

DESARROLLO DE ELECTRODEPÓSITOS DE HEXACIANOFERRATO DE
NÍQUEL Y VANADIO SOBRE TELAS DE CARBÓN ACTIVADO PARA SU
APLICACIÓN EN DISPOSITIVOS FLEXIBLES DE ALMACENAMIENTO
ELECTROQUÍMICO DE ENERGÍA

VALENTINA CELY SALAZAR

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA

2019

DESARROLLO DE ELECTRODEPÓSITOS DE HEXACIANO FERRATO DE
NÍQUEL Y VANADIO SOBRE TELAS DE CARBÓN ACTIVADO PARA SU
APLICACIÓN EN DISPOSITIVOS FLEXIBLES DE ALMACENAMIENTO
ELECTROQUÍMICO DE ENERGÍA

VALENTINA CELY SALAZAR

TRABAJO DE GRADO PARA OBTENER TÍTULO DE INGENIERA QUÍMICA

DIRECTOR

JULIO ANDRÉS PEDRAZA AVELLA

Dr. en Química

CODIRECTOR

DR. PRÓSPERO ACEVEDO PEÑA

Dr. en Química

TUTOR

KEVIN LEANDRO ROSAS BARRERA

MSc. en Ingeniería Química

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA

2019

DEDICATORIA

A Dios y a mis padres por entregarme su amor y darme la fortaleza y la seguridad para creer en mí y mis capacidades. A mis abuelitos; Lucy y Humberto, por no solo creer en todos y cada uno de sus nietos de la manera más genuina y llena de amor y ternura imaginable, sino también por ser un claro ejemplo de perseverancia, disciplina y entrega. A todas las personas que han pasado por mi vida a lo largo de este trayecto y las que pasarán, enseñándome sobre lo valioso de la vida.

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi gratitud a Dios, por quien con su bendición ha sabido llevar este trabajo por el camino indicado.

A mi familia por su apoyo incondicional en este proceso.

A la Universidad Industrial de Santander, la escuela de ingeniería Química y Relaciones exteriores por el apoyo económico para llevar a cabo este proyecto de investigación en México.

Al Laboratorio Nacional de Conversión y Almacenamiento de Energía ubicado en CICATA unidad Legaria por la acogida y el asesoramiento. Además, por brindarme todos lo necesario para cada una de las pruebas experimentales del desarrollo de este trabajo.

Y a todas las personas que me han apoyado y han hecho que el trabajo se realice con éxito. En especial a aquellos que me abrieron las puertas y compartieron sus conocimientos conmigo. Dr. Próspero, gracias.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	1
1. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE	3
1. OBJETIVOS	10
1.1 Objetivo general	10
1.2 Objetivos específicos	10
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	11
2.1 Electrodeposición	11
2.2 Caracterización fisicoquímica del material	13
2.3 Mediciones electroquímicas	13
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	14
3.1 Electrodepósitos	14
3.2 Caracterización morfológica y fisicoquímica	22
4. CONCLUSIONES	26
5. RECOMENDACIONES	27
BIBLIOGRAFÍA	28
ANEXOS	31

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Esquema básico de doble capa eléctrica (EDLC) y pseudocapacitor	4
Figura 2. Estructura cristalina del Análogo de Azul de Prusia	5
Figura 3. Ilustración esquemática del mecanismo redox de HQ-NaFe	6
Figura 4. Diagrama de flujo del desarrollo experimental	11
Figura 5. Celda convencional de tres electrodos. Electrodo de trabajo (WE), Electrodo de referencia (RE), Contraelectrodo (CE) y electrolito	12
Figura 6. Curva de corriente vs. potencial de crecimiento del hexacianoferrato de níquel a 20 mVs^{-1}	14
Figura 7. (A) Curva de caracterización por voltamperometría cíclica de los depósitos de Ni en electrolito acuoso $0.5 \text{ M K}_2\text{SO}_4$ y $3.6 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ a la velocidad de barrido potencial de 10 mVs^{-1} en el rango de $0\text{-}1 \text{ V}$. (B) Curva de carga/descarga para los depósitos de Ni a 0.1 mA	15
Figura 8. Curva de comparación corriente vs. capacitancia vs. número de ciclos de depósito de los hexacianoferratos de níquel	18
Figura 9. (A) Curva de caracterización por voltamperometría cíclica de los hexacianoferratos de níquel y vanadilo a las diferentes relaciones Ni-VO en electrolito $0.5 \text{ M K}_2\text{SO}_4$ y $3.6 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ a 20 mVs^{-1} . (B) Curvas de carga/descarga de los hexacianoferratos de níquel y vanadilo a las diferentes relaciones de Ni-VO en electrolito $0.5 \text{ M K}_2\text{SO}_4$ y $3.6 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ a 2.5 mA	20

Figura 10. Curva comparativa de corriente vs. capacitancia vs. relación de Ni-VO	22
Figura 11. Micrografías de los electrodepuestos. (A) Ni. (B) Ni-VO 3:1. (C) Ni-VO 1:1. (D) Ni-VO 1:3. (E) VO	22
Figura 12. Espectro Raman de Ni y Ni-VO 1:3	24
Figura 13. Espectros de alta resolución de XPS para los electrodepuestos de Ni, Ni-VO y VO	24
Figura 14. (A) Curva de caracterización por voltamperometría cíclica del electrodeposito Ni-VO 1:3 a los diferentes electrolitos 0.5 M K ₂ SO ₄ , 0.5 M Li ₂ SO ₄ y 0.5 M Na ₂ SO ₄ en 3.6 M H ₂ SO ₄ a 40 mVs ⁻¹ . (B) Curvas de carga/descarga del cíclica del electrodeposito Ni-VO 1:3 a los diferentes electrolitos 0.5 M K ₂ SO ₄ , 0.5 M Li ₂ SO ₄ y 0.5 M Na ₂ SO ₄ en 3.6 M H ₂ SO ₄ a 2.5 mA	35
Figura 15. (A) Diagrama de Nyquist para el material Ni-VO 1:3 medido en electrolito que contiene K ⁺ a 0.9 V, 0.7 V y 0.4 V. (B) circuito equivalente para todos los espectros. (C) coeficientes de difusión en los diferentes electrolitos que contienen K ⁺ , Na ⁺ , Li ⁺	37

TABLA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Voltamperogramas a diferentes velocidades de barrido de (A) Ni 3K. (B) Ni 5K. (C) Ni 10K. (D) Ni 20K	31
Anexo B. Micrografías de los electrodepuestos (A) Ni 3K. (B) Ni 10K. (C) Ni 20K. (D) Hilos recubiertos Ni 20K	32
Anexo C. Potenciales de electrodepuestos para su electrosíntesis	33
Anexo D. Diagrama de Pourbaix para VO	34
Anexo E. Evaluación electroquímica del material con diferentes metales alcalinos	35

RESUMEN

TÍTULO: DESARROLLO DE ELECTRODEPÓSITOS DE HEXACIANOFERRATO DE NÍQUEL Y VANADILLO SOBRE TELAS DE CARBÓN ACTIVADO PARA SU APLICACIÓN EN DISPOSITIVOS FLEXIBLES DE ALMACENAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE ENERGÍA. *

AUTOR: VALENTINA CELY SALAZAR **

PALABRAS CLAVE: Hexacianoferrato de níquel, hexacianoferrato de vanadilo, tela de carbón activado, electrodeposición, almacenamiento electroquímico de energía.

DESCRIPCIÓN: Con el rápido desarrollo de la economía global y el agotamiento de los combustibles fósiles; se han realizado grandes esfuerzos para explotar fuentes alternativas de energía sostenible y desarrollar tecnologías avanzadas que permitan el almacenamiento de energía en dispositivos flexibles y confiables. Los así llamados análogos de azul de Prusia (PBA) se han destacado como materiales prometedores para cátodos en baterías y supercapacitores, debido a su sobresaliente desempeño y cinética rápida en el almacenamiento de iones alcalinos. En este trabajo se electrodepositaron hexacianoferratos de níquel y vanadilo sobre un sustrato flexible (tela de carbón activado), utilizando la técnica de electrodeposición de doble pulso. Las propiedades de los sustratos modificados se caracterizaron mediante espectroscopía Raman, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía de fotoelectrones inducida por rayos X, y su desempeño se evaluó en diferentes electrolitos acuosos con Li^+ o Na^+ o K^+ , mediante técnicas electroquímicas como: voltamperometría cíclica, curvas de carga/descarga galvanostática (cronopotenciometría) y, espectroscopía de impedancia electroquímica. El depósito mixto de hexacianoferrato de níquel y vanadilo (etiquetado como Ni-VO 1:3) presentó la mayor capacitancia, con un valor de alrededor de 15 mFcm^{-2} a 2.5 mA en un electrolito de $0.5 \text{ M K}_2\text{SO}_4$ y $3.6 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, y excelente desempeño a altas velocidades de carga y descarga, lo que muestra su viabilidad como electrodo en dispositivos con alta potencia y densidad energética.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Dr. Julio Andrés Pedraza Avella. Co-Director: Dr. Próspero Acevedo Peña (CONACYT-CICATA unidad Legaria).

ABSTRACT

TITLE: DEVELOPMENT OF NICKEL AND VANADYL HEXACYANOFERRATE ELECTRODES ON ACTIVATED CARBON CLOTH FOR ITS APPLICATION IN FLEXIBLE ELECTROCHEMICAL ENERGY STORAGE DEVICES. *

AUTHOR: VALENTINA CELY SALAZAR **

KEYWORDS: Nickel hexacyanoferrate, vanadyl hexacyanoferrate, activated carbon cloth, electrodeposition, electrochemical energy storage

DESCRIPTION: With the rapid development of the global economy and the depletion of fossil fuels; Great efforts have been made to exploit alternative sources of sustainable energy and develop advanced technologies that allow the storage of energy in flexible and reliable devices. The so-called Prussian blue analogues (PBA) have been highlighted as promising materials for cathodes in batteries and supercapacitors, due to their outstanding performance and rapid kinetics in the storage of alkali ions. In this work, nickel and vanadium hexacyanoferrates were electrodeposited on a flexible substrate (activated carbon cloth), using the double-pulse electrodeposition technique. The properties of the modified substrates were characterized by Raman spectroscopy, Scanning Electron Microscopy, X-ray Photoelectron Spectroscopy, and their performance was evaluated in different aqueous electrolytes with Li^+ or Na^+ or K^+ , by means of electrochemical techniques such as: cyclic voltammetry, charge/discharge curves (chronopotentiometry) and, electrochemical impedance spectroscopy. The mixed deposit of nickel and vanadium hexacyanoferrate (labeled as Ni-VO 1: 3) showed the highest capacitance, with a value of around 15 mFcm^{-2} at 2.5mA in an electrolyte of $0.5 \text{ M K}_2\text{SO}_4$ and $3.6 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, and excellent performance at high charge and discharge speeds, which shows its viability as an electrode in devices with high power and energy density.

* Bachelor Thesis

** Faculty of Physicochemical Engineering. School of Chemical Engineering. Director: PhD. Julio Andrés Pedraza Avella. Co-Director: PhD. Próspero Acevedo Peña (CONACYT-CICATA unidad Legaria)

INTRODUCCIÓN

La búsqueda de soluciones energéticas renovables alternativas, ha atraído una enorme atención en las últimas décadas, pues existe una alta dependencia de las fuentes de energía fósil que generan un gran impacto ecológico, llegando a niveles de contaminación superiores a los que la naturaleza puede absorber por sí misma. Entre las soluciones probadas incluyen energía solar, eólica, etc. Sin embargo, estas no pueden generarse y liberarse cuando sea necesario. Por lo tanto, es preciso almacenar energía con dispositivos avanzados de almacenamiento de energía eficiente y amigable con el medio ambiente¹. Las baterías recargables han sido los dispositivos de almacenamiento de energía más utilizado hasta ahora. Junto con los supercapacitores, han sido la elección tecnológica para un gran número de aplicaciones; no obstante, los supercapacitores son una de las tecnologías de almacenamiento de energía prometedoras, debido a que conservan altas capacidades de almacenamiento como las baterías, pero además tienen: un gran número de ciclos de vida útil, alta densidad de potencia y alta velocidad de carga/descarga².

Los supercapacitores se encuentran divididos principalmente en capacitores de doble capa eléctrica (EDLC) y pseudocapacitores; diferenciándose uno del otro por su mecanismo de almacenamiento de carga³. Estos últimos han llamado la atención puesto que pueden proporcionar una gran capacitancia específica que supera la de un EDLC. Dichos dispositivos están basados en materiales sólidos que puede llevar a cabo reacciones redox, permitiendo que iones alcalinos

¹ MAIER, M. A., et al. Binder-free polyaniline interconnected metal hexacyanoferrates nanocomposites (Metal = Ni, Co) on carbon fibers for flexible supercapacitors. En: Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2017. vol. 28, no. 23, p. 17405-17413

² SENTHILKUMAR, S. T., et al. Flexible and wearable fiber shaped high voltage supercapacitors based on copper hexacyanoferrate and porous carbon coated carbon fiber electrodes. En: Journal of Materials Chemistry A. 2016. vol. 4, no. 13, p. 4934-4940

³ YANG, Yunyun, et al. In situ co-deposition of nickel hexacyanoferrate nanocubes on the reduced graphene oxides for supercapacitors. En: Carbon. 2015. vol. 84, no. 1, p. 174-184

(Li⁺, Na⁺, K⁺) presentes en la solución se incorporen/liberen en el sólido durante la reducción/oxidación parcial del material⁴. Normalmente, se emplean óxidos e hidróxidos metálicos, sulfuros metálicos, análogos de azul de Prusia “PBA” (cianometalatos de metales de transición) y polímeros conductores, que han reportado un comportamiento pseudocapacitivo⁵. Sin embargo, los hexacianoferratos de metales de transición han llamado la atención en el almacenamiento de energía debido a su gran estabilidad y, la buena reversibilidad electroquímica⁶. A pesar de estas excelentes características, los PBAs no son buenos conductores electrónicos, lo que limita su empleo en dispositivos que requieren altas velocidades de carga o descarga, por lo que es importante desarrollar estrategias que permitan superar este inconveniente.

Es por esto que durante el presente proyecto se realizó el depósito de los análogos de Azul de Prusia con diferentes metales de transición (níquel y vanadilo), optimizando las variables de electrodeposición (potencial y número de ciclos) de dichos hexacianoferratos de metal de transición sobre telas de carbón activado. Además, se caracterizó el desempeño del mejor electrodo (condiciones de depósito y composición) en el almacenamiento electroquímico de iones alcalinos (Li⁺, Na⁺ y K⁺) en electrolitos acuosos, con el fin de obtener cátodos para ser utilizados en dispositivos flexibles de almacenamiento electroquímico de energía.

⁴ PASTA, Mauro, et al. A high-rate and long cycle life aqueous electrolyte battery for grid-scale energy storage. En: Nature Communications. 2012. vol. 3, p. 1147-1149.

⁵ MAIER, Op.cit., p.17405

⁶ ZHANG, Dapeng, et al. Nickel hexacyanoferrate/carbon composite as a high-rate and long-life cathode material for aqueous hybrid energy storage. Chemical Communications. 2017. vol. 53, no. 76, p. 10556-10559

1. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE

La creciente necesidad de implementar energías alternativas y la búsqueda de su almacenamiento en dispositivos avanzados que permitan reemplazar los combustibles fósiles, ha despertado gran interés por dispositivos de almacenamiento de energía que sean flexibles, duraderos y utilizables. Recientemente, las baterías y los supercapacitores son uno de los dispositivos más prometedores que han traído una enorme atención. En este contexto, las baterías de iones de litio (LIBs, por sus siglas en inglés) han aumentado el interés de investigación en la última década debido al hecho de que pueden almacenar energía eléctrica de manera continua y eficiente⁷.

Sin embargo, los supercapacitores han sido propuestos porque tienen algunas características ideales para dispositivos de almacenamiento de energía, como: seguridad, alta densidad de potencia, corto tiempo de carga/descarga y vida útil prolongada⁸. Los supercapacitores se pueden clasificar en función del mecanismo de almacenamiento de energía: los capacitores de doble capa electroquímicos (EDLC) y los pseudocapacitores.

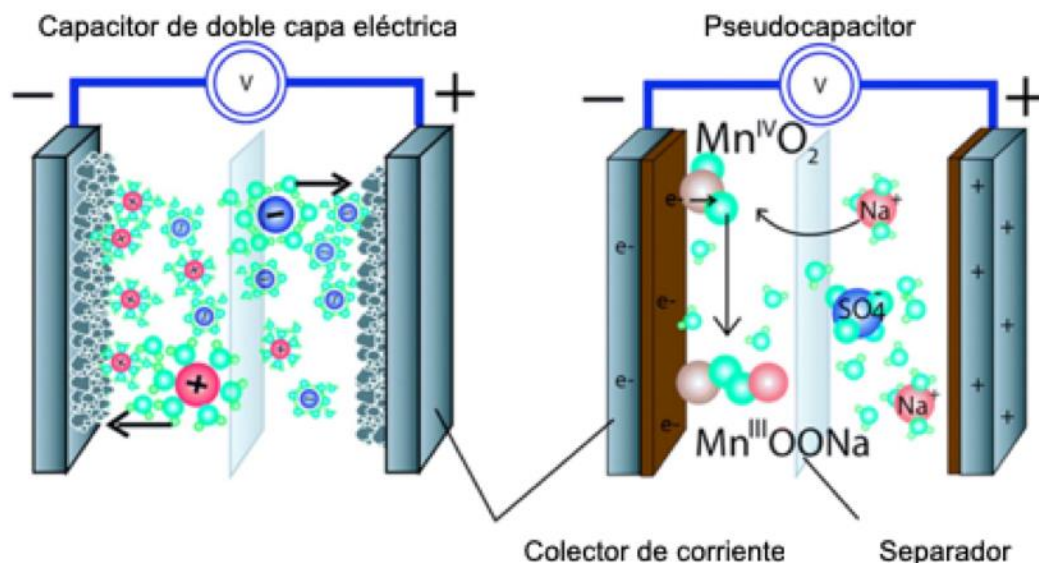
Como se puede apreciar en la **figura 1**, En el EDLC, la energía eléctrica se almacena a través de un proceso de carga puramente electrostática que se produce mediante la adsorción de iones en la interfaz entre el electrodo de material activo y el electrolito. Por otro lado, los pseudocapacitores presentan reacciones redox rápidas y reversibles en la superficie de los materiales activos, es decir, ocurre un proceso típico de carga/descarga donde los electrones se

⁷LUO, Yongsong, et al. Controlled synthesis of hierarchical graphene-wrapped TiO₂@Co₃O₄coaxial nanobelt arrays for high-performance lithium storage. En: Journal of Materials Chemistry A. 2013. vol. 1, no. 2, p. 273-281

⁸ SENTHILKUMAR. Op.cit. p.4934

mueven de la superficie del material del electrodo a los colectores de corriente o viceversa, que causan las reacciones redox⁹.

Figura 1. Esquema básico de doble capa eléctrica (EDLC) y pseudocapacitor [7].



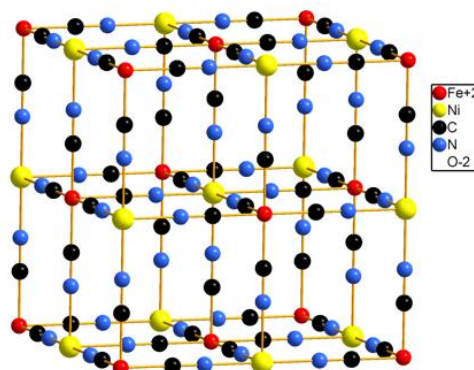
Fuente. JOST, Kristy; DION, Genevieve y GOGOTSI, Yury. Textile energy storage in perspective. En: Journal of Materials Chemistry A. 2014. vol. 2, no. 28, p. 10776-10787

Se han llevado a cabo muchos estudios sobre las propiedades electroquímicas del Azul de Prusia (PB) y sus derivados (PBA, óxidos metálicos, sulfuros metálicos, etc.) en baterías y supercapacitores¹⁰. Estos materiales de coordinación se forman a partir de aniones hexacianometalatos $[M^{m+}(CN)_6]^{6-m}$ y un segundo metal de transición (T^{n+}), que se enlaza al nitrógeno del ligando CN, formando una red tridimensional con una fórmula unidad $T_x[M(CN)_6]_y$ (ver **figura 2**).

⁹ JOST, Kristy; DION, Genevieve y GOGOTSI, Yury. Textile energy storage in perspective. En: Journal of Materials Chemistry A. 2014. vol. 2, no. 28, p. 10776-10787

¹⁰ XU, Yuxia, et al. Prussian blue and its derivatives as electrode materials for electrochemical energy storage. En: Energy Storage Materials. 2017. vol. 9, p. 11-30.

Figura 2. Estructura cristalina del Análogo de Azul de Prusia



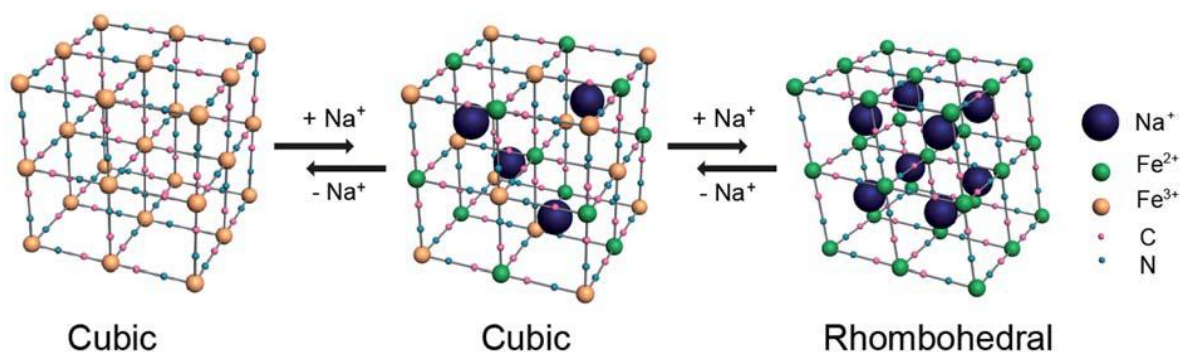
En general, los hexacianoferratos de metales de transición, permiten sustituir iones de metales alcalinos en solución acuosa a una velocidad rápida, debido a que tienen dentro de su estructura metales de transición con diferente estado de valencia que pueden producir reacciones redox sin deformaciones estructurales graves.

YOU, Ya, et al.,¹¹ investigaron el mecanismo de reacción electroquímica en el almacenamiento de carga de $\text{Na}_{0.61}\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.94}$ (HQ-NaFe). Durante el proceso de inserción de Na^+ , el parámetro de red aumenta y la estructura cristalina de HQ-NaFe cambia de cúbico a romboédrico cuando x en $\text{Na}_x\text{-FeFe}(\text{CN})_6$ es de 2, lo que demuestra que una concentración alta de Na^+ disminuye la simetría del cristal. El cambio de estructura es altamente reversible durante el proceso de extracción de Na^+ . Durante la inserción de Na^+ , las bandas ν (CN) se desplazan gradualmente hacia posiciones de bajo número de onda, lo que indica que Fe^{3+} se reduce a Fe^{2+} y viceversa. La **figura 3** muestra un esquema que describe el mecanismo redox de HQ-NaFe. HQ-NaFe experimenta una reacción redox de dos electrones: $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6 \Leftrightarrow \text{NaFe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$ cúbico $\Leftrightarrow \text{Na}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$ romboédrico. Esta reacción redox se ve favorecida porque la estructura perfecta

¹¹ YOU, Ya, et al. High-quality Prussian blue crystals as superior cathode materials for room-temperature sodium-ion batteries. En: Energy and Environmental Science. 2014. vol. 7, no. 5, p. 1643-1647.

de HQ-NaFe con alta estabilidad promueve su capacidad realizar la inserciones/extracciones del ion Na^+ y evita el colapso de la estructura cristalina¹².

Figura 3. Ilustración esquemática del mecanismo redox de HQ-NaFe



En los últimos años, los PBA han demostrado ser uno de los materiales más prometedores y con mejor desempeño en el campo del almacenamiento de energía electroquímica, particularmente en electrolitos acuosos; pero tiene una baja capacidad de descarga, una estabilidad cíclica deficiente y una baja eficiencia coulombica, lo que limita su utilización práctica¹³. La reducción del contenido de agua de PB puede mejorar significativamente su capacidad de almacenamiento de energía, ya que el alto contenido de agua no solo bloquea los sitios activos redox, sino que también conduce al colapso estructural de la estructura de PB. Por lo tanto, al controlar la tasa de cristalización de PBA, el contenido de agua puede reducirse notablemente, permitirá preparar materiales de PBA con alta capacidad de almacenamiento y alta eficacia coulombica¹⁴.

Existen diferentes formas de obtener estos materiales, y entre las más comúnmente empleadas, se encuentran la precipitación química y técnicas electroquímicas. Para poder obtener un dispositivo flexible de almacenamiento de energía, el material activo debe estar adecuadamente soportado sobre un

¹² YOU, Ya, et al. High-quality Prussian blue crystals as superior cathode materials for room-temperature sodium-ion batteries. En: Energy and Environmental Science. 2014. vol. 7, no. 5, p. 1643-1647

¹³ XU, Yuxia, et al. Prussian blue and its derivatives as electrode materials for electrochemical energy storage. En: Energy Storage Materials. 2017. vol. 9, p. 11-30.

¹⁴ Ibíd. p.11-30

sustrato flexible y conductor. En los últimos años, la electrosíntesis ha sido utilizada para el crecimiento de los PBA sobre un colector de corriente. La mayoría de estos trabajos se centra en la formación de películas mediante voltamperometría cíclica y electrodeposición pulsada (de un solo pulso de potencial). Este último permite obtener películas compactas con mayor reversibilidad y mejor respuesta a altas densidades de corrientes en el almacenamiento de energía. Xiaogang et al.¹⁵ prepararon películas delgadas de hexacianoferrato de níquel utilizando la electrodeposición por pulsos sobre grafito; dichos recubrimientos mostraron alta capacidad de almacenamiento de iones K^+ , exhibiendo una excelente estabilidad y regenerabilidad comparados con los obtenidos con el método de voltamperometría cíclica. Por otro lado, Ma, Xuli, et al.¹⁶ empleó la técnica de electrodeposición por pulso unipolar (UPED) para sintetizar películas delgadas de hexacianoferratos de níquel sobre fibras carbón flexibles. Las películas obtenidas por este método se mostraron uniformes y las mediciones electroquímicas mostraron que tienen una capacidad excelente para el almacenamiento electroquímico de energía, obteniendo una capacitancia de 476 F/g a 0.2 A/g en medio neutro, reteniendo el 92.5% de la capacitancia inicial después de ocho mil ciclos de carga/descarga galvanostática.

En el Laboratorio Nacional de Conversión y Almacenamiento de Energía ubicado en CICATA unidad Legaria, se desarrolló una nueva estrategia de crecimiento de hexacianoferrato de níquel sobre un sustrato económico, como son: las mallas de acero inoxidable, tela de carbón activado, entre otros; empleando la electrodeposición de doble pulso. Durante el primer pulso de potencial (el valor de éste depende del sustrato a emplear) se lleva a cabo la reducción del ion ferricianuro a ferrocianuro en la interface sustrato conductor/electrolito, lo que

¹⁵ HAO, Xiaogang; LI, Yongguo y PRITZKER, Mark. Pulsed electrodeposition of nickel hexacyanoferrate films for electrochemically switched ion exchange. En: Separation and Purification Technology. 2008. vol. 63, no. 2, p. 407-414.

¹⁶ MA, Xuli, et al. In situ unipolar pulse electrodeposition of nickel hexacyanoferrate nanocubes on flexible carbon fibers for supercapacitor working in neutral electrolyte. En: Journal of Alloys and Compounds. 2017. vol. 695, p. 294-301.

permite la precipitación química del PBA sobre la superficie del sustrato. Posteriormente, se impone un potencial más positivo al potencial previamente empleado, para relajar la interface y favorecer el crecimiento del hexacianoferrato de níquel. Estas dos etapas se repitieron varios ciclos para controlar la cantidad de hexacianoferrato de níquel formado en la superficie del sustrato conductor. Los materiales se evaluaron en el almacenamiento electroquímico de iones potasio en medio acuoso (ácido y neutro). Los mejores resultados se obtuvieron cuando el segundo pulso (valor dependiente de la naturaleza del sustrato) permite, además de su crecimiento, el control de la composición del hexacianoferrato de níquel. Aunque la estrategia adaptada permitió encontrar las condiciones adecuadas para el crecimiento de la película, y proponer una estrategia para el crecimiento de cualquier hexacianoferrato de metal de transición, no se ha evaluó el impacto del número de ciclos sobre el desempeño electroquímica de la misma.

En el caso de esta investigación se utilizará la técnica de electrodeposición de doble pulso para la formación de películas de hexacianoferratos de níquel y/o vanadilo sobre un sustrato conductor, telas de carbón activo. Dichas telas de carbón activado tienen elevada área superficial, buena conductividad eléctrica y puede llevar a cabo el almacenamiento de energía.

La electrodeposición se llevó a cabo empleando un potenciostato que permite imponer perturbaciones de potencial o corriente, con una celda convencional de tres electrodos y una solución electrolítica que contiene las sales precursoras para la formación del complejo. La caracterización morfológica, estructural y química del material resultante de la electrodeposición, se realizó por diferentes técnicas como espectroscopía de fotoelectrones inducidos por rayos X (XPS) con la cual se evaluó la composición y el ambiente químico de los diferentes elementos, particularmente Ni, V y Fe, espectroscopía Raman donde para confirmar la formación de los hexacianoferratos de metales de transición y, con microscopia electrónica de barrido (SEM), que permitió caracterizar el grado de recubrimiento de la tela de carbón y morfología del material depositado.

Por último, se evaluó la capacidad de almacenamiento de energía por diferentes técnicas electroquímicas como voltamperometría cíclica, curvas de carga/descarga y espectroscopía de impedancia electroquímica.

1. OBJETIVOS

1.1 Objetivo general

Sintetizar y caracterizar electrodeósitos de hexacianoferrato de níquel y vanadilo sobre telas de carbón activado para su aplicación en dispositivos flexibles de almacenamiento electroquímico de energía.

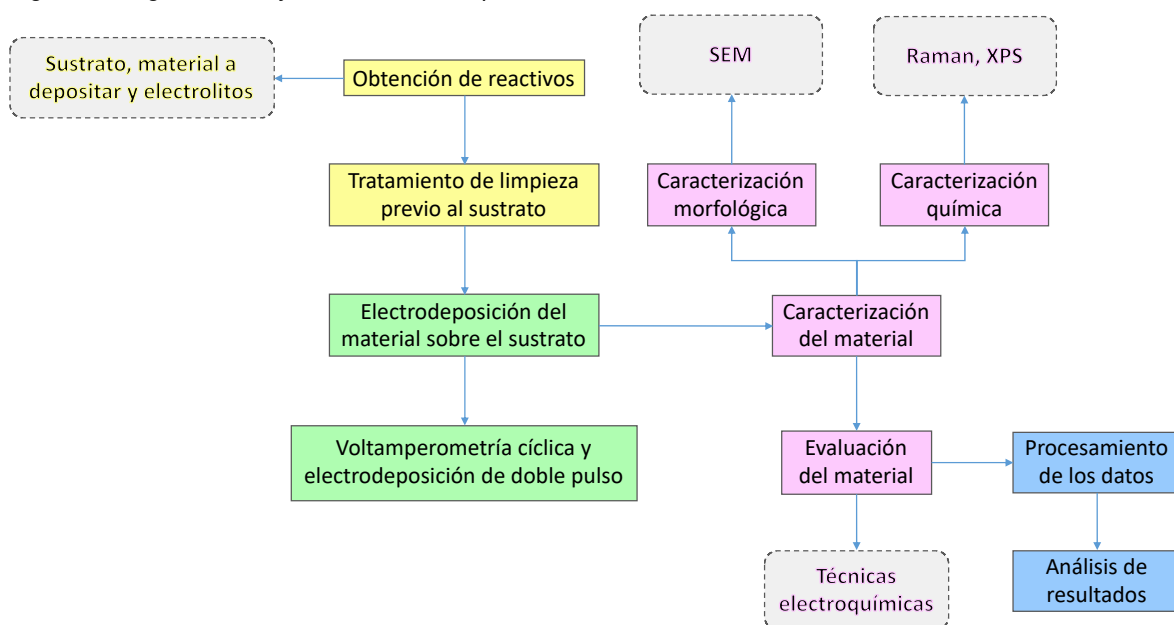
1.2 Objetivos específicos

- Electrodepositar hexacianoferrato de níquel y vanadilo sobre telas de carbón activado empleando voltamperometría cíclica y electrodeposición de doble pulso.
- Evaluar el impacto de las condiciones de depósito y composición del electrolito sobre las propiedades del material resultante de la electrodeposición de doble pulso.
- Evaluar el impacto de las variables de depósito sobre la capacidad de almacenamiento de iones alcalinos (Li^+ , Na^+ y K^+) en solución acuosa, empleando diversas técnicas electroquímicas.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

La electrosíntesis de hexacianoferrato de níquel y/o vanadilo sobre telas de carbón activado usaron el siguiente esquema general (ver **figura 4**) bajo condiciones electroquímicas de pulsos de potencial:

Figura 4. Diagrama de flujo del desarrollo experimental



2.1 Electrodeposición

Con la finalidad de alcanzar el objetivo principal de esta investigación se llevaron a cabo una serie de etapas.

Primero se preparó el sustrato conductor (tela de carbón activado) realizando una metodología de limpieza ya estipulada por experiencia previa en el laboratorio, en donde: se recortan secciones de tela de 1 cm x 3 cm, se lavan durante 30 min en acetona, seguido de 30 min en 1 M H₂SO₄ y 30 min más en acetona; todo esto

empleando un baño ultrasónico. Por último, se dejó secar el sustrato a temperatura ambiente.

Figura 5. Celda convencional de tres electrodos. Electrodo de trabajo (WE), Electrodo de referencia (RE), Contraelectrodo (CE) y electrolito



Una vez cumplida la metodología de limpieza, se llevó a cabo la electrodeposición de NiPBA con el objetivo de encontrar el número de ciclos que lleven a una película con las mejores características para el almacenamiento de iones. Se empleó una celda convencional de tres electrodos, en donde: tela de carbón activado fungió como electrodo de trabajo (WE), una barra de grafito como contra electrodo (CE) y como electrodo de referencia (RE) se empleó un electrodo de Ag/AgCl (3M NaCl), (ver **figura 5**). Se utilizó un potencióstato-galvanostato multicanal Autolab M204. Como electrolito se utilizaron las siguientes soluciones: 2 mM NiSO₄, 2 mM VOSO₄, 0.25 M K₂SO₄, 3.6 M H₂SO₄ y 2 mM K₃Fe(CN)₆. La técnica empleada para la síntesis es electrodeposición de doble pulso.

De manera similar a las condiciones descritas para el depósito de NiPBA se lleva a cabo la electrosíntesis de los demás materiales variando la composición de níquel y vanadilo utilizando diferentes relaciones de Ni/VO de 0:1, 1:1, 3:1, 1:3 y 0:1. Las películas obtenidas se etiquetaron como Ni, Ni-VO 1:1, Ni-VO 1:3, Ni-VO 3:1 y VO, respectivamente.

2.2 Caracterización fisicoquímica del material

Una vez efectuada la electrodeposición sobre la tela de carbón, se realizó la caracterización del material, donde se busca conocer la morfología, estructura y composición del material resultante mediante técnicas como SEM, Raman y XPS.

2.2.1 Microscopía electrónica de barrido

2.2.2 Espectroscopía Raman

2.2.3 Espectroscopía de fotoelectrones inducidos por rayos X (XPS)

2.3 Mediciones electroquímicas

La evaluación de la capacidad de almacenamiento de los electrodepuestos se llevó a cabo empleando diferentes técnicas electroquímicas como: voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de 2.5, 5, 10, 20, 40, 80 y 160 mVs⁻¹ en una ventana de trabajo entre 0-1 V vs AgCl (3M NaCl), curvas de carga y descarga a diferentes corrientes, 0.05, 0.1, 0.25, 0.5, 1, 2.5 y 5 mA y espectroscopía de impedancia electroquímica. Todo esto se realizó en el mismo equipo y celda electroquímica en que se electrodepositó la película, pero con un electrolito diferente (3.6 M H₂SO₄ y 0.5 M XSO₄ (X = Li⁺, Na⁺ o K⁺)), con la finalidad de obtener información sobre la estabilidad del electrodeósito, la movilidad de los iones alcalinos dentro del material, así como su capacidad de almacenamiento electroquímico de energía a diferentes velocidades de carga y descarga.

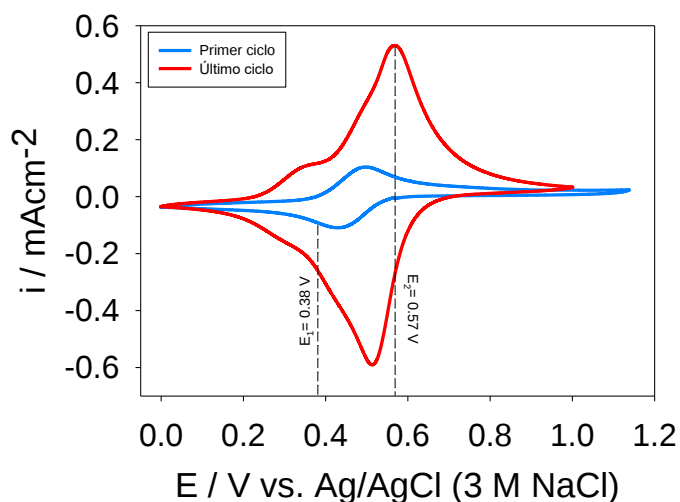
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Electrodepósitos

Con la intención de definir las condiciones óptimas del electrodepósito se crecieron depósitos de hexacianoferrato de níquel sobre el sustrato de carbón. En la **Figura 6** se presenta la curva corriente vs potencial del crecimiento del hexacianoferrato de níquel por voltamperometría cíclica.

Se emplearon 100 ciclos a una velocidad de barrido de 20 mVs^{-1} , ciclo en el que se estabilizaron las corrientes medidas. En la **Figura 6** solo se muestran el primer y último ciclo medido. Se observa un pico de oxidación y reducción del Fe, acompañado de la inserción/extracción de los iones K^+ . En el primer ciclo, se elige un potencial ligeramente menos positivo (0.38 V) al potencial de pico del proceso de reducción del ion ferricianuro ($\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6 + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$). Esto con el fin de asegurar que todo el $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$ presente en la interfaz electrodo/solución se convierta en $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$, ion que rápidamente reacciona con los iones de metales de transición, en este caso Ni^{2+} , para la formación del PBA.

Figura 6. Curva de corriente vs. potencial de crecimiento del hexacianoferrato de níquel a 20 mVs^{-1}

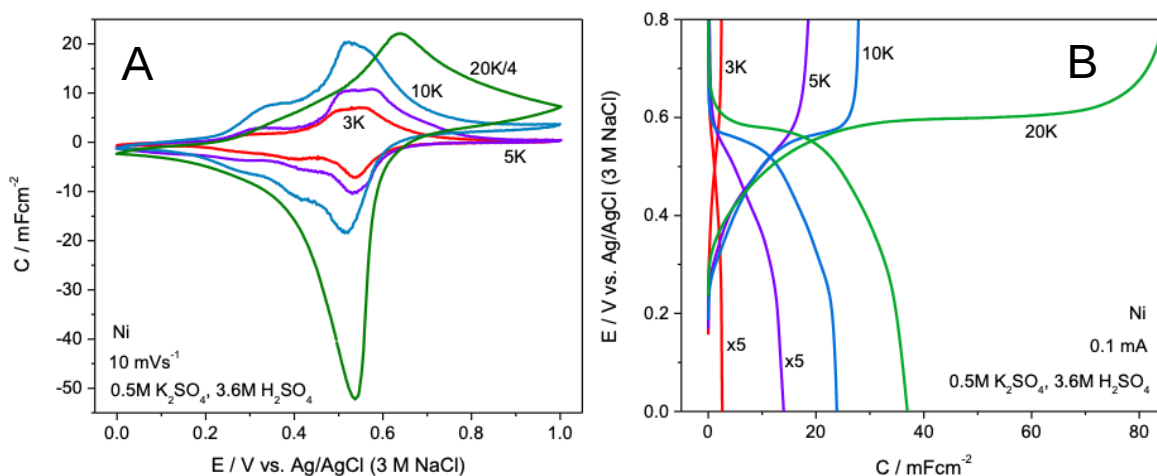


El segundo potencial se selecciona en el potencial de pico del último ciclo (0.57 V), que permite la eliminación de iones alcalinos dentro del electrodeposición y facilita su movilidad en la superficie del sustrato¹⁷. Estos dos potenciales, facilitan la electrosíntesis de los materiales por electrodeposición de doble pulso; técnica más favorable puesto que permite una distribución del material más uniforme sobre la tela¹⁸.

Para la electrodeposición de doble pulso, se utiliza la técnica de cronoamperometría empleando tiempos on/off de 0.5 s para el potencial más negativo de 0.38 V y 0.5 s del potencial más positivo de 0.57 V y se sintetizan películas con tres mil (3K), cinco mil (5K), diez mil (10K) y veinte mil (20K) ciclos de depósito.

La **figura 7a** muestra la curva de caracterización por voltamperometría cíclica (CV) de los depósitos de Ni en electrolito acuoso 0.5 M K₂SO₄ y 3.6 M H₂SO₄, medidos a una velocidad de barrido potencial de 10 mVs⁻¹.

Figura 7. (A) Curva de caracterización por voltamperometría cíclica de los depósitos de Ni en electrolito acuoso 0.5 M K₂SO₄ y 3.6 M H₂SO₄ a la velocidad de barrido potencial de 10 mVs⁻¹ en el rango de 0-1 V. (B) Curva de carga/descarga para los depósitos de Ni a 0.1 mA



¹⁷ PAULITSCH, Bianca; YUN, Jeongsik y BANDARENKA, Aliaksandr S. Electrodeposited Na₂VOx[Fe(CN)₆] films As a Cathode Material for Aqueous Na-Ion Batteries. En: ACS Applied Materials and Interfaces. 2017. vol. 9, no. 9, p. 8107-8112

¹⁸ LI, Xiumin, et al. Electroactive NiHCF/PANI hybrid films prepared by pulse potentiostatic method and its performance for H₂O₂ detection. En: Journal of Electroanalytical Chemistry. 2014. vol. 717-718, p. 69-77

Se sabe que los análogos de azul de prusia en su estructura forman un marco cúbico formado por enlaces entre el grupo ciano con los metales de transición; dicha estructura da paso a sitios intersticiales dentro del marco que pueden albergar los iones alcalinos. Los canales iónicos que conectan los sitios intersticiales son similares al tamaño a los iones alcalinos solvatados, como el potasio, lo que permite un transporte rápido de estos iones a través de la red¹⁹.

Dado que la deposición se produce en presencia de iones de potasio (del electrolito soporte), es poco probable que el precipitado que se forma durante la electrodeposición, simplemente sea $\text{Ni}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$; por lo que se espera que se formen varias fases del hexacianoferrato de níquel, predominantemente $\text{K}_2\text{Ni}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ (soluble) y $\text{KNi}^{\text{II}}_{1.5}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ (insoluble)²⁰. En la **figura 7a** se observa que en los depósitos con el número de ciclos 3K, 5K y 10K ocurren dos procesos faradáicos, uno entre 0.5 V – 0.7 V y otro entre 0.3 V – 0.5 V; estos dos pares son producidos por la oxidación y reducción del hierro presente en el bloque $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ de la estructura. Las reacciones redox que ocurren están descritas con las siguientes ecuaciones²¹:



Además, de acuerdo al perfil mostrado en esta figura, dichos procesos faradáicos indican que la capacidad se debe principalmente a la pseudocapacitancia, basada en el mecanismo redox, en donde los sustratos modificados presentan una buena reversibilidad con la excepción del depósito de 20K; visto en los voltamperogramas del **Anexo A**, donde la forma de los picos redox se ve deformada al aumentar la velocidad de barrido. Además, aunque este depósito

¹⁹ WESSELLS, Colin D., et al. Nickel hexacyanoferrate nanoparticle electrodes for aqueous sodium and potassium ion batteries. En: Nano Letters. 2011. vol. 11, no. 12, p. 5421-5425

²⁰ BÁCSKAI, J., et al. Polynuclear nickel hexacyanoferrates: monitoring of film growth and hydrated counter-cation flux/storage during redox reactions. En: Journal of Electroanalytical Chemistry. 1995. vol. 385, no. 2, p. 241-248

²¹ BÁCSKAI, J., et al. Polynuclear nickel hexacyanoferrates: monitoring of film growth and hydrated counter-cation flux/storage during redox reactions. En: Journal of Electroanalytical Chemistry. 1995. vol. 385, no. 2, p. 241-248

tiene mayor capacitancia, no es simétrica comparada a la de 10K, lo que implicaría una menor eficiencia faradaica durante el almacenamiento de carga²². Así como también, menos tiempo para el electrodeposición.

También se evaluó la capacidad electroquímica de los electrodos de Ni a diferentes ciclos de depósito por carga/descarga galvanostática (cronopotenciogramas). La **Figura 7b** muestra la gráfica del potencial frente a la capacitancia para los electrodos a una corriente de 0.1 mA. El potencial presenta tres rangos de variación. En una primera parte, varía linealmente con el tiempo, lo que indica un comportamiento de capacitancia de doble capa puro, causado por la separación de la carga que se produce en el electrodo y la interfaz del electrolito. Después, se observa una curva de pendiente muy pequeña (una meseta), indicando que están ocurriendo procesos de transferencia de carga, comportamiento típico de materiales pseudocapacitivos; esto surge de las reacciones redox electroquímicas en el electrolito y la interfaz del electrodo, revelando la inserción/extracción electroquímica de los iones de potasio en los materiales²³. Finalmente, se observa una última variación lineal del potencial con el tiempo, debido a la contribución de la carga o descarga de la doble capa eléctrica formada sobre el electrodo.

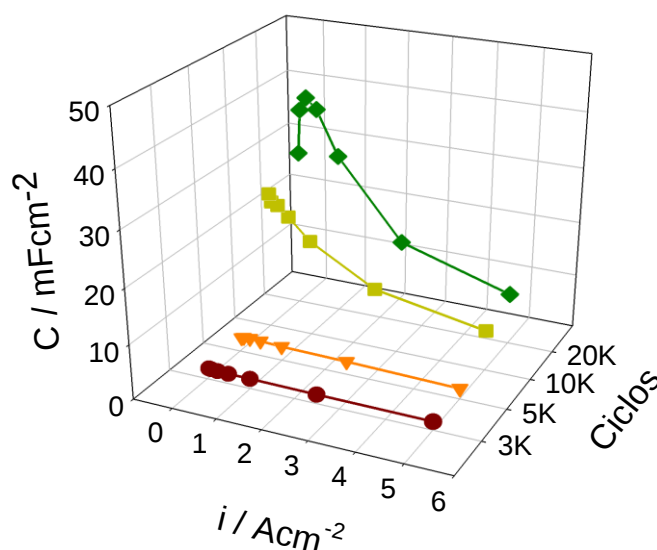
Adicional a esto, la respuesta en la carga y la descarga es simétrica para los electrodos de 3K, 5K y 10K, lo que refleja una buena reversibilidad y eficiencia faradaica, diferente a la respuesta del electrodo de 20K²⁴, que no muestra tan buena reversibilidad y estabilidad como el electrodo de 10K. Es importante señalar que el electrodo obtenido a 10K, además de tener un alto valor de capacitancia a bajas corrientes, mantiene su capacitancia a medida que se incrementa la corriente, como se observa en la **figura 8**.

²² CHEN, Jie; HUANG, Kelong y LIU, Sugui. Insoluble metal hexacyanoferrates as supercapacitor electrodes. En: *Electrochemistry Communications*. 2008. vol. 10, no. 12, p. 1851-1855

²³ JIANG, Hong, et al. Nickel hexacyanoferrate flower-like nanosheets coated three-dimensional porous nickel films as binder-free electrodes for neutral electrolyte supercapacitors. En: *Electrochimica Acta*. 2015. vol. 166, p. 157-162

²⁴ WU, Mao Sung; LYU, Li Jyun y SYU, Jhih Hao. Copper and nickel hexacyanoferrate nanostructures with graphene-coated stainless-steel sheets for electrochemical supercapacitors. En: *Journal of Power Sources*. 2015. vol. 297, p. 75-82.

Figura 8. Curva de comparación corriente vs. capacitancia vs. número de ciclos de depósito de los hexacianoferratos de níquel



En este punto, se debe tener en cuenta que los hexacianoferratos de níquel formados sobre la tela de carbón se hacen más grandes conforme se incrementa el número de ciclos empleados para el electrodeposición (ver **Anexo B**); exhibiendo, cubos con los bordes más definidos. Además, empleando un número de ciclos de 20K, también lleva a la formación de películas de mayor espesor, en donde los cristales crecen sobre los núcleos previamente formados.

Esto debido a que a mayor número de ciclos se espera que una mayor cantidad de Fe^{3+} del complejo pueda reducirse a Fe^{2+} , sobre la superficie del electrodo, y por lo tanto, se obtenga una mayor cantidad de material depositado sobre la superficie que en el resto de depósitos. Sin embargo, a pesar de exhibir una morfología más definida, la película obtenida a 20 K no es beneficiosa para emplearse en el almacenamiento electroquímico de energía a altas velocidades de carga y descarga, puesto que la cantidad de material que tiene contacto con la superficie del sustrato disminuye, perdiendo reversibilidad y capacidad de almacenamiento con respecto a los electrodeósitos con menor número de ciclos.

3.1.1 Efecto de la relación Ni:VO sobre su desempeño electroquímico

A partir de los resultados obtenidos en la primera etapa, se eligió trabajar con el número óptimo de ciclos (10K), manteniendo las mismas condiciones de tiempo on/off de 0.5 segundos/ 0.5 segundos; para obtener los electrodepositos de hexacianoferrato de níquel y vanadilo a las diferentes relaciones propuestas, teniendo en cuenta los valores de potencial E_1 y E_2 para la formación cada electrodo, que se obtuvieron de manera similar para el material Ni (ver Figura 6). Los valores de E_1 y E_2 se muestran en la **tabla 1** del **Anexo C**.

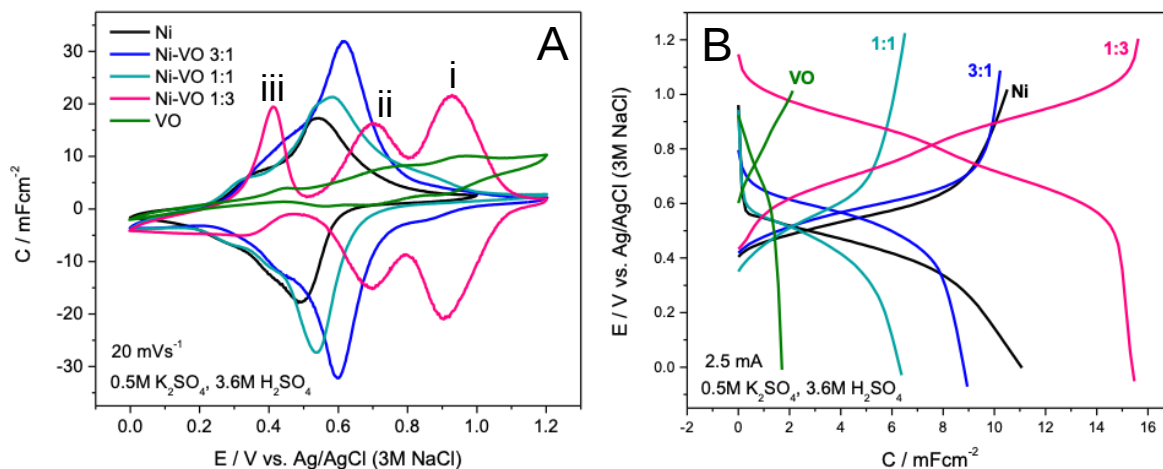
En la **figura 9a** se muestran las curvas obtenidas por la técnica de voltamperometría cíclica de los hexacianoferratos de níquel y vanadilo a las diferentes relaciones Ni-VO electrodepositados sobre las telas de carbón activado en electrolito acuoso de 0.5 M K_2SO_4 y 3.6 M H_2SO_4 , a una velocidad de barrido de 20 mVs^{-1} .

En el caso de los electrodepositos Ni, Ni 3:1 y Ni 1:1 se observan dos procesos redox asociado a oxidación/reducción del hierro en el bloque $[Fe^{II}(CN)_6]/[Fe^{III}(CN)_6]$ acompañado con la inserción/extracción de los iones alcalinos. Para el caso particular de los materiales compuestos con Ni y VO, se pueden representar con la siguientes ecuaciones:

- $K_2^+ Ni^{II}_x VO^{2+}_{1-x} Fe^{II}(CN)_6 + H_2O \Leftrightarrow K_2^+ Ni^{II}_x (VO_2H)^{+}_{1-x} Fe^{III}(CN)_6 + e^- + H^+$
- $K_2^+ Ni^{II}_{1.5-x} VO^{2+}_x Fe^{II}(CN)_6 + H_2O \Leftrightarrow K_2^+ Ni^{II}_{1.5-x} (VO_2H)^{+}_x Fe^{III}(CN)_6 + e^- + H^+$

Véase la Figura 9

Figura 9. (A) Curva de caracterización por voltamperometría cíclica de los hexacianoferratos de níquel y vanadilo a las diferentes relaciones Ni-VO en electrolito 0.5 M K₂SO₄ y 3.6 M H₂SO₄ a 20 mVs⁻¹. (B) Curvas de carga/descarga de los hexacianoferratos de níquel y vanadilo a las diferentes relaciones de Ni-VO en electrolito 0.5 M K₂SO₄ y 3.6 M H₂SO₄ a 2.5 mA



Para el electrodeposición de VO y Ni-VO 1:3 se observan tres procesos faradaicos. Sin embargo, en la literatura especializada aún no hay un común acuerdo respecto a qué reacciones deberían presentarse²⁵. Es importante mencionar que en soluciones acuosas muy ácidas, como la empleada en este estudio (3.6 M H₂SO₄), pueden estar presentes los iones V³⁺, VO²⁺ y VO₂⁺ (véase **Anexo D**). Acorde a estudios previos sobre electrodepositos de VOPBA, las correspondientes reacciones electroquímicas posibles en la ventana de potencial son las siguientes²⁶:

- i. $K_2^+ Ni^{II}(VO_2H)^+ Fe^{III}(CN)_6 \Leftrightarrow K_2^+ Ni^{II}(VO_2)^+ Fe^{III}(CN)_6 + e^- + H^+$
- ii. $K_2^+ Ni^{II}VO^{2+} Fe^{II}(CN)_6 + H_2O \Leftrightarrow K_2^+ Ni^{II}(VO_2H)^+ Fe^{III}(CN)_6 + e^- + H^+$
- iii. $K^+ Ni^{II}V^{3+} Fe^{II}(CN)_6 + H_2O + K^+ \Leftrightarrow K_2^+ Ni^{II}VO^{2+} Fe^{II}(CN)_6 + e^- + 2H^+$

²⁵ CARPENTER, Michael K.; CONELL, Robert S. y SIMKO, Steven J. Electrochemistry and Electrochromism of Vanadium Hexacyanoferrate. En: Inorganic Chemistry. 1990. vol. 29, no. 4, p. 845-850

²⁶ CARPENTER, Michael K.; CONELL, Robert S. y SIMKO, Steven J. Electrochemistry and Electrochromism of Vanadium Hexacyanoferrate. En: Inorganic Chemistry. 1990. vol. 29, no. 4, p. 845-850

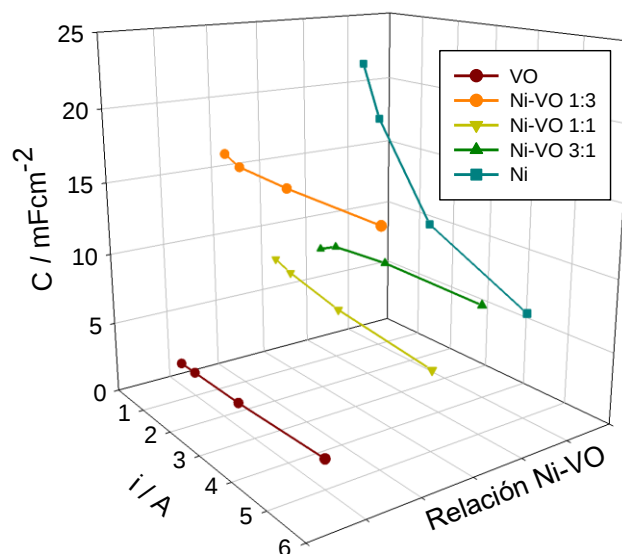
Para cada reacción, las películas sufren tres procesos redox involucrando la presencia de vanadio, hierro y el ion H^+ que juega un rol importante en cada una de las reacciones, sin dejar a un lado la inserción/extracción del ion K^+ .

La **figura 9b** muestra un comportamiento reversible en la respuesta de carga/descarga galvanostática de las películas con las diferentes relaciones molares de Ni:VO, lo que muestra que el comportamiento observado en los depósitos de Ni, discutidos previamente, se mantienen bajo estas condiciones de depósito.

Los materiales con mayor contenido de Ni (Ni, 3:1 y 1:1) muestran un comportamiento muy parecido. Sin embargo, la película 1:3, con mayor contenido de VO, refleja mayor capacidad de almacenamiento, mostrando varios cambios de pendientes en la curva, asociadas a las reacciones redox del VO observadas por voltamperometría cíclica (Figura 9a). Este hecho es una de las principales razones por la que el material Ni-VO 1:3 presenta una mayor capacidad de almacenamiento de carga comparado con los otros electrodepuestos. Es importante señalar, que mediante esta caracterización el VO también mostró baja capacidad.

En la **figura 10** se muestra la comparación de las capacitancias obtenidas para cada película, medidas de la descarga a diferentes densidades de corriente, donde se puede observar que aunque el material de Ni es el que mejor responde a bajas densidades de corriente, su capacidad disminuye significativamente conforme aumenta la densidad de corriente; comparado con el electrodeposito Ni-VO 1:3 que se mantiene con alta capacitancia, incluso a densidades de corriente mayores. Este comportamiento indica que la formación del material compuesto exhibe una cinética más rápida de inserción y extracción de los iones K^+ .

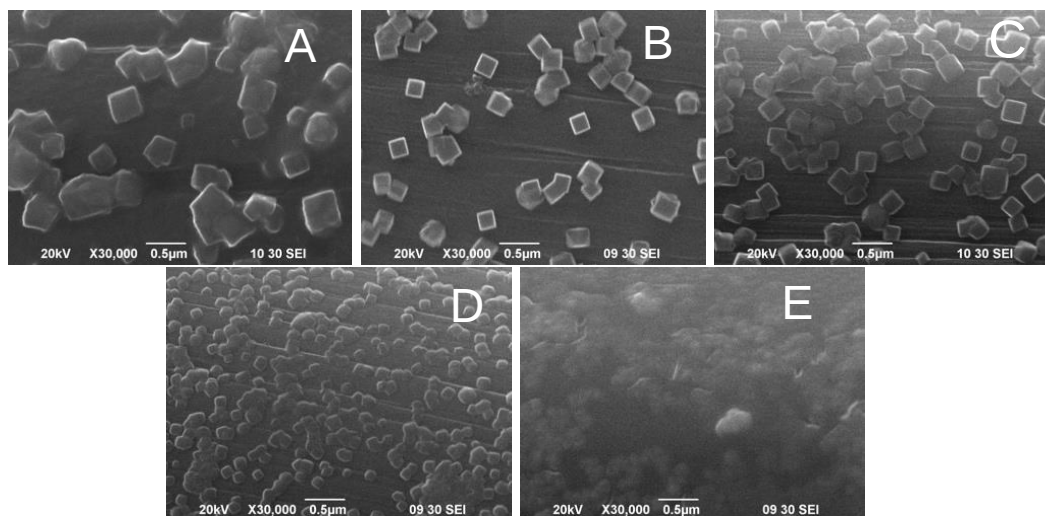
Figura 10. Curva comparativa de corriente vs. capacitancia vs. relación de Ni-VO



3.2 Caracterización morfológica y fisicoquímica

La caracterización morfológica de la superficie de los depósitos de Ni y VO sintetizados por electrodeposición de doble pulso a diferentes ciclos con un tiempo on/off de 0.5s/0.5s se observa mediante SEM.

Figura 11. Micrografías de los electrodepositos. (A) Ni. (B) Ni-VO 3:1. (C) Ni-VO 1:1. (D) Ni-VO 1:3. (E) VO



Como se muestra en la **figura 11**, La técnica de electrodeposición por doble pulso permite obtener un recubrimiento más uniforme de manera que se pueda tener control sobre la formación del material y evitar aglomeración de partículas sobre la superficie del sustrato²⁷. En todas las micrografías mostradas en la **figura 11** se observa que el material depositado sobre la tela de carbón activado tiene una forma regular de cubos. No obstante, esta forma se hace más definida a medida que disminuye la relación Ni:VO en la solución de electrodeposito, acompañado de la notoria disminución en el tamaño de los cubos formados. Para el caso de la película de VO, se observa principalmente una película compacta formada sobre las fibras de carbón, razón por la cuál el material mostró un pobre desempeño electroquímico.

La espectroscopía Raman se realizó para investigar la estructura química de los PBA y del sustrato de carbón activado (**figura 12**). El espectro de los depósitos de Ni-VO 1:3 y Ni muestran las señales D y G a 1350 y 1590 cm^{-1} , respectivamente. La banda D es indicadora de la presencia de defectos en la superficie de la tela de carbón activado (grupos funcionales), de manera que la relación de intensidades entre las bandas D y G puede extraerse información sobre el número de defectos. En este caso, no se observa alguna diferencia de intensidades ni desplazamientos significativos entre los dos depósitos²⁸. Mediante esta técnica es posible sensor la interacción electrónica del ligante ciano y los metales coordinados a éste. Para el depósito de Ni muestra una banda alrededor de 2180, la cual es asignada a la presencia de $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-CN-Ni}^{2+}$. Por otro lado, el depósito de Ni-VO 1:3 muestra dos bandas alrededor de 2105 y 2147 cm^{-1} asignada a la vibración ν (CN) en los enlaces de $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-CN-(VO)}^{2+}$ y $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-CN-(VO)}^{2+}$ respectivamente (veáse **figura 12b**)²⁹.

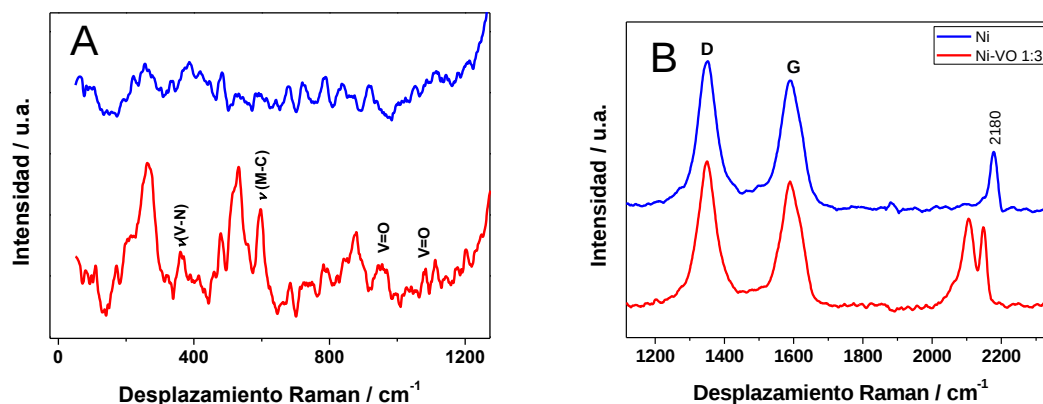
²⁷ MA, Xuli, et al. In situ unipolar pulse electrodeposition of nickel hexacyanoferrate nanocubes on flexible carbon fibers for supercapacitor working in neutral electrolyte. En: Journal of Alloys and Compounds. 2017. vol. 695, p. 294-301.

²⁸ LUO, Yongsong, et al. Controlled synthesis of hierarchical graphene-wrapped $\text{TiO}_2\text{@Co}_3\text{O}_4$ coaxial nanobelt arrays for high-performance lithium storage. En: Journal of Materials Chemistry A. 2013. vol. 1, no. 2, p. 273-281

²⁹ DE TACCONI, Norma R y RAJESHWAR, Krishnan. Metal Hexacyanoferrates: Electrosynthesis, in Situ Characterization, and Applications. 2003. vol. 15, no. 16, p. 3046-3062.

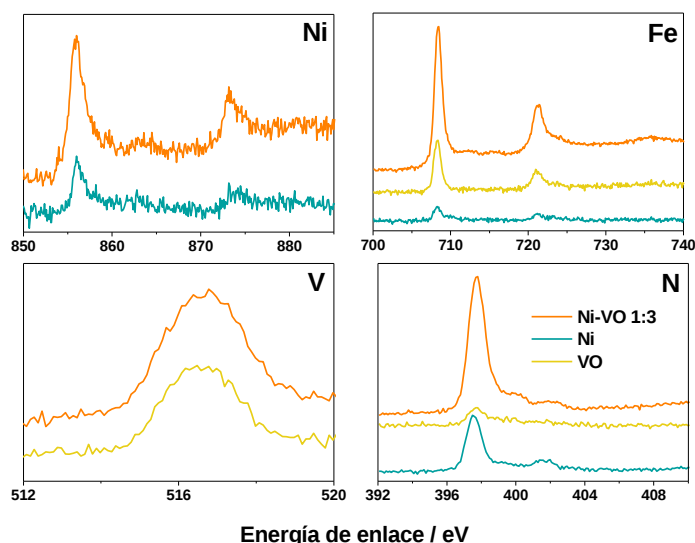
Además, muestra bandas en alrededor de 980 y 1100 cm^{-1} asignadas a la vibración V=O. Una banda alrededor de 356 cm^{-1} asignada al enlace V-N y por último entre 450-650 cm^{-1} se observa la vibración de M-C como se ve en la **figura 12a**.

Figura 12. Espectro Raman de Ni y Ni-VO 1:3



Por otro lado, la composición química de los electrodepuestos de Ni, Ni-VO 1:3 y VO se investigaron más a fondo mediante espectroscopía de fotoelectrones inducidos por rayos X (XPS). Los espectros XPS muestran la existencia de elementos Ni, V, Fe y N en la superficie de los materiales (ver **figura 13**).

Figura 13. Espectros de alta resolución de XPS para los electrodepuestos de Ni, Ni-VO y VO



Los picos a 708.3 eV y 721 eV pertenecen al Fe^{II} $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$ en $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Las señales a 516 eV y 523 eV pertenecen a V $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$ confirmando la presencia de V^{4+} . Los picos de 855 eV y 873 eV están asociados a Ni^{2+} presentes en la estructura de Ni y Ni-VO 1:3. Por último, la banda característica del N que corresponde al grupo ciano, aparece alrededor de 397 eV para todos los materiales^{30,31,32}.

Lo anterior demuestra la obtención de los hexacianoferratos mixtos de Ni y VO sobre la superficie de la tela de carbón activado. Además, del análisis relativo de las áreas de las señales de los elementos, se obtuvo que para el material de Ni-VO 1:3 la composición es 0.51 y 1.07 % atómico para Ni y VO, respectivamente; es decir que la relación dentro del compuesto de Ni:VO es de aproximadamente 1:2.1.

Finalmente, se evaluó la influencia de los cationes contenidos en el electrolito soporte, debido a que son los responsables en la inserción/extracción dentro de la estructura para llevar a cabo el almacenamiento electroquímico de energía. En el Anexo E se muestran las curvas de CV, Carga/Descarga y la caracterización por espectroscopía de impedancia electroquímica obtenidos para el material Ni-VO 1:3 en diferentes electrolitos: 0.5 M K_2SO_4 , 0.5 Li_2SO_4 y Na_2SO_4 ; todos en presencia de 3.6 M H_2SO_4 . Los resultados mostraron que el electrodeposición Ni-VO 1:3 presenta la mayor capacitancia en presencia de K_2SO_4 , alcanzando valores de 15 mFcm^{-2} a una densidad de corriente de 2.5 mAcm^{-2} .

³⁰ VÁZQUEZ SAMPERIO, Juvencio, et al. Ni Prussian Blue Analogue/Mesoporous Carbon Composite as Electrode Material for Aqueous K-Ion Energy Storage: Effect of Carbon-Framework Interaction on Its Electrochemical Behavior. En: Chemistry Select. 2018. vol. 3, no. 41, p. 11441-11450

³¹ KASEM, K. K. Electrodeposition of catalytically active mixed solid films of hexacyanoferrate and decavanadates. En: Journal of Applied Electrochemistry. 2001. vol. 31, no. 10, p. 1125-1129

³² QIU, Xiaoming, et al. Reverse microemulsion synthesis of nickel-cobalt hexacyanoferrate/reduced graphene oxide nanocomposites for high-performance supercapacitors and sodium ion batteries. En: Applied Surface Science. 2018. vol. 434, p. 1285-1292

4. CONCLUSIONES

La electrodeposición de doble pulso permitió obtener un recubrimiento más homogéneo sobre las telas de carbón activado debido a que esta técnica facilitó el control del crecimiento de los PBA sobre la superficie del sustrato conductor.

Se logró obtener el hexacianoferrato de níquel y vanadilo a diferentes relaciones. Las condiciones óptimas del electrodeposición fueron al utilizar una relación de Ni:VO 1:3 con un número de ciclos de depósito de 10K.

Los materiales obtenidos se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X y espectroscopía Raman, comprobando la obtención del Análogo de Azul de Prusia sobre la tela de carbón activado con un tamaño de cubo alrededor de 200 nm, observándose una película compacta formada sobre las telas.

El material Ni-VO 1:3 presentó la mayor capacidad de almacenamiento de energía alcanzando un valor de 15 mFcm^{-2} en un electrolito de 0.5 M K_2SO_4 y 3.6 M H_2SO_4 a una densidad de corriente de 2.5 mAcm^{-2}

5. RECOMENDACIONES

Con la finalidad de obtener resultados más precisos y comparables con la literatura resulta conveniente realizar la cuantificación de la masa depositada sobre el sustrato (tela de carbón activado).

Lleva a cabo un estudio *in situ* o *in operando*, que permita definir y conocer los cambios de estado de oxidación de los metales presentes en el Análogo de Azul de Prusia, y así proponer un mecanismo de reacción más preciso para los materiales con alto contenido de VO.

Encontrar un material que pueda ser depositado sobre las telas de carbón para ensamblar un dispositivo flexible de almacenamiento de energía con el material obtenido en este trabajo.

Explorar nuevos sustratos flexibles y conductores en los cuales se pueda llevar a cabo la electrodeposición de materiales utilizando la técnica propuesta en este trabajo (Electrodeposición de doble pulso).

BIBLIOGRAFÍA

ACEVEDO PEÑA, Próspero, et al. Facile kinetics of Li-ion intake causes superior rate capability in multiwalled carbon nanotube@TiO₂nanocomposite battery anodes. En: Journal of Power Sources. 2014. vol. 268, p. 397-403.

AUER, Andrea, et al. Nonequilibrium Phase Transitions in Amorphous and Anatase TiO₂ Nanotubes. En: ACS Applied Energy Materials. 2018. vol. 1, no. 5, p. 1924-1929.

BÁCSKAI, J., et al. Polynuclear nickel hexacyanoferrates: monitoring of film growth and hydrated counter-cation flux/storage during redox reactions. En: Journal of Electroanalytical Chemistry. 1995. vol. 385, no. 2, p. 241-248.

CARPENTER, Michael K.; CONELL, Robert S. y SIMKO, Steven J. Electrochemistry and Electrochromism of Vanadium Hexacyanoferrate. En: Inorganic Chemistry. 1990. vol. 29, no. 4, p. 845-850.

CHEN, Jie; HUANG, Kelong y LIU, Sugun. Insoluble metal hexacyanoferrates as supercapacitor electrodes. En: Electrochemistry Communications. 2008. vol. 10, no. 12, p. 1851-1855.

DE TACCONI, Norma R y RAJESHWAR, Krishnan. Metal Hexacyanoferrates: Electrosynthesis, in Situ Characterization, and Applications. 2003. vol. 15, no. 16, p. 3046-3062.

HAO, Xiaogang; LI, Yongguo y PRITZKER, Mark. Pulsed electrodeposition of nickel hexacyanoferrate films for electrochemically switched ion exchange. En: Separation and Purification Technology. 2008. vol. 63, no. 2, p. 407-414.

JOST, Kristy; DION, Genevieve y GOGOTSI, Yury. Textile energy storage in perspective. En: Journal of Materials Chemistry A. 2014. vol. 2, no. 28, p. 10776-10787.

KASEM, K. K. Electrodeposition of catalytically active mixed solid films of hexacyanoferrate and decavanadates. En: Journal of Applied Electrochemistry. 2001. vol. 31, no. 10, p. 1125-1129.

JIANG, Hong, et al. Nickel hexacyanoferrate flower-like nanosheets coated three-dimensional porous nickel films as binder-free electrodes for neutral electrolyte supercapacitors. En: Electrochimica Acta. 2015. vol. 166, p. 157-162.

LI, Xiumin, et al. Electroactive NiHCF/PANI hybrid films prepared by pulse potentiostatic method and its performance for H₂O₂ detection. En: Journal of Electroanalytical Chemistry. 2014. vol. 717-718, p. 69-77.

LUO, Yongsong, et al. Controlled synthesis of hierarchical graphene-wrapped TiO₂@Co₃O₄ coaxial nanobelt arrays for high-performance lithium storage. En: Journal of Materials Chemistry A. 2013. vol. 1, no. 2, p. 273-281.

MA, Xuli, et al. In situ unipolar pulse electrodeposition of nickel hexacyanoferrate nanocubes on flexible carbon fibers for supercapacitor working in neutral electrolyte. En: Journal of Alloys and Compounds. 2017. vol. 695, p. 294-301.

MAIER, M. A., et al. Binder-free polyaniline interconnected metal hexacyanoferrates nanocomposites (Metal = Ni, Co) on carbon fibers for flexible supercapacitors. En: Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2017. vol. 28, no. 23, p. 17405-17413.

PASTA, Mauro, et al. A high-rate and long cycle life aqueous electrolyte battery for grid-scale energy storage. En: Nature Communications. 2012. vol. 3, p. 1147-1149.

PAULITSCH, Bianca; YUN, Jeongsik y BANDARENKA, Aliaksandr S. Electrodeposited Na₂VOx[Fe(CN)₆] films As a Cathode Material for Aqueous Na-Ion Batteries. En: ACS Applied Materials and Interfaces. 2017. vol. 9, no. 9, p. 8107-8112.

SENTHILKUMAR, S. T., et al. Flexible and wearable fiber shaped high voltage supercapacitors based on copper hexacyanoferrate and porous carbon coated carbon fiber electrodes. En: Journal of Materials Chemistry A. 2016. vol. 4, no. 13, p. 4934-4940.

VÁZQUEZ SAMPERIO, Juvencio, et al. Ni Prussian Blue Analogue/Mesoporous Carbon Composite as Electrode Material for Aqueous K-Ion Energy Storage: Effect of Carbon-Framework Interaction on Its Electrochemical Behavior. En: Chemistry Select. 2018. vol. 3, no. 41, p. 11441-11450.

WESSELLS, Colin D., et al. Nickel hexacyanoferrate nanoparticle electrodes for aqueous sodium and potassium ion batteries. En: Nano Letters. 2011. vol. 11, no. 12, p. 5421-5425.

WU, Mao Sung; LYU, Li Jyun y SYU, Jhih Hao. Copper and nickel hexacyanoferrate nanostructures with graphene-coated stainless-steel sheets for electrochemical supercapacitors. En: Journal of Power Sources. 2015. vol. 297, p. 75-82.

XU, Yuxia, et al. Prussian blue and its derivatives as electrode materials for electrochemical energy storage. En: Energy Storage Materials. 2017. vol. 9, p. 11-30.

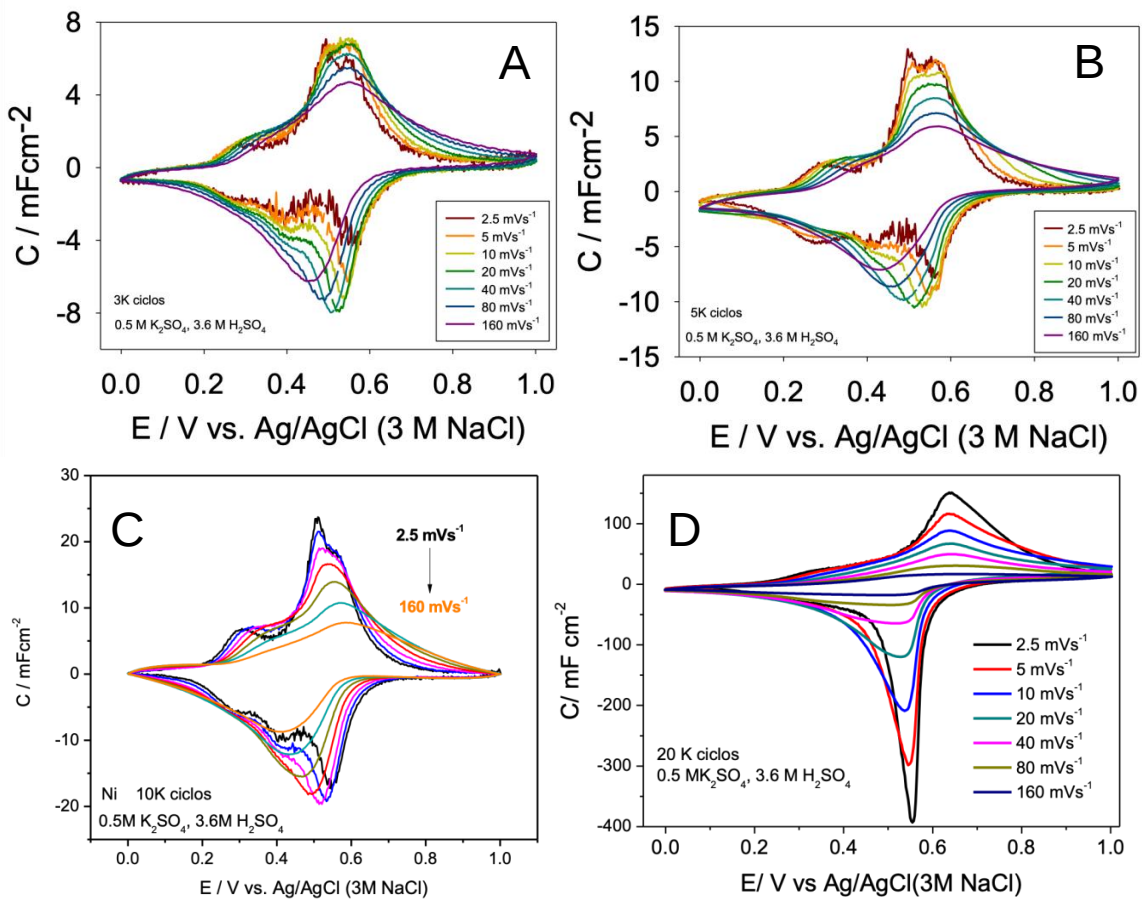
YANG, Yunyun, et al. In situ co-deposition of nickel hexacyanoferrate nanocubes on the reduced graphene oxides for supercapacitors. En: Carbon. 2015. vol. 84, no. 1, p. 174-184.

YOU, Ya, et al. High-quality Prussian blue crystals as superior cathode materials for room-temperature sodium-ion batteries. En: Energy and Environmental Science. 2014. vol. 7, no. 5, p. 1643-1647.

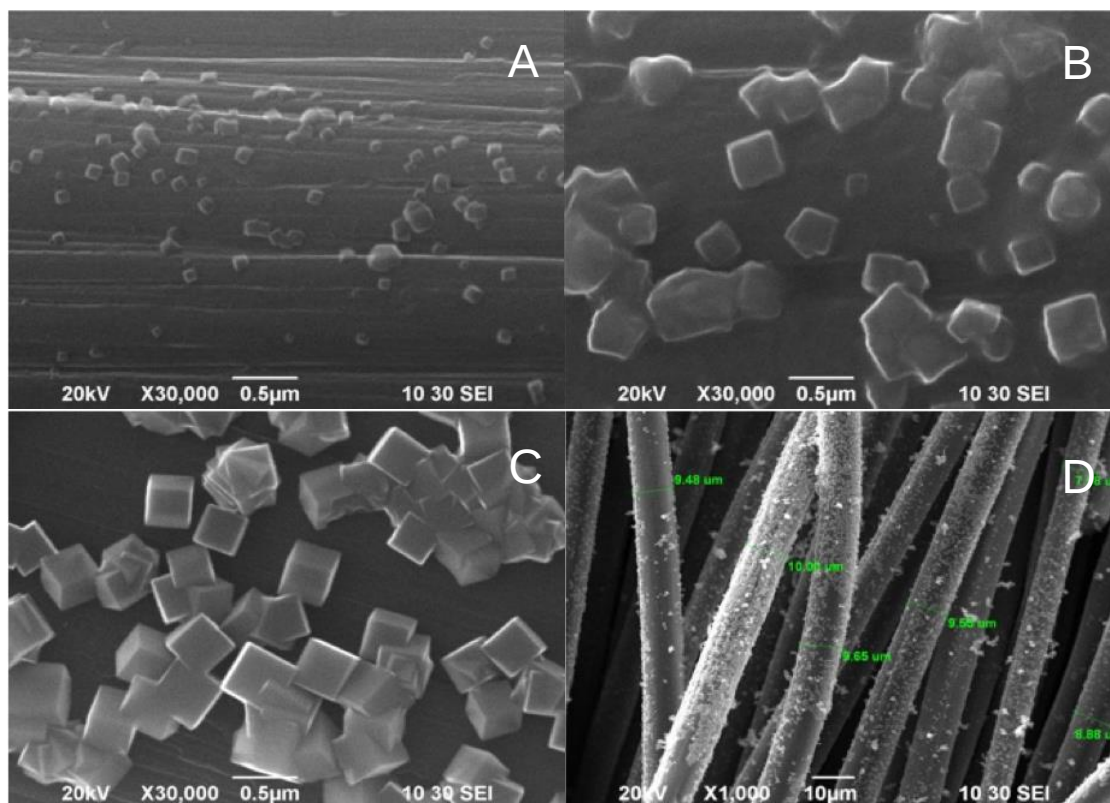
ZHANG, Dapeng, et al. Nickel hexacyanoferrate/carbon composite as a high-rate and long-life cathode material for aqueous hybrid energy storage. Chemical Communications. 2017. vol. 53, no. 76, p. 10556-10559.

ANEXOS

Anexo A. Voltamperogramas a diferentes velocidades de barrido de (A) Ni 3K. (B) Ni 5K. (C) Ni 10K. (D) Ni 20K



Anexo B. Micrografías de los electrodepósitos (A) Ni 3K. (B) Ni 10K. (C) Ni 20K. (D) Hilos recubiertos Ni 20K

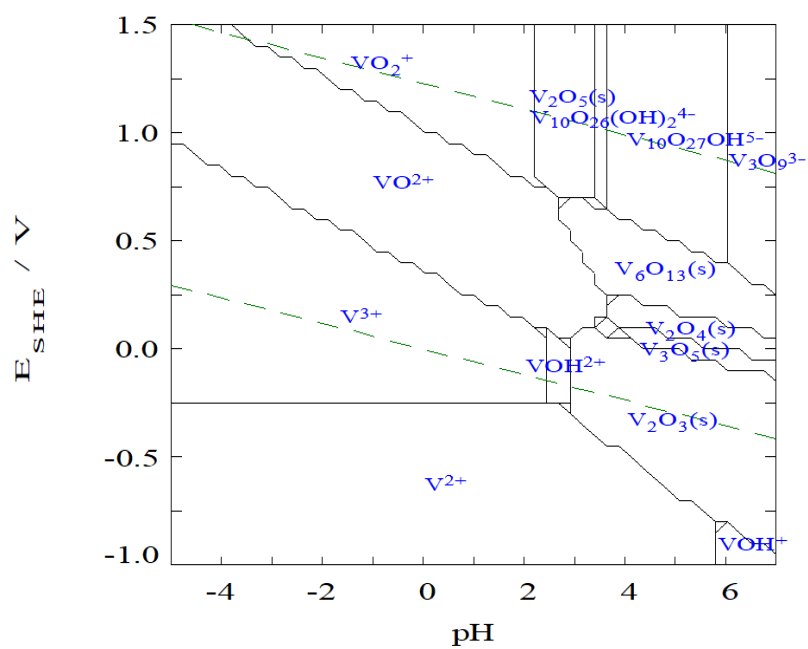


Anexo C. Potenciales de electrodepuestos para su electrosíntesis

Relación de electrodeposito	E ₁ vs. Ag/AgCl	E ₂ vs. Ag/AgCl
Ni	0.38 V	0.57 V
Ni-VO 3:1	0.38 V	0.59 V
Ni-VO 1:1	0.38 V	0.61 V
Ni-VO 1:3	0.38 V	0.61 V
VO	0.43 V	0.53 V

Anexo D. Diagrama de Pourbaix para VO

$[\text{VO}_2^+]_{\text{TOT}} = 2.00 \text{ mM}$

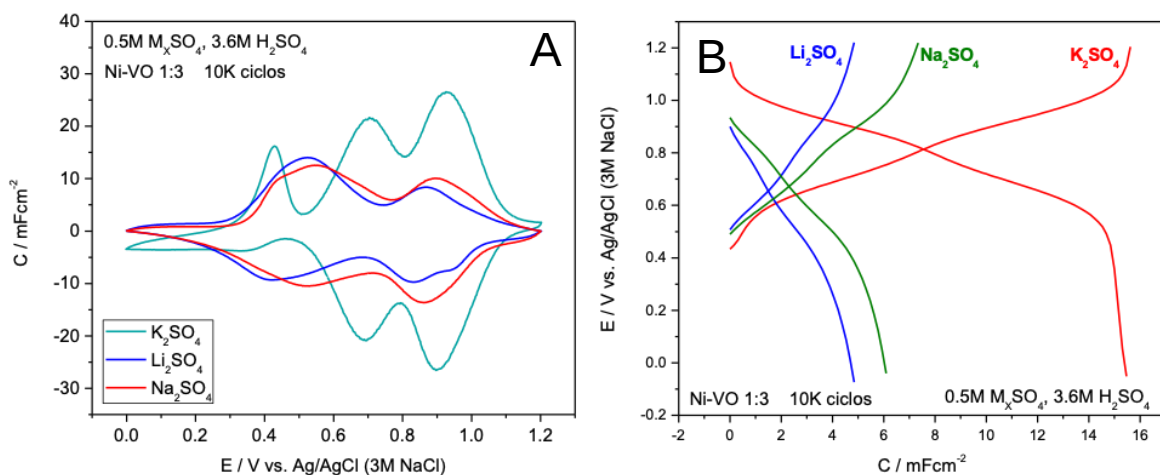


$t = 25^\circ\text{C}$

Anexo E. Evaluación electroquímica del material con diferentes metales alcalinos

El electrolito de soporte también juega un papel importante en las propiedades del electrodo, debido a que son los cationes presentes en éste, los que se insertan en los electrodepuestos formados para llevar a cabo el almacenamiento de energía. La **figura 14a** muestra las curvas de CV obtenidas en soluciones de 0.5 M K_2SO_4 , 0.5 M Li_2SO_4 y Na_2SO_4 ; todas en presencia de 3.6 M de H_2SO_4 . La forma en las respuestas voltamperométricas reflejan la presencia de procesos faradáicos debido a la movilidad de los contraiones. El Ni-VO 1:3 en electrolito K_2SO_4 presenta la mayor capacitancia.

Figura 14. (A) Curva de caracterización por voltamperometría cíclica del electrodeósito Ni-VO 1:3 a los diferentes electrolitos 0.5 M K_2SO_4 , 0.5 M Li_2SO_4 y 0.5 M Na_2SO_4 en 3.6 M H_2SO_4 a 40 mVs⁻¹. (B) Curvas de carga/descarga del cíclica del electrodeósito Ni-VO 1:3 a los diferentes electrolitos 0.5 M K_2SO_4 , 0.5 M Li_2SO_4 y 0.5 M Na_2SO_4 en 3.6 M H_2SO_4 a 2.5 mA



En las curvas para los electrolitos con Li_2SO_4 y Na_2SO_4 desaparece un par redox. Este comportamiento puede estar asociado a que estos metales alcalinos no alcanzan a llegar a todos los sitios activos dentro del material; lo que se relacionaría con el radio de hidratación de los iones siendo $Li^+ > Na^+ > K^+$ ³³. Los iones de litio y sodio, con mayor radio de hidratación, se mueven lentamente

³³ SENTHILKUMAR, S. T., et al. Flexible and wearable fiber shaped high voltage supercapacitors based on copper hexacyanoferrate and porous carbon coated carbon fiber electrodes. En: Journal of Materials Chemistry A. 2016. vol. 4, no. 13, p. 4934-4940

dentro del compuesto; mientras que el potasio que tiene menor radio de hidratación, tiene las tasas de transporte más rápidas³⁴.

De la misma manera, se muestra la capacidad de almacenamiento de energía del material en los diferentes electrolitos acuosos mediante una prueba de carga/descarga en presencia de una solución 3.6 M de H₂SO₄ y 0.5 M XSO₄ (X = Li⁺, Na⁺ y K⁺), a una corriente de 2.5 mA (ver figura 12b).

En la **figura 14b** todas las curvas son casi simétricas, lo que demuestra un buen comportamiento pseudocapacitivo y alta reversibilidad de las reacciones farádicas en presencia de cualquiera de los electrolitos que hace posible que se carguen y descarguen bajo una alta densidad de corriente. Sin embargo, la respuesta en K₂SO₄ alcanza valores de capacitancia mucho mayores que los otros³⁵.

Con el fin de entender mejor el almacenamiento de energía del material Ni-VO 1:3, en la ventana de potencial evaluada, se realizó la caracterización por espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). El electrodo de trabajo se polarizó a 1 mVs⁻¹ desde el potencial a circuito abierto hasta el potencial más positivo (1.2V), manteniéndose por 300 segundos a este potencial. Posteriormente, se midió un espectro de EIS entre 100kHz a 10mHz con una perturbación AC de 10 mV. Una vez terminada esta medición, se continuó tomando espectro cada 25 mV, utilizando la misma estrategia en dirección a potenciales negativos hasta alcanzar un potencial de 0 V; una vez llegado al potencial más negativo se tomaron espectros con incrementos de potenciales positivos hasta llegar a 1.2 V³⁶.

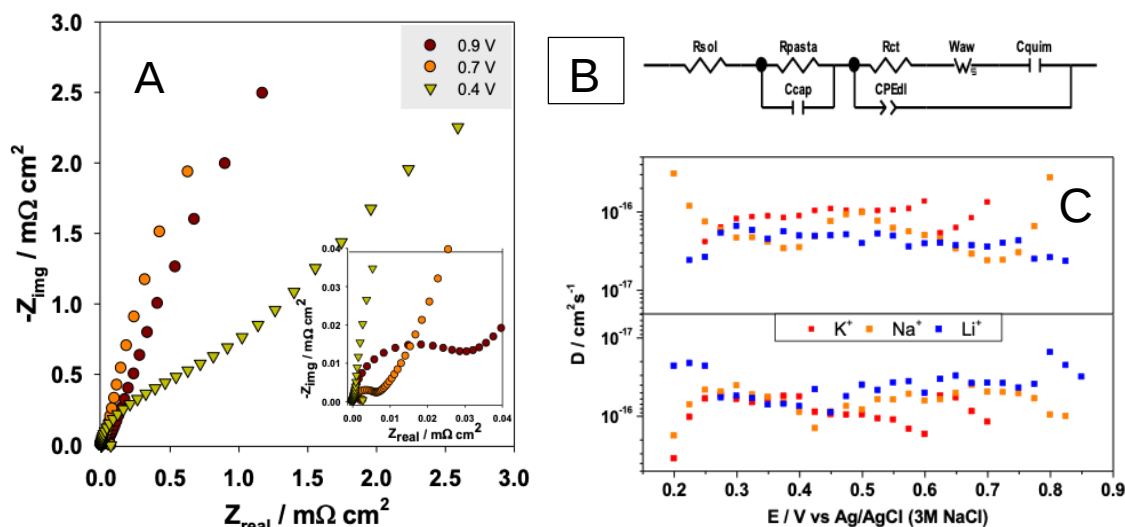
³⁴ ZHANG, Dapeng, et al. Nickel hexacyanoferrate/carbon composite as a high-rate and long-life cathode material for aqueous hybrid energy storage. Chemical Communications. 2017. vol. 53, no. 76, p. 10556-10559

³⁵ YANG, Yunyun, et al. In situ co-deposition of nickel hexacyanoferrate nanocubes on the reduced graphene oxides for supercapacitors. En: Carbon. 2015. vol. 84, no. 1, p. 174-184

³⁶ ACEVEDO PEÑA, Próspero, et al. Facile kinetics of Li-ion intake causes superior rate capability in multiwalled carbon nanotube@TiO₂nanocomposite battery anodes. En: Journal of Power Sources. 2014. vol. 268, p. 397-403

El diagrama de Nyquist para el material Ni-VO 1:3 medido en electrolito que contiene K^+ a 0.9 V, 0.7 V y 0.4 V es mostrado en la **figura 15a**. Se observa un semicírculo, relacionado a la resistencia y capacitancia de la tela. En la región a medias y bajas frecuencias, los procesos de almacenamiento de carga, es decir, el transporte y capacitancia química son detectados.

Figura 15. (A) Diagrama de Nyquist para el material Ni-VO 1:3 medido en electrolito que contiene K^+ a 0.9 V, 0.7 V y 0.4 V. (B) circuito equivalente para todos los espectros. (C) coeficientes de difusión en los diferentes electrolitos que contienen K^+ , Na^+ , Li^+



Todos los espectros fueron ajustados por un circuito equivalente mostrado en la **figura 15b**, donde R_{sol} representa la resistencia de la solución; R_{pasta} y C_{pasta} representan la resistencia y capacitancia de la pasta; R_{ct} es la resistencia al proceso a la transferencia de carga; CPE_{dl} es la capacitancia de doble capa; C_{quim} es la capacidad química del material y W_{dif} es un elemento de Warburg que representa los procesos de difusión de los iones. Previamente empleado para este tipo de materiales³⁷ y TiO_2 ³⁸. El coeficiente de difusión se puede estimar a partir

³⁷ VÁZQUEZ SAMPERIO, Juvencio, et al. Ni Prussian Blue Analogue/Mesoporous Carbon Composite as Electrode Material for Aqueous K-Ion Energy Storage: Effect of Carbon-Framework Interaction on Its Electrochemical Behavior. En: Chemistry Select. 2018. vol. 3, no. 41, p. 11441-11450

³⁸ AUER, Andrea, et al. Nonequilibrium Phase Transitions in Amorphous and Anatase TiO_2 Nanotubes. En: ACS Applied Energy Materials. 2018. vol. 1, no. 5, p. 1924-1929

de la C_{quim} y calculando el coeficiente de Warburg (A_w) de la región lineal al graficar Z_{real} vs. $W^{-1/2}$, usando la siguiente ecuación³⁹:

$$D = \frac{1}{2} \left(\frac{l}{A_w * C_{quim}} \right)$$

Los coeficientes de difusión obtenidos se muestran en la **figura 15c**. Los valores se encuentran en el orden de 1×10^{-15} y 1×10^{-17} mostrandose en el mismo orden de magnitud similares en toda la ventana de potencial, sin embargo, para el ion potasio muestra valores ligeramente mayores a los de sodio y litio, particularmente en los potenciales en que ocurren los procesos redox, debido a que la movilidad del potasio dentro de la estructura es mejor.

³⁹ VÁZQUEZ SAMPERIO, Juvencio, et al. Ni Prussian Blue Analogue/Mesoporous Carbon Composite as Electrode Material for Aqueous K-Ion Energy Storage: Effect of Carbon-Framework Interaction on Its Electrochemical Behavior. En: Chemistry Select. 2018. vol. 3, no. 41, p. 11441-11450.