

Modulación de la Interacción Entre el Óxido de Grafeno y el Fosfato de Titanio $Ti_3(PO_4)_2$ Para
su Aplicación en el Almacenamiento Electroquímico de Ion Sodio

Jose Gustavo Cantillo Corredor

Trabajo de Grado para Optar al Título de Magíster en Ingeniería de Materiales

Directores

Eley María Córdoba Tuta

Dra. en Ciencia y Tecnología de Materiales

Próspero Acevedo Peña

Dr. en Ciencias (Química)

Codirector

Juvencio Vazquez Samperio

Dr. en Tecnología avanzada

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas

Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales

Maestría en Ingeniería de Materiales

Bucaramanga

2025

A Dios, quien todo lo hace posible.

AGRADECIMIENTOS

A mi directora Dra. Elcy, por la paciencia, apoyo y todo el aprendizaje transmitido en todo este tiempo.

A mis codirectores, Dr. Próspero Acevedo y Dr. Juvencio Vazquez por su colaboración y apoyo durante todo el proyecto.

Al laboratorio de Microscopía de la Universidad Industrial de Santander por los servicios prestados.

Esta investigación agradece el acceso a las instalaciones experimentales disponibles en el Laboratorio Nacional de Conversión y Almacenamiento de Energía (LNCAE) patrocinado por el proyecto LNC-2023-05. Los autores reconocen el apoyo de Lourdes Bazán y Omar Novelo por hacer posible las mediciones de SEM.

Tabla de Contenido

1	Introducción	12
2	Fundamentación teórica y antecedentes.....	16
2.1	Baterías de Sodio.....	16
2.1.1	Materiales de Reacción de Aleación.....	20
2.1.2	Materiales de Conversión-reacción.....	20
2.1.3	Materiales de Inserción (o intercalación).....	21
2.2	Óxido de grafeno reducido (OGr) en las baterías de sodio.....	23
2.3	Fosfatos de titanio.	25
2.4	Análogos de Azul de Prusia - PBA.....	26
3	Objetivos	30
3.1	Objetivo General	30
3.2	Objetivos Específicos.....	30
4	Metodología	31
4.1	Síntesis y modificación del óxido de grafeno reducido	31
4.1.1	Síntesis del óxido de grafeno:	31
4.1.2	Reducción del óxido de grafeno.....	32
4.1.3	Modificación de las láminas de óxido de grafeno con Fosfato de titanio:.....	33
4.2	Fabricación del ánodo de $Ti_3(PO_4)/OG$	33
4.3	Fabricación del cátodo de PBA.....	34
4.4	Caracterización fisicoquímica.....	34
4.5	Evaluación electroquímica.	35
4.5.1	Preparación de los electrodos.....	35

4.5.2	Caracterización en celda de tres electrodos	35
4.5.3	Evaluación de la celda de dos electrodos	37
5	Análisis de Resultados	38
5.1	Caracterización del óxido de grafeno reducido (OGr).....	38
5.2	Caracterización electroquímica de los compuestos NTP/OGr.....	39
5.3	Electrodo Negativo – $(\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3)$ modificado con láminas de óxido de grafeno	43
5.3.1	Caracterización morfológica.	43
5.3.2	Caracterización electroquímica.	49
5.4	Electrodo Positivo – Hexacianoferrato de Cobre-Cobalto (CuCoHCF).....	55
5.4.1	Caracterización estructural, química y morfológica	55
5.4.2	Caracterización electroquímica del CuCoHCF:.....	60
5.5	Ensamble de la batería NTP-GO Na_2SO_4 (1 M) Batería Acuosa CuCoHCF.....	67
6	Conclusiones	73
7	Recomendaciones.....	75
7.1	Profundización en investigaciones futuras.....	75
7.2	Mejoras en los métodos experimentales	75
7.3	Aplicaciones prácticas de los materiales estudiados.....	75
7.4	Diseño de dispositivos y optimización del desempeño.....	76
7.5	Estrategias de escalado industrial y sostenibilidad	76
8	Referencias.....	77

Lista de Figuras

Figura 1. Esquema general de una batería de sodio.....	18
Figura 2. Representación esquemática de los diferentes mecanismos de inserción de carga observados en los materiales de electrodos para baterías de iones de litio.....	19
Figura 3. Esquema general de la metodología del proyecto	31
Figura 4. Representación de la Síntesis del óxido de grafeno	32
Figura 5. Representación de la reducción del óxido de grafeno	33
Figura 6. Análisis termogravimétrico (TGA) comparativo de GO y GO reducido térmicamente a diferentes temperaturas: ambiente (OGr_{Tamb}), $60\text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{OGr}_{60\text{ }^\circ\text{C}}$) y $100\text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{OGr}_{100\text{ }^\circ\text{C}}$).	38
Figura 7. Caracterización electroquímica del óxido de grafeno reducido (OGr)	40
Figura 8. Caracterización morfológica del Electrodo Negativo ($\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$).....	44
Figura 9. Recubrimiento del OG al $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$	47
Figura 10. Caracterización electroquímica comparativa de los materiales NTP y NTP-GO	51
Figura 11. Circuito eléctrico equivalente utilizado para ajustar los espectros de impedancia electroquímica (EIS) de los electrodos $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ y $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{GO}$	53
Figura 12. Electrodo Positivo – Hexacianoferrato de Cobre-Cobalto (CuCoHCF). Caracterización estructural, química y morfológica de los materiales catódicos CoHCF , CuCoHCF y CuHCF . .	57
Figura 13. Caracterización electroquímica comparativa de los materiales CoHCF , CuHCF y CuCoHCF	64
Figura 14. Caracterización electroquímica de la batería NTP-GO Na_2SO_4 (1 M) Batería Acuosa CuCoHCF	68

Lista de Tablas

Tabla 1. Parámetros de red calculados para el compuesto CuCoHCF a partir de los planos cristalográficos más intensos.	56
Tabla 2. Valores reportados en la literatura para el coeficiente de difusión aparente de iones sodio (D_{Na^+}).	65

Resumen

Título: Modulación de la Interacción Entre el Óxido de Grafeno y el Fosfato de Titanio $\text{Ti}_3(\text{PO}_4)_2$ Para su Aplicación en el Almacenamiento Electroquímico de Ion Sodio¹

Autor: Jose Gustavo Cantillo Corredor²

Palabras Clave: Baterías de ion sodio, PBA, fosfato de titanio, óxido de grafeno, almacenamiento de energía.

Descripción: En este trabajo, se estudió el efecto del grado de funcionalización superficial del óxido de grafeno (OG) sobre la respuesta electroquímica de compuestos híbridos de fosfato de titanio ($\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{OG}$). Para ello, se aplicó un tratamiento térmico controlado al OG a distintas temperaturas antes del crecimiento de la estructura de $\text{Ti}_3(\text{PO}_4)_2$ en su superficie con el objetivo de modular la presencia relativa de grupos oxigenados. Adicionalmente, se sintetizaron, mediante el método de precipitación química, partículas de hexacianoferrato de cobre-cobalto (CuCoHCF) para su aplicación como electrodo positivo. Los materiales obtenidos se caracterizaron mediante TGA, XRD, espectroscopía Raman y FTIR. Además, se emplearon técnicas como CV, GCD y EIS para evaluar el rendimiento del almacenamiento de energía de los compuestos. Las pruebas se realizaron en celdas de tres electrodos, utilizando como electrolito una disolución acuosa de Na_2SO_4 1M. Entre las muestras estudiadas, el compuesto $\text{Ti}_3(\text{PO}_4)_2$ con óxido de grafeno sin reducir, mostró una capacidad específica de 78 mAhg^{-1} a una densidad de corriente de 50 mA g^{-1} , mientras que el CuCoHCF en relación 1:1 (Cu:Co), alcanzó una respuesta electroquímica de 66 mAhg^{-1} a una densidad de corriente de 25 mA g^{-1} . Aunque las densidades de corriente fueron

¹ Trabajo de Grado

² Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales.

Directores: Dra. Elcy María Córdoba Tuta; Dr. Próspero Acevedo Peña y Dr. Juvencio Vázquez Samperio.

distintas, ambos materiales destacaron por su estabilidad y desempeño, siendo seleccionados para el ensamble del dispositivo. Posteriormente, se realizó el ensamble de un dispositivo en medio acuoso cuya capacidad específica fue de 27 mAhg^{-1} considerando la masa de ambos electrodos (o de 42.3 mAhg^{-1} considerando la masa del electrodo positivo (CuCoHCF)) a una densidad de corriente de 25 mA g^{-1} (con base en la masa total de los electrodos activos o 14.1 mg/cm^2), capaz de retener hasta un 91% de su capacidad inicial después de 1000 ciclos. Durante todo el proceso de ciclado, la eficiencia coulombica se mantuvo por encima del 98%, y una eficiencia energética superior al 90%, lo que evidencia una alta reversibilidad y estabilidad electroquímica del sistema. Por otro lado, el dispositivo soportó incrementos en la densidad de corriente de hasta 1 Ag^{-1} (con base en la masa total de los electrodos activos), mostrando una recuperación eficiente de la capacidad cuando se retornó a condiciones iniciales.

Abstract

Title: Modulation of the Interaction Between Graphene Oxide and Titanium Phosphate $\text{Ti}_3(\text{PO}_4)_2$ for Application in the Electrochemical Storage of Sodium Ion¹

Author: Jose Gustavo Cantillo Corredor²

Key Words: Sodium ion batteries, PBA, titanium sulfate, graphene oxide, energy storage.

Description: In this work, the effect of the surface functionalization degree of graphene oxide (GO) on the electrochemical response of hybrid titanium phosphate compounds ($\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{OG}$) was studied. To this end, a controlled thermal treatment was applied to OG at different temperatures prior to the growth of the $\text{Ti}_3(\text{PO}_4)_2$ structure on its surface, aiming to modulate the relative presence of oxygen-containing groups. Additionally, copper–cobalt hexacyanoferrate (CuCoHCF) particles were synthesized by chemical precipitation method for use as the positive electrode. The obtained materials were characterized by TGA, XRD, Raman spectroscopy, and FTIR. Moreover, electrochemical techniques such as CV, GCD, and EIS were employed to evaluate the energy storage performance of the compounds. The tests were conducted in three-electrode cells using a 1 M Na_2SO_4 aqueous solution as the electrolyte. Among the studied samples, the $\text{Ti}_3(\text{PO}_4)_2$ compound with unreduced graphene oxide showed a specific capacity of $78 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at a current density of $50 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$, while the CuCoHCF with a 1:1 Cu:Co ratio achieved an electrochemical response of $66 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at $25 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$. Although the current densities were

¹ Degree Work

² Faculty of Physicochemical Engineering. School of Metallurgical Engineering and Materials Science.

Advisors: PhD Elcy María Córdoba Tuta PhD Próspero Acevedo Peña and PhD. Juvencio Vázquez Samperio.

different, both materials demonstrated remarkable stability and performance, leading to their selection for device assembly.

Subsequently, a full device was assembled in aqueous media, which delivered a specific capacity of $27 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ when considering the total mass of both electrodes or $42.3 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ when considering only the mass of the positive electrode (CuCoHCF), at a current density of $25 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ (based on a total active electrode mass of $14.1 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$). The device was able to retain up to 91% of its initial capacity after 1000 cycles. Throughout the entire cycling process, the coulombic efficiency remained above 98%, with an energy efficiency greater than 90%, demonstrating the high reversibility and electrochemical stability of the system. Furthermore, the device sustained current density increases up to $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ (based on total active mass of the electrodes), showing efficient capacity recovery upon returning to the initial conditions.

1 Introducción

El desarrollo de materiales avanzados para el almacenamiento electroquímico de energía ha sido un área de creciente interés en las últimas décadas debido a su importancia en aplicaciones como dispositivos electrónicos portátiles, vehículos eléctricos y sistemas de almacenamiento de energía renovable (M. Kim et al., 2017). En este contexto, los materiales basados en grafeno han sido ampliamente estudiados como electrodos prometedores para baterías de iones de litio y sodio debido a su alta conductividad eléctrica, área superficial específica y estabilidad estructural. (M. Kim et al., 2017; Pumera, 2011; W. Zhang et al., 2019).

Las baterías de ion-litio (LIBs) son esenciales en el almacenamiento de energía para dispositivos electrónicos y vehículos, pero su uso futuro enfrenta desafíos debido a la escasez de litio. Se ha calculado que los recursos explotables actuales podrían mantenerse durante aproximadamente 65 años como máximo a una tasa de crecimiento promedio en la demanda de este metal del 5% por año (Hwang et al., 2017). Sin embargo, prever cómo evolucionarán los costos de las baterías de iones de litio es un desafío complejo, ya que intervienen múltiples variables al mismo tiempo. Factores como la demanda del mercado, el precio de los materiales principales, los avances tecnológicos, la diversidad de químicas catódicas y el diseño de las celdas de batería influyen en esta dinámica. Además, la falta de datos accesibles y detallados dificulta aún más la tarea de realizar estimaciones precisas (Orangi et al., 2024). Como resultado, se ha generado un interés creciente en el desarrollo de baterías de ion-sodio como alternativa a las baterías de ion-litio, ya que el sodio es un elemento abundante y de bajo costo (Slater et al., 2013).

El sodio es el sexto elemento más abundante en la corteza terrestre (Ali et al., 2020; Hwang et al., 2017), y su fuente primaria, el carbonato de sodio, presenta un costo mucho más bajo, aproximadamente 220 dólares por tonelada métrica, en comparación con el carbonato de litio, cuyo

costo era de unos 14,000 dólares por tonelada en 2024 (U.S. Geological Survey, 2025). Además, las SIBs exhiben una química similar a la de las LIBs desde la perspectiva de una batería recargable basada en la transferencia de iones metálicos alcalinos entre el electrodo y el electrolito. En cuanto a los materiales catódicos, los mecanismos de almacenamiento del Na^+ son similares a los del Li^+ , lo que permite utilizar compuestos similares para ambos sistemas. (S. W. Kim et al., 2012)

No obstante, las SIBs también presentan algunas desventajas en comparación con las LIBs, como una menor densidad de energía gravimétrica y volumétrica (Bauer et al., 2018; Hwang et al., 2017). Las LIBs actuales alcanzan densidades de energía gravimétrica entre 150 y 300 Wh/kg, dependiendo de la química específica y el diseño de la celda (Tong et al., 2022). En contraste, las SIBs comerciales se sitúan en un rango de 130 a 160 Wh/kg (Wickerts et al., 2024), lo que se relaciona con el mayor tamaño y peso del ion Na^+ (1.02 Å) en comparación con el del Li^+ (0.76 Å) (Maggay et al., 2018). Por este motivo, las SIBs pueden no ser la mejor opción para aplicaciones móviles que requieren alta densidad de energía, como vehículos eléctricos, pero sí resultan idóneas para aplicaciones estacionarias de almacenamiento de energía a gran escala, como redes eléctricas, debido a su bajo costo y estabilidad de precio (Mukherjee et al., 2019; W. Zhang et al., 2019).

No obstante, los recientes avances en la exploración de nuevos materiales anódicos y estrategias para el desarrollo de SIBs se han visto facilitados por el uso de materiales carbonosos selectos como el carbono duro, el carbono activado y el grafeno, los cuales ofrecen estructuras porosas y buena conductividad electrónica, favoreciendo la inserción reversible de iones sodio. Así mismo, se han estudiado óxidos (o sulfuros) de metales de transición, compuestos intermetálicos (aleaciones metálicas ordenadas como SnSb , Na_3Sb o Na_3P , que permiten el almacenamiento de sodio por mecanismos de aleación/desaleación) y orgánicos (J. Cui et al., 2017;

W. Zhang et al., 2019). Entre las propuestas más promisorias se encuentran los compuestos tipo NASICON (superconductor iónico de sodio), los cuales poseen una estructura abierta con grandes canales intersticiales que pueden proporcionar una alta movilidad iónica (C. Xu et al., 2016).

Entre estos compuestos, el $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (NTP), destaca como un material prometedor para electrodos en SIBs. Su alta capacidad teórica (132.8 mAhg^{-1}), potencial redox bien definido ($\sim 2.1 \text{ V vs Na/Na}^+$), elevada conductividad iónica, buena estabilidad térmica, bajo costo, compatibilidad medioambiental y una estructura de tensión cero lo convierten en un candidato atractivo. Esta estructura, además, puede proporcionar estabilidad de ciclo a largo plazo e inhibir la formación de la SEI (Hu et al., 2017; N. Li et al., 2017). Sin embargo, el NTP presenta problemas de baja conductividad eléctrica y lenta cinética de transferencia de carga, lo que genera una pobre capacidad de ciclado y un rendimiento inferior. Para mejorar estas deficiencias, se han realizado diferentes estudios, por ejemplo, la incorporación de materiales conductores (Min et al., 2020; M. Sun et al., 2018; Yan et al., 2020) o reduciendo el tamaño de los materiales del electrodo (C. Xu et al., 2016).

Adicionalmente, en los últimos años muchos estudios han explorado los materiales basados en grafeno para el almacenamiento de energía electroquímica, principalmente el óxido de grafeno (OG) y el óxido de grafeno reducido (OGr), los cuales pueden ser fácilmente dispersados en una amplia gama de disolventes, permitiendo la funcionalización del OG con materiales electroactivos para formar compuestos activos (o inactivos) en los sistemas de almacenamiento de energía (Raccichini et al., 2015). El OGr ofrece propiedades como la mayor conductividad electrónica, elevada superficie específica, flexibilidad estructural y estabilidad química, lo cual hace que estos sustratos carbonosos sean excelentes soportes para los materiales de los electrodos, que al ser distribuidos uniformemente sobre las hojas de OGr, se evita su aglomeración y al mismo tiempo

se previene el apilamiento excesivo de las láminas de grafeno, permitiendo así la formación de electrodos más porosos, estables y eficientes (Etacheri et al., 2014; G. Wu et al., 2017).

Siguiendo esta línea, el presente trabajo se enfoca en aplicar esta estrategia al fosfato de titanio ($NaTi_2(PO_4)_3$, o NTP), un material prometedor como ánodo para baterías de sodio (SIBs) por su buena estabilidad estructural y potencial operativo favorable. Sin embargo, el NTP también presenta limitaciones de conductividad electrónica que podrían ser superadas mediante su integración con OG y el OGr. Las propiedades del grafeno reducido no solo facilitan una mejor dispersión del material activo, sino que también ofrecen una interfaz propicia para el crecimiento controlado del NTP. Esto abre la posibilidad de diseñar compositos NTP/OGr con mejores propiedades de transferencia de carga y capacidad de almacenamiento. Considerando lo anterior, esta investigación busca dar respuesta a la pregunta:

“¿Es posible modular el grado de funcionalización superficial en el óxido de grafeno previo al crecimiento de la estructura de $Ti_3(PO_4)_2$ en su superficie, para integrar ánodos de NTP modificados con OG y cátodos de PBA en SIBs que exhiban sinergia entre sus propiedades para ofrecer una mejora en el almacenamiento y transporte de iones Na^+ ?”

2 Fundamentación teórica y antecedentes

2.1 Baterías de Sodio

Las SIBs se estudiaron inicialmente junto a las LIBs en las décadas de los 70s y 80s, pero debido a los rápidos avances en el desarrollo y, particularmente, después del éxito de la comercialización de las LIBs por parte de Sony a principios de la década de 1990, las SIBs se abandonaron en gran medida. Hoy en día, las LIBs lideran el mercado de almacenamiento de energía, destacando por su alta energía específica (120-260 Wh/kg) y densidad de energía volumétrica (hasta 680 Wh/L), junto con una larga vida útil que supera los 1000 ciclos. Todas estas características han hecho que las LIBs sean las líderes en el campo de almacenamiento de energía para dispositivos electrónicos portátiles durante más de una década. No obstante, también presentan desafíos ambientales debido al uso de metales críticos como el cobalto y el níquel, los cuales pueden ser costosos y generar impactos ambientales durante su extracción y procesamiento. Además, el incremento en la demanda mundial de almacenamiento energético ha llevado a un aumento significativo en la producción de litio, con un crecimiento del 18% respecto a 2023 (U.S. Geological Survey, 2025), sin embargo, esto no garantiza la estabilidad del suministro a largo plazo, ya que la creciente explotación del material genera preocupaciones sobre su eventual escasez y su precio tenderá a aumentar, lo que impacta directamente en los costos de las tecnologías de almacenamiento energético. Por lo tanto, se hace fundamental impulsar el desarrollo de alternativas más sostenibles y asequibles que permitan mitigar los efectos de la escasez y contribuyan a garantizar un suministro energético eficiente en el futuro.

En este contexto, las SIBs han resurgido como una solución prometedora. Aunque presentan una menor densidad de energía (usualmente entre 75–160 Wh/kg), también ofrecen ventajas importantes como el bajo costo de fabricación (actualmente estimado en ~50 USD/kWh,

frente a ~120 USD/kWh de las LIBs) (Nenpower, 2024), la utilización de materiales más abundantes y sostenibles, además su potencial redox es adecuado ($E_{(\text{Na}^+/\text{Na})}^\circ = -2,71 \text{ V vs SHE}$) para su uso en sistemas de red inteligente de almacenamiento a gran escala (Chayambuka et al., 2018). Estas características las hacen particularmente atractivas para aplicaciones donde el volumen y el peso no son limitantes, como en sistemas estacionarios de almacenamiento de energía, respaldo de energías renovables, o vehículos eléctricos de baja autonomía que operan en entornos urbanos. Por ejemplo, en trayectos cortos o aplicaciones con velocidades reducidas, como Scooter eléctricos, transporte urbano ligero o microrredes, las SIBs pueden ser una alternativa viable, económica y ambientalmente más responsable.

Hoy en día se pueden encontrar baterías de muchas formas y tamaños, sin embargo, su estructura interna es prácticamente la misma (Figura 1). Éstas están formadas por un ánodo o electrodo negativo; un cátodo o electrodo positivo; un separador que evita que el ánodo y el cátodo entren en contacto y generen un cortocircuito, y finalmente el electrolito, que corresponde a una sal del ion intercambiable (Li^+ o Na^+) disuelta en un solvente (orgánico o acuoso) en el que se sumergen ánodo, cátodo y separador, y que permite el transporte de iones del ánodo al cátodo (durante la descarga) o del cátodo al ánodo (durante la carga).



Figura 1. Esquema general de una batería de sodio.

Nota: Adaptado de Sodium-ion batteries: present and future, (p. 3531), por Hwang, J. Y., Myung, S. T., & Sun, Y. K, 2017, Chem. Soc. Rev., 46 (12).

Los mayores tamaños tanto del átomo como del ion de sodio en comparación con el litio (el radio atómico del sodio es aproximadamente un 82% mayor que el del litio, mientras que su radio iónico puede ser entre un 25% y un 55% más grande, dependiendo del número de coordinación en el material anfitrión) conducen a mayores cambios de volumen durante el ciclo de carga y descarga, por lo tanto, los electrodos podrían degradarse más rápidamente y la formación de interfases estables sería más difícil (Adelhelm et al., 2015), lo cual conlleva a la necesidad de un nuevo diseño en los materiales activos y en los electrolitos de las SIBs diferente al del sistema LIB bien establecido.

Una estrategia simple para solucionar la falta de integridad estructural de los materiales anódicos es diseñar nanoestructuras con una distancia de difusión más corta para los iones Na^+ . La otra estrategia es controlar los materiales de los electrodos con una mayor eficiencia intrínseca de difusión de iones Na^+ (X. Cao et al., 2018; C. Li et al., 2020), lo cual hace que los electrodos de

estructura abierta sean los más deseables en los sistemas de sodio. Además, los electrolitos adecuados, los aditivos y los aglutinantes son igualmente importantes para el desarrollo de SIB.

Los materiales empleados como ánodos en SIB pueden llevar a cabo el almacenamiento de iones Na^+ mediante tres mecanismos diferentes, que se clasifican por el cambio estructural, el producto final de la descarga y los comportamientos electroquímicos que ocurren durante la sodiación y la desodiación (Figura 2.):

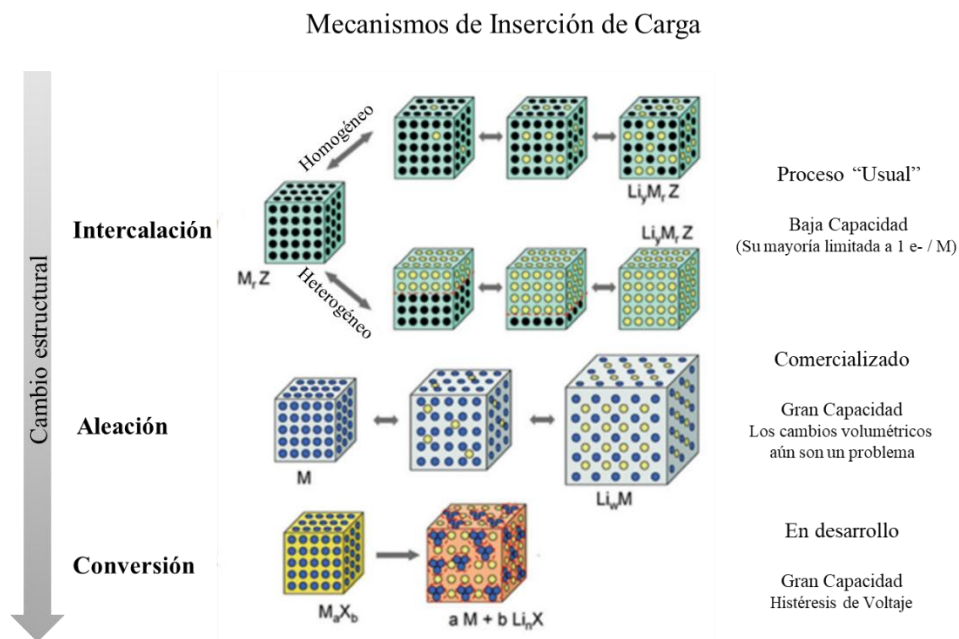


Figura 2. Representación esquemática de los diferentes mecanismos de inserción de carga observados en los materiales de electrodos para baterías de iones de litio.

Círculos negros: huecos en la estructura cristalina; círculos azules: metal; círculos amarillos: litio.

También se utilizan clasificaciones similares en las baterías de iones de sodio. Nota: Adaptado de *Sodium-Ion Battery Materials and Electrochemical Properties Reviewed*, (p. 4), por Chayambuka, K., Mulder, G., Danilov, D. L., & Notten, P. H. (2018), *Advanced Energy Materials*, 8(16), 1800079.

2.1.1 *Materiales de Reacción de Aleación*

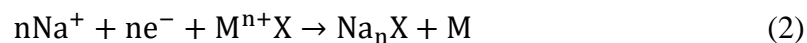
La reacción universal para los ánodos de aleación en las SIBs se muestra en la reacción (1), en donde el material activo del electrodo no cambia de estado de oxidación y en su lugar hay una reducción del sodio para formar la aleación:



Los metales (Sn, Bi), los metaloides (Si, Ge, As, Sb) y los iones poliatómicos no metálicos (PO_4^{3-}) del grupo 14 y 15 de la tabla periódica han sido ampliamente estudiados como posibles materiales anódicos para los SIB (Mortazavi et al., 2015), dado que pueden almacenar un gran número de iones de sodio en la estructura del huésped con un potencial operativo relativamente bajo (por debajo de 1,0 V vs Na^+/Na). Sin embargo, dependiendo de los materiales huéspedes y de los niveles de ion Na^+ , se producen enormes cambios de volumen, de hasta un 300% durante la reacción de aleación/des-aleación de la reacción (1) debido al tamaño del sodio. Estos cambios repetitivos de volumen bajo las restricciones impuestas por el embalaje de la batería dan lugar a complejas tensiones mecánicas en las partículas activas, lo que finalmente conduce a su fractura o pulverización comprometiendo la seguridad del dispositivo. (Y. Kim et al., 2014; W. Zhang et al., 2019).

2.1.2 *Materiales de Conversión-reacción*

La reacción de sodiación se puede expresar de la siguiente manera, en donde el ion metálico en el compuesto se reduce y los aniones reaccionan químicamente con el sodio:



Los materiales de conversión se han considerado como posibles materiales anódicos para las SIBs debido a sus altas capacidades específicas teóricas. Las reacciones de conversión implican la transformación química de una o más de las especies atómicas en una red de hospedaje para

formar un nuevo compuesto. Algunos tipos de compuestos, tales como óxidos de metales de transición (TMO), sulfuros de metales de transición (TMS) y fosfuros de metales de transición (TMP), pueden almacenar iones Na^+ y dependiendo del metal de transición, la inserción/extracción, o aleación/des-aleación, se combina con reacciones de conversión. Sin embargo, la expansión/contracción de grandes volúmenes en el proceso de sodiación-desodación acelera el daño de los electrodos, lo cual provoca la pérdida de contacto eléctrico y, por consiguiente, el rápido desvanecimiento de la capacidad. Por otro lado, el tamaño iónico del Na^+ ralentiza la movilidad de los iones lo cual sigue siendo un desafío para utilizar plenamente su capacidad teórica (Hwang et al., 2017; W. Zhang et al., 2019).

2.1.3 Materiales de Inserción (o intercalación)

Los términos inserción e intercalación, aunque indican el mismo principio, es decir una reacción que involucra la transferencia de un ion huésped dentro de la red cristalina de un material anfitrión, se utilizan para hacer distinción entre las estructuras del material anfitrión del ion sodio. El término intercalación es preferiblemente utilizado cuando el proceso se lleva a cabo en un material laminar, y el término inserción en un material tridimensional. Los ánodos de inserción (o intercalación) de Na^+ , como los materiales carbonosos y los compuestos de óxido de titanio, se han aplicado con éxito como materiales de almacenamiento de Na^+ que ofrecen una capacidad razonable con expansiones de volumen relativamente pequeñas (aproximadamente 3%) durante la reacción electroquímica de inserción/extracción con Na^+ . Basándose en una reacción de inserción, los óxidos de carbono y de titanio han sido ampliamente estudiados como ánodos para los SIB. Los materiales de carbono (grafíticos y no grafíticos) son ampliamente aceptados debido a su capacidad de acomodar iones de Na^+ en su estructura (Hwang et al., 2017; W. Zhang et al., 2019).

Sin embargo, las aplicaciones de los materiales carbonosos en las SIBs aún continúan en estudio, debido principalmente a que el Na^+ forma NaC_{70} en las capas de grafito, lo que da como resultado una alta energía de transición para la intercalación/desintercalación de Na^+ de las capas de grafito. Además, el potencial de intercalación de Na^+ en materiales carbonosos se acerca al potencial de reducción de Na^+ , lo que conduce a riesgos de seguridad por la formación de dendritas que llevan al cortocircuito del dispositivo. Por otro lado, el grafeno puede considerarse un material activo cuando participa en un mecanismo de almacenamiento de energía. Esto puede ir desde albergar iones (como Li^+ o Na^+) hasta almacenar cargas electrostáticas en el electrodo de doble capa (como en los condensadores electroquímicos de doble capa), o funcionar como catalizador en baterías de metal-aire (Raccichini et al., 2015).

El uso del OGr (*Óxido de Grafeno Reducido*) como material anódico en los SIB se informó por primera vez en 2013, donde mostró un comportamiento electroquímico prometedor, una buena vida útil de ciclo y una excelente retención de la capacidad de almacenamiento a altas velocidades de carga y descarga (Y. X. Wang et al., 2013). Ese notable rendimiento se relaciona con la presencia de defectos (por ejemplo, grupos que contienen oxígeno residual C–OH, C–O–C y C=O), que aumentan la distancia entre las capas de grafeno hasta 0,37 nm, en comparación con 0,34 nm del grafito. Además, debido a su estructura laminar puede actuar como soporte para crecer otros materiales activos en su superficie, causando así una mayor distribución de los centros redox activos para el almacenamiento de energía, y ofreciendo un contacto eléctrico que impactará directamente sobre su desempeño electroquímico. Por el contrario, las aleaciones y los óxidos metálicos tienen potenciales de inserción de Na^+ más seguros (más positivos) que controlan la formación de SEI y poseen capacidades reversibles mucho más altas que los materiales a base de carbono (Liu, y otros, 2019).

Por lo anterior, las reacciones de inserción-extracción reversibles podrían ser beneficiosas para la ciclabilidad de la batería, siendo útil explorar los electrodos de inserción basados en óxidos de metales de transición. El fosfato de titanio ($\text{Ti}_3(\text{PO}_4)_2$) se destaca como un material de inserción prometedor para ánodos en SIBs. Ofrece una capacidad específica teórica (~ 250 mAh/g) y una excelente estabilidad ciclable, manteniendo más del 90% de su capacidad inicial después de 500 ciclos (Hwang et al., 2017). Su estructura robusta minimiza las expansiones volumétricas durante la inserción y extracción de iones de sodio, mejorando la durabilidad del electrodo. Además, su voltaje de operación (~ 0.5 V vs Na^+/Na) es suficientemente alto para evitar la formación de dendritas, mejorando la seguridad de la batería. Comparado con materiales de aleación y conversión, el $\text{Ti}_3(\text{PO}_4)_2$ ofrece un equilibrio óptimo entre capacidad, estabilidad y seguridad, posicionándolo como una opción superior para aplicaciones de almacenamiento de energía a largo plazo.

2.2 Óxido de grafeno reducido (OGr) en las baterías de sodio

El óxido de grafeno reducido (OGr) se ha consolidado como un material estratégico en el desarrollo de baterías de sodio gracias a sus excepcionales propiedades estructurales, eléctricas y químicas. Su alta conductividad eléctrica, gran área superficial específica y flexibilidad mecánica permiten mejorar el transporte de electrones y iones en los electrodos (Dong et al., 2017; Lavagna et al., 2020). Además, la presencia de grupos funcionales residuales, como hidroxilos ($-\text{OH}$), epóxidos ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$) y carbonilos ($\text{C}=\text{O}$), facilita el anclaje de nanopartículas u óxidos metálicos y la formación de compuestos híbridos con mayor actividad redox. Estas funcionalidades también aumentan la distancia interlaminar entre las hojas de OGr, lo que mejora la difusión de iones Na^+ en el material. En el contexto de esta investigación, se busca controlar y preservar selectivamente estos grupos funcionales durante el proceso de reducción del GO, ya que su presencia no solo

permite una mejor interacción con los materiales activos como el fosfato de titanio, sino que también contribuye a la estabilidad estructural del electrodo durante el ciclaje (Hwang et al., 2017; Lobato et al., 2014). Estas características lo convierten en un material ideal para afrontar los desafíos inherentes a los procesos de carga y descarga en baterías de sodio, donde la movilidad iónica y la estabilidad estructural son factores críticos. Además, la estructura laminar del OGr facilita la formación de redes tridimensionales porosas que favorecen el acceso rápido de los electrolitos a los sitios activos reduciendo la polarización y mejorando la eficiencia de la batería (Feng et al., 2019).

Diversos estudios han demostrado que el uso de OGr como componente en los electrodos de baterías de sodio incrementa significativamente la capacidad específica y mejora la estabilidad ciclable (Hao & Wang, 2020). (Z. Zhang et al., 2020) reportaron que su compuesto de OGr exhibió una capacidad reversible de aproximadamente 280 mAhg^{-1} y retuvo el 92 % de su capacidad inicial después de 1000 ciclos, lo cual refleja su extraordinaria estabilidad. Estos resultados se atribuyen a la capacidad del OGr para proporcionar caminos de conducción rápidos para los electrones y amortiguar los cambios volumétricos durante los ciclos de sodiación y desodiación, minimizando así la degradación estructural del electrodo.

Sin embargo, la implementación del OGr en baterías de sodio también enfrenta desafíos relevantes. (Hai & Liu, 2022) señalan que la síntesis controlada del OGr, la prevención de la agregación de láminas durante los procesos de fabricación y la optimización de su interacción con otros materiales activos son factores clave que aún requieren mejoras. Asimismo, el diseño de una capa de interfase electrodo-electrolito (SEI) estable en electrodos basados en OGr es crucial para garantizar una alta eficiencia coulombica y prolongar la vida útil de la batería, ya que una SEI

inestable puede generar pérdida de capacidad y aumento de la resistencia interna (Tian et al., 2019; W. Zhang et al., 2019).

2.3 Fosfatos de titanio.

Los fosfatos de titanio son materiales polianiónicos que han captado gran atención en el desarrollo de baterías recargables gracias a su estructura cristalina robusta, su bajo costo, no toxicidad y alta estabilidad térmica y electroquímica. Estos compuestos, en particular los que presentan estructura tipo NASICON, se caracterizan por una red tridimensional abierta formada por tetraedros de PO_4 y octaedros de TiO_6 , que permite el transporte eficiente de iones a través de canales interconectados. Esta arquitectura minimiza los cambios volumétricos durante los ciclos de carga y descarga, lo cual es esencial para mantener la integridad estructural y la vida útil de la celda (Jiang et al., 2016; H. Liu & Liu, 2018).

Entre estos materiales, el $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (NTP) ha sido ampliamente investigado como material anódico tanto para baterías de ion sodio (SIBs) como de ion litio (LIBs), debido a su capacidad teórica de 133 mAhg^{-1} y su potencial intermedio ($\sim 2.1 \text{ V vs Na}^+/\text{Na}$), que lo hace químicamente compatible con una amplia gama de electrolitos y cátodos (H. Liu & Liu, 2018). En comparación con otros fosfatos de titanio y otros tipos de materiales anódicos, el NTP destaca por su equilibrio entre capacidad, estabilidad entre ciclos y seguridad operativa. Además, su estructura permite una inserción/desinserción reversible de Na^+ sin colapsar la red cristalina, a diferencia de lo que ocurre con materiales de conversión o aleación (Jiang et al., 2016).

Recientes investigaciones demostraron que la mejora del rendimiento electroquímico del NTP se ha logrado mediante la incorporación de materiales conductores como carbono amorfo, nanotubos de carbono y grafeno (Bian & Tian, 2017; N. Li et al., 2017; H. Liu & Liu, 2018). Estas modificaciones incrementaron notablemente la conductividad electrónica, mitigando una de sus

principales limitaciones. Compuestos como NTP@C, NTP/CNT y NTP recubierto con grafeno han demostrado capacidades específicas superiores a 120 mAhg^{-1} , excelentes tasas de carga-descarga (hasta 10 C) y retenciones superiores al 80% después de cientos o incluso miles de ciclos, evidenciando la robustez del sistema (Jiang et al., 2016; N. Li et al., 2017).

Por lo tanto, los fosfatos de titanio, y en particular el $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$, no solo ofrecen una alternativa sostenible y segura para el desarrollo de ánodos en baterías de sodio, sino que también representan una plataforma versátil para el diseño de materiales compuestos avanzados. Su estabilidad estructural, junto con su adaptabilidad química, los posiciona como una opción altamente competitiva frente a otros materiales anódicos más inestables o costosos.

2.4 Análogos de Azul de Prusia - PBA

En el desarrollo de nuevas tecnologías para baterías de sodio, los análogos del azul de Prusia (PBA) han demostrado ser prometedores como materiales de cátodo debido a su estructura abierta tridimensional con fórmula general $\text{AxMy}[\text{M}'(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, donde A es típicamente un ion alcalino como Na^+ , M y M' son cationes metálicos de transición, y el anión hexacianometalato $[\text{M}'(\text{CN})_6]^{n-}$ forma un marco tridimensional de tipo cúbico centrado en las caras (FCC) que permite la rápida inserción y desinserción de iones Na^+ , con mínimas expansiones volumétricas, lo cual favorece una elevada estabilidad durante el ciclaje, bajo costo, alta capacidad teórica, que puede alcanzar hasta 170 mAhg^{-1} , comparable con materiales catódicos tradicionales como LiFePO_4 (He et al., 2022; Pan et al., 2022a). Además, su síntesis mediante métodos de coprecipitación a temperatura ambiente permite una producción a gran escala con bajo impacto ambiental (Huang et al., 2018). En este contexto, diferentes autores han explorado la modificación de ligandos orgánicos para mejorar el rendimiento de estos materiales en electrolitos acuosos, ya que ofrecen canales amplios que facilitan la inserción y extracción rápida de iones Na^+ durante los ciclos de

carga y descarga. Su estructura robusta y la posibilidad de ajustar su composición los posicionan como candidatos ideales para aplicaciones en almacenamiento de energía a gran escala (Ke et al., 2017; Wessells et al., 2011; E. A. Wu et al., 2021).

El hexacianoferrato de cobre y cobalto (CuCoHCF) es uno de los PBAs de interés por su potencial de reacción cercano a 0.9 V vs. SHE y su capacidad de ser modificado estructuralmente mediante estrategias como la sustitución de ligandos. Estudios recientes han mostrado que sustituir parte de los ligandos CN^- por grupos orgánicos como 4-aminotolueno o piridinas nitriladas mejora notablemente la estabilidad de ciclo, al reducir la disolución del sitio redox metálico, que es una limitación común en medios acuosos neutros. (He et al., 2022; J. Wang et al., 2020)

Se han estudiado varios PBAs modificados con ligandos como $\text{Na}_x\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2)]$ y $\text{Na}_x\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)]$, mostrando una notable mejora en la estabilidad ciclada en comparación con los PBAs no modificados. El rendimiento de las celdas completas con estos PBAs, utilizando un ánodo de fosfato de titanio sódico recubierto con grafeno reducido (NTP@C@RGO), alcanzó densidades de potencia de hasta 4742 W/kg (Pan et al., 2022b). Esto demuestra el potencial de los PBAs modificados para aplicaciones de almacenamiento de energía con alta estabilidad y capacidad de ciclaje.

Por otro lado, se han desarrollado análogos del azul de Prusia (PBA) multimetálicos que buscan mejorar su rendimiento como cátodos para baterías de sodio. (Nguyen et al., 2024) Se utilizó una estrategia de dopado con múltiples metales (Mn, Fe, Co y Ni), se logró sintetizar un PBA con bajo contenido de agua cristalina y vacantes de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, lo que permitió una notable mejora en la capacidad específica y la estabilidad durante el ciclado. El material $\text{Na}_{1.92}(\text{Mn}_{0.3}\text{Fe}_{0.23}\text{Co}_{0.3}\text{Ni}_{0.17})[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.88} \cdot 2.16\text{H}_2\text{O}$ mostró una capacidad reversible de 120 mAh/g y retuvo el 82% de su capacidad inicial después de 1000 ciclos. Este rendimiento superior

se atribuye a la alta pureza y cristalinidad del PBA, obtenida mediante el control del proceso de nucleación con citrato de sodio como agente quelante y la asistencia de una atmósfera inerte de N_2 . Estos resultados destacan el potencial de los PBAs multimetálicos para aplicaciones de almacenamiento energético a gran escala.

Recientes investigaciones han demostrado avances significativos en la mejora del rendimiento de los PBAs. Por ejemplo, la introducción de vanadio en la estructura de $Na_3V_2(PO_4)_3$ ha mostrado una capacidad de retención del 92.3% a 1 C después de 200 ciclos, con un potencial de trabajo estable alrededor de 2.4–4.3 V (Bi et al., 2020).

A partir de la revisión de la literatura, se evidencia que, si bien el $NaTi_2(PO_4)_3$ (NTP) y el óxido de grafeno reducido (OGr) han sido ampliamente investigados de forma individual como materiales funcionales en baterías de sodio, aún existe un vacío importante en el control deliberado de la funcionalización superficial del grafeno antes de su integración con el NTP. La mayoría de los estudios se centran en mejoras electroquímicas tras la hibridación, pero no abordan sistemáticamente cómo la cantidad y el tipo de grupos funcionales presentes en el GO —previos al crecimiento del NTP— influyen en la interacción interfacial, la dispersión del material activo, y en última instancia, en la capacidad de inserción y movilidad del ion sodio. De igual manera, la integración de estos compuestos con cátodos tipo PBA, como el CuCoHCF, en sistemas acuosos, ha sido poco explorada desde un enfoque estructurado que combine funcionalización, ensamblaje y evaluación de sinergias.

En este marco, la hipótesis de esta investigación plantea que: *es posible controlar la cantidad de grupos funcionales en el óxido de grafeno previo al crecimiento de la estructura de $Ti_3(PO_4)_2$ en su superficie, para integrar ánodos de NTP modificados con GO y OGr y cátodos de PBA en SIBs que exhiban sinergia entre sus propiedades, con el fin de mejorar el almacenamiento*

y transporte de iones Na^+ . Para validar esta hipótesis, se propone una estrategia experimental que incluye la reducción térmica controlada del GO, el ensamblaje con NTP, la evaluación morfoestructural y electroquímica de los compuestos obtenidos, y su integración en un dispositivo completo con un cátodo de CuCoHCF en medio acuoso. Esta aproximación permite abordar simultáneamente los desafíos de interfaz, movilidad iónica, eficiencia ciclable y estabilidad estructural en baterías de sodio, contribuyendo así al diseño racional de sistemas de almacenamiento energético sostenibles y de alto rendimiento.

3 Objetivos

3.1 Objetivo General

Modular la interacción de Fosfato de titanio ($\text{Ti}_3(\text{PO}_4)_2$) con láminas de óxido de grafeno (OG) para su aplicación como ánodos de inserción en el almacenamiento electroquímico de iones sodio mediante el control de grupos funcionales.

3.2 Objetivos Específicos

- Modificar la cantidad de grupos funcionales del óxido de grafeno mediante reducción química asistida con ultrasonido.
- Evaluar el efecto del grado de reducción de las láminas de óxido de grafeno sobre las propiedades morfológicas y estructurales del compuesto $\text{Ti}_3(\text{PO}_4)_2/\text{OG}$ obtenido mediante síntesis hidrotérmica.
- Determinar el impacto de las modificaciones inducidas durante el procesamiento del compuesto $\text{Ti}_3(\text{PO}_4)_2/\text{OG}$ sobre su desempeño en el almacenamiento de iones sodio, mediante técnicas electroquímicas.
- Ensamblar un dispositivo de almacenamiento electroquímico de energía utilizando los materiales de análogo de azul de Prusia como cátodo y $\text{Ti}_3(\text{PO}_4)_2/\text{OG}$ como ánodo.

4 Metodología

A continuación, se describen las etapas y actividades metodológicas que se llevaron a cabo en esta investigación, las cuales permitieron el cumplimiento de los objetivos planteados. En la Figura 3 se presenta el esquema general de la metodología con las etapas principales del proyecto.

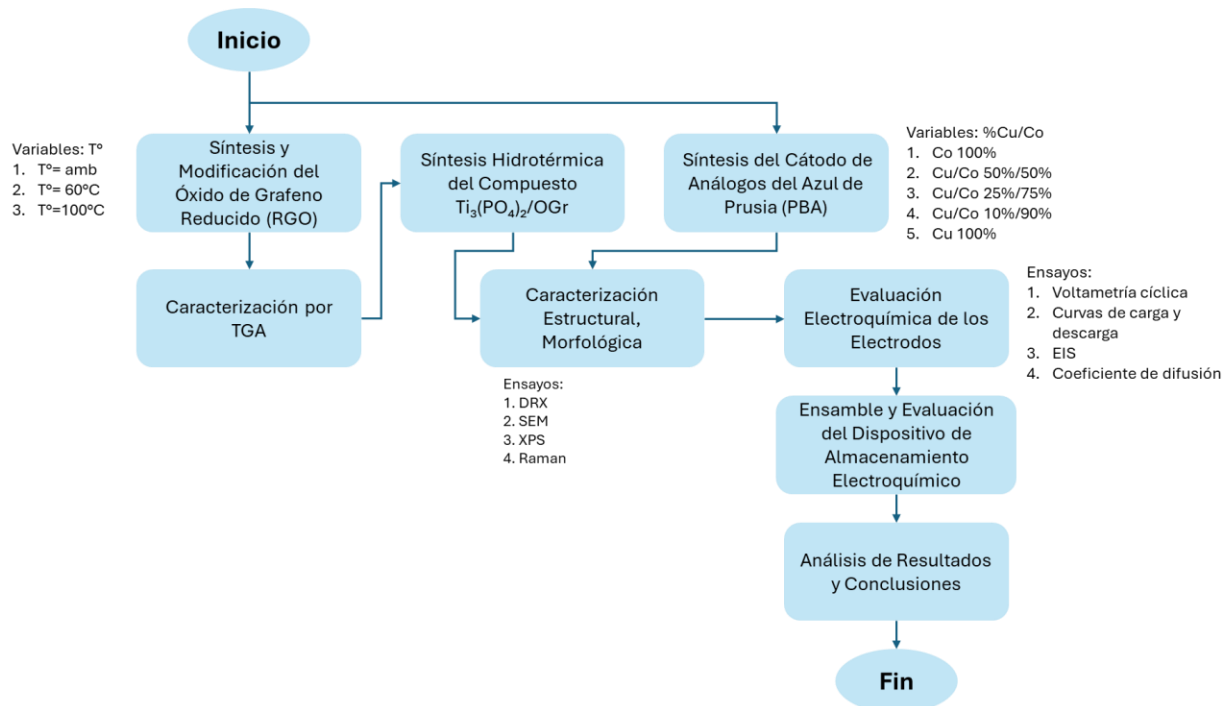


Figura 3. Esquema general de la metodología del proyecto

4.1 Síntesis y modificación del óxido de grafeno reducido

4.1.1 Síntesis del óxido de grafeno:

La Figura 4 resume el procedimiento utilizado para la síntesis de las láminas de OG a partir de grafito comercial, siguiendo el método de Hummer modificado (Hou et al., 2020). Esta metodología ya se encuentra adaptada en el Laboratorio Nacional de Conversión y Almacenamiento de Energía del Instituto Politécnico Nacional – IPN (México). Se inició dispersando 2 gramos de grafito en 51 mL de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) con agitación durante 10 minutos, seguido de la adición de 1 gramo de nitrato de sodio ($NaNO_3$). La mezcla se

enfrió en un baño de hielo a $10\text{ }^\circ\text{C}$ antes de incorporar 6.3 gramos de permanganato de potasio ($KMnO_4$), que actuó como agente oxidante. Tras retirar del hielo, se agitó durante 30 minutos para favorecer la oxidación y luego se añadieron 92 mL de agua desionizada, permitiendo que la temperatura subiera a $60\text{ }^\circ\text{C}$. A esa temperatura, se incorporaron 300 mL de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) al 3%, lo que detuvo la oxidación y generó una mezcla de color amarillo brillante. Finalmente, el producto se filtró, se lavó 3 veces con agua caliente para eliminar impurezas y se secó en horno a $70\text{ }^\circ\text{C}$. El resultado es un óxido de grafeno con abundantes grupos funcionales oxigenados, base fundamental para obtener óxido de grafeno reducido con excelentes propiedades para aplicaciones electroquímicas.

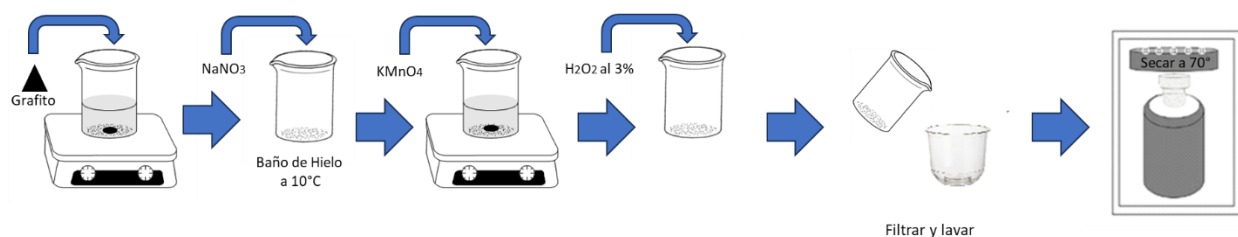


Figura 4. Representación de la Síntesis del óxido de grafeno

4.1.2 Reducción del óxido de grafeno.

El óxido de grafeno fue sometido a reducción química asistida por ultrasonido (ver Figura 5), que consistió en formar una suspensión estable de 400 mg de OG en 400 mL de agua destilada empleando un baño de ultrasonido y agitación durante 1 hora, con el fin de lograr un mayor grado de exfoliación de las láminas de OG; así mismo, se agregó hidracina, como agente reductor, en proporción másica 1:1 (la relación en peso hidrato de hidracina/OG = 1) para controlar la cantidad de los grupos funcionales oxigenados presentes en este compuesto. Se establecieron 3 temperaturas experimentales (Temperatura ambiente ($\sim 25\text{ }^\circ\text{C}$), $60\text{ }^\circ\text{C}$ y $100\text{ }^\circ\text{C}$) para lograr 3 diferentes grados de reducción que permitieron la obtención de tres diferentes compuestos. Finalmente, el producto se

filtró, se lavó 4 veces con agua destilada para eliminar impurezas y se secó en horno a 60°C durante 24 horas. La reducción de los grupos funcionales del óxido de grafeno se analizó mediante TGA (Ren et al., 2011).

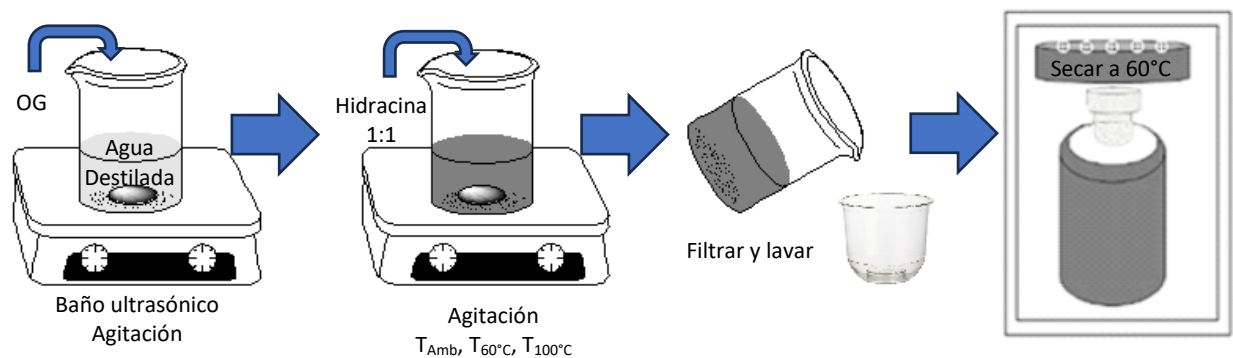


Figura 5. Representación de la reducción del óxido de grafeno

4.1.3 Modificación de las láminas de óxido de grafeno con Fosfato de titanio:

La síntesis de partículas de Fosfato de Titanio se llevó a cabo mediante un procedimiento típico simple (Yang et al., 2015). En un mortero de ágata se mezclaron 1g de NaH_2PO_4 , 1 mL de H_3PO_4 al 85% de pureza, 1 mL de agua desionizada y 1 g de TiO_2 anatasa hasta formar una pasta homogénea. Posteriormente, la mezcla se transfirió a un reactor de autoclave con recipiente de teflón de 100 mL y se mantuvo a 150°C durante 6 horas. Posteriormente, se dejó enfriar a temperatura ambiente, se centrifugó el sólido, se lavó con agua desionizada y etanol, y se secó a 70°C durante 12 horas. Finalmente, el producto se calcinó a 600°C por 3 horas en atmósfera de aire para mejorar la cristalinidad del fosfato de titanio.

4.2 Fabricación del ánodo de $\text{Ti}_3(\text{PO}_4)_2/\text{OG}$.

Para la elaboración del material activo del ánodo de fosfato de titanio y óxido de grafeno se partió de una mezcla homogénea de $\text{Ti}_3(\text{PO}_4)_2$ con óxido de grafeno (OG), obtenida mediante un tratamiento hidrotérmal asistido por ultrasonido. Esta mezcla se caracterizó por su alta

dispersión y la interacción superficial entre las fases, favoreciendo la formación de un compuesto híbrido adecuado para almacenamiento electroquímico de iones sodio (M. Sun et al., 2018; Yang et al., 2015).

4.3 Fabricación del cátodo de PBA

Para la síntesis del cátodo de análogo del azul de Prusia (PBA) se utilizaron cinco composiciones diferentes, variando la proporción de cobre (Cu) y cobalto (Co) desde 100% Co hasta 100% Cu, incluyendo mezclas intermedias como 50/50, 25/75 y 10/90. Para cada una, se prepararon 200 mL de una solución acuosa que contenía 0.06 M de hexacianoferrato de potasio ($K_3[Fe(CN)_6]$) y 0.1 M de cloruro de sodio (NaCl), lo que ayudó a mantener una fuerza iónica constante durante la reacción. Luego, se añadió gota a gota 25 mL de la misma solución de $K_3[Fe(CN)_6]$ a cada una de las mezclas con agitación continua, lo que permitió la formación controlada del precipitado, evitando aglomeraciones y favoreciendo una nucleación uniforme. La mezcla se dejó reposar durante toda la noche para permitir una completa precipitación del producto. Posteriormente, el sólido obtenido se separó por centrifugación a 5000 rpm durante 10 minutos, repitiendo el lavado tres veces para eliminar las impurezas residuales. Finalmente, el producto se secó en horno a 80 °C durante 12 horas y se pulverizó manualmente en un mortero de ágata, obteniendo así un polvo fino y homogéneo.

4.4 Caracterización fisicoquímica

Para determinar la cantidad de carbono presente en los compuestos, se utilizó un analizador termogravimétrico TA INSTRUMENTS serie 5500 con atmósfera de N_2 y Rampa de calentamiento de $10^\circ C min^{-1}$. La presencia de láminas de grafeno y su influencia en la cristalinidad del $Ti_3(PO_4)_2$ se verificaron mediante espectroscopía Raman, con un espectrómetro Raman Thermo Scientific DRX con un láser de estado sólido a 532 nm (5 W). La morfología de los

materiales se examinó con microscopía electrónica de barrido (SEM) usando un equipo QUANTA FEG 650 operado en condiciones de alto vacío y con un voltaje de aceleración de 15 kV. La composición elemental y los estados de oxidación se analizaron por espectroscopía de fotoelectrones excitados por rayos X (XPS), empleando un sistema K-Alpha+ de Thermo Scientific Co., equipado con una fuente monocromática de rayos X Al-K α . Las propiedades estructurales se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX) utilizando un difractómetro D8 Advance de Bruker, operando en un rango de 5° a 70° (2 θ) con radiación Cu K α (40 kV, 20 mA).

4.5 Evaluación electroquímica.

4.5.1 Preparación de los electrodos

Todos los electrodos, tanto del ánodo como del cátodo, fueron fabricados bajo el mismo protocolo: se preparó una pasta homogénea utilizando una proporción en peso de 70% de material activo, 20% de negro de carbón como conductor electrónico y 10% de politetrafluoroetileno (PTFE) como aglomerante. Esta mezcla se dispersó en etanol como solvente volátil y fue agitada durante 30 minutos para asegurar una buena homogeneización. Posteriormente, se evaporó el etanol a 40 °C durante 30 a 60 minutos, hasta obtener una pasta de consistencia adecuada. La pasta final se aplicó sobre láminas de acero inoxidable, formando electrodos mecánicamente estables con buena conectividad electrónica. (Chu et al., 2017)

4.5.2 Caracterización en celda de tres electrodos

La caracterización electroquímica inicial de los materiales activos se llevó a cabo utilizando un sistema de celda de tres electrodos en medio acuoso, empleando una solución de Na_2SO_4 1 M como electrolito. En estas pruebas, el electrodo de referencia fue Ag/AgCl (KCl sat.), el contraelectrodo una barra de grafito, y los electrodos de trabajo correspondieron a:

- **Para el ánodo:** fosfato de titanio ($\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$) modificado con óxido de grafeno (GO).

- **Para el cátodo:** hexacianoferrato de cobre y cobalto (CuCoHCF) (1:1).

Cada electrodo fue caracterizado en su propio rango de potencial adecuado respecto a Ag/AgCl:

- **NTP-GO:** entre -1.2 y 0.5 V vs. Ag/AgCl.
- **CuCoHCF:** entre -0.5 y 1.2 V vs. Ag/AgCl.

Todas las pruebas se efectuaron a temperatura ambiente ~ 25 °C y en condiciones atmosféricas.

Se emplearon diferentes técnicas electroquímicas, tales como voltamperometría cíclica, a velocidades de barrido entre 0.1 y 10 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, en un rango de potencial entre 0.0 y 1.8 V vs. Ag/AgCl, con el fin de evaluar los procesos redox y la reversibilidad de las reacciones de inserción/extracción de iones Na^+ .

Las curvas de carga y descarga galvanostática (GCD) se registraron en un rango de densidades de corriente, desde 0.1 hasta 2 $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$, las cuales permitieron determinar la capacidad específica, eficiencia coulombica y comportamiento a altas tasas. La estabilidad del mejor material se evaluó a una velocidad de 1C durante 1000 ciclos.

Adicionalmente, se realizó un análisis de contribuciones capacitiva y difusiva mediante el modelo de separación de corriente, con el fin de cuantificar la fracción del almacenamiento de carga controlada por superficie o difusión. La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) se utilizó para evaluar la resistencia de transferencia de carga y la impedancia global del sistema, mientras que los perfiles de capacitancia química (C_m vs E) permitieron identificar los potenciales donde se maximiza el almacenamiento de carga. Finalmente, se calculó el coeficiente de difusión aparente de iones Na^+ en función del potencial, con base en los ajustes del circuito equivalente y

los parámetros de Warburg, permitiendo evaluar la cinética de transporte iónico en el material activo.

4.5.3 Evaluación de la celda de dos electrodos

Con base en los resultados anteriores, se seleccionó el mejor par de materiales para el ensamble de una celda de tipo asimétrico ($\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{GO}$ como ánodo y CuCoHCF (1:1) como cátodo), utilizando el mismo electrolito acuoso de Na_2SO_2 1 M. Esta celda se evaluó en un rango de potencial entre 0.0 y 1.8 V, adecuado para capturar la suma de los procesos redox de ambos materiales activos. Las técnicas aplicadas en la celda completa incluyeron Voltamperometría cíclica a diferentes velocidades para observar la evolución de los procesos redox globales. Curvas de carga y descarga galvanostática (GCD) para determinar la capacidad específica del dispositivo. Curvas de estabilidad, registrando la retención de capacidad y eficiencia coulombica. Curvas de Ragone para estimar la densidad de energía y potencia. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica EIS, lo que permitió evaluar la evolución de la impedancia total de la celda y su eficiencia energética bajo condiciones reales de operación.

5 Análisis de Resultados

5.1 Caracterización del óxido de grafeno reducido (OGr).

En la Figura 6 se presentan los análisis termogravimétricos (TGA) de GO y GO reducido térmicamente a diferentes temperaturas, observándose claras diferencias en la estabilidad térmica de las muestras. El GO sin reducción térmica (curva negra) presenta una pérdida de masa pronunciada (~33%) entre los 100 °C y 250 °C, atribuida a la descomposición de grupos funcionales oxigenados como hidroxilos, epóxidos y carboxilos (Chau et al., 2015); al continuar el calentamiento por encima de 250 °C, la pérdida de masa continúa lenta y progresivamente, alcanzando un total de ~48% a 600 °C. Esta segunda etapa está asociada a la degradación de regiones amorfas o estructuralmente defectuosas del esqueleto de carbono, las cuales no han desarrollado un orden gráfico completo y presentan enlaces inestables o contaminantes residuales que también se eliminan térmicamente.

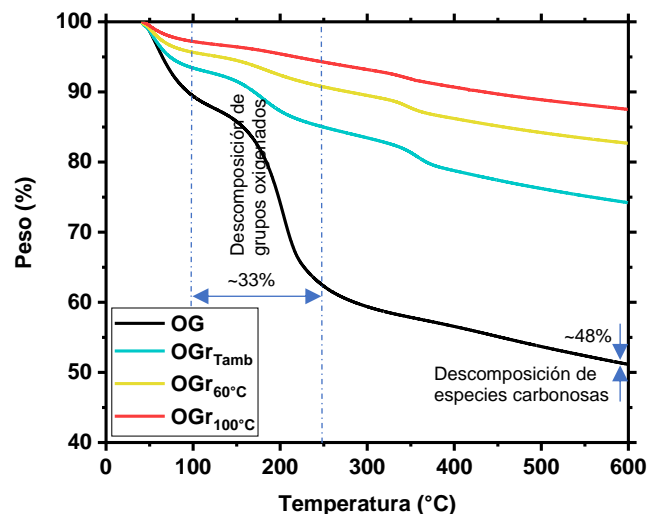


Figura 6. Análisis termogravimétrico (TGA) comparativo de GO y GO reducido térmicamente a diferentes temperaturas: ambiente (OGr_{Tamb}), 60 °C (OGr_{60°C}) y 100 °C (OGr_{100°C}).

Por su parte, las muestras reducidas muestran una disminución progresiva en la pérdida de masa en todo el rango de temperatura, siendo menor a medida que aumenta la temperatura de tratamiento (~26%, ~21% y ~16% para 25, 60 y 100°C, respectivamente). La mayor estabilidad térmica del OGr reducido a 100 °C (curva roja) indica una menor concentración de grupos oxigenados residuales (Kampars & Legzdina, 2015). Esto sugiere que el tratamiento térmico fue eficaz para modular la densidad de funcionalización superficial, sin llegar a colapsar la estructura laminar del material, esto, es consistente con un proceso de reducción controlada, ya que no se observa una pérdida de masa abrupta ni indicios de una degradación acelerada del esqueleto carbonoso. En otras palabras, no se evidencia un proceso de carbonización masiva, entendido como una degradación térmica intensa que conduce a la formación de carbono amorfo o grafitizado de forma no controlada, lo cual típicamente se manifiesta por una pérdida significativa de masa en un intervalo de temperatura estrecho. En cambio, el comportamiento observado sugiere que la estructura del grafeno se mantiene estable y funcional, incluso tras el tratamiento térmico.

Estos resultados confirman que es posible modular el contenido de grupos funcionales oxigenados a través de tratamientos térmicos suaves, permitiendo un control fino sobre la funcionalización superficial del GO. Este ajuste es de gran relevancia, ya que la densidad y tipo de grupos funcionales influye directamente en la posterior interacción con matrices inorgánicas como el $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$, afectando el proceso de nucleación, la dispersión del material y la formación de interfaces eficientes para el transporte de carga.

5.2 Caracterización electroquímica de los compuestos NTP/OGr

Con el fin de evaluar el impacto del grado de reducción del GO en su desempeño como soporte conductor, se prepararon compuestos $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{OGr}$ utilizando los distintos precursores previamente descritos. Una vez sintetizados los compuestos OGr/NTP por crecimiento directo del

fosfato de titanio sobre las láminas de GO y OGr, se procedió a su evaluación electroquímica en medio acuoso (Na_2SO_4 1 M) en una celda de tres electrodos. El análisis por voltamperometría cíclica fue clave para determinar la influencia del grado de reducción del GO en el desempeño del material híbrido.

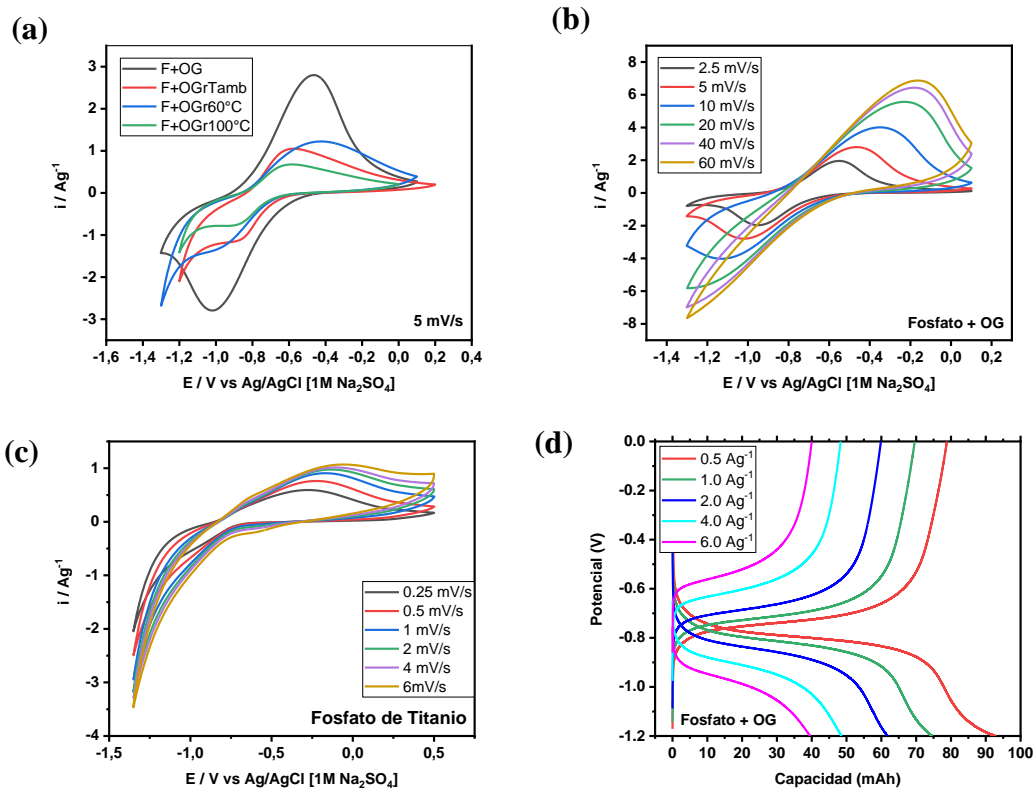


Figura 7. Caracterización electroquímica del óxido de grafeno reducido (OGr)

(a) Comparación de voltamperometrías cíclicas de compuestos fosfato de titanio + GO con distintos grados de reducción del GO, a una velocidad de $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ en Na_2SO_4 1 M. (b) Voltamperometría cíclica del compuesto fosfato de titanio + GO (F+OG) en medio acuoso de Na_2SO_4 1 M, registrada a diferentes velocidades de barrido (2.5 a $60 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$). (c) Voltamperometría cíclica del fosfato de titanio (NTP) puro en 1 M Na_2SO_4 , bajo velocidades de

barrido de 2.5 a 60 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. (d) Curvas de carga y descarga galvanostática del compuesto fosfato de titanio + GO (F+OG) a diferentes densidades de corriente (0.5 a 6 $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$).

Los voltamperogramas obtenidos a velocidad de barrido de 5 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ muestran una clara mejora en la respuesta redox del compuesto NTP-GO sin necesidad de una reducción química agresiva del óxido de grafeno. De hecho, el material híbrido sintetizado con GO sin reducir exhibe una corriente de pico más alta y perfiles redox más definidos que aquellos obtenidos con GO parcialmente reducido a 60 °C y 100 °C (Figura 7.a). Estos resultados indican que el GO en su forma parcialmente oxidada favorece una mejor interacción con las partículas de NTP, posiblemente a través de enlaces de hidrógeno o coordinaciones electrostáticas con los grupos fosfato y titanio, lo cual mejora la conectividad electrónica sin requerir una restauración total de la estructura gráfica (Zhao et al., 2017).

Una posible explicación a este comportamiento es que el GO, al mantener grupos oxigenados, proporciona sitios activos que actúan como anclaje para el crecimiento del NTP, favoreciendo una buena dispersión y evitando la aglomeración de partículas. Además, la presencia de estos grupos puede generar una interfaz más polar, promoviendo una transferencia de carga eficiente entre el material activo y la red conductora. Esto contrasta con el OGr altamente reducido, que, aunque presenta mejor conductividad intrínseca, es decir, una mejor capacidad para transportar electrones dentro de su estructura basal, gracias a la restauración parcial del sistema conjugado de carbono sp^2 , pierde funcionalización superficial y reduce su capacidad de formar interfaces electroquímicamente eficientes con el NTP.

Este comportamiento se refuerza con el análisis de los voltamperogramas a velocidades de barrido crecientes del compuesto NTP-GO (Figura 7.b). En estos se observa que los picos redox se conservan claramente incluso a velocidades tan altas como 60 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, lo que indica una buena

reversibilidad de los procesos de inserción/extracción de Na^+ y una cinética de transferencia de carga favorable. Además, la forma ensanchada y parcialmente simétrica de los voltamperogramas sugiere la coexistencia de mecanismos pseudocapacitivos y procesos de difusión iónica, lo cual es consistente con una estructura con interfaces funcionales bien desarrolladas.

Adicionalmente, la comparación con el voltamperograma del fosfato de titanio puro (Figura 7.c) demuestra que la incorporación de GO mejora significativamente la corriente de intercambio y la definición de los picos redox, destacando el papel del óxido de grafeno como facilitador del transporte electrónico y del acceso iónico.

Las curvas de carga y descarga galvanostática (Figura 7.d) refuerzan esta conclusión: el compuesto NTP-GO mostró una alta capacidad específica a baja densidad de corriente ($0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$), manteniendo una capacidad superior a $60 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ incluso a $2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$. Este comportamiento indica una buena respuesta electroquímica a diferentes tasas de carga y descarga, resultado de la sinergia entre la estructura abierta del NTP y la interfaz conductora funcionalizada del GO.

En conjunto, estos resultados confirman que no es necesario reducir químicamente el GO para obtener un buen desempeño electroquímico en estos compuestos híbridos. Por el contrario, la presencia controlada de grupos funcionales resulta clave para maximizar la interacción entre ambas fases y garantizar una arquitectura eficiente para el almacenamiento de iones sodio

Por lo tanto, teniendo en consideración que el compuesto $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ modificado con óxido de grafeno (GO/NTP) demostró el mejor desempeño electroquímico en las evaluaciones preliminares, se seleccionó como candidato para el desarrollo del electrodo negativo. A continuación, se presenta su caracterización morfológica, espectroscópica y electroquímica, con el fin de comprender en detalle su estructura, composición e interacción con los iones sodio durante el proceso de carga y descarga.

5.3 Electrodo Negativo – $(\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3)$ modificado con láminas de óxido de grafeno

5.3.1 Caracterización morfológica.

En la figura 8.a se observan los patrones de DRX de la estructura $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{GO}$ y $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$. Se observa que los picos de difracción de las dos muestras coinciden con el patrón estándar del $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ romboédrico, confirmando su presencia en el nanocompuesto del $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{GO}$; los valores de 2θ de los picos principales corresponden a los planos de red (012), (104), (110), (113), (024), (116) y (300), respectivamente, característicos de la estructura romboédrica del NASICON espacio grupo R-3c (M. Sun et al., 2018; C. Xu et al., 2016). Durante el tratamiento hidrotérmal empleado para la transformación del TiO_2 a $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$, el GO inicialmente presente en su estructura debió experimentar un grado de reducción de sus grupos funcionales en la superficie. Es importante resaltar que la estructura cristalina del $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ se mantiene tras la incorporación del GO y que este no altera significativamente la posición de los picos, sugiriendo una interacción superficial más que una intercalación en la red. Este comportamiento es consistente con estudios previos que reportan que el GO actúa como una matriz conductora superficial para mejorar la conectividad electrónica sin perturbar la estructura del anfitrión (K. Cui et al., 2016; C. Wu et al., 2015).

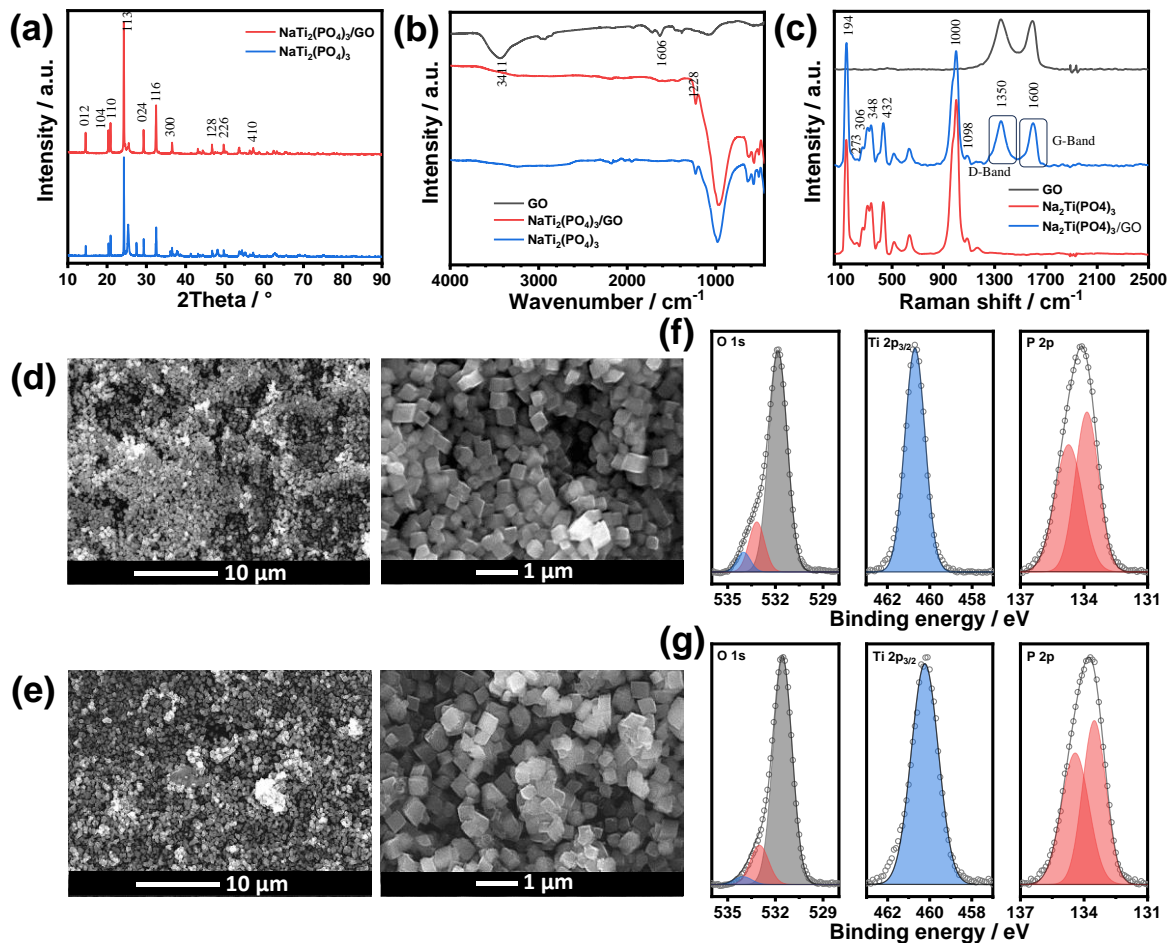


Figura 8. Caracterización morfológica del Electrodo Negativo ($\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$)

(a) Patrones DRX de $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{GO}$ y $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$. (b) Espectros FTIR de las muestras $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{GO}$, $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ y GO . (c) Espectros Raman de las muestras analizadas. (d) Micrografía SEM de $\text{NaTi}(\text{PO}_4)_3/\text{GO}$. (e) Micrografía SEM de $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$. (f) Espectros XPS de $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{GO}$. (g) Espectros XPS de $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$.

En la Figura 8.b se aprecian los espectros FT-IR de las muestras GO , $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{GO}$ y $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ tomadas en el rango de $600 - 4000\ \text{cm}^{-1}$. Aquí se puede evidenciar la presencia de bandas anchas alrededor de $3440\ \text{cm}^{-1}$ y $1630\ \text{cm}^{-1}$, correspondientes a vibraciones de estiramiento de grupos $-\text{OH}$ y modos de flexión del agua, respectivamente (Fang et al., 2016). Estas señales

son claramente visibles en el espectro del GO, y también están presentes en la muestra $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{GO}$, aunque con menor intensidad, lo que sugiere una preservación parcial de los grupos funcionales oxigenados del GO tras la incorporación con el fosfato de titanio. Las bandas que se realzan en el intervalo de 1050 a 1100 cm^{-1} se atribuyen a las vibraciones de estiramiento de los enlaces P–O, características de la estructura NASICON de $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (Fang et al., 2016). La posición e intensidad relativa de esta banda se mantienen sin alteraciones significativas al incorporar GO, lo cual indica que la interacción entre el óxido de grafeno y el fosfato de titanio es predominantemente física. Esto sugiere que no se generan enlaces covalentes nuevos ni distorsiones estructurales notables en el esqueleto del $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$.

En la Figura 8.c se muestran los espectros Raman de los materiales, evidenciándose para el compuesto $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{GO}$ y el $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ dos picos característicos de este último, a 1.000 y 1.098 cm^{-1} , atribuibles a las vibraciones simétricas y asimétricas del grupo fosfato (PO_4^{3-}). Los picos que se realzan a 194 y 273 cm^{-1} se asocian con las vibraciones traslacionales de los iones Ti^{4+} , mientras que los picos a 306 , 336 , 348 , y 432 cm^{-1} son característicos de los movimientos de los iones PO_4^{3-} (C. Wu et al., 2015).

Por otro lado, la presencia de óxido de grafeno se confirma mediante las dos bandas características que se evidencian en $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ (D-band) y $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ (G-band), las cuales representan defectos o desórdenes en la estructura del grafito en los dominios de carbono sp^2 y la existencia de grafito (OGr), respectivamente (Bian & Tian, 2017). En el espectro del material compuesto $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{GO}$, ambas bandas D y G están presentes, pero con una relación de intensidad $I_D/I_G \approx 1.03$ ligeramente mayor en comparación con el GO puro ≈ 0.93 , lo que indica un aumento en el nivel de defectos o desórdenes estructurales en el grafeno. Este comportamiento puede ser interpretado como un indicio de una reducción parcial del GO durante el tratamiento

hidrotérmico, acompañado posiblemente por una reestructuración del carbono y una mejor dispersión del mismo. Como ha sido reportado por (Bian & Tian, 2017), este tipo de interacción íntima entre una fase carbonosa y un fosfato de titanio favorece el rendimiento electroquímico gracias a una interfaz electrónica más eficiente y a una mayor estabilidad estructural del electrodo.

En las Figuras 8.d y 8.e se observan las micrografías SEM de vista superior del material $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ y $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{GO}$ (modificado con láminas de óxido de grafeno) a bajos y altos aumentos (izquierda: 10,000X, derecha: 100,000X). Las micrografías SEM (Figura 8d) del material NTP muestran partículas cristalinas con morfología poliédrica bien definida y tamaños entre 0.5 y 2 micrómetros, presentando cierta aglomeración y superficies lisas. Tras la modificación con óxido de grafeno (Figura 8e) se observa una disposición algo más dispersa de las partículas, aunque no se identifican visualmente las láminas delgadas de GO en las micrografías presentadas, esta posible cobertura superficial se encuentra respaldada por los análisis espectroscópicos, y es coherente con lo reportado en la literatura sobre la incorporación de GO en matrices NASICON (Liang et al., 2018), formando una red conductora que ayudará al transporte de los electrones involucrados en las reacciones de reducción y oxidación del titanio y la simultánea inserción y extracción de los iones Na^+ . Esta morfología favorece la dispersión de las partículas, mejora la accesibilidad del electrolito y facilita el transporte electrónico, lo cual resulta beneficioso para optimizar el desempeño electroquímico del material compuesto (Figura 9). Investigaciones recientes han demostrado que la integración de materiales carbonosos, como el grafeno o el óxido de grafeno, promueve caminos electrónicos eficientes y favorece la difusión iónica en materiales NASICON. De acuerdo con Liu et al. (2020), la cobertura de partículas de fosfatos con GO facilita una mejor humectabilidad en electrolitos acuosos, además de absorber tensiones mecánicas durante los cambios de volumen inducidos por la inserción y extracción de

los iones Na^+ de la estructura del $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$. Por otro lado, Wang et al. (2021) destacan que las redes de GO permiten mantener la integridad estructural y reducen significativamente la resistencia de transferencia de carga en sistemas de baterías de sodio.

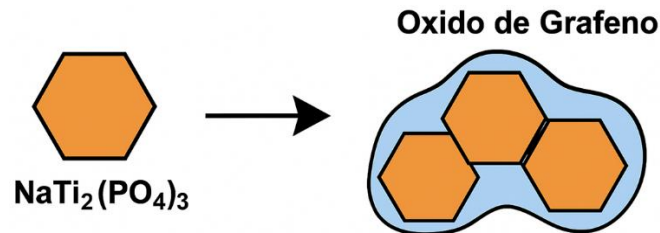


Figura 9. Recubrimiento del OGr al $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$

Así mismo, las figuras 8.f y 8.g muestran el análisis XPS de alta resolución de los espectros correspondientes a los núcleos O 1s, Ti 2p y P 2p. El espectro Ti 2p_{3/2} evidencia la presencia de una sola especie cuya señal se encuentra localizada a aproximadamente a 460.6 eV. La posición confirma que el Ti se encuentra predominantemente en su estado de oxidación +4, lo cual es característico de la estructura NASICON del NTP. No se detectaron contribuciones atribuibles a Ti^{3+} , lo que indica que el titanio no sufrió reducción superficial durante el proceso de modificación con GO. Sin embargo, se observa una ligera modificación en la energía de enlace en comparación con el NTP puro, desplazando la señal a valores de aproximadamente 460.2 eV, lo que podría estar asociado a una interacción electrónica entre el óxido de grafeno y los átomos de titanio en la superficie del compuesto (Liang et al., 2018). Esta redistribución de carga sobre el titanio confirma la interacción entre los materiales, propiciada por la ruta de síntesis seguida en esta investigación, que al formar el TiO_2 en la superficie del GO mediante sol-gel, propició un contacto íntimo entre los materiales, lo que derivó en un compuesto de NTP/GO con una alta interacción.

Por otro lado, el espectro P 2p presenta un doblete centrado alrededor de 133.5 eV, correspondiente al anión fosfato (PO_4^{3-}), confirmando la formación efectiva del compuesto

deseado $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$. Además, la presencia de GO en el composito, de forma similar a la señal del Ti 2p, causó un desplazamiento de la señal hacia menores valores de energía de enlace, relacionado con redistribución de carga por el contacto con el material carbonoso. Sin embargo, el doblete mantuvo la misma relación de intensidades que en el NTP.

En cuanto al espectro O 1s, Figura 8.g, se identifican múltiples contribuciones: un pico principal a ~ 531.9 eV, el cual se asocia comúnmente a enlaces de tipo P–O o Ti–O en la red NASICON. Además, se identifican contribuciones adicionales en la región ~ 532.1 eV y ~ 533.0 eV que pueden atribuirse a la presencia de grupos hidroxilo (–OH) y agua superficialmente adsorbida, que son fenómenos comunes en materiales sintetizados por métodos húmedos o expuestos al aire (Min et al., 2020). Estas señales son consistentes con la presencia de óxido de grafeno parcialmente reducido, lo cual indica que el GO conserva su funcionalización superficial, clave para mejorar la interacción superficial con el NTP y favorecer la conductividad electrónica. Por otro lado, no se detectaron señales evidentes de formación de nuevos enlaces covalentes entre los elementos del $\text{Ti}_3(\text{PO}_4)_4$ y el GO (por ejemplo, enlaces P–O–C), los cuales podrían haber aparecido como desplazamientos adicionales en la región de O 1s. La ausencia de tales picos sugiere que la interacción entre ambas fases es principalmente de tipo físico, no covalente, probablemente a través de enlaces de hidrógeno o interacciones electrostáticas. Sin embargo, la ligera modificación electrónica observada en el entorno del Ti apunta a un cierto acoplamiento superficial, lo cual podría facilitar la transferencia de electrones en la interfaz y mejorar el rendimiento electroquímico del electrodo negativo.

Estos resultados confirman que la integración del GO no altera significativamente la estructura química del NTP, pero sí promueve una interfaz electrónica favorable, lo que se

confirmará a continuación mediante la caracterización electroquímica de los sólidos en el proceso de almacenamiento de iones Na^+ , como electrodo negativo.

5.3.2 *Caracterización electroquímica.*

El electrodo basado en $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ modificado con óxido de grafeno (GO) mostró un desempeño electroquímico notablemente mejorado, como se evidencia a través de los diferentes estudios realizados. La voltamperometría cíclica se llevó a cabo en un sistema de tres electrodos, en medio acuoso (Na_2SO_4 1 M), en un rango de potencial entre 0.0 y -1.2 V vs Ag/AgCl. Los picos redox observados en ambos electrodos (NTP y NTP/GO) corresponden a procesos faradaicos asociados a la reacción reversible $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ y la inserción y extracción simultánea de iones Na^+ dentro de la estructura NASICON (Figura 10.a). La incorporación de GO permitió obtener pares redox más definidos y corrientes de pico mayores en comparación con el electrodo convencional con carbono, lo cual sugiere una mayor actividad electroquímica y una transferencia de carga más eficiente, atribuible a la mejor conductividad electrónica que aporta el óxido de grafeno. Aunque el aumento en las corrientes de pico no implica necesariamente una mayor reversibilidad del proceso redox, sí indica que el material presenta una cinética mejorada y una mayor accesibilidad de los sitios redox. Este comportamiento se mantuvo incluso al aumentar la velocidad de barrido (Figura 10.b), donde los picos redox conservaron su forma, sugiriendo una cinética de transferencia de carga eficiente, aunque en esta etapa aún no es posible concluir con certeza sobre el grado de control difusional o capacitivo sin un análisis más específico de las contribuciones de corriente.

El análisis de la contribución cinética (Figura 10.c) permitió descomponer la corriente total en dos componentes: una controlada por difusión (i_{DC}) y otra confinada en la superficie (i_{SURF}),

asociada a procesos pseudocapacitivos. Para ello, se aplicó un modelo basado en la relación entre la corriente y la velocidad de barrido, expresado mediante la ecuación (3):

$$i_{Total} = i_{DC} + i_{SURF} = k_1v + k_2v^{0.5} \quad (3)$$

donde v es la velocidad de barrido, k_1v representa la corriente proveniente de procesos superficiales rápidos, y $k_2v^{0.5}$ la contribución de procesos de difusión lenta. Al obtener curvas de voltamperometría cíclica (CV) a distintas velocidades de barrido, se calculó la contribución de cada componente ajustando la corriente a esta ecuación. Este análisis confirmó que, a mayores velocidades de barrido, la fracción de corriente atribuible a procesos superficiales aumenta significativamente, lo que indica una mayor participación de mecanismos tipo pseudocapacitancia (Calixto-Lozada et al., 2021). Esta respuesta se asocia con la presencia de GO, cuya gran área superficial y buena conductividad eléctrica promueven el almacenamiento de carga rápido, característico de los procesos independientes de la difusión. No obstante, el mecanismo de almacenamiento de energía en el NTP/GO se lleva a cabo mediante procesos faradáicos dependientes de la difusión de los iones Na^+ dentro del sólido, fenómeno que puede ser analizado en futuras investigaciones para lograr un proceso de almacenamiento más rápido.

Las curvas de carga y descarga galvanostática (Figura 10.d y 10.e) reforzaron estos hallazgos, mostrando que el $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{GO}$ a bajas densidades de corriente ($0.5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$) ofrecía mayor capacidad específica, cercana a $94 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. Sin embargo, al aumentar la densidad hasta $6 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$, la capacidad disminuyó a aproximadamente $39 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, lo que representa una caída de alrededor del 41%. Esta pérdida es esperada, dado que a altas tasas de carga/descarga la difusión de Na^+ dentro del material activo se ve limitada. Aun así, esta capacidad a corrientes tan altas, es considerable y evidencia un buen comportamiento, lo que se puede relacionar a una baja polarización interna y a la rápida transferencia de electrones favorecida por el GO. Por lo anterior,

el sistema híbrido NTP/GO no solo mejora la respuesta electroquímica en condiciones estacionarias, sino que también ofrece ventajas claras bajo exigencias de alta potencia.

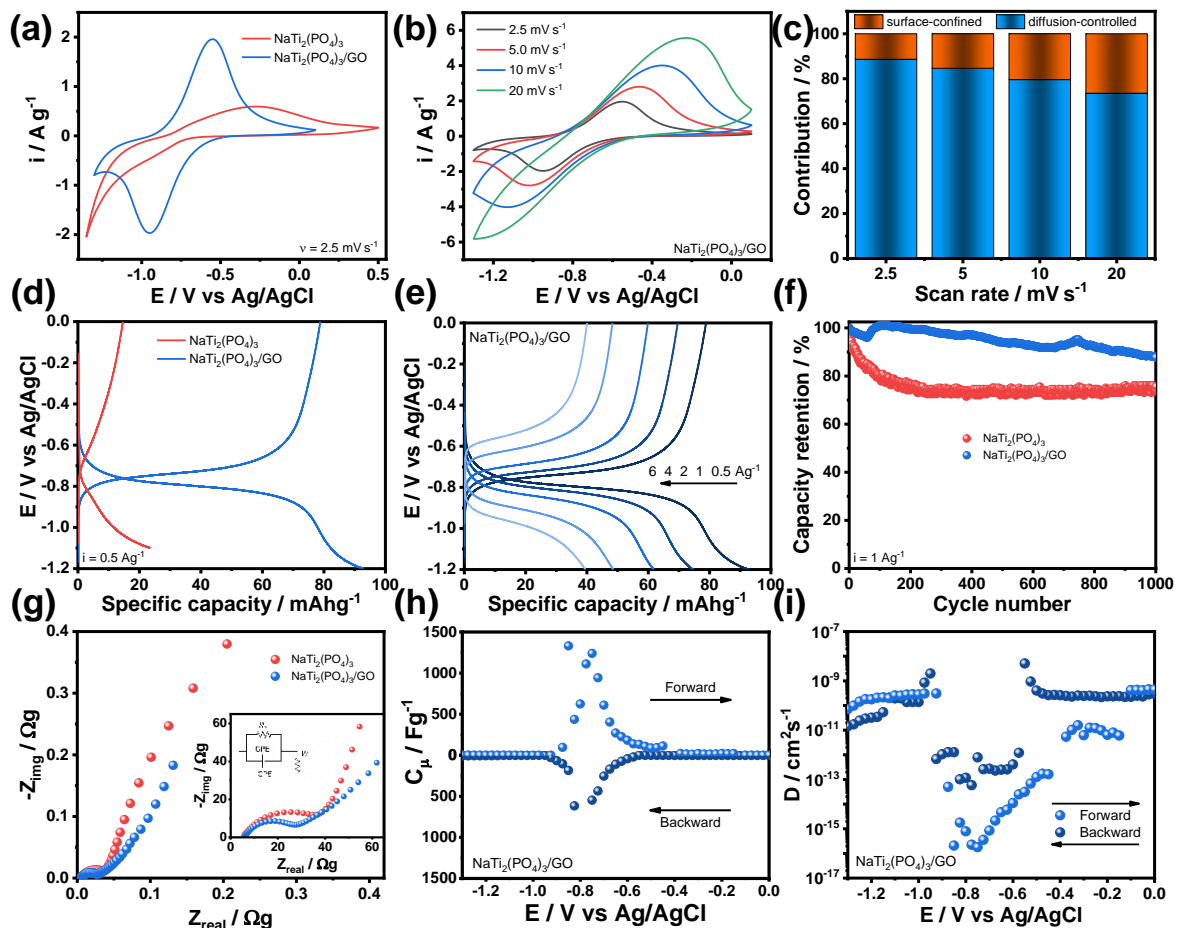


Figura 10. Caracterización electroquímica comparativa de los materiales NTP y NTP-GO

(a): Voltamperometría cíclica comparativa de los electrodos $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{GO}$ y $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ a una velocidad de barrido de 2.5 mV/s . (b): Voltamperometría cíclica del electrodo $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{GO}$ a distintas velocidades de barrido ($2.5, 5, 10, 20, 40 \text{ mV/s}$). (c): Contribución porcentual de los procesos controlados por superficie y difusión a diferentes velocidades de barrido. (d): Curvas de carga y descarga galvanostática comparativas entre $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{GO}$ y $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$. (e): Curvas de carga y descarga galvanostática del electrodo $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{GO}$ a

distintas densidades de corriente (0.5, 1, 2, 4, 6 A/g). **(f):** Retención de capacidad durante múltiples ciclos de carga-descarga para $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{GO}$ y $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$. **(g):** Espectros de impedancia electroquímica (EIS) para los electrodos $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{GO}$ y $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$. **(h):** Capacitancia específica en función del potencial para $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{GO}$. **(i):** Coeficiente de difusión en función del potencial para $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{GO}$.

Además, los ensayos de ciclabilidad (Figura 10.f) evidenciaron que el electrodo de $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ modificado con óxido de grafeno (GO) soportaba múltiples ciclos de carga y descarga. Tras 1000 ciclos, este material conservó aproximadamente el 87 % de su capacidad inicial, mientras que el $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ sin modificar mostró una retención significativamente menor, estabilizándose alrededor del 68 % en el mismo intervalo. Esta diferencia de casi 20 puntos porcentuales resalta el efecto positivo del GO en la durabilidad del electrodo. Este mejor desempeño se atribuye a la función multifacética del GO dentro del sistema, es decir, actúa como una red conductora altamente eficiente que facilita el transporte electrónico, disminuye la resistencia interna y contribuye a una distribución uniforme de corriente. A nivel estructural, el GO también ofrece soporte mecánico, amortiguando los cambios de volumen del $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ durante los ciclos de sodiación/desodiación, lo que ayuda a mantener la integridad del electrodo y evita la aglomeración o pulverización de partículas.

La espectroscopía de impedancia electroquímica (Figura 10.g) permitió corroborar la menor resistencia de transferencia de carga en el material $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{GO}$ en comparación con el $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ sin modificar, lo que confirma una interfaz electrodo/electrolito más eficiente. Esta reducción se atribuye a la incorporación del óxido de grafeno, que actúa como una red conductora que mejora la movilidad electrónica a lo largo del electrodo y promueve una distribución homogénea de corriente, lo que reduce la polarización interna durante el funcionamiento. La

capacidad química, C_m , extraída del ajuste de los espectros de impedancia utilizando el circuito eléctrico equivalente inserto en la Figura 10.g, está relacionada con la carga almacenada en el electrodo debido a la reducción parcial del Ti^{4+} en la estructura del NTP.

El circuito eléctrico equivalente (Figura 11) utilizado para ajustar los datos de espectroscopía de impedancia consta de una resistencia en serie (R_s) correspondiente al electrolito y contactos, seguida de un circuito en paralelo compuesto por una resistencia de transferencia de carga (R_{ct}) y un elemento de fase constante (CPE) que representa la capacitancia doble capa no ideal. A este conjunto se le suma un elemento de Warburg (W) que modela el proceso de difusión de iones Na^+ en el interior del material. Este modelo permite ajustar adecuadamente tanto el semicírculo de alta frecuencia como la pendiente difusiva observada en baja frecuencia.

La variación de C_m es similar al del voltamperograma mostrado en la Figura 10a, sin embargo, los procesos de oxidación y reducción se encuentran menos separados debido que la medición de EIS se realiza bajo condiciones pseudo-estacionarias, en las cuales el sistema permanece en equilibrio local durante el barrido de potencial, lo que permite observar los máximos de capacidad con mayor resolución energética.

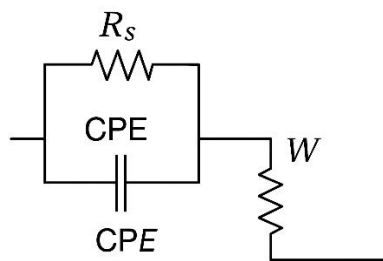


Figura 11. Circuito eléctrico equivalente utilizado para ajustar los espectros de impedancia electroquímica (EIS) de los electrodos $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ y $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{GO}$

El coeficiente de difusión aparente de los iones Na^+ en el composito $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{GO}$ se calculó empleando la siguiente ecuación derivada del modelo de Warburg:

$$-Z_{Im} = \delta \omega^{-1/2} \quad (4)$$

$$\delta_{\text{Na}^+} = \left[\left(\frac{V_m}{zFAm(2D)^{1/2}} \right) \frac{dE_{oc}}{dx} \right], \quad \omega \gg D/R^2 \quad (5)$$

Donde δ es el pre-factor de Warburg, D es el coeficiente de difusión aparente del ion sodio, ω es la frecuencia angular, V_m es el volumen molar de material sodiado, (dE_{oc}/dx) es el gradiente de la curva de valoración coulométrica, que se obtiene a partir de un gráfico del potencial de circuito abierto frente a la composición 'x' en cada estado cargado, m es la cantidad de material activo en el electrodo, z es el número de carga de la especie electroactiva, 1 para el ion Na^+ . Con esto, es posible determinar el coeficiente de difusión aparente de los iones Na^+ en el composito. (Y. Cao et al., 2011; Sayed et al., 2019)

La Figura 10.i muestra que los valores de D_{Na^+} para el $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{GO}$ se encuentran en el rango de 1.1×10^{-11} a $3.9 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, evidenciando una movilidad iónica adecuada para procesos de inserción y extracción de sodio. Estos valores son comparables o incluso ligeramente superiores a los reportados en la literatura para materiales basados en fosfatos, que típicamente oscilan entre 10^{-12} y $10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (Böckenfeld & Balducci, 2014; Rudola et al., 2013). Este comportamiento confirma que la sinergia estructural entre $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ y GO no solo favorece el transporte electrónico, sino que también facilita el acceso iónico en los canales de la estructura NASICON, lo que en conjunto optimiza el rendimiento del electrodo negativo en baterías de sodio de alta tasa y larga duración.

Finalmente, estos resultados muestran que el uso de óxido de grafeno no solo mejora la respuesta electroquímica inmediata del material, sino que también fortalece su estabilidad y

eficiencia a largo plazo, posicionándolo como un candidato prometedor para el desarrollo de baterías de sodio de alto rendimiento en aplicaciones energéticas futuras.

5.4 Electrodo Positivo – Hexacianoferrato de Cobre-Cobalto (CuCoHCF)

5.4.1 Caracterización estructural, química y morfológica

La caracterización estructural, química y morfológica del electrodo CuCoHCF revela propiedades fundamentales que explican su buen desempeño electroquímico. El análisis por difracción de rayos X (XRD) (Figura 12.a) mostró que las muestras CoHCF, CuCoHCF (1:1) y CuHCF presentan patrones de difracción bien definidos, asociados a una red cúbica abierta característica de los hexacianoferratos de metales de transición. Específicamente, los picos característicos observados a $2\theta \approx 17^\circ$, 24° , 35° , y 39° coinciden con los planos (200), (220), (400) y (420), respectivamente, lo cual confirma una estructura cúbica tipo Fm-3m. A partir de estos datos, se calculó el parámetro de celda unidad para la muestra CuCoHCF, obteniéndose un valor promedio de 10.26 Å, consistente con valores reportados para hexacianoferratos mixtos (S. Xu et al., 2020; Y. Xu, 2019)

Para compuestos cúbicos como los hexacianoferratos, el parámetro de red a se puede determinar mediante la ecuación de Bragg y la relación geométrica de estructuras cúbicas:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (6)$$

Donde: $\lambda = 1.5406$ Å (Cu K α), $n = 1$ (primer orden), d = espaciado interplanar, θ = ángulo de difracción.

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \Rightarrow a = d \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (7)$$

Plano (hkl)	2 θ (°)	θ (°)	d (Å) (por Bragg)	$a = d \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$
(200)	17.3	8.65	5.124	10.25 Å
(220)	24.6	12.3	3.613	10.21 Å

(400)	35.0	17.5	2.562	10.25 Å
(420)	39.0	19.5	2.310	10.33 Å

Tabla 1. Parámetros de red calculados para el compuesto CuCoHCF a partir de los planos cristalográficos más intensos.

$$a_{prom} = \frac{10.25 + 10.21 + 10.25 + 10.33}{4} = 10.26 \text{ Å}$$

Sin embargo, al comparar las muestras se observa que el CuCoHCF presenta ligeros desplazamientos hacia mayores ángulos 2θ , lo cual sugiere una contracción moderada de la red cristalina, que se puede atribuir a la sustitución parcial de Co por Cu en los sitios octaédricos durante el proceso de coprecipitación. Dado que el radio iónico del Cu²⁺ (0.73 Å) es ligeramente menor que el de Co²⁺ (0.745 Å), esta sustitución puede inducir una reducción del volumen de la celda y una mayor distorsión local.

Desde el punto de vista electroquímico, las modificaciones estructurales inducidas por la sustitución parcial de cobalto por cobre en la red del CuCoHCF pueden resultar altamente beneficiosas. Este reemplazo introduce ligeras distorsiones en la red cristalina cúbica, lo cual puede impactar positivamente en varios aspectos clave del transporte iónico. Por un lado, estas distorsiones generan una redistribución local de los espacios intersticiales y una variación en la simetría del entorno de coordinación de los sitios activos, lo que puede ampliar o flexibilizar los canales por donde difunden los iones sodio. Esta expansión o activación de nuevas rutas de migración facilita el ingreso y salida reversible de los iones Na⁺ durante los procesos de carga y descarga.

Además, la presencia simultánea de dos cationes de transición (Cu²⁺ y Co²⁺/Co³⁺) con radios iónicos y características electrónicas ligeramente distintas puede inducir una mayor

densidad de defectos cristalinos o vacancias de coordinación, que funcionan como sitios activos adicionales para la inserción de sodio. Este fenómeno no solo mejora la capacidad específica, al aumentar el número de posiciones disponibles para el almacenamiento de carga, sino que también contribuye a una mejor cinética de reacción, ya que se reduce la resistencia a la transferencia de carga y se promueve una reversibilidad más eficiente del proceso redox.

En conjunto, la arquitectura mixta Cu–Co permite preservar la estructura cúbica abierta característica del framework tipo Prusiano, pero con una red más dinámica y funcional. Esta sinergia estructural se traduce en una mayor movilidad iónica, menor impedancia y un mejor aprovechamiento del material activo, como lo confirman los resultados electroquímicos obtenidos para el CuCoHCF, que muestran una capacidad específica elevada y una excelente retención ciclable en comparación con sus contrapartes monometálicas.

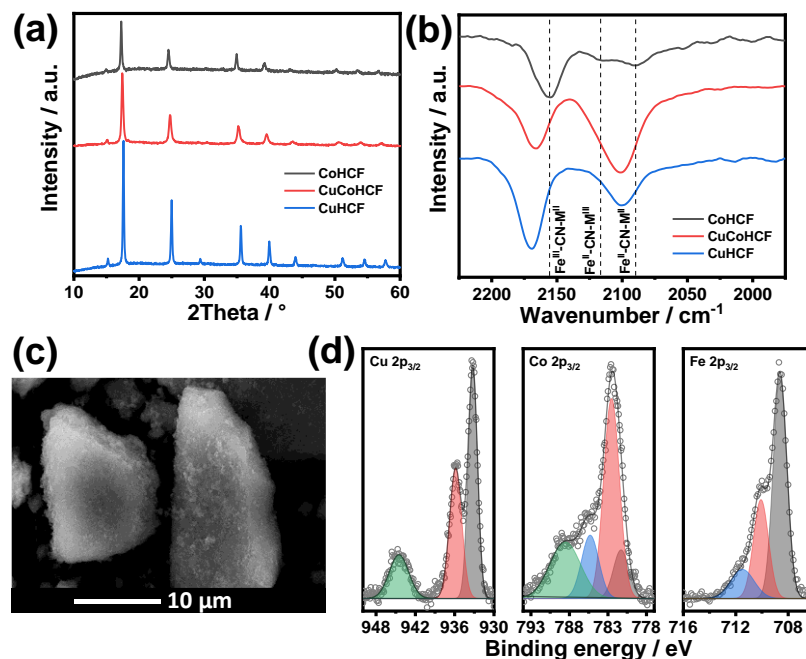


Figura 12. Electrodo Positivo – Hexacianoferrato de Cobre-Cobalto (CuCoHCF). Caracterización estructural, química y morfológica de los materiales catódicos CoHCF, CuCoHCF y CuHCF.

- (a) Patrones de difracción DRX. (b) Espectros FTIR. (c) Imagen SEM del CuCoHCF. (d) Espectros XPS para Cu 2p, Co 2p y Fe 2p, respectivamente.

La espectroscopía FTIR (Figura 12.b) confirma la presencia de los enlaces característicos en las tres muestras. Las bandas principales alrededor de 2080 cm^{-1} y 2120 cm^{-1} se asignan a las vibraciones de estiramiento del grupo $\text{C}\equiv\text{N}$, y su desplazamiento entre las distintas muestras revela diferencias en el entorno químico de coordinación de los metales de transición. Estos desplazamientos no son exclusivos del CuCoHCF, sino que también se observan en CoHCF y CuHCF, reflejando cómo la identidad del metal de coordinación modula la fuerza del enlace $\text{C}\equiv\text{N}$.

Este tipo de desplazamientos en la frecuencia de estiramiento $\text{C}\equiv\text{N}$ ha sido ampliamente documentado en hexacianometalatos de transición y se relaciona con el carácter bifurcado de la coordinación del grupo ciano y la capacidad de cada metal para aceptar o donar densidad electrónica a través de enlaces coordinados. En ese contexto, el comportamiento observado en CuCoHCF sugiere una interacción sinérgica entre los metales que podría influir favorablemente en propiedades como la movilidad iónica o la estabilidad estructural del material, aspectos clave en su aplicación como cátodo en baterías de ion sodio (Avila et al., 2022).

En el caso del CuCoHCF, la coexistencia de cationes Cu^{2+} y Co^{3+} en la estructura genera un entorno mixto que influye significativamente en las propiedades vibracionales del material. Específicamente, la frecuencia de estiramiento del enlace $\text{C}\equiv\text{N}$ en los análogos de azul de Prusia varía según el metal coordinado:

- $\text{Co}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$: 2111 cm^{-1}
- $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$: 2092 cm^{-1}
- $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$: 2058 cm^{-1} (Lin et al., 2016)

Estos valores indican que la sustitución de Co^{3+} por Cu^{2+} disminuye la frecuencia de vibración del enlace $C\equiv N$, lo que sugiere una interacción más débil entre el metal y el ligando cianuro. Esto se debe a que Co^{3+} , con una mayor carga positiva y menor radio iónico, posee un mayor poder polarizante en comparación con Cu^{2+} , lo que fortalece el enlace $C\equiv N$ y aumenta su frecuencia vibracional.

La morfología observada mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) (Figura 12.c) muestra que las partículas de CuCoHCF no tienen una morfología definida y su tamaño es heterogéneo, presentando partículas de más de $10\ \mu m$. Un área de mejora con este material, el cual ya está fuera del alcance de esta tesis de maestría, es lograr un menor tamaño de partícula y una buena homogeneidad, que son características favorables, ya que permiten una mayor área activa y una mejor conexión eléctrica en el electrodo, lo cual resulta crucial para facilitar el transporte eficiente de electrones y iones durante los ciclos de carga y descarga.

Finalmente, el análisis de fotoemisión de rayos X (XPS) (Figura 12.d) reveló la presencia de los estados de oxidación esperados para los principales elementos. El espectro de Cu $2p_{3/2}$ muestra un pico alrededor de 934.6 eV, indicativo de Cu^{2+} , mientras que el Co $2p_{3/2}$ presenta un pico a 781.2 eV, característico de Co^{2+} . Para el Fe $2p_{3/2}$, se identificó una señal a 710.5 eV, asociada a Fe^{3+} . La coexistencia de estos estados de oxidación sugiere una interacción electrónica compleja entre los iones metálicos y los grupos cianuro, facilitando mecanismos de transferencia de carga rápida. Esta sinergia electrónica es clave para mejorar la reactividad electroquímica del material, ya que proporciona múltiples sitios activos y facilita la reversibilidad de las reacciones de inserción y extracción de cationes.

En conjunto, la integración de la información estructural, química y morfológica demuestra que el CuCoHCF, a pesar de poseer una morfología heterogénea, posee una estructura cristalina

bien definida, con la obtención de una solución sólida de los dos metales externos (Co^{2+} y Cu^{2+}) que ofrece un camino para lograr un efecto sinérgico entre los dos metales, características que lo posicionan como un buen candidato para aplicaciones en almacenamiento de energía.

5.4.2 *Caracterización electroquímica del CuCoHCF:*

El desempeño electroquímico del hexacianoferrato de cobre-cobalto (CuCoHCF) destaca por su elevada actividad redox, buena cinética y notable respuesta frente a diferentes condiciones operativas. La voltamperometría cíclica (Figura 13.a) reveló que CuCoHCF exhibe corrientes pico más altas y procesos redox mejor definidos que los materiales de referencia (CuHCF, CoHCF y CuFe), lo cual sugiere una mayor densidad de sitios activos y una mejor conductividad electrónica. Los pares redox observados se asocian principalmente con las siguientes transiciones:

- $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$: con un potencial redox de aproximadamente +0.16 V vs. NHE.
- $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$: con un potencial redox de aproximadamente +1.82 V vs. NHE.
- $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$: con un potencial redox de aproximadamente +0.77 V vs. NHE. (Quimitube, 2012).

En este sistema, el Cu participa como centro redox superficial, mientras que el Fe del centro $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ actúa como el principal receptor/donador de electrones.

La combinación de Cu y Co en la estructura genera un entorno mixto de coordinación que modula el entorno electrónico de los sitios redox, provocando ligeros desplazamientos de los potenciales respecto a los materiales monometálicos. Esto puede deberse a diferencias en el poder polarizante de los cationes:

- Co^{3+} : con un radio iónico de 0.545 Å y una carga +3, presenta un mayor poder polarizante.
- Cu^{2+} : con un radio iónico de 0.73 Å y una carga +2, tiene un menor poder polarizante en comparación.

Un mayor poder polarizante implica una mayor capacidad para distorsionar la nube electrónica del ligando, lo que afecta la fuerza del enlace y la energía de activación para el transporte de carga. En consecuencia, se pueden esperar desplazamientos en los potenciales redox y modificaciones en la energía de activación asociadas a los procesos de transferencia de electrones.

Al incrementar la velocidad de barrido desde 2.5 mV s^{-1} hasta 20 mV s^{-1} (Figura 13.b), fue posible identificar el tipo de control de los procesos. El CuCoHCF mantuvo picos bien conservados y relativamente simétricos incluso a velocidades elevadas, lo que indica una buena reversibilidad y velocidad de respuesta electroquímica. El leve aumento en la separación entre los picos anódico y catódico con velocidades más altas es esperable, ya que refleja una mayor resistencia a la transferencia de carga y limitaciones difusionales, aunque en este caso el crecimiento de dicha separación es contenido, lo cual apunta a una cinética favorable.

Asimismo, el análisis de la contribución cinética (Figura 13.c) mostró que el CuCoHCF presenta una mayor contribución de los procesos de almacenamiento de carga confinados en la superficie (independientes de la difusión), lo que implica que el material es capaz de almacenar carga rápidamente a través de procesos pseudocapacitivos. Esta característica es esencial para dispositivos que requieren potencia elevada, ya que permite una respuesta eficaz sin depender exclusivamente del transporte iónico dentro del volumen del material, una ventaja crucial que le permite responder eficientemente bajo diferentes regímenes de operación.

Durante la medición de capacidad específica medida a 0.5 Ag^{-1} (Figura 13.d) el CuCoHCF alcanzó el mayor valor entre todos los materiales comparados, con una clara superioridad incluso frente a los compuestos monometálicos. Esto refuerza la idea de que la co-sustitución Cu–Co introduce una sinergia estructural y electrónica que optimiza tanto la densidad de carga como la

accesibilidad de los sitios redox. Por otro lado, al aumentar la densidad de corriente (Figura 13.e), el material conservó una fracción significativa de su capacidad inicial, lo que demuestra una buena retención de su capacidad de almacenamiento de carga. Esta retención indica que el material sigue siendo funcional en condiciones de alta exigencia energética, una propiedad deseable en aplicaciones prácticas.

Durante las pruebas de ciclado galvanostático (Figura 13.f), el CuCoHCF retuvo cerca del 85% de su capacidad inicial después de 1000 ciclos, evidenciando su alta estabilidad estructural y resistencia a la degradación electroquímica. Este comportamiento puede explicarse por la robustez su estructura cristalina, que admite múltiples inserciones y extracciones de Na^+ sin colapsar, y por la distribución más homogénea de carga que promueve la presencia de ambos cationes metálicos.

Los espectros de impedancia electroquímica (Figura 13.g) mostraron que CuCoHCF posee la menor resistencia de transferencia de carga y menores impedancias a bajas frecuencias, aspectos esenciales para minimizar las pérdidas energéticas en dispositivos reales. Además, la capacitancia específica en función del potencial (Figura 13.h) reflejó un comportamiento pseudocapacitivo robusto, con picos bien alineados con las transiciones redox observadas en la CV, confirmando la correspondencia entre los procesos electroquímicos y el almacenamiento real de carga.

Finalmente, la evaluación del coeficiente de difusión de los iones Na^+ (Figura 13.i) indicó una movilidad rápida y sostenida de los iones a través del CuCoHCF, asegurando procesos de inserción y extracción eficientes. En conjunto, estos resultados consolidan al CuCoHCF como un candidato altamente competitivo para aplicaciones en baterías acuosas de sodio, donde se requiere alta eficiencia, durabilidad y respuesta rápida ante diferentes condiciones operativas. Estos valores se encuentran dentro del rango típico reportado para materiales basados en hexacianoferratos metálicos (10^{-11} a 10^{-7} cm^2/s dependiendo de los iones del metal de transición y los cationes de

inserción) (B. Wang et al., 2018) , situándose en el extremo superior de dicho intervalo. Además, comparando los coeficientes de difusión aparente de los iones Na^+ en el CuCoHCF y el NTP/GO, se puede apreciar que el primero presenta valores hasta dos órdenes de magnitud mayores al segundo, lo que confirma el origen de la mayor contribución de procesos independientes de difusión en el CuCoHCF. Esto proveerá a la batería una buena respuesta a altas corrientes de carga y descarga. También es importante señalar que, aunque el electrodo positivo tiene menor capacidad de almacenamiento, la rápida difusión de los iones Na^+ , promovida por una estructura cristalina bien definida y con caminos de baja energía para el transporte de los iones Na^+ , le permite alcanzar capacidades similares al NTP/GO a altas corrientes.

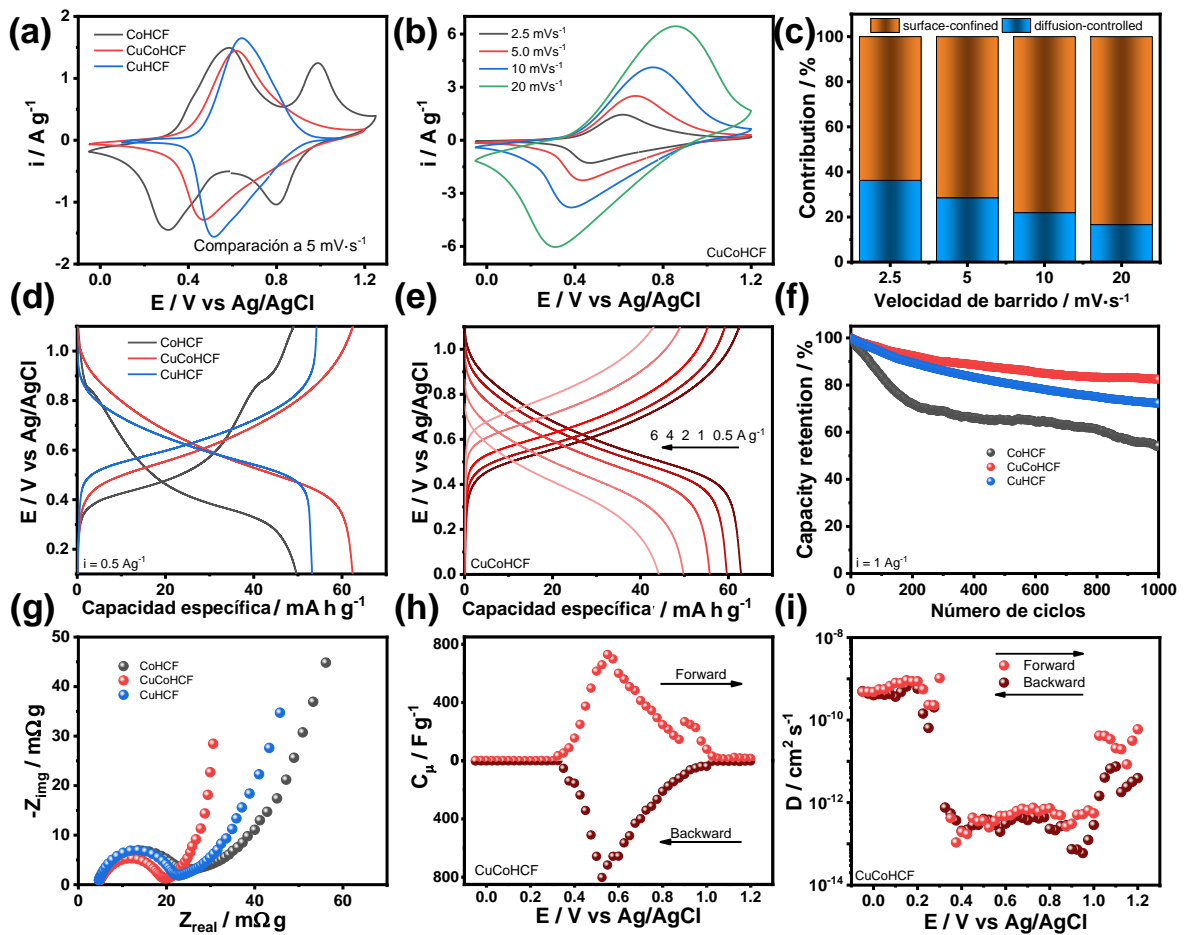


Figura 13. Caracterización electroquímica comparativa de los materiales CoHCF, CuHCF y CuCoHCF

(a) Voltamperometría cíclica a $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ de las muestras. (b) Voltamperometría de CuCoHCF a diferentes velocidades de barrido (2.5 a $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$). (c) Contribución de corriente asociada a procesos capacitivo-superficiales y controlados por difusión, extraída mediante el método de Dunn. (d) Curvas de carga y descarga galvanostática a $0.5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ del CuCoHCF. (e) Respuesta del CuCoHCF a distintas densidades de corriente (0.5 – $6 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$). (f) Ciclos de estabilidad a $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ del CoHCF, CuHCF y CuCoHCF. (g) Espectros de impedancia electroquímica (EIS) representados

mediante diagramas de Nyquist. **(h)** Capacitancia específica (C_m) en función del potencial. **(i)** Coeficiente de difusión aparente de iones Na^+ (D_{Na^+}).

Material	D_{Na^+} (cm^2/s)	Método	Fuente
$\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ (NMO)	9.15×10^{-12}	EIS	(D. J. Kim et al., 2013)
$\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ nanoparticles	1.78×10^{-12}	GITT	(Niu et al., 2016)
TiN coated $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$	8.126×10^{-13}	EIS	(Z. Liu et al., 2018)
$\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{N-doped hard carbon}$	8.14×10^{-13}	EIS	(R. Sun et al., 2020)
NaVO_3 (NVO)	1.8×10^{-10}	GITT	(Chandra et al., 2020)
$\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{carbon composite}$	4.02×10^{-16}	EIS	(Y. Wang et al., 2022)
$\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{GO}$	$\sim 10^{-11}$	EIS	Este trabajo

Tabla 2. Valores reportados en la literatura para el coeficiente de difusión aparente de iones sodio (D_{Na^+}).

La Tabla 2 presenta los valores reportados en la literatura para el coeficiente de difusión aparente de iones sodio (D_{Na^+}) en diversos materiales anódicos empleados en baterías de sodio-ion, determinados mediante métodos como la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) o la técnica de titulación galvanoestática intermitente (GITT). Estos valores permiten comparar el comportamiento difusivo de los iones Na^+ dentro de diferentes matrices y estructuras activas.

En general, los materiales a base de fosfato de titanio, como $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$, muestran coeficientes de difusión en el orden de 10^{-12} a $10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Por ejemplo, (Niu et al., 2016) reportaron un valor de $1.78 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ para nanopartículas de $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$, mientras que Liu et al. (2018) observaron una ligera reducción ($8.126 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) tras recubrir el material con

nitruro de titanio (TiN). Esta disminución puede deberse a la barrera interfacial añadida por el recubrimiento, que puede dificultar el movimiento de iones, a pesar de mejorar la conductividad electrónica. Resultados similares se encuentran en materiales compuestos con carbono dopado con nitrógeno (R. Sun et al., 2020), que presentan valores en el mismo orden de magnitud ($\sim 8.14 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

Cabe destacar que la integración de óxido de grafeno reducido (GO) al fosfato de titanio, como se realizó en este trabajo, generó un aumento del coeficiente de difusión, alcanzando valores en el orden de $\sim 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Este resultado evidencia una mejora significativa en la movilidad de los iones Na^+ , atribuida a la alta conductividad eléctrica, la estructura laminar y la superficie activa del GO, que facilita la difusión y reduce la resistencia interna.

En contraste, otros materiales como NaVO_3 (NVO) han mostrado coeficientes considerablemente mayores ($1.8 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, (Chandra et al., 2020)), lo que evidencia su naturaleza altamente difusiva, aunque estos materiales suelen presentar desafíos en cuanto a su estabilidad. Por otro lado, algunos compuestos de $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ /carbono han registrado valores muy bajos ($4.02 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, (Y. Wang et al., 2022)), posiblemente debido a una baja cristalinidad o a interfaces mal acopladas que dificultan la movilidad iónica.

A partir de estos resultados, se puede inferir que el $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ es un material estructuralmente estable y seguro, sin embargo, su desempeño puede mejorarse sustancialmente mediante estrategias de modificación superficial, como la incorporación de GO, lo que posiciona al material desarrollado en esta tesis como una alternativa competitiva en términos de transporte iónico.

5.5 Ensamble de la batería NTP-GO | Na_2SO_4 (1 M) | Batería Acuosa CuCoHCF

Para el ensamble de una batería de iones sodio en medio acuoso se emplearon los materiales con mejor desempeño electroquímico. Es importante recordar al lector que la relación de masa (m) entre el electrodo negativo y el positivo se calculó mediante el balance de las capacidades (C) de almacenamiento de energía determinadas a corrientes intermedia, mediante la siguiente ecuación (8):

$$m_- \times C_- = m_+ \times C_+ \quad (8)$$

Sobredimensionar el electrodo positivo para compensar la mayor capacidad del electrodo negativo puede llevar a un dispositivo en el que se genere hidrógeno por la reducción del agua, ya que los procesos redox del NTP están cerca al límite de estabilidad del agua, mientras que sobredimensionar el electrodo negativo puede llevar a limitar el voltaje del dispositivo y tener masa en exceso de los electrodos que castigará su desempeño. También es importante hacer mención que las corrientes empleadas para la caracterización están normalizadas con la masa de ambos electrodos, negativo más positivo, y la capacidad se reporta en función de la masa de ambos electrodos, así como en función de la masa del electrodo positivo. Esto para facilitar la comparación con la literatura.

La evaluación electroquímica del dispositivo ensamblado con ánodo de $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{GO}$ y cátodo de CuCoHCF evidencia un desempeño notable en términos de eficiencia, estabilidad y respuesta dinámica. En la voltamperometría cíclica inicial (Figura 14.a), se observan picos de oxidación y reducción bien definidos, ubicados en torno a 1.5 V y 1.25 V, respectivamente, con una separación de potencial que es dependiente de la velocidad de barrido, debido a la polarización de los procesos en cada uno de los electrodos, particularmente en el negativo, como se observa en la Figura 8b. Cuando se aumentó la velocidad de barrido de 2.5 a 40 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (Figura 13.b), los

picos redox se mantuvieron claramente distinguibles, con formas simétricas y una separación creciente moderada. Este comportamiento sugiere una cinética rápida de los procesos redox, especialmente favorecida por la conductividad superficial del GO y la estructura abierta del hexacianoferrato. La persistencia de las señales redox a altas velocidades también apunta a una contribución pseudocapacitiva importante. Esta respuesta indica una buena reversibilidad, reflejo de una transferencia de carga efectiva en la interfaz electrodo/electrolito. Los picos están directamente relacionados con los procesos redox de $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ en el electrodo negativo y $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ y $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ en el electrodo positivo.

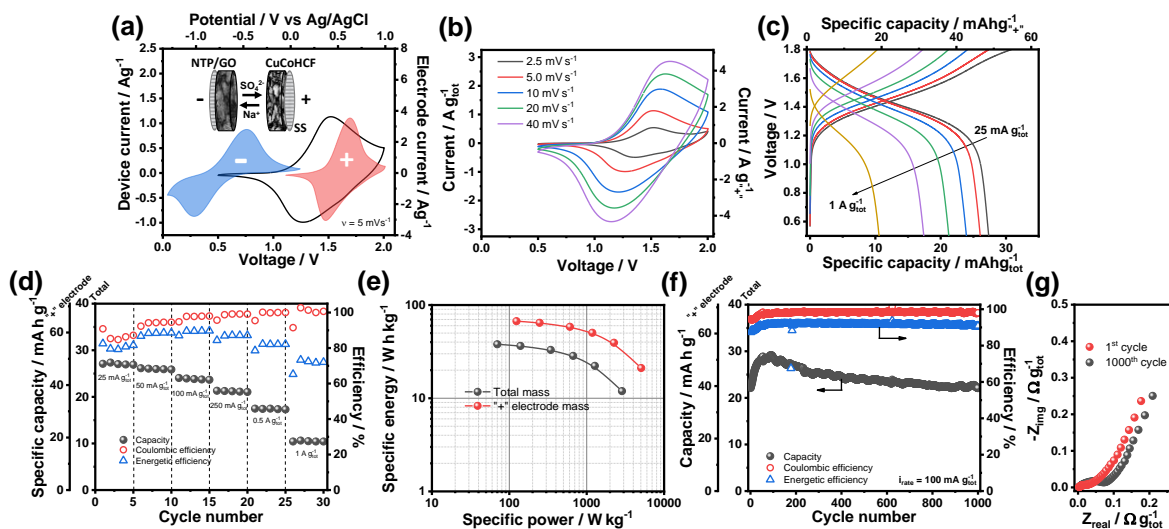


Figura 14. Caracterización electroquímica de la batería NTP-GO | Na_2SO_4 (1 M) | Batería Acuosa CuCoHCF

(a) Representación esquemática del dispositivo con separación de las contribuciones del ánodo y el cátodo; (b) voltamperometrías cíclicas (CV) a diferentes velocidades de barrido; (c) curvas de carga/descarga galvanostática (GCD) a diferentes densidades de corriente; (d) capacidad específica en función de la densidad de corriente para los electrodos individuales y la celda completa; (e) Diagrama de Ragone del dispositivo $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{GO}||\text{CuCoHCF}$, en función de la

masa total (gris) y masa del electrodo positivo (rojo); **(f)** eficiencia coulombica y retención de capacidad durante 1000 ciclos a $25 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$; **(g)** Espectros de impedancia electroquímica (EIS) representados mediante diagramas de Nyquist.

Al aumentar la velocidad de barrido de 2.5 a $40 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (Figura 14.b), se observa que las curvas de voltamperometría cíclica conservan una forma definida, con pares de picos redox bien diferenciados a lo largo de todo el rango de barrido. La separación entre los picos anódico y catódico se incrementa ligeramente con la velocidad, lo que indica una resistencia interna moderada y un transporte iónico eficiente. La persistencia de la señal redox, incluso a altas velocidades, sugiere una cinética rápida y reversible de los procesos faradaicos, lo cual es atribuible tanto a la estructura NASICON altamente conductiva del NTP-GO en el ánodo, como a la arquitectura abierta tipo Prusiana del CuCoHCF en el cátodo.

Además, la conservación de la forma simétrica de las curvas, junto con el aumento proporcional de la corriente con la raíz de la velocidad de barrido, indica una contribución pseudocapacitiva significativa, especialmente evidente en la región correspondiente al electrodo negativo. Este comportamiento híbrido (con aportes tanto difusivos como superficiales) es característico de sistemas con una buena accesibilidad iónica y electrónica, y contribuye a la alta potencia observada en la celda completa.

Las curvas de carga y descarga galvanostática en el rango de 0.025 a $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$, (Figura 14.c), muestra que la celda retiene aproximadamente un 40% de su capacidad inicial al pasar de baja a alta corriente. Sin embargo, entre 25 y 250 mAhg^{-1} el dispositivo muestra su mejor desempeño. En cuanto a la eficiencia coulombica, se encontró que a bajas corriente ésta se encuentra alrededor de 85%, indicando la presencia de reacciones parásitas, que pueden estar asociadas con la reducción del agua en el electrodo negativo durante el proceso de carga de la batería. Una

característica que es importante modificar en un futuro. Sin embargo, con el incremento de la corriente de carga y descarga, la eficiencia coulombica alcanza valores cercanos al 100%, que es un comportamiento deseable para las baterías. Aunque la eficiencia coulombica indica el porcentaje de carga que se recupera durante la descarga con respecto al utilizado para la carga de la batería, un parámetro que describe mejor el desempeño es la eficiencia energética, que indica la energía que entrega la batería durante la descarga con respecto a la energía que se utilizó durante su proceso de carga. Este parámetro alcanza un máximo de un 90% a corrientes entre 50 y 250 mAhg^{-1} , y luego cae con el incremento de la corriente de carga y descarga debido a la polarización de los procesos, tal como lo indica la Figura 14.c, donde se muestra en la curva que los voltajes durante la carga se incrementan notoriamente, y durante la descarga, disminuyen.

Las curvas de estabilidad (Figura 14.d y 14.f) revelan que el dispositivo mantiene el 100% de su capacidad específica inicial tras 1000 ciclos a una corriente específica de $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$, acompañado de una eficiencia coulombica cercana al 100% y una eficiencia energética alrededor del 90% durante todo el ensayo. Esto indica una alta reversibilidad en los procesos de inserción y extracción de iones sodio, así como mínima degradación estructural tanto en el ánodo como en el cátodo. El mejoramiento de los procesos redox promovido por la incorporación de GO en el NTP, la estabilidad estructural y adecuada movilidad de los iones Na^+ en el CuCoHCF , explican esta excelente durabilidad.

Por otro lado, la curva Ragone (Figura 13.e) muestra que el dispositivo puede entregar una energía específica del orden de $\sim 30 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ a una potencia de $\sim 100 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$, y mantiene aproximadamente $18 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ incluso a potencias por encima de $3000 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$. O si se reporta en términos de la masa del electrodo positivo, el dispositivo entrega 65 Whkg^{-1} a una potencia de 1050 Wkg^{-1} , y 20 Whkg^{-1} a una potencia de 5000 Wkg^{-1} . Estos valores reflejan un equilibrio

eficiente entre potencia y energía, posicionando al dispositivo como una opción viable para aplicaciones donde se requieren respuestas rápidas sin comprometer la capacidad energética operativa. Las baterías comerciales en electrolitos orgánicos, que brindan una mayor ventana de voltaje, se encuentran sobre los 100 Whkg^{-1} , pero a menores potencias específicas. Esto refleja que el dispositivo, ensamblado con materiales de fácil obtención y utilizando un electrolito acuoso económico, presenta un desempeño deseable para aplicaciones estacionarias. Se encuentra dentro del rango operativo requerido para dispositivos como sistemas de respaldo de energía (UPS), almacenamiento de energía en redes inteligentes (smart grids), integración con fuentes renovables intermitentes, e incluso para aplicaciones de movilidad ligera o electrónica autónoma, donde se necesita una entrega rápida de energía sin sacrificar capacidad energética ni comprometer la seguridad operativa.

Finalmente, el análisis de impedancia electroquímica (Figura 14.g) realizado en el rango de frecuencias de 100 kHz a 0.01 Hz, mostró un semicírculo pequeño en la región de alta frecuencia, característico de una baja resistencia de transferencia de carga (R_{ct}). La línea inclinada en la zona de baja frecuencia sugiere también una buena difusión iónica en el electrolito, factores que en conjunto contribuyen a la alta eficiencia electroquímica observada. Sin embargo, después del ciclado galvanostático, se hace evidente un incremento en las impedancias a altas frecuencias, lo que confirma que aunque el dispositivo mantuvo su capacidad de almacenamiento, hay un proceso de degradación en la celda posiblemente relacionada con transformación en los materiales. Es importante direccionar los futuros trabajos para entender el origen de este incremento en la impedancia del dispositivo.

Todo esto demuestra que la celda ensamblada NTP-GO || CuCoHCF ofrece una combinación sobresaliente de eficiencia energética, respuesta dinámica, estabilidad y ciclabilidad

prolongada, lo cual sugiere que el sistema es una alternativa práctica y escalable para almacenamiento de energía en medios acuosos, con aplicaciones potenciales en sistemas estacionarios, dispositivos de respaldo y almacenamiento descentralizado.

6 Conclusiones

El presente trabajo abordó de manera integral la modulación de la interacción entre fosfato de titanio ($\text{Ti}_3(\text{PO}_4)_2$) y óxido de grafeno reducido (OGr) para su aplicación como ánodos de inserción en el almacenamiento electroquímico de iones sodio, logrando cumplir satisfactoriamente tanto el objetivo general como los objetivos específicos planteados.

La reducción química asistida con ultrasonido resultó ser una estrategia efectiva para controlar la cantidad y naturaleza de los grupos funcionales presentes en las láminas de óxido de grafeno. Este proceso permitió ajustar de manera precisa la densidad de defectos y grupos oxigenados, favoreciendo una interacción más homogénea y estable entre el OGr y las partículas de $\text{Ti}_3(\text{PO}_4)_2$. La disminución controlada de grupos funcionales contribuyó a mejorar el acoplamiento interfacial entre ambos componentes, optimizando la conectividad electrónica del sistema y promoviendo una transferencia de carga más eficiente.

El grado de reducción del óxido de grafeno no solo impactó la química superficial, sino que también influyó de manera significativa en las propiedades morfológicas y estructurales del compuesto $\text{Ti}_3(\text{PO}_4)_2/\text{OGr}$. Se observó que un mayor nivel de reducción condujo a una mejor dispersión de las partículas activas sobre las láminas de grafeno, evitando la aglomeración y favoreciendo la formación de redes conductoras tridimensionales. Estructuralmente, la integración del $\text{Ti}_3(\text{PO}_4)_2$ con OGr altamente reducido preservó la integridad cristalina del fosfato, al tiempo que mejoró su estabilidad mecánica durante los procesos de inserción y extracción de iones sodio.

Las modificaciones inducidas durante el procesamiento del material reflejaron un impacto positivo en su comportamiento electroquímico. Los electrodos de $\text{Ti}_3(\text{PO}_4)_2/\text{OGr}$ mostraron una notable mejora en la capacidad específica, la reversibilidad de los procesos redox y la eficiencia coulombica, en comparación con el $\text{Ti}_3(\text{PO}_4)_2$ sin soporte de OGr. Además, la presencia de óxido

de grafeno reducido facilitó una cinética de inserción de Na^+ más rápida y una reducción significativa de la resistencia de transferencia de carga, contribuyendo a un mejor desempeño bajo condiciones de alta tasa de carga-descarga.

La evaluación del dispositivo ensamblado, utilizando materiales basados en análogos de azul de Prusia como cátodo y $\text{Ti}_3(\text{PO}_4)_2/\text{OGr}$ como ánodo, confirmó la viabilidad de esta combinación para aplicaciones de almacenamiento de energía acuoso. El dispositivo demostró un equilibrio favorable entre energía específica y potencia específica, alta eficiencia ciclable y una estabilidad prolongada, atributos que validan la estrategia de modulación interfacial como un enfoque sólido para el diseño de nuevos materiales de alto desempeño. Estos resultados no solo destacan la relevancia científica del estudio, sino que también ofrecen una base tecnológica prometedora para el desarrollo de baterías de sodio de bajo costo, seguras y sostenibles, contribuyendo al avance de alternativas energéticas más accesibles y respetuosas con el medio ambiente.

7 Recomendaciones

Con base en los resultados obtenidos y las conclusiones alcanzadas en esta investigación, se proponen las siguientes recomendaciones para fortalecer futuras líneas de trabajo, mejorar los métodos experimentales y avanzar en la aplicación práctica de los materiales desarrollados:

7.1 Profundización en investigaciones futuras

Se recomienda explorar de manera más detallada la relación entre el grado de reducción del óxido de grafeno y la estabilidad a largo plazo de los compuestos $\text{Ti}_3(\text{PO}_4)_2/\text{OGr}$ bajo condiciones operativas extremas, como temperaturas elevadas o ciclos de carga-descarga acelerados. Asimismo, sería valioso estudiar la incorporación de otros modificadores superficiales o dopantes en el $\text{Ti}_3(\text{PO}_4)_2$ para potenciar aún más la capacidad específica y la cinética de inserción de iones sodio.

7.2 Mejoras en los métodos experimentales

Se sugiere optimizar los parámetros del proceso de reducción asistida por ultrasonido, tales como el tiempo, la potencia y el tipo de agente reductor, para lograr un control aún más fino de la funcionalización superficial del óxido de grafeno. Además, la caracterización in situ durante los procesos electroquímicos, mediante técnicas como espectroscopía Raman operando o difracción de rayos X bajo condiciones de trabajo, podría proporcionar información más precisa sobre los mecanismos de reacción y evolución estructural.

7.3 Aplicaciones prácticas de los materiales estudiados

Los compuestos $\text{Ti}_3(\text{PO}_4)_2/\text{OGr}$ muestran un gran potencial para su implementación en baterías de ion sodio destinadas a almacenamiento estacionario de energía renovable, como sistemas de respaldo para redes eléctricas o microrredes comunitarias. Su alta eficiencia,

estabilidad y el uso de sodio —un recurso abundante— los convierten en alternativas tecnológicas y económicas frente a las tradicionales baterías de litio.

7.4 Diseño de dispositivos y optimización del desempeño

Para aprovechar al máximo las propiedades de los materiales caracterizados, se propone diseñar celdas de configuración asimétrica, donde el ánodo $\text{Ti}_3(\text{PO}_4)_2/\text{OGr}$ se combine con cátodos de alta potencia, optimizando el equilibrio entre energía y potencia específica. El desarrollo de electrodos flexibles o de arquitecturas tridimensionales, utilizando técnicas como impresión 3D o ensamblaje por capas, podría mejorar aún más la conductividad y la densidad energética del sistema.

7.5 Estrategias de escalado industrial y sostenibilidad

Finalmente, se recomienda adaptar el proceso de síntesis del $\text{Ti}_3(\text{PO}_4)_2/\text{OGr}$ a métodos más sostenibles y compatibles con la producción a gran escala, utilizando agentes reductores ecológicos y técnicas de ultrasonido de flujo continuo. Además, evaluar la reutilización de subproductos del proceso y la optimización del consumo energético durante la síntesis serían pasos importantes para garantizar la viabilidad económica y ambiental del material en aplicaciones industriales.

8 Referencias

- Adelhelm, P., Hartmann, P., Bender, C. L., Busche, M., Eufinger, C., & Janek, J. (2015). From lithium to sodium: Cell chemistry of room temperature sodium-air and sodium-sulfur batteries. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 6(1), 1016–1055. <https://doi.org/10.3762/bjnano.6.105>
- Ali, Z., Zhang, T., Asif, M., Zhao, L., Yu, Y., & Hou, Y. (2020). Transition metal chalcogenide anodes for sodium storage. *Materials Today*, 35(May), 131–167. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2019.11.008>
- Avila, Y., Acevedo-Peña, P., Reguera, L., & Reguera, E. (2022). Recent progress in transition metal hexacyanometallates: From structure to properties and functionality. *Coordination Chemistry Reviews*, 453, 214274. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214274>
- Bauer, A., Song, J., Vail, S., Pan, W., Barker, J., & Lu, Y. (2018). The Scale-up and Commercialization of Nonaqueous Na-Ion Battery Technologies. *Advanced Energy Materials*, 8(17), 1–13. <https://doi.org/10.1002/aenm.201702869>
- Bi, L., Liu, X., Li, X., Chen, B., Zheng, Q., Xie, F., Huo, Y., & Lin, D. (2020). Modulation of the Crystal Structure and Ultralong Life Span of a $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ -Based Cathode for a High-Performance Sodium-Ion Battery by Niobium-Vanadium Substitution. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 59(48), 21039–21046. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c04187>
- Bian, M., & Tian, L. (2017). Design and synthesis of three-dimensional $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ @CNT microspheres as advanced anode materials for rechargeable sodium-ion batteries. *Ceramics International*, 43(12), 9543–9546. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.04.029>
- Böckenfeld, N., & Balducci, A. (2014). Determination of sodium ion diffusion coefficients in

- sodium vanadium phosphate. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 18(4), 959–964. <https://doi.org/10.1007/s10008-013-2342-6>
- 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(March). <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2021.106603>
- Cao, X., Li, A., Yang, Y., & Chen, J. (2018). ZnSe nanoparticles dispersed in reduced graphene oxides with enhanced electrochemical properties in lithium/sodium ion batteries. *RSC Advances*, 8(45), 25734–25744. <https://doi.org/10.1039/c8ra03479f>
- Cao, Y., Xiao, L., Wang, W., Choi, D., Nie, Z., Yu, J., Saraf, L. V., Yang, Z., & Liu, J. (2011). Reversible sodium ion insertion in single crystalline manganese oxide nanowires with long cycle life. *Advanced Materials*, 23(28), 3155–3160. <https://doi.org/10.1002/adma.201100904>
- Chandra, M., Khan, T. S., Shukla, R., Ahamad, S., Gupta, A., Basu, S., Haider, M. A., & Dhaka, R. S. (2020). Diffusion coefficient and electrochemical performance of NaVO_3 anode in Li/Na batteries. *Electrochimica Acta*, 331, 135293. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135293>
- Chau, Y., Kwan, G., Meng, G., Hon, C., & Huan, A. (2015). Identification of functional groups and determination of carboxyl formation temperature in graphene oxide using the XPS O 1s spectrum. *Thin Solid Films*, 590, 40–48. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.07.051>
- Chayambuka, K., Mulder, G., Danilov, D. L., & Notten, P. H. L. (2018). Sodium-Ion Battery Materials and Electrochemical Properties Reviewed. *Advanced Energy Materials*, 8(16), 1–49. <https://doi.org/10.1002/aenm.201800079>

- Chu, C., Yang, J., Zhang, Q., Wang, N., Niu, F., Xu, X., Yang, J., Fan, W., & Qian, Y. (2017). Biphase-Interface Enhanced Sodium Storage and Accelerated Charge Transfer: Flower-Like Anatase/Bronze TiO_2/C as an Advanced Anode Material for Na-Ion Batteries. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 9(50), 43648–43656. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b13382>
- Cui, J., Yao, S., & Kim, J. K. (2017). Recent progress in rational design of anode materials for high-performance Na-ion batteries. *Energy Storage Materials*, 7(September 2016), 64–114. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2016.12.005>
- Cui, K., Hu, S., & Li, Y. (2016). Nitrogen-doped graphene-decorated LiVPO_4F nanocomposite as high-voltage cathode material for rechargeable lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 325, 465–473. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.06.058>
- Dong, Y., Wu, Z. S., Ren, W., Cheng, H. M., & Bao, X. (2017). Graphene: a promising 2D material for electrochemical energy storage. *Science Bulletin*, 62(10), 724–740. <https://doi.org/10.1016/j.scib.2017.04.010>
- Etacheri, V., Yourey, J. E., & Bartlett, B. M. (2014). Chemically bonded TiO_2 -Bronze nanosheet/reduced graphene oxide hybrid for high-power lithium ion batteries. *ACS Nano*, 8(2), 1491–1499. <https://doi.org/10.1021/nn405534r>
- Fang, Y., Xiao, L., Qian, J., Cao, Y., Ai, X., & Huang, Y. (2016). 3D Graphene Decorated $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ Microspheres as a Superior High-Rate and Ultracycle-Stable Anode Material for Sodium Ion Batteries. 2, 1–8. <https://doi.org/10.1002/aenm.201502197>
- Feng, J., Dong, L., Li, X., Li, D., Lu, P., Hou, F., Liang, J., & Dou, S. X. (2019). Hierarchically stacked reduced graphene oxide/carbon nanotubes for as high performance anode for sodium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 302, 65–70. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.02.008>

- Hai, B., & Liu, C. (2022). Heterostructured $\text{Bi}_2\text{O}_3@\text{rGO}$ Anode for Electrochemical Sodium Storage. *Materials*, 15(8), 2787. <https://doi.org/10.3390/ma15082787>
- Hao, Y., & Wang, C. (2020). Free-standing reduced graphene oxide/carbon nanotube paper for flexible sodium-ion battery applications. *Molecules*, 25(4). <https://doi.org/10.3390/molecules25041014>
- He, M., Davis, R., Chartouni, D., Johnson, M., Abplanalp, M., Troendle, P., & Suetterlin, R. P. (2022). Assessment of the first commercial Prussian blue based sodium-ion battery. *Journal of Power Sources*, 548(August), 232036. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.232036>
- Hou, Y., Lv, S., Liu, L., & Liu, X. (2020). High-quality preparation of graphene oxide via the Hummers' method: Understanding the roles of the intercalator, oxidant, and graphite particle size. *Ceramics International*, 46(2), 2392–2402. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.231>
- Hu, Y., Ma, X., Guo, P., Jaeger, F., & Wang, Z. (2017). Design of $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ nanocrystals embedded in N-doped graphene sheets for sodium-ion battery anode with superior electrochemical performance. *Ceramics International*, 43(15), 12338–12342. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.06.098>
- Huang, Y., Zheng, Y., Li, X., Adams, F., Luo, W., Huang, Y., & Hu, L. (2018). Electrode Materials of Sodium-Ion Batteries toward Practical Application [Review-article]. *ACS Energy Letters*, 3(7), 1604–1612. <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.8b00609>
- Hwang, J. Y., Myung, S. T., & Sun, Y. K. (2017). Sodium-ion batteries: Present and future. *Chemical Society Reviews*, 46(12), 3529–3614. <https://doi.org/10.1039/c6cs00776g>
- Jiang, Y., Shi, J., Wang, M., Zeng, L., Gu, L., & Yu, Y. (2016). Highly Reversible and Ultrafast Sodium Storage in $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ Nanoparticles Embedded in Nanocarbon Networks. *ACS*

- Applied Materials and Interfaces*, 8(1), 689–695. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b09811>
- Kampars, V., & Legzdina, M. (2015). Thermal deoxygenation of graphite oxide at low temperature. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 77(1), 012033. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/77/1/012033>
- Ke, Q., Guan, C., Zhang, X., Zheng, M., Zhang, Y. W., Cai, Y., Zhang, H., & Wang, J. (2017). Surface-Charge-Mediated Formation of H-TiO₂@Ni(OH)₂ Heterostructures for High-Performance Supercapacitors. *Advanced Materials*, 29(5). <https://doi.org/10.1002/adma.201604164>
- Kim, D. J., Ponraj, R., Kannan, A. G., Lee, H. W., Fathi, R., Ruffo, R., Mari, C. M., & Kim, D. K. (2013). Diffusion behavior of sodium ions in Na_{0.44}MnO₂ in aqueous and non-aqueous electrolytes. *Journal of Power Sources*, 244, 758–763. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.02.090>
- Kim, M., Hwang, H. M., Park, G. H., & Lee, H. (2017). Graphene-based composite electrodes for electrochemical energy storage devices: Recent progress and challenges. *FlatChem*, 6, 48–76. <https://doi.org/10.1016/j.flatc.2017.08.002>
- Kim, S. W., Seo, D. H., Ma, X., Ceder, G., & Kang, K. (2012). Electrode materials for rechargeable sodium-ion batteries: Potential alternatives to current lithium-ion batteries. *Advanced Energy Materials*, 2(7), 710–721. <https://doi.org/10.1002/aenm.201200026>
- Kim, Y., Ha, K. H., Oh, S. M., & Lee, K. T. (2014). High-capacity anode materials for sodium-ion batteries. *Chemistry - A European Journal*, 20(38), 11980–11992. <https://doi.org/10.1002/chem.201402511>
- Lavagna, L., Meligrana, G., Gerbaldi, C., Tagliaferro, A., & Bartoli, M. (2020). Graphene and lithium-based battery electrodes: A review of recent literature. *Energies*, 13(18), 0–28.

<https://doi.org/10.3390/en13184867>

Li, C., Li, C., Jiang, T., Ma, Y., Yan, Y., Liu, J., & Hao, C. (2020). Enhanced sodium storage in strongly-combined MoS_2/rGO nanocomposite: Constructed by ionic liquid induced layer-by-layer self-assembly. *Electrochimica Acta*, 354, 136646.

<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136646>

Li, N., Wang, Y., Rao, R., Dong, X., Zhang, X., & Zhu, S. (2017). The preparation and graphene surface coating $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ as cathode material for lithium ion batteries. *Applied Surface Science*, 399, 624–629. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.12.117>

Liang, J., Fan, K., Wei, Z., Gao, X., Song, W., & Ma, J. (2018). Porous $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3@C$ nanocubes as improved anode for sodium-ion batteries. *Materials Research Bulletin*, 99(September 2017), 343–348. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.11.030>

Lin, K. Y. A., Chen, B. J., & Chen, C. K. (2016). Evaluating Prussian blue analogues $\text{M}^{\text{II}}_3[\text{M}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni}$; $\text{M}^{\text{III}} = \text{Co}, \text{Fe}$) as activators for peroxymonosulfate in water. *RSC Advances*, 6(95), 92923–92933. <https://doi.org/10.1039/c6ra16011e>

Liu, H., & Liu, Y. (2018). 1D mesoporous $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{carbon}$ nanofiber: The promising anode material for sodium-ion batteries. *Ceramics International*, 44(5), 5813–5816. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.12.147>

Liu, Z., An, Y., Pang, G., Dong, S., Xu, C., Mi, C., & Zhang, X. (2018). TiN modified $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ as an anode material for aqueous sodium ion batteries. *Chemical Engineering Journal*, 353(July), 814–823. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.07.159>

Lobato, B., Wendelbo, R., Barranco, V., & Centeno, T. A. (2014). Graphite Oxide: An Interesting Candidate for Aqueous Supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 149, 245–251. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.10.095>

- Maggay, I. V. B., De Juan, L. M. Z., Lu, J. S., Nguyen, M. T., Yonezawa, T., Chan, T. S., & Liu, W. R. (2018). Electrochemical properties of novel FeV_2O_4 as an anode for Na-ion batteries. *Scientific Reports*, 8(1), 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-27083-z>
- Min, B. S., Jang, W. J., Jung, K. N., Kim, K. B., & Yang, J. H. (2020). $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ nanoparticles embedded in double carbon networks as a negative electrode for an aqueous sodium-polyiodide flow battery. *Electrochimica Acta*, 361, 137075. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137075>
- Mortazavi, M., Ye, Q., Birbilis, N., & Medhekar, N. V. (2015). High capacity group-15 alloy anodes for Na-ion batteries: Electrochemical and mechanical insights. *Journal of Power Sources*, 285, 29–36. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.03.051>
- Mukherjee, S., Mujib, S. Bin, Soares, D., & Singh, G. (2019). Electrode Materials for High-Performance Sodium-Ion Batteries. *Materials*, 12, 1952.
- Nenpower. (2024). *How does the cost of sodium-ion batteries compare to that of lithium-ion batteries.* <https://nenpower.com/blog/how-does-the-cost-of-sodium-ion-batteries-compare-to-that-of-lithium-ion-batteries/>
- Nguyen, T. X., Patra, J., Yang, K. H., Saputro, B. W., Clemens, O., Chang, J. K., & Ting, J. M. (2024). Modified multi-metal Prussian blue analogues toward high-performance cathode for sodium-ion battery. *Journal of Power Sources*, 624(May), 235514. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2024.235514>
- Niu, Y., Xu, M., Zhang, Y., Han, J., Wang, Y., & Li, C. M. (2016). Detailed investigation of a $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ anode prepared by pyro-synthesis for Na-ion batteries. *RSC Advances*, 6(51), 45605–45611. <https://doi.org/10.1039/c6ra06533c>
- Orangi, S., Manjong, N., Clos, D. P., Usai, L., Burheim, O. S., & Strømman, A. H. (2024).

- Historical and prospective lithium-ion battery cost trajectories from a bottom-up production modeling perspective. *Journal of Energy Storage*, 76(October 2023). <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.109800>
- Pan, T. Y., Ruqia, Wu, C. Y., Ni, C. S., Gull, S., Haider, A., & Chen, H. Y. (2022a). Improvement in cycling stability of Prussian blue analog-based aqueous sodium-ion batteries by ligand substitution and electrolyte optimization. *Electrochimica Acta*, 427(February), 140778. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140778>
- Pan, T. Y., Ruqia, Wu, C. Y., Ni, C. S., Gull, S., Haider, A., & Chen, H. Y. (2022b). Improvement in cycling stability of Prussian blue analog-based aqueous sodium-ion batteries by ligand substitution and electrolyte optimization. *Electrochimica Acta*, 427(July), 140778. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140778>
- Pumera, M. (2011). Graphene-based nanomaterials for energy storage. *Energy and Environmental Science*, 4(3), 668–674. <https://doi.org/10.1039/c0ee00295j>
- Quimitube. (2012). *Tabla de potenciales estándar de reducción*. <https://www.quimitube.com/wp-content/uploads/2012/04/Tabla-de-potenciales-estandar-reduccion.pdf>
- Raccichini, R., Varzi, A., Passerini, S., & Scrosati, B. (2015). The role of graphene for electrochemical energy storage. *Nature Materials*, 14(3), 271–279. <https://doi.org/10.1038/nmat4170>
- Ren, P. G., Yan, D. X., Ji, X., Chen, T., & Li, Z. M. (2011). Temperature dependence of grapheme oxide reduced by hydrazine hydrate. *Nanotechnology*, 22(5). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/5/055705>
- Rudola, A., Saravanan, K., Mason, C. W., & Balaya, P. (2013). $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$: An intercalation based anode for sodium-ion battery applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(7), 2653–

2662. <https://doi.org/10.1039/c2ta01057g>

Sayed, F. N., Sreedhara, M. B., Soni, A., Bhat, U., Datta, R., Bhattacharyya, A. J., & Rao, C. N.

R. (2019). Li and Na-ion diffusion and intercalation characteristics in vertically aligned TiS_2 nanowall network grown using atomic layer deposition. *Materials Research Express*, 6(11).

<https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab3e19>

Slater, M. D., Kim, D., Lee, E., & Johnson, C. S. (2013). Sodium-ion batteries. *Advanced*

Functional Materials, 23(8), 947–958. <https://doi.org/10.1002/adfm.201200691>

Sun, M., Han, X., & Chen, S. (2018). $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3@C$ nanoparticles embedded in 2D sulfur-

doped graphene sheets as high-performance anode materials for sodium energy storage.

Electrochimica Acta, 289, 131–138. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.08.061>

Sun, R., Zhang, X., San Hui, K., Zhang, K., Xu, G., Li, C., Ma, J., & He, W. (2020).

$\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{N}$ -Doped Hard Carbon Nanocomposites with Sandwich Structure for High-Performance Na-Ion Full Batteries. *ChemElectroChem*, 7(7), 1598–1609.

<https://doi.org/10.1002/celec.202000116>

Tian, S., Zheng, G., Liu, Q., Ren, M., & Yin, J. (2019). Preparation of RGO/NiO Anode for

Lithium-ion Batteries. *International Journal of Electrochemical Science*, 14(10), 9459–9467.

<https://doi.org/10.20964/2019.10.14>

Tong, B., Song, Z., Wu, H., Wang, X., Feng, W., Zhou, Z., & Zhang, H. (2022). Ion transport and

structural design of lithium-ion conductive solid polymer electrolytes: A perspective.

Materials Futures, 1(4). <https://doi.org/10.1088/2752-5724/ac9e6b>

U.S. Geological Survey. (2025). Mineral Commodity Summaries 2025. In *Mineral Commodity*

Summaries 2025: Vol. 1.2 (3rd ed., Issue 7). U.S. Geological Survey.

<https://doi.org/https://doi.org/10.5066/P13XCP3R>

- Wang, B., Han, Y., Wang, X., Bahlawane, N., Pan, H., Yan, M., & Jiang, Y. (2018). Prussian Blue Analogs for Rechargeable Batteries. *IScience*, 3, 110–133. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2018.04.008>
- Wang, J., Wang, B., Liu, X., Bai, J., Wang, H., & Wang, G. (2020). Prussian blue analogs (PBA) derived porous bimetal (Mn, Fe) selenide with carbon nanotubes as anode materials for sodium and potassium ion batteries. *Chemical Engineering Journal*, 382(October 2019), 123050. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123050>
- Wang, Y., Peng, Z., Li, Y., Li, H., Jiang, H., & Chen, L. (2022). An interconnected $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ /carbon composite from an all-integrated framework with chelating Ti in a cross-linked citric acid-organic phosphonic acid skeleton for high-performance sodium storage. *Journal of Colloid and Interface Science*, 626, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.06.123>
- Wang, Y. X., Chou, S. L., Liu, H. K., & Dou, S. X. (2013). Reduced graphene oxide with superior cycling stability and rate capability for sodium storage. *Carbon*, 57, 202–208. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.01.064>
- Wessells, C. D., Peddada, S. V., Huggins, R. A., & Cui, Y. (2011). Nickel hexacyanoferrate nanoparticle electrodes for aqueous sodium and potassium ion batteries. *Nano Letters*, 11(12), 5421–5425. <https://doi.org/10.1021/nl203193q>
- Wickerts, S., Arvidsson, R., Nordelöf, A., Svanström, M., & Johansson, P. (2024). Prospective life cycle assessment of sodium-ion batteries made from abundant elements. *Journal of Industrial Ecology*, 28(1), 116–129. <https://doi.org/10.1111/jiec.13452>
- Wu, C., Kopold, P., Ding, Y. L., Van Aken, P. A., Maier, J., & Yu, Y. (2015). Synthesizing Porous $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ Nanoparticles Embedded in 3D Graphene Networks for High-Rate and Long

- Cycle-Life Sodium Electrodes. *ACS Nano*, 9(6), 6610–6618.
<https://doi.org/10.1021/acsnano.5b02787>
- Wu, E. A., Banerjee, S., Tang, H., Richardson, P. M., Doux, J. M., Qi, J., Zhu, Z., Grenier, A., Li, Y., Zhao, E., Deysher, G., Sebt, E., Nguyen, H., Stephens, R., Verbist, G., Chapman, K. W., Clément, R. J., Banerjee, A., Meng, Y. S., & Ong, S. P. (2021). A stable cathode-solid electrolyte composite for high-voltage, long-cycle-life solid-state sodium-ion batteries. *Nature Communications*, 12(1), 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-21488-7>
- Wu, G., Li, P., Zhu, C., Lei, Y., Zhao, H., Li, T., Yue, H., Dou, B., Gao, Y., & Yang, X. (2017). Amorphous titanium oxide passivated lithium titanium phosphate electrode for high stable aqueous lithium ion batteries with oxygen tolerance. *Electrochimica Acta*, 246, 720–729. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.06.093>
- Xu, C., Xu, Y., Tang, C., Wei, Q., Meng, J., Huang, L., Zhou, L., Zhang, G., He, L., & Mai, L. (2016). Carbon-coated hierarchical $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ mesoporous microflowers with superior sodium storage performance. *Nano Energy*, 28, 224–231. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.08.026>
- Xu, S., Wan, T., Zhou, K., Huang, H., Zhou, T., & Mao, W. (2020). A Three Dimensional Conductive Matrix of Activated Carbon Coated Copper-Cobalt Prussian Blue Material for Sodium Ion Supercapacitors A Three Dimensional Conductive Matrix of Activated Carbon Coated Copper-Cobalt Prussian Blue Material for Sodium Ion Super. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/774/1/012024>
- Xu, Y. (2019). Applied Surface Science Trace interstitial water removal from copper-cobalt Prussian analogues by rGO coating for high performance sodium ion supercapacitor devices. *Applied Surface Science*, 481(March), 919–925.

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.03.189>

Yan, H., Xue, X., Chen, W., Wu, X., Dong, J., Liu, Y., & Wang, Z. (2020). Reversible Na⁺ insertion/extraction in conductive polypyrrole-decorated NaTi₂(PO₄)₃ nanocomposite with outstanding electrochemical property. *Applied Surface Science*, 530(July), 147295. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147295>

Yang, J., Wang, H., Hu, P., Qi, J., Guo, L., & Wang, L. (2015). A High-Rate and Ultralong-Life Sodium-Ion Battery Based on NaTi₂(PO₄)₃ Nanocubes with Synergistic Coating of Carbon and Rutile TiO₂. *Small*, 11(31), 3744–3749. <https://doi.org/10.1002/sml.201500144>

Zhang, W., Zhang, F., Ming, F., & Alshareef, H. N. (2019). Sodium-ion battery anodes: Status and future trends. *EnergyChem*, 1(2), 100012. <https://doi.org/10.1016/j.enchem.2019.100012>

Zhang, Z., Huang, Y., Liu, X., Wang, X., & Liu, P. (2020). Yolk-shell structured ZnCo₂O₄ spheres anchored on reduced graphene oxide with enhance lithium/sodium storage performance. *Electrochimica Acta*, 342, 136104. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136104>

Zhao, R., Mieritz, D., Seo, D., & Chan, C. K. (2017). New hydrogen titanium phosphate sulfate electrodes for Li-ion and Na-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 343, 197–206. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.01.057>