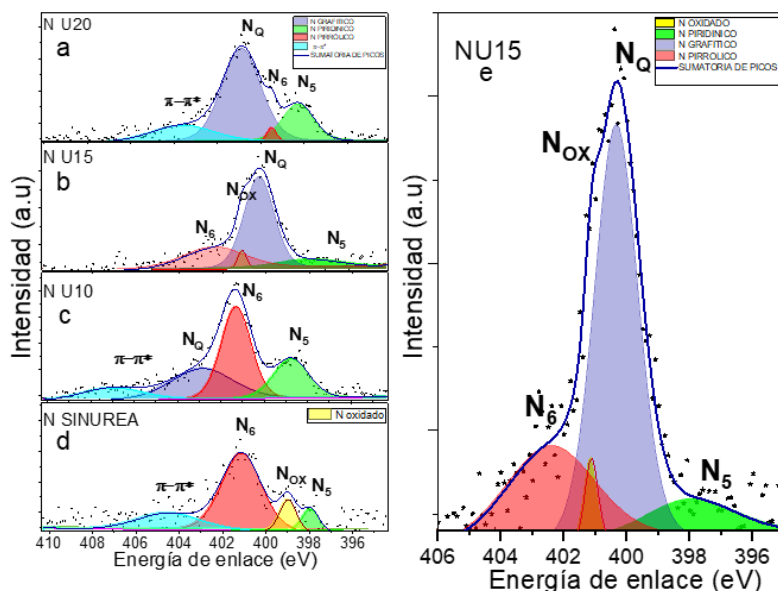
Las seis imágenes presentan los perfiles de XPS correspondientes a diferentes sustratos y en ellas se identifican cinco grupos funcionales de nitrógeno, cada uno caracterizado por una energía de enlace específica. El grupo N_5 , correspondiente al nitrógeno piridínico, se sitúa a 398 eV, mientras que el grupo N_6 (nitrógeno pirrólico) aparece a 402 eV. El nitrógeno cuaternario ($N-Q$) se detecta a 400 eV, el nitrógeno oxidado (N_{ox}) a 401 eV y el nitrógeno relativo $\pi-\pi^*$ a 404 eV (Vazquez-samperio et al., 2020a).

En el espectro del sustrato sin urea (figura 5.d), se destaca la presencia mayoritaria del grupo N₆, lo cual se explica por el hecho de que se utilizó nitrógeno gaseoso como atmósfera protectora durante la carbonización de los sustratos. (Vazquez-samperio et al., 2020a). A medida que aumenta el contenido de urea en los sustratos se observa un cambio significativo en la composición de los grupos funcionales de nitrógeno. En particular, el grupo N-Q emerge y se incrementa en intensidad a medida que tal contenido aumenta. Paralelamente, el grupo N₆ disminuye en proporción. Por otro lado, el grupo funcional π - π^* se presenta en todos los sustratos, a excepción de U15. Estos cambios observados cobran relevancia en el comportamiento electroquímico de los electrodos como se mencionará más adelante, al relacionarse el grupo funcional N-Q principalmente a la conductividad eléctrica y los grupos N₅ y N₆ a la adsorción de iones.

Un punto de interés es la presencia de N_{ox} únicamente en los sustratos U15 y SU, aunque en cantidades comparativamente menores frente a otros grupos funcionales. Esto revela cómo el contenido de urea impacta la composición de los grupos funcionales de nitrógeno en las espumas CVR en una forma y desconocemos la causa de este fenómeno.

Figura 5.

Espectroscopia de fotoelectrones XPS realizados a los sustratos CVR modificados scan NIs.



La tabla 2 complementa las observaciones extraídas del análisis del espectro de fotoelectrones (XPS) realizado. Esta tabla presenta los porcentajes de área relativa de cada pico identificado en los espectros de los diferentes sustratos de espumas CVR obtenidos con diferentes proporciones de urea (Chambrion et al., 1997). Los resultados destacan cómo la composición de los grupos funcionales de nitrógeno se modifica de manera coherente con las variaciones en el contenido de urea y este cálculo es desarrollado en el Apéndice H.

Se observa un incremento/disminución en los porcentajes de área relativa de los picos N-Q y N₆, en línea con lo discutido previamente en la fundamentación teórica; en tal sentido, los sustratos con mayor % de área de los picos relacionados con los grupos funcionales N₅ y N₆ tendrían la mayor capacidad de adsorción de iones (69.27% para el sustrato SU de la tabla 2) (Srimuk et al., 2020; Xu, X. et al., 2020b), mientras que los que presenten mayor % de área del pico correspondiente al grupo funcional N-Q tendrían una mayor conductividad eléctrica (61.37% para el sustrato U20 en la tabla 2) (Srimuk et al., 2020; Xu, X. et al., 2020b). Esta tabla, por lo

tanto, proporciona una representación cuantitativa de las tendencias observadas en los espectros XPS, reforzando la relación entre la composición química superficial y el contenido de urea en las espumas CVR.

Tabla 2.

Variación en el % de área del pico relativo del XPS N1s.

	%Area del pico relativo						
	π - π^*	N _{ox}	N _Q	N ₆	N ₅	N ₆ +N ₅	N _Q +N ₆ +N ₅
SIN UREA	20,03	10,70	0,00	61,49	7,78	69,27	69,27
U10	11,08	0,00	27,90	40,66	20,37	61,02	88,92
U15	0,00	3,53	58,31	27,72	10,44	38,16	96,47
U20	17,22	0,00	61,37	2,09	19,32	21,41	82,78

Nota. interacción final π - π^ Nitrógeno relativo, N_{ox}: Nitrógeno oxidado, N-Q: Nitrógeno grafitico, N₆: Nitrógeno pirrólico, N₅: Nitrógeno piridínico. *Porcentaje de área relativa de cada pico asociado a un grupo funcional del Nitrógeno (Chambrion et al., 1997).*

4.3 Electrodeposición de NiHCF y caracterización electroquímica de los sustratos

4.3.1 Electrodeposición de NiHCF por voltamperometría cíclica

Antes de caracterizar los sustratos 3D carbonosos modificados, se seleccionó un número de espumas CVR de cada grupo de estudio (Sin urea, U10, U15, U20) que sirvieron como plantilla para la electrodeposición de NiHCF y así poder estudiar el efecto tanto de la urea como del NiHCF en el comportamiento electroquímico de los sustratos para la remoción de iones de sodio.

La figura 6 muestra el resultado de la electrodeposición de NiHCF, evidenciándose que, al aumentar la concentración de nitrógeno en el sustrato, se logra una mejor electrodeposición de NiHCF, dadas las características del nitrógeno (Elgrishi et al., 2018). Esto es debido a que el nitrógeno incrementa la conductividad lo cual permite al NiHCF una mejor adhesión superficial

como se evidencia en las Figuras 6b, 6c y 6d (Vázquez-Samperio et al., 2018). Caso contrario sucede con la ausencia del elemento dopante, como se ve en la Figura 6a con una resistencia marcada. La figura 6 también evidencia cómo cambia el depósito de NiHCF a través del tiempo o ciclado, mostrando variaciones de densidad de corriente desde el ciclo 1 (azul), hasta el ciclo 100 (rojo) de electrodeposición durante la formación de NiHCF sobre los sustratos, dónde estas densidades de corrientes son mayores en magnitud. El barrido de potencial se inició hacia potenciales menos positivos detectando un pico de corriente catódica en alrededor 0.2 V, relacionado con la reducción de $Fe(CN)_6^{3-}$ a $Fe(CN)_6^{4-}$ (reacción 2). Este ion reacciona con el ion Ni^{2+} en la interfase electrodo/electrolito para formar un precipitado sobre la superficie del sustrato CVR (reacción 3). Lo cual causa la formación de pequeñas corrientes anódicas alrededor de 0.5 V debido a la oxidación del hierro precipitado en $Na_2Ni[Fe(CN)_6]$ durante el barrido en sentido contrario (reacción 4). Los picos de corriente relacionados al precipitado aumentan con el número de ciclos en los siguientes barridos de potencial alcanzando una corriente estable después de 100 ciclos (Vazquez-Samperio et al., 2020).

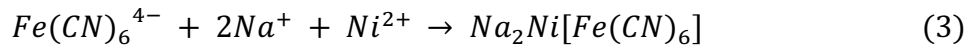
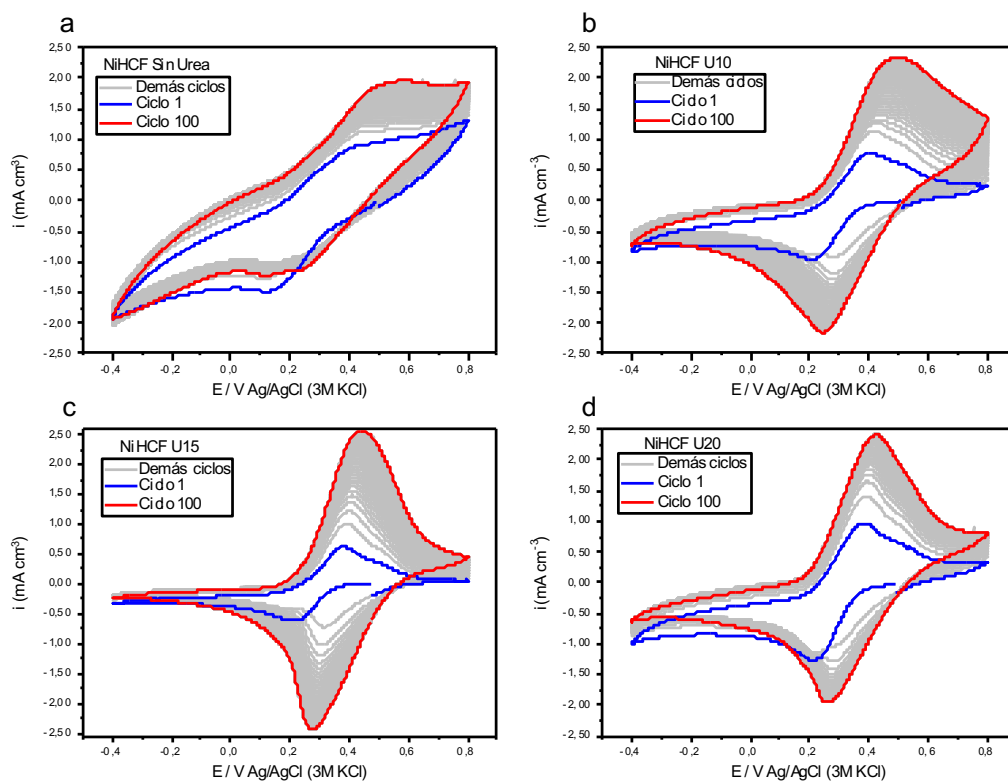


Figura 6.

Deposición de NiHCF sobre los sustratos CVR.



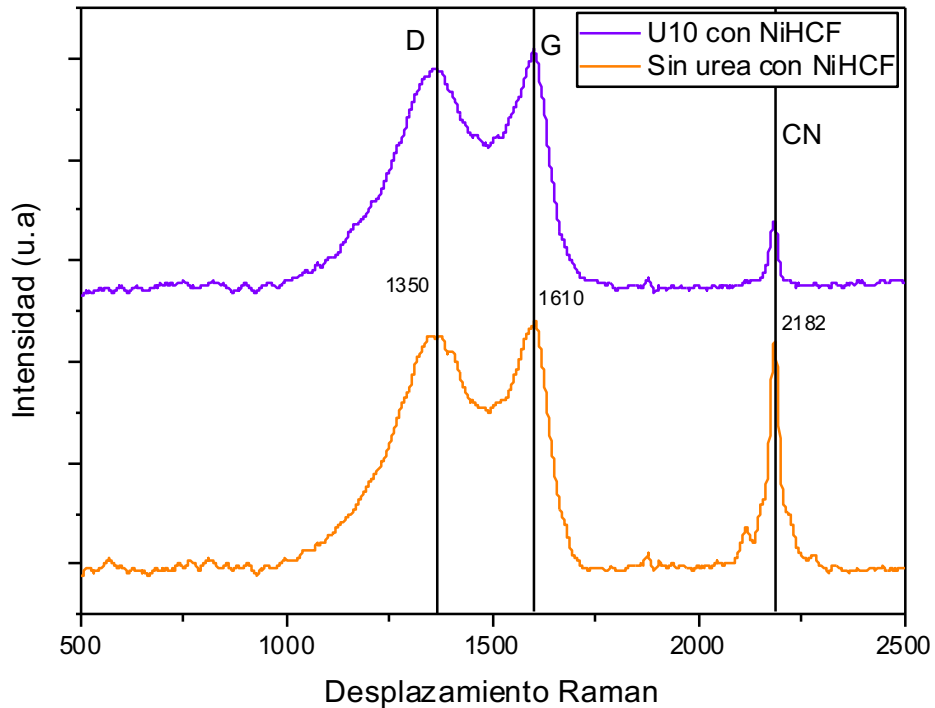
Nota. Se hizo la deposición por medio de pruebas electroquímicas a una velocidad de barrido de 50 mV/s dentro de una ventana de Potencial que va desde 0.8V a 0.4 V en sentido positivo/negativo durante 100 ciclos. Con distintos contenidos de urea. a) Espuma sin urea. b) Espuma U10. c) Espuma U15. d) Espuma U20.

Los depósitos de NiHCF sobre la superficie de los sustratos pueden confirmarse por medio de los espectros Raman mostrados en la figura 7. Donde de manera notable, se detecta un tercer pico que se ubica en la banda 2182 cm^{-1} y está relacionado al grupo CN, en la cadena $\text{Fe-C}\equiv\text{N-Ni}$, donde el níquel y el hierro se encuentran en estado de oxidación +2 (Vazquez-Samperio et al., 2020). Esta observación demuestra que el NiHCF ha interactuado con los sustratos CVR y se ha depositado en la superficie del ligamento del sustrato. Las relaciones I_D/I_G para los sustratos sin urea y U10 con depósito de NiHCF fueron 0.95 y 0.92 respectivamente, lo que indica que al igual

que la urea, el depósito de NiHCF tampoco afecta significativamente la formación de más enlaces sp^2 .

Figura 7.

Espectros Raman realizados a los sustratos CVR sin urea y U10 con depósito de NiHCF



4.3.2 Caracterización por CV a distintas velocidades de barrido

Luego de la electrodeposición del NiHCF sobre los sustratos tridimensionales carbonosos, se procedió a caracterizar electroquímicamente todos los tipos de espumas para observar, comparar y evaluar su desempeño en medio acuoso con una concentración de sal NaCl [0.6 M] similar a la del agua de mar (Lumley et al., 2020).

En primer lugar, en la Figura 8 se presentan los voltamperogramas de los sustratos CVR sin recubrimiento de NiHCF. Las gráficas obtenidas para los sustratos en sus correspondientes ventanas de potencial exhiben un perfil rectangular en el rango de velocidad de barrido de potencial

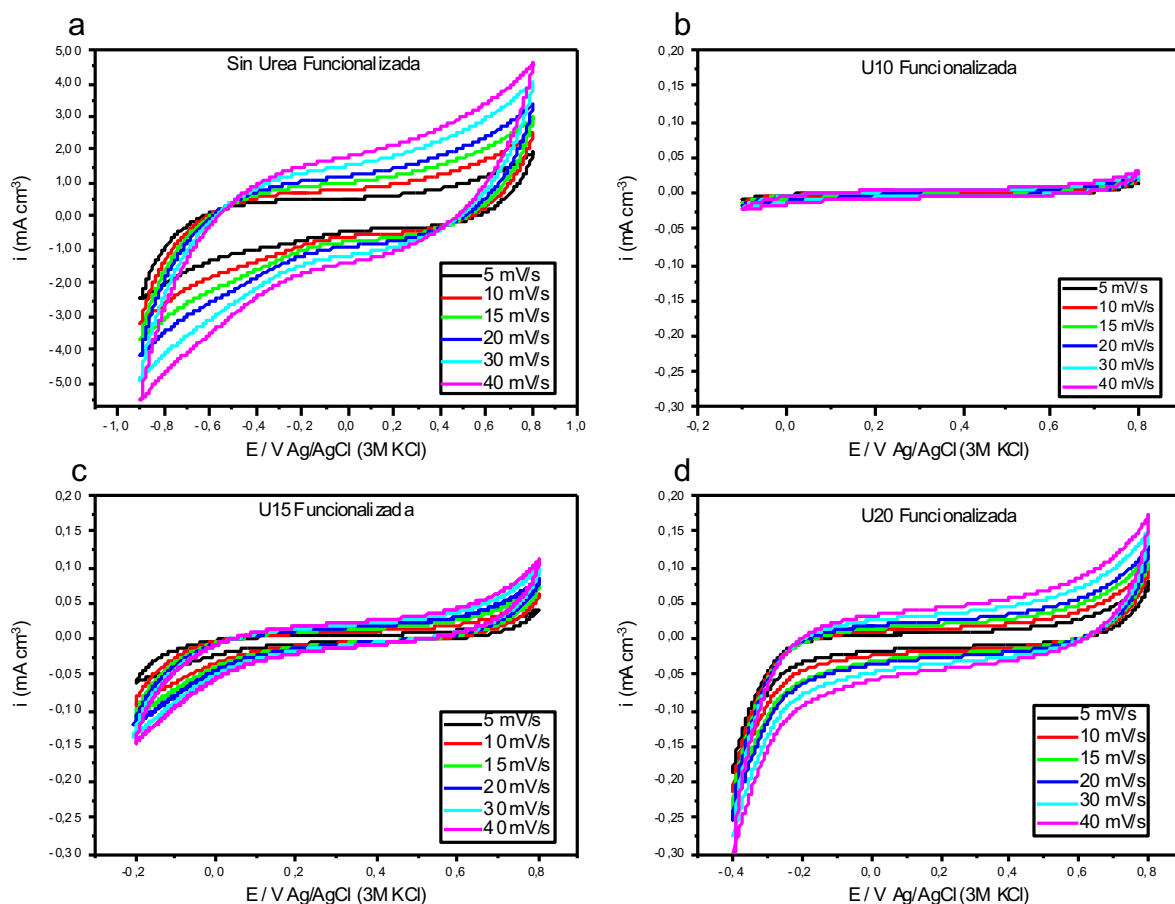
estudiado ($5 - 40 \text{ mV s}^{-1}$). Este perfil es característico de materiales capacitores de doble capa eléctrica (EDLC, en inglés), y estos materiales llevan a cabo el almacenamiento de carga mediante el mecanismo de electrosorción, en el cual los iones son inmovilizados por la doble capa eléctrica del material. (Lozada-Calixto, 2020).

La adición de urea en el proceso de preparación de los sustratos conlleva a obtener respuestas de corriente significativamente más pequeñas comparadas al sustrato preparado sin urea (figura 8a) este comportamiento se apoya en los resultados mostrados en la Tabla 2, donde al aumentar la cantidad de urea en los sustratos disminuye la formación de los grupos funcionales N_5 y N_6 asociados a la capacidad de adsorción de iones, y a la formación del grupo funcional N-Q asociado al aumento en la conductividad eléctrica (Srimuk et al., 2020; Xu, X. et al., 2020b), tal como se evidenció en los resultados del análisis de XPS. Sin embargo, el incremento en la proporción de urea en los sustratos preparados se correlaciona con un aumento gradual en las respuestas de corriente observadas, como se puede apreciar en las figuras 8b, 8c y 8d.

Con el aumento de la cantidad de urea adicionada en los sustratos sin NiHCF y la ampliación de la ventana de potencial se observa la formación de un pico de reducción por la descomposición del agua, que en la figura 8d al potencial de $-0,4 \text{ V}$ y 40 mV s^{-1} se hace más evidente. Dicho pico está relacionado más específicamente a la reacción de evolución de hidrógeno del agua, que es influenciada por el aumento del agente dopante (N) en las condiciones salinas dadas ($\text{NaCl } 0.6 \text{ M}$) (Ismagilov et al., 2009), es por ello que las ventanas de potencial de dichas figuras son distintas.

Figura 8.

Caracterización por CV de los sustratos CVR sin recubrimiento de NiHCF.



Nota. La caracterización se realizó a distintas velocidades de barrido, con distintas ventanas de potencial de trabajo para cada sustrato según el contenido de urea. a) Espuma CVR sin urea. b) Espuma CVR U10. c) Espuma CVR U15. d) Espuma CVR U20.

La Figura 9 muestra los voltamperogramas de los sustratos recubiertos con NiHCF donde se observan los picos característicos correspondientes a la oxidación y reducción de los iones de hierro en la estructura del NiHCF. La oxidación en este caso se da por el paso de Fe^{+2} a Fe^{+3} y se ve reflejado en el pico superior donde las corrientes son positivas, por otro lado, la reducción se da por el proceso contrario (el paso de Fe^{+3} a Fe^{+2}) y se muestra en el pico inferior. La ecuación relacionada a esta reacción reversible se muestra en la ecuación 2 (Ding et al., 2019).



El efecto de la velocidad de barrido ($v = 5$ a 40 mV s^{-1}) sobre la respuesta voltamperométrica del sustrato CVR sin urea con NiHC, figura 9a, muestra que los picos de oxidación y reducción se desplazan hacia potenciales más positivos y negativos respectivamente a medida que se incrementa la velocidad de barrido, debido a los efectos de polarización (caída óhmica y resistencia interna), adicional a esto, también se incrementan las respuestas de corriente con el aumento de la misma debido a la disminución de la capa de difusión (Elgrishi et al., 2018). Sin embargo, a medida que la cantidad de urea en el sustrato aumenta, la diferencia de voltaje entre el pico catódico y anódico disminuye, como se ve en las figuras 9b, 9c y 9d y en el Apéndice F, influenciado por el nitrógeno, puesto que los átomos de nitrógeno que sustituyen los átomos de carbono son donadores de electrones y promueven conductividad tipo n, lo que hace que haya una menor resistencia en la transferencia de electrones entre el electrodo y el analito (reversibilidad electroquímica) alcanzando el equilibrio propuesto por la ecuación de Nerst más rápidamente (Ismagilov et al., 2009, Elgrishi et al., 2018). A pesar de lo anterior, se puede observar que el comportamiento característico de los procesos faradaicos se mantiene incluso a la velocidad de barrido de 40 mV s^{-1} donde se observa una simetría propia de los procesos electroquímicamente reversibles (Lozada-Calixto, 2020).

Los voltamperogramas de los sustratos carbonosos modificados mostrados en la figura 9 exhiben características propias de los materiales pseudo-capacitivos o híbridos, donde se presenta la contribución de ambos procesos (doble capa y faradaicos). Las curvas voltamperométricas observadas en la figura 8 pueden descomponerse en una región rectangular en donde se refleja el mecanismo de electrosorción llevado a cabo en la doble capa eléctrica y otro donde se muestran los pares de picos redox, reflejando los procesos faradaicos propios del NiHCF. Ambos

mecanismos contribuyen a la capacidad total del electrodo (Elgrishi et al., 2018; Lozada-Calixto, 2020).

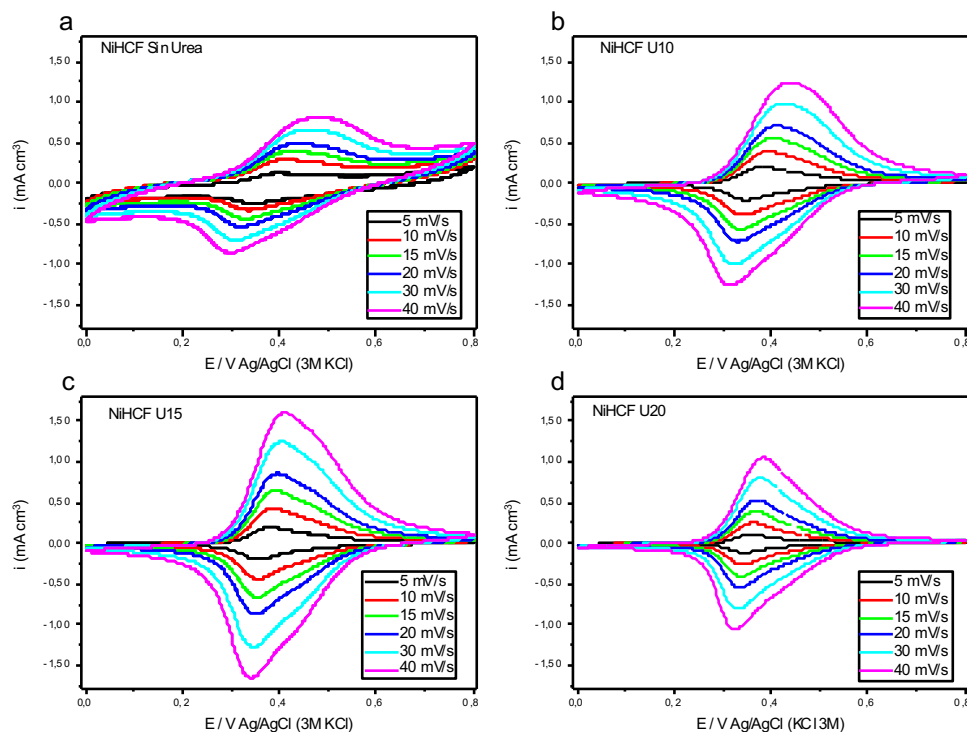
Con base en lo anterior, y a partir de las figuras 9b, 9c y 9d, se concluye que la incorporación del recubrimiento de NiHCF tuvo un impacto significativo en las respuestas de corriente de los sustratos preparados con urea, alcanzando valores de densidades de corriente superiores e inferiores a 1 y -1 mA/cm², respectivamente, en los picos redox, para una velocidad de barrido de 40 mVs⁻¹. Estos valores superan notablemente las densidades de corriente obtenidas para los sustratos sin NiHCF (como se muestra en las figuras 8b, 8c y 8d).

Por otro lado, la deposición de NiHCF sobre el sustrato preparado sin urea no mostró un aumento en las respuestas de corriente, como se ilustra en la figura 8a. En este caso, se observaron valores de densidades de corriente más altos en el CVR sin urea y sin NiHCF, considerando la ventana de potencial de 0 a 0,8 V.

La relación entre estos resultados y la concentración de grupos funcionales del nitrógeno (N-Q, N₅ y N₆) obtenida mediante el análisis de XPS es notable. Al comparar la suma en los porcentajes de área de los grupos funcionales de nitrógeno N-Q, N₅ y N₆ obtenidos en la tabla 2 del XPS para cada tipo de sustrato, se identificó un patrón claro: 96.47%, 88.93%, 82.78% y 69.27% para los sustratos U15, U10, U20 y SU, respectivamente. Estos resultados concuerdan directamente con las respuestas de densidad de corriente y la separación de picos observados en la figura 8, para entender cómo afecta estos porcentajes el comportamiento electroquímico de los sustratos se debe recordar lo mencionado en la fundamentación teórica acerca de los grupos funcionales N-Q, N₅ y N₆.

Figura 9.

Caracterización por CV de los sustratos CVR recubiertos con NiHCF.



Nota. La caracterización se realizó a distintas velocidades de barrido, entre una ventana de potencial que va desde 0V hasta 0.8 V. a) Espuma sin urea con NiHCF. b) Espuma U10 con NiHCF. c) Espuma U15 con NiHCF. d) Espuma U20 con NiHCF.

4.3.3 Curvas de absorción-desorción de iones Na^+ a diferentes densidades de corriente

Los sustratos modificados y recubiertos con NiHCF fueron caracterizados también mediante cronopotenciogramas (curvas de carga y descarga, GCD) a diferentes densidades de corriente (0.025, 0.05, 0.1, 0.25, 0.5 y 1 mA/cm^2) para evaluar el almacenamiento de iones y la capacidad de remoción de iones alcalinos en una ventana de potencial de 0.1 a 0.7 V vs Ag/AgCl (3M KCl). La Figura 10 presenta tales curvas galvanostáticas en función del almacenamiento de iones Na^+ . Para el CVR sin urea, las curvas galvanostáticas reflejan inicialmente una forma lineal característica de los procesos capacitivos dados por la adsorción-desorción electrostática de iones

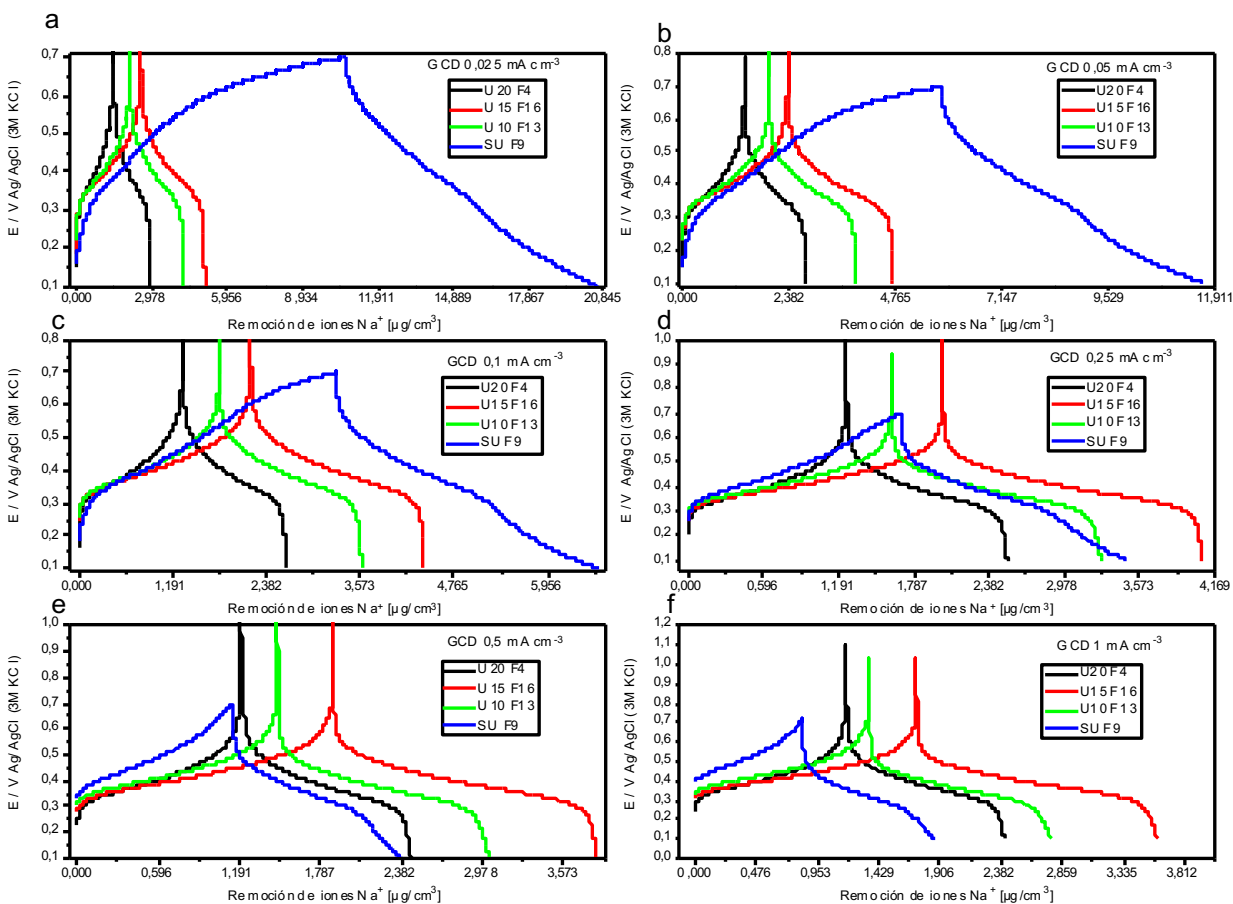
Na^+ en materiales carbonosos, posteriormente, al avanzar el proceso, las variaciones de potencial disminuyen, siendo este efecto más notorio a bajas densidades de corriente, lo cual se relaciona con los procesos faradaicos dados en el NiHCF, tal como lo evidenciaron los voltamperogramas (figura 9) y que se hacen progresivamente más notorios a densidades más altas de corriente.

Por otro lado, las curvas para los composites U10, U15 y U20 presentaron comportamientos similares, evidenciándose los procesos rápidos asociados a los procesos capacitivos en la superficie del material en donde se presentan mayores variaciones de potencial en el rango de 0.1 a 0.3 V, así como los procesos lentos asociados a los procesos faradaicos dados en el NiHCF, donde se observan cambios más pequeños de potencial en la región de 0.3 a 0.55V. Estos cambios de potencial para los sustratos fabricados con urea se ven reflejados con una meseta más pronunciada que en el compuesto sin urea, de manera que, para todos los casos, es en los procesos faradaicos en el NiHCF donde se lleva a cabo la mayor absorción-desorción de iones Na^+ . En concordancia con la figura 9, de los compósitos fabricados con urea, el U15 es el que presenta mayor capacidad de remoción de ion sodio durante la carga y descarga y esto es así para todas las densidades de corriente estudiadas, lo cual concuerda con la suma de los % área de pico relativo de los grupos funcionales N-Q, N₅ y N₆ de 96.47% mencionado en el análisis de la figura 9. Sin embargo, a bajas densidades de corrientes de 0.025 a 0.1 mA cm⁻³ es el CVR sin urea quien presenta la mayor capacidad de almacenamiento y liberación teórica de iones de sodio (según ecuación de Faraday) (figuras 10a, b y c), tales capacidades de almacenamiento y liberación de iones disminuyen significativamente en relación con las curvas de los sustratos fabricados con urea a medida que aumenta la densidad de corriente, haciendo que su valor de absorción-desorción de iones de sodio a la densidad de corriente de 1 mA cm⁻³ sea el menor de todos los sustratos evaluados (figura 10f). Adicionalmente, a altas densidades de corriente las curvas de

carga/descarga no son completamente simétricas para el sustrato sin urea, lo que afecta la reversibilidad electroquímica y eficiencia coulombica. (Srimuk et al., 2020)

Figura 10.

Perfiles de absorción-desorción teóricas de iones Na^+ a distintas densidades de corriente aplicadas en los sustratos CVR recubiertos con NiHCF.



Nota. La caracterización se realizó a 0.6 M NaCl. a) 0.025 A. b) 0.05 A. c) 0.01 A. d) 0.25 A. e) 0.5 A. y f) 1 A. Los valores de iones de sodio almacenados y liberados se calcularon a partir del tiempo con la ley de Faraday como se explica en el Apéndice G.

En las figuras del apéndice A y B se entrega una comparativa gráfica del depósito de NiHCF, su caracterización y curvas GCD en 3 columnas respectivas, donde se puede apreciar lo mencionado anteriormente desde la figura 6 hasta la figura 10.

4.3.4 Capacidad de almacenamiento de los sustratos CVR con depósito de NiHCF

La cantidad teórica de sodio removida en microgramos por centímetro cúbico de material catódico en función de la corriente aplicada se presenta en la figura 11a, la cual muestra que la cantidad de sodio removida por unidad de volumen de electrodo disminuye a medida que se incrementa la densidad de corriente aplicada, sin embargo, hay diferencias significativas en el comportamiento de los sustratos dopados con nitrógeno y el sustrato sin dopar (SU). Inicialmente a menores densidades de corriente, el sustrato SU muestra con gran diferencia la mayor capacidad de remoción iones, llegando incluso a remover más de $10 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ de sodio a la densidad de corriente de $0.025 \text{ mA}/\text{cm}^3$ cuando en el caso de los sustratos dopados, sus valores no alcanzan los $3 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ de remoción a la misma densidad de corriente. No obstante, a medida que incrementa la densidad de corriente aplicada, la cantidad removida de sodio disminuye drásticamente, llegando a decaer por debajo de $1 \mu\text{g}/\text{cm}^3$, valor que es incluso menor que la capacidad de remoción del sustrato U20 a la densidad de corriente de $1 \text{ mA}/\text{cm}^3$, lo que se traduce en una disminución de más del 92% de su capacidad de remoción a la menor densidad de corriente ($0.025 \text{ mA}/\text{cm}^3$). Esta disminución abrupta puede estar relacionada con el efecto de la ausencia de nitrógeno N-Q en su estructura base, grupo funcional que mejora la conductividad eléctrica (Srimuk et al., 2020; Xu, X. et al., 2020b).

Por otro lado, el sustrato U20 que contiene la mayor cantidad de nitrógeno en su estructura, mostró la menor capacidad de remoción de sodio en general. Sin embargo, su comportamiento es relativamente estable y constante a medida que aumenta la densidad de corriente aplicada, llegando a presentar la menor disminución capacidad de remoción (18,95%) al aumentar la densidad de corriente a $1 \text{ mA}/\text{cm}^3$ esto se le atribuye a que es el que más % de área de pico relativo al grupo funcional N-Q tiene, pero menor N_5+N_6 como se observa en la tabla 2 del análisis de XPS.

Por otro lado, el sustrato U15 es quien presenta teóricamente la mayor remoción de iones de sodio entre los sustratos dopados con nitrógeno, sus valores de remoción son ligeramente mayores que los del sustrato U10 en general, y a 1 mA/cm^3 , U15 es el sustrato que remueve la mayor cantidad de sodio y su capacidad de remoción no disminuye en más del 32% al pasar de 0.025 a 1 mA/cm^3 de densidad de corriente, similar al sustrato U10, cuya capacidad no disminuye en más de un 37%. Este comportamiento se soporta en el análisis de la figura 9 para los porcentajes de áreas de los grupos funcionales mostrados por el XPS del scan N1s, el cual coincide con el rendimiento electroquímico del recubrimiento NiHCF a densidades de corriente entre 0.25 y 1 mA/cm^3 mostrado en la figura 11 a, infiriendo así que el aumento del grupo funcional N-Q en los sustratos CVR con mayor cantidad de urea es el que mejora la deposición de NiHCF.

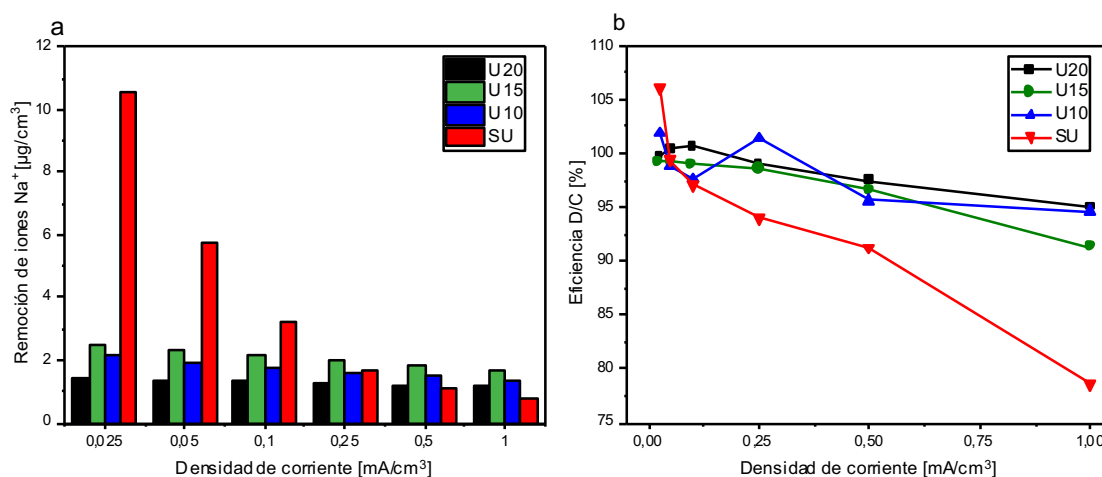
La disminución de la capacidad de almacenamiento de energía a corrientes más altas puede estar relacionada con la limitación de difusión de los iones en la estructura del material o con cambios en la cinética de reacciones electroquímicas propiciadas por la introducción de grupos funcionales de nitrógeno (Vazquez-samperio et al., 2020b).

La figura 11b presenta la eficiencia de carga y descarga de los sustratos evaluados. En general se presentan valores de eficiencia superiores al 90% con excepción del sustrato SU a la densidad de corriente de 1 mA/cm^3 , cuya eficiencia es del 79%. Los valores de eficiencia de carga y descarga muestran la relación entre la cantidad de teórica de iones de sodio que se liberan del electrodo durante la descarga y la cantidad teórica de iones de sodio que se almacenan durante la carga. En general se observan valores de eficiencia alrededor del 100% que tienden a disminuir con el aumento de la densidad de corriente. Esta tendencia es más marcada en el sustrato sin dopante, donde se observa que el valor de la eficiencia disminuye significativamente en comparación con los demás sustratos dopados, lo que confirma cuantitativamente lo mencionado

en el análisis de la figura 10, donde la asimetría que presenta el sustrato SU a altas densidades de corriente, afecta la reversibilidad química y la eficiencia de carga y descarga, esta última se refleja en valores bajos de eficiencia en la curva roja de la figura 11b.

Figura 11.

Remoción de iones Na^+ a diferentes densidades de corriente de los CVR recubiertos con NiHCF.



Nota. Los valores de remoción de iones de sodio fueron calculados a densidades de corriente de 0.025, 0.05, 0.1, 0.25, 0.5 y 1 mA/cm^3 a partir de las curvas galvanostáticas de carga y descarga de acuerdo como se muestra en el Apéndice G. La figura 11 muestra a) Microgramos de sodio removidos por centímetro cúbico de electrodo, b) Eficiencia de la carga-descarga.

Los valores de remoción de iones de sodio en $[\mu\text{g}/\text{g}]$ mostrados en la tabla 3 se calcularon a partir de los valores de remoción de iones de sodio en $[\mu\text{g}/\text{cm}^3]$ dividiendo sobre la densidad promedio de las espumas ($60 \text{ mg}/\text{cm}^3$) para la mínima densidad de corriente ($0.025 \text{ mA}/\text{cm}^3$). De igual manera la capacitancia se calculó como dato adicional dividiendo la carga almacenada sobre la ventana de potencial (0.6V). De la tabla 3 se observa que se remueven 177,35 microgramos de sodio por gramo de electrodo para el caso del sustrato SU que presenta la mayor remoción, lo que

corresponde a una capacitancia de 74,17 mF/cm³. Los sustratos fabricados con urea exhiben remociones de sodio y capacitancia máximas de 42 µg/g y 18 mF/cm³, respectivamente, mostrando así que la urea no incrementa la capacidad de almacenamiento de iones de sodio en los sustratos recubiertos con NiHCF.

Tabla 3.

Valores de remoción de iones Na⁺ de los sustratos recubiertos con NiHCF.

Electrodo	Electrolito	Remoción de sodio [µg/cm³]	Remoción de sodio [µg/g]	Capacitancia [mF/cm³]
SU	0.6 M NaCl	10,60	177,35	74,17
U10	0.6 M NaCl	2,14	35,74	14,95
U15	0.6 M NaCl	2,51	42,03	17,58
U20	0.6 M NaCl	1,45	24,29	10,16

Nota. La tabla registra los valores más altos de remoción y capacitancia correspondientes a la menor densidad de corriente (0.025 mA/cm³). La remoción de iones de sodio en [µg/g] se calculó mediante la densidad promedio de las espumas (60 mg/cm³), en cuanto a la capacitancia se usó la diferencia de voltaje de 0.6V para su cálculo.

5. Conclusiones

Se sintetizaron sustratos CVR dopados con nitrógeno empleando diferentes relaciones de ácido-urea (1:0, 1:10, 1:15 y 1:20) en la resina precursora. La caracterización de tales resinas a través la técnica FT-IR demostró la presencia del grupo C-N por efecto de la adición de urea; así mismo, a través de la espectroscopia Raman mediante la relación I_D/I_G se observó que el dopaje con urea no alteró el grado de grafitización de los sustratos CVR de manera significativa, reportando valores entre 0.9 y 1 típicos de los CVR.

A través de los ensayos XPS se confirmó la presencia de grupos funcionales generados a partir del nitrógeno como el grupo N-Q (relacionado a una mejora de la conductividad eléctrica) que aparece e incrementa con la introducción de urea, a diferencia de los grupos N₅ y N₆ (asociados con la mejora de la capacidad de adsorción) que disminuyen su presencia con el aumento de la misma. El efecto de estos dos últimos grupos mencionados se puede reflejar en la disminución de las respuestas de corrientes de los sustratos con dopante en las CVs.

La presencia de NiHCF sobre los CVR fue confirmada a través de los procesos faradaicos observados en las curvas CV y GCD, lo que es constatado a su vez por Raman mediante la identificación del grupo CN asociado a la cadena Fe-C≡N-Ni del depósito de NiHCF.

Los estudios de remoción de iones sodio a partir de los sustratos CVR modificados con NiHCF mostraron que el CVR sin urea es el que mayor capacidad teórica de remoción de iones Na⁺ presenta (10.60 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ o 177.35 $\mu\text{g}/\text{g}$) a menores densidades de corriente, no obstante, presenta disminuciones significativas al aumentar la densidad de la misma, lo que viene

acompañado también de una disminución de la eficiencia de carga y descarga, algo que afecta a su vez la reversibilidad química a altos flujos de corriente.

Las espumas CVR obtenidas con adición de urea en la resina, en especial con relación ácido: urea de 1: 15, son las que presentan mejor desempeño de remoción de iones Na^+ a altas densidades de corriente, aunque en términos generales, la adición de urea no presentó una mejora en las capacidades de remoción de los sustratos CVR.

6. Recomendaciones

Los sustratos CVR dopados con N mostraron una disminución en su rango de potencial dentro del cual no se presenta electrolisis del agua como se observa en la Figura 7d o el Apéndice C, evidenciándose así una afinidad a reducir el agua y generar una evolución de hidrógeno con menores potenciales en medio salino, lo cual da paso a que podría ser investigado como material para la producción de hidrógeno verde.

Para complementar los resultados obtenidos con espectroscopía Raman y por técnicas electroquímicas se recomienda realizar la espectroscopía FTIR para verificar e identificar aún mejor los componentes químicos de los CVRs y también se recomienda usar la técnica de SEM (Scanning Electron Microscopy) junto con el EDS (Energy Dispersive Spectrometer) para obtener información de la morfología del hexacianoferrato de níquel depositado y un mapeo para analizar la distribución química de los elementos del depósito.

Con el fin de sustentar los resultados obtenidos por las técnicas electroquímicas de este trabajo, se recomienda realizar un estudio de la remoción de iones alcalinos mediando la construcción y uso de un dispositivo CDI empleando las espumas analizadas en este estudio.

Referencias Bibliográficas

- Britto Hurtado, R., Cortez-Valadez, M., Aragon-Guajardo, J. R., Cruz-Rivera, J. J., Martínez-Suárez, F., & Flores-Acosta, M. (2017). One-step synthesis of reduced graphene oxide/gold nanoparticles under ambient conditions. *Arabian Journal of Chemistry*, *13*(1), 1633-1640. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.12.021>
- Calixto-Lozada, O., Vazquez-Samperio, J., Córdoba-Tuta, E., Reguera, E., & Acevedo-Peña, P. (2021). Growth of cobalt hexacyanoferrate particles through electrodeposition and chemical etching of cobalt precursors on reticulated vitreous carbon foams for na-ion electrochemical storage. *Solid State Sciences*, *116*, 106603. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2021.106603>
- Cheng, Y., Hao, Z., Hao, C., Deng, Y., Li, X., Li, K., & Zhao, Y. (2019). A review of modification of carbon electrode material in capacitive deionization. *RSC Advances*, *9*(42), 2441-24419. <https://doi.org/10.1039/c9ra04426d>
- Ding, Z., Xu, X., Li, Y., Wang, K., Lu, T., & Pan, L. (2019). Significantly improved stability of hybrid capacitive deionization using nickel hexacyanoferrate/reduced graphene oxide cathode at low voltage operation. *Desalination*, *468*, 114078. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2019.114078>
- Elgrishi, N., Rountree, K. J., McCarthy, B. D., Rountree, E. S., Eisenhart, T. T., & Dempsey, J. L. (2018). A practical beginner's guide to cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education*, *95*(2), 197-206. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00361>

- Ismagilov, Z. R., Shalagina, A. E., Podyacheva, O. Y., Ischenko, A. V., Kibis, L. S., Boronin, A. I., Chesalov, Y. A., Kochubey, D. I., Romanenko, A. I., Anikeeva, O. B., Buryakov, T. I., & Tkachev, E. N. (2009). Structure and electrical conductivity of nitrogen-doped carbon nanofibers. *Carbon (New York)*, 47(8), 1922-1929. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.02.034>
- Jansen, R. J. J., & Van Bekkum, H. (1995). *XPS of nitrogen-containing functional groups on activated carbon*. Elsevier BV. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(95\)00030-h](https://doi.org/10.1016/0008-6223(95)00030-h)
- Jiang, Y., Yu, S., Wang, B., Li, Y., Sun, W., Lu, Y., Yan, M., Song, B., & Dou, S. (2016). Prussian Blue@C composite as an ultrahigh-rate and long-life sodium-ion battery cathode. *Advanced Functional Materials*, 26(29), 5315-5321. <https://doi.org/10.1002/adfm.201600747>
- Lee, H., Wang, R. Y., Pasta, M., Woo Lee, S., Liu, N., & Cui, Y. (2014). Manganese hexacyanomanganate open framework as a high-capacity positive electrode material for sodium-ion batteries. *Nat. Commun*, 5(1), 5280. <https://doi.org/10.1038/ncomms6280>
- Levine, G. S. (2020). Chapter 1. *The Modern Language Journal (Boulder, Colo.)*, 104(S1), 15-34. <https://doi.org/10.1111/modl.12609>
- Li, W., Han, C., Cheng, G., Chou, S., Liu, H., & Dou, S. (2019). Chemical properties, structural properties, and energy storage applications of prussian blue analogues. *Small (Weinheim an Der Bergstrasse, Germany)*, 15(32), e1900470-n/a. <https://doi.org/10.1002/sml.201900470>
- Liu, X., Shanbhag, S., Bartholomew, T. V., Whitacre, J. F., & Mauter, M. S. (2020). Cost comparison of capacitive deionization and reverse osmosis for brackish water

- desalination. *ACS ES&T Engineering*, 1(2), 261. <https://doi.org/10.1021/acsestengg.0c00094>
- Lozada-Calixto, O. (2020). *Modificación de sustratos tridimensionales a base de carbono con hexacianoferrato de cobalto para su potencial aplicación en almacenamiento electroquímico de iones sodio.*
- Luis, J., & Martínez, S. (2015). *Posgrado en INGENIERÍA DEL AGUA Y DEL TERRENO. CURSO: INSTRUMENTACIÓN Y MÉTODOS DE ANÁLISIS QUÍMICO TEMA: ESPECTROSCOPIA INFRARROJA 1-fundamentos*
- Lumley, M. A., Nam, D., & Choi, K. (2020). Elucidating Structure–Composition–Property relationships of ni-based prussian blue analogues for electrochemical seawater desalination. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12(32), 36014-36025. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c08084>
- Luo, J., Tian, D., Ding, Z., Lu, T., Xu, X., & Pan, L. (2018). Enhanced cycling stability of capacitive deionization via effectively inhibiting H₂O₂ formation: The role of nitrogen dopants. *Journal of Electroanalytical Chemistry (Lausanne, Switzerland)*, 855, 113488. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113488>
- Miguel, L., & Cadavid, M. (2019). *Análisis raman en películas de carbono depositadas por ablación láser en sustratos de silicio.* Universidad Tecnológica de Pereira.
- Nam, D., Lumley, M. A., & Choi, K. (2019). A desalination battery combining Cu₃[Fe(CN)₆]₂ as a Na-storage electrode and Bi as a Cl-storage electrode enabling membrane-free desalination. *Chemistry of Materials*, 31(4), 1460-1468. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b00084>

- Qian, M., Duan, M., & Gong, Z. (2019). Nitrogen-doped self-shrinking porous 3D graphene capacitor deionization electrode. *International Journal of Energy Research*, 43(13), 7583-7593. <https://doi.org/10.1002/er.4741>
- Ren, W., Qin, M., Zhu, Z., Yan, M., Li, Q., Zhang, L., Liu, D., & Mai, L. (2017). Activation of sodium storage sites in prussian blue analogues via surface etching. *Nano Letters*, 17(8), 4713. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b01366>
- repositorioinstitucional.mx. *Análisis de los espectros de infrarrojo*. Retrieved 2023, from <https://ciatej.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1023/743/1/Cap%206%20Analisis%20de%20los%20espectros%20de%20infrarrojo.pdf>
- Santoro, G., & Domingo, C. (2007). Espectroscopía Raman de nanotubos de carbono | Raman spectroscopy of carbon nanotubes. *www.sedoptica.es Opt. Pura Apl*, 40(2) Retrieved from <http://hdl.handle.net/10261/4146>
- Srimuk, P., Su, X., Yoon, J., Aurbach, D., & Presser, V. (2020). Charge-transfer materials for electrochemical water desalination, ion separation and the recovery of elements. *Nature Reviews. Materials*, 5(7), 517-538. <https://doi.org/10.1038/s41578-020-0193-1>
- Vazquez-samperio, J., Acevedo-peña, P., Guzmán-vargas, A., Reguera, E. E., & Cordoba-tuta, E. (2020a). Incorporation of heteroatoms into reticulated vitreous carbon foams derived from sucrose to improve its energy storage performance. *International Journal of Energy Research*, 45(4), 6383. <https://doi.org/10.1002/er.6193>
- Vazquez-samperio, J., Acevedo-peña, P., Guzmán-vargas, A., Reguera, E. E., & Cordoba-tuta, E. (2020b). *Incorporation of heteroatoms into reticulated vitreous carbon foams derived from*

sucrose to improve its energy storage performance. Hindawi

Limited. <https://doi.org/10.1002/er.6193>

Vázquez-Samperio, J., Sánchez-Padilla, N. M., Acevedo-Peña, P., Cano, A., Nava, N., Morales-Acosta, D. , & Oliver-Tolentino, M. (2018). 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 (Weinheim)*, 3(41), 11441-11450. <https://doi.org/10.1002/slct.201801333>

Vazquez-Samperio, J., Acevedo-Peña, P., Guzmán-Vargas, A., Reguera, E., & Córdoba-Tuta, E. (2020). Sucrose-based reticulated vitreous carbon foams and their modification with nickel hexacyanoferrate for energy storage applications. *Diamond and Related Materials*, 109, 108084. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.108084>

Xu, J., Zhang, J., Fu, B., Song, C., Shang, W., Tao, P., & Deng, T. (2020). All-day freshwater harvesting through combined solar-driven interfacial desalination and passive radiative cooling. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12(42), 47612. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c14773>

Xu, X., Yang, T., Zhang, Q., Xia, W., Ding, Z., Eid, K., Abdullah, A. M., Shahriar A. Hossain, M., Zhang, S., Tang, J., Pan, L., & Yamauchi, Y. (2020a). Ultrahigh capacitive deionization performance by 3D interconnected MOF-derived nitrogen-doped carbon tubes. *Chemical Engineering Journal (Lausanne, Switzerland : 1996)*, 390, 124493. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124493>

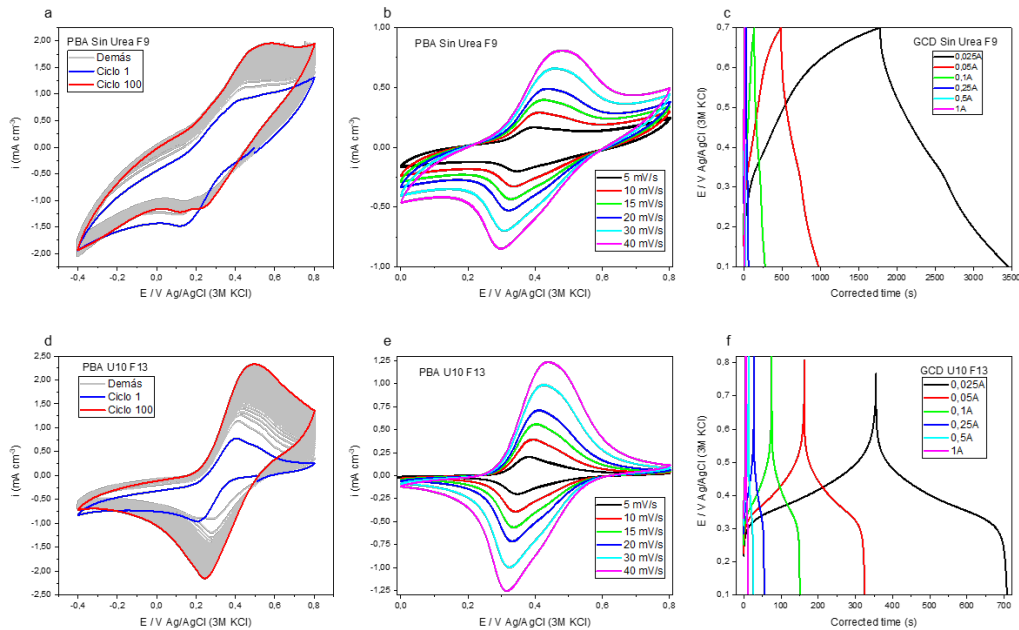
Xu, X., Zhang, S., Tang, J., Pan, L., Eguchi, M., Na, J., & Yamauchi, Y. (2020b). Nitrogen-doped nanostructured carbons: A new material horizon for water desalination by capacitive deionization. *EnergyChem*, 2(5), 100043. <https://doi.org/10.1016/j.enchem.2020.100043>

Zhang, Z. J., Han, B., Zhao, K. Y., Gao, M. H., Wang, Z. Q., Yang, X. M., & Chen, X. Y. (2020). Surface modification of carbon materials by nitrogen/phosphorus co-doping as well as redox additive of ferrous ion for cooperatively boosting the performance of supercapacitors. *Ionics*, 26(6), 3027-3039. <https://doi.org/10.1007/s11581-019-03406-6>

Apéndices

Apéndice A

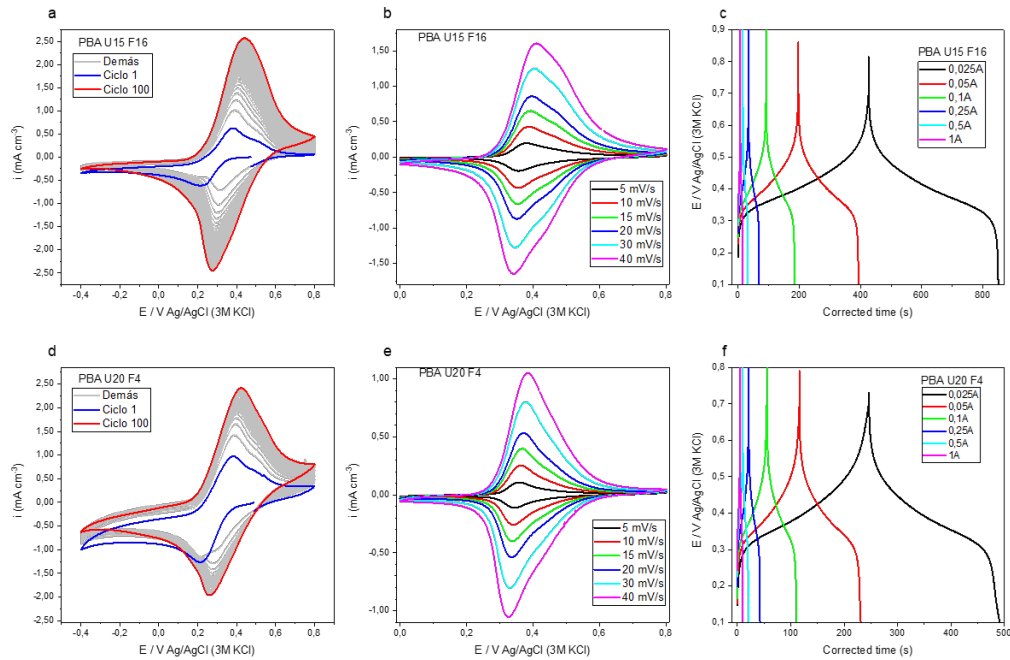
Comparación entre depósito de NiHCF, Caracterización y GCD de los sustratos CVR sin urea y U10.



Nota. En la primera columna, relación entre la forma de pato de la electrodeposición de NiHCF, la segunda columna con la caracterización en medio acuoso 0.6 M NaCl. y su respuesta bajo carga/descarga a 0.6M NaCl de la tercera columna. a), b) y c) Espuma sin urea. d), e) y f) Espuma U10.

Apéndice B

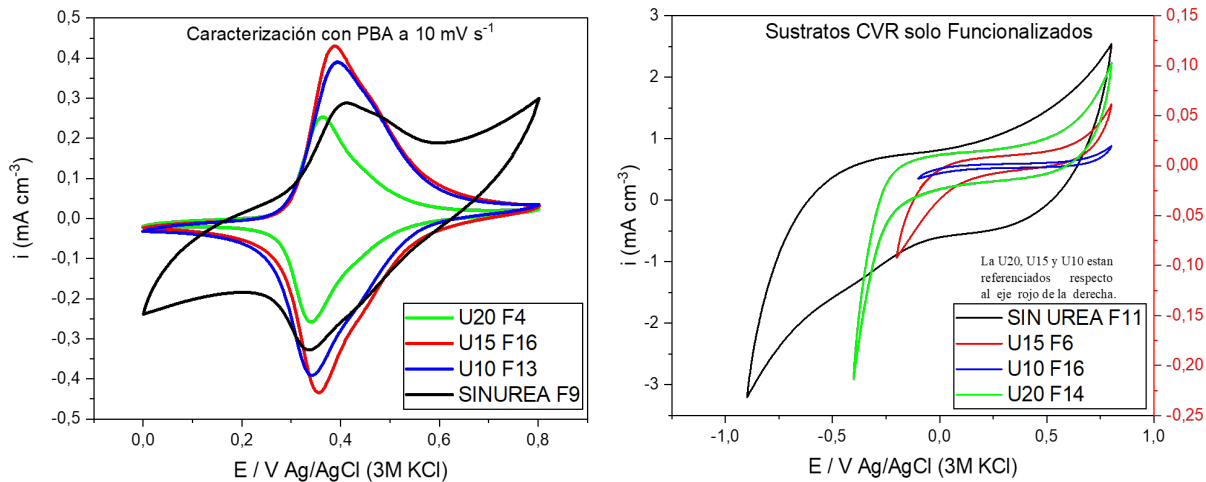
Comparación entre depósito de NiHCF, Caracterización y GCD de los sustratos CVR U15 y U20.



Nota. Relación entre la forma de pato característica de la electrodeposición de NiHCF en la primera columna, con la caracterización en medio acuoso 0.6 M NaCl de la segunda columna y su respuesta bajo carga/descarga a 0.6M NaCl de la tercera columna. a), b) y c) Espuma U15. d), e) y f) Espuma U20.

Apéndice C

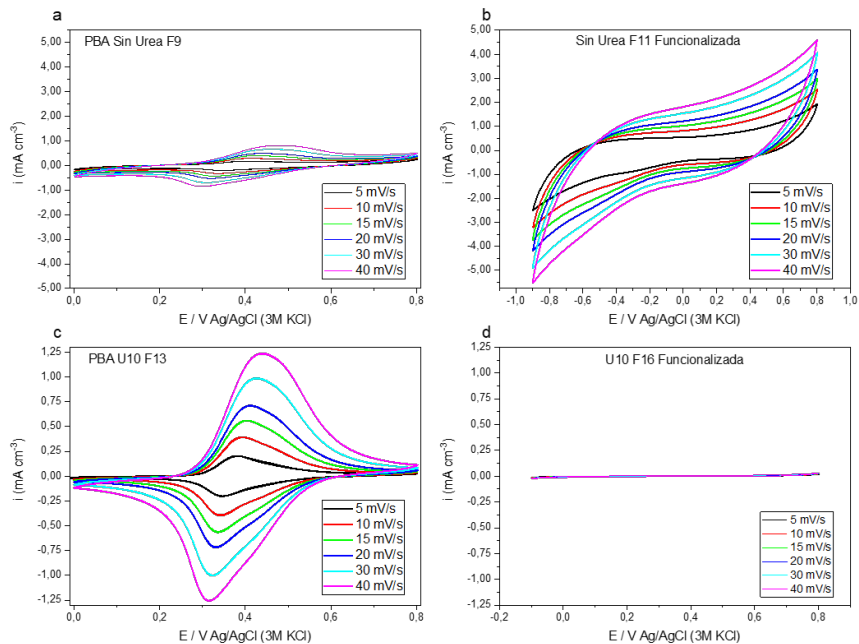
Comparación entre la Caracterización de los sustratos CVR modificados con/sin urea y con/sin NiHCF.



Nota. Las caracterizaciones fueron realizadas a 10 mV/s, con distintas ventanas de potencial exploradas según el contenido de urea. A la izquierda Espumas con NiHCF y a la derecha Espumas sin NiHCF.

Apéndice D

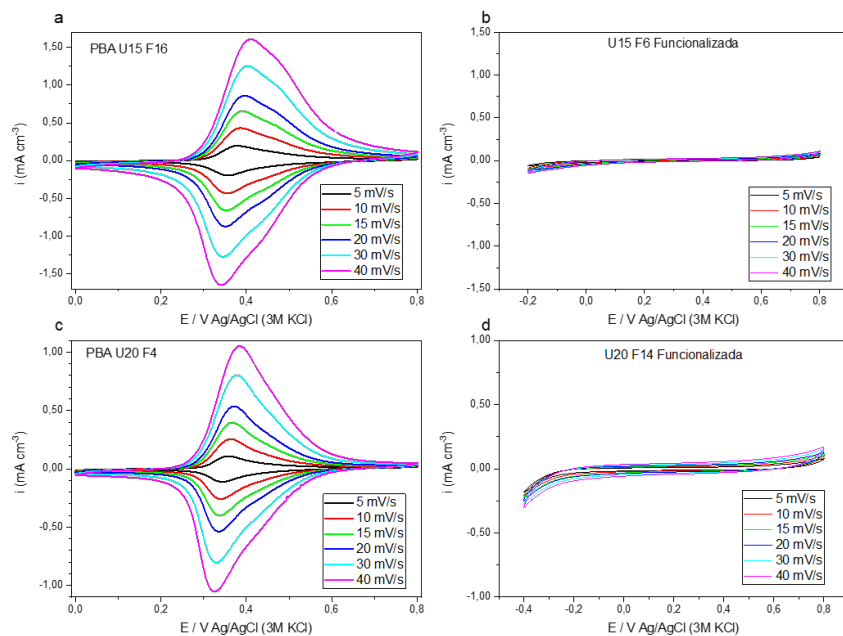
Comparación entre la Caracterización de los sustratos CVR modificados con/sin urea y con/sin NiHCF.



Nota. La caracterización se realizó a distintas velocidades de barrido, con distintas ventanas de potencial exploradas según el contenido de urea. a) Espuma sin urea con NiHCF. b) Espuma sin urea, sin NiHCF. c) Espuma U10 con NiHCF. d) Espuma U10 sin NiHCF.

Apéndice E

Comparación entre la Caracterización de los sustratos CVR modificados con/sin urea y con/sin NiHCF.



Nota. La caracterización se realizó a distintas velocidades de barrido, con distintas ventanas de potencial exploradas según el contenido de urea. a) Espuma U15 con NiHCF. b) Espuma U15, sin NiHCF. c) Espuma U20 con NiHCF. d) Espuma U20 sin NiHCF.

Apéndice F.**Distancia de separación de los picos de oxido-reducción para los sustratos con NiHCF.**

Separación de los picos de oxido-reducción			
Muestra	MAX	MIN	DELTA
SU	0,480	0,299	0,181
U10	0,440	0,317	0,123
U15	0,411	0,341	0,069
U20	0,384	0,325	0,059

Nota. Los valores de los picos mostrados en el apéndice se hallaron para la velocidad de barrido de 60 mV/cm³.

Apéndice G.

Cálculo de la capacidad de remoción de iones alcalinos en los sustratos CVR.

Se calculó y evaluó la capacidad de remoción de iones de sodio para cuatro sustratos CVR recubiertos con NiHCF, tres de ellos dopados con nitrógeno (U20, U15, U10) y uno sin dopante (SU).

La carga almacenada de iones de sodio durante la fase de carga se calcula a partir de la ecuación de Faraday mostrada en (6), donde Q es la carga almacenada durante la carga en coulombs (C), I es la corriente aplicada de las curvas GDC en amperios (A), t_c es el tiempo de carga en segundos (s) y F es la constante de Faraday (96500 C/mol).

$$Q = I \cdot t_c$$

La cantidad de moles de sodio removida se calcula despejando n de (6).

$$n = I \cdot t_c \cdot F^{-1} \quad (7)$$

Los moles almacenados de sodio por centímetro cúbico de electrodo se obtienen al calcular la densidad de corriente i y reemplazarla en la ecuación (7) cómo se muestra en (8).

$$N = i \cdot t_c \cdot F^{-1} \quad (8)$$

La remoción de sodio se calcula mediante la conversión de moles de sodio a gramos al multiplicar por su peso atómico como se muestra en (9).

$$R = i \cdot t_c \cdot F^{-1} \cdot PA \quad (9)$$

Donde R representa la remoción de iones de sodio en gramos por centímetro cúbico del electrodo (g/cm^3), i es la densidad de corriente en amperios por centímetro cúbico (A/cm^3) y PA es el peso atómico del sodio (22,99 g/mol).

Apéndice H.

Cálculo del % de área del pico relativo para el XPS scan N1s.

Los rangos en los que se presentan los distintos grupos funcionales del Nitrógeno se muestran a continuación (Chambrion et al., 1997) (Vazquez-samperio et al., 2020)

Rango de localización de grupos funcionales del N				
N ₅	N ₆	N _Q	N _{ox}	N π - π *
PYRIDINIC	PYRROLIC	GRAPHITIC	OXIDIZED	PI-PI*
398-401	399-402	398-400	399-401	402-405

Con los rangos, usando la información del XPS de la figura 5 y la información recopilada experimentalmente, se procede a ubicar cada tipo de sustrato con su respectivo grupo funcional, y con ayuda del programa OriginLAB se realizó la Deconvolución del XPS y sus respectivos cálculos del área bajo la curva para cada grupo funcional encontrado según el pico dentro del XPS como sigue.

	π - π *	N ₆	N _{ox}	N ₅	Suma
Energía enlace (eV)	404,5	401,1	398,98	397,9	
SU area	242,17	743,3	129,32	94,05	1208,84
%area	20,0	61,5	10,7	7,8	100

	π - π *	N _Q	N ₆	N ₅	Suma
Energía enlace (eV)	406,98	402,88	401,28	398,7	
U10 area	844,41	2126,03	3098,5	1552,42	7621,36
%area	11,1	27,9	40,7	20,4	100

	N ₆	N _{ox}	N _Q	N ₅	Suma
Energía enlace (eV)	402,38	401,08	400,28	397,88	
U15	1037,04	131,94	2181,64	390,74	3741,36
%area	27,7	3,5	58,3	10,4	100

	π - π *	N _Q	N ₆	N ₅	Suma
Energía enlace (eV)	403,58	400,88	399,5	398,18	
U20	916,95	3268,34	111,4	1028,99	5325,68
%area	17,2	61,4	2,1	19,3	100

Acto seguido, se organizó la información y se introdujo dentro de la Tabla 2 del análisis.