

Universidad Autónoma de San Luis Potosí



Facultad de Ciencias Químicas

Posgrado en Ciencias Químicas

“Estudio del efecto del poli(ácido metanílico) en los procesos de exfoliación/intercalación electroquímica de grafito natural en ácido sulfúrico”

Tesis que para obtener el grado de:
Maestría en Ciencias Químicas

PRESENTA:
Llamas Castro Carlos Antonio

Director de tesis: **Dra. Luz María Torres Rodríguez**
Codirector de tesis: **Dr. Antonio Montes Rojas**



UASLP-Sistema de Bibliotecas
Repositorio Institucional Tesis Digitales Restricciones de Uso
DERECHOS RESERVADOS
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en este Trabajo Terminal está protegido por la Ley Federal de Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos.

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde se obtuvo, mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto o con fines de lucro, reproducción, edición o modificación será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



Estudio del efecto del poli(ácido metanílico) en los procesos de exfoliación/intercalación electroquímica de grafito natural en ácido sulfúrico © 2024 by Llamas Castro Carlos Antonio is licensed under [Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/)

Este proyecto se realizó en el Laboratorio de electroquímica adscrito a la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí a la que está adscrito dicha instalación, en el periodo comprendido entre agosto 2022 y julio 2024, bajo la dirección de la Dra. Luz María Torres Rodríguez y el Dr. Antonio Montes Rojas y fue apoyado por Becas Nacional (Tradicional) 2022 – 2 de CONAHCYT

El programa de Maestría en Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí pertenece al Sistema Nacional de Posgrados de Calidad (SNP) del CONAHCYT, registro 000519. Número de la beca otorgada por CONAHCYT: 824136.

Los datos del trabajo titulado “Estudio del efecto del poli(ácido metanílico) en los procesos de exfoliación/intercalación electroquímica de grafito natural en ácido sulfúrico” se encuentran bajo el resguardo de la Facultad de Ciencias Químicas y pertenecen a la Universidad Autónoma de San Luis Potosí.

Aprobación de Tema de Tesis

San Luis Potosí SLP a 13 de agosto del 2024

Comité Académico

La presente es para que quede asentado que el tema de Tesis de maestría:

“Estudio del efecto del poli(ácido metanílico) en los procesos de
exfoliación/intercalación electroquímica de grafito natural en ácido sulfúrico”

del estudiante: Carlos Antonio Llamas Castro, que se llevará a cabo en el
laboratorio de Electroquímica de la Facultad de Ciencias
Químicas, es APROBADO.

Sin más por el momento, quedo de Uds.

A T E N T A M E N T E

Dra. Denisse Atenea de Loera Carrera
Coordinadora del Posgrado en Ciencias Químicas
Facultad de Ciencias Químicas, UASLP



Universidad Autónoma de San Luis Potosí



Facultad de Ciencias Químicas

Posgrado en Ciencias Químicas

“Estudio del efecto del poli(ácido metanílico) en los procesos de exfoliación/intercalación electroquímica de grafito natural en ácido sulfúrico”

Tesis que para obtener el grado de:

Maestría en Ciencias Químicas

PRESENTA:

Llamas Castro Carlos Antonio

SINODALES:

Presidente: Dra. Carolina Martínez Sánchez

Secretario: Dr. Antonio Montes Rojas

Vocal: Dra. Luz María Torres Rodríguez

Suplente: Dra. Gabriela Navarro Tovar

INTEGRANTES DEL COMITÉ TUTORIAL ACADÉMICO

- Dra. Luz María Torres Rodríguez: Director de tesis. Adscrito al Posgrado en Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, S.L.P.
- Dr. Antonio Montes Rojas: Codirector de tesis. Adscrito al Posgrado en Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, S.L.P.
- Dra. Carolina Martínez Sánchez: Tutor de tesis. Adscrito al Posgrado en Electroquímica del Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, Santiago de Querétaro. Qro.

Carta Cesión de Derechos

San Luis Potosí, S.L.P. a 3 de septiembre 2024

En la ciudad de San Luis Potosí el día 3 del mes de septiembre del año 2024. El que suscribe Carlos Antonio Llamas Castro alumno del programa de posgrado en Ciencias Químicas adscrito a Facultad de Ciencias Químicas manifiesta que es autor intelectual del presente trabajo terminal, realizado bajo la dirección de: Dra. Luz María Torres Rodríguez y Dr. Antonio Montes Rojas y cede los derechos del trabajo titulado “Estudio del efecto del poli(ácido metanílico) en los procesos de exfoliación/intercalación electroquímica de grafito natural en ácido sulfúrico” a la **Universidad Autónoma de San Luis Potosí**, para su difusión con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir de forma total o parcial texto, gráficas, imágenes o cualquier contenido del trabajo si el permiso expreso del o los autores. Éste, puede ser obtenido directamente con el autor o autores escribiendo a la siguiente dirección llamascastrolcca@gmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Carlos Antonio Llamas Castro

Carta de Análisis de Similitud

San Luis Potosí, SLP, a 5 de septiembre del 2024

L.B. María Zita Acosta Nava
Biblioteca de Posgrado FCQ

Asunto: Reporte de porcentaje de similitud de tesis de grado

Por este medio me permito informarle el porcentaje de similitud obtenido mediante Ithenticate para la tesis titulada Estudio del efecto del poli(ácido metanílico) en los procesos de exfoliación/intercalación electroquímica de grafito natural en ácido sulfúrico presentada por el autor Carlos Antonio Llamas Castro. La tesis es requisito para obtener el grado de Maestría en el Posgrado en Ciencias Químicas. El análisis reveló un porcentaje de similitud de Porcentaje de Similitud 17% excluyendo referencias y metodología.

Agradezco sinceramente su valioso tiempo y dedicación para llevar a cabo una exhaustiva revisión de la tesis. Quedo a su disposición para cualquier consulta o inquietud que pueda surgir en el proceso.

Sin más por el momento, le envío un cordial saludo.

A T E N T A M E N T E

Dr. Fidel Martínez Gutiérrez
Coordinador Académico del Posgrado
en Ciencias Químicas

Agradecimientos

- A CONAHCyT por la beca otorgada durante la realización de este trabajo y mi estancia durante la maestría.
- A mi asesora de tesis, Dra. Luz María Torres Rodríguez, cuya guía experta y valiosos consejos han sido fundamentales para el desarrollo de este trabajo, quiero expresar mi más sincero agradecimiento. Su dedicación, conocimiento y compromiso con mi crecimiento académico han sido invaluable. Gracias por su paciencia y por brindarme la oportunidad de aprender de su vasta experiencia.
- A mi familia, quiero expresarles mi más profundo agradecimiento. Han sido mi apoyo incondicional a lo largo de esta travesía académica, brindándome su paciencia y aliento en cada paso que he dado. Sus sacrificios y constante estímulo han sido fundamentales para que hoy pueda culminar este proyecto. Les estoy eternamente agradecido por su amor y confianza en mí.
- A Jonathan Hernández, cuya presencia ha sido una luz brillante en mi vida, le agradezco profundamente su apoyo constante. Siempre me ha alentado a seguir adelante, impulsándome a superar los desafíos que se presentaban en mi camino. Su sabiduría, perspicacia y apoyo inquebrantable han sido un motor inspirador para alcanzar mis metas. Estoy agradecido por su comprensión y por brindarme su apoyo incondicional en todo momento.
- A mis queridos compañeros del laboratorio, en especial a Gloria Méndez, Israel Vega e Irene López quiero agradecerles por su colaboración y apoyo constante. Su entusiasmo y compromiso han sido una fuente de inspiración en este viaje

académico. Agradezco su disposición para colaborar y su amistad, que han enriquecido mi experiencia en esta área de manera significativa.

Resumen

En este trabajo se muestra que la intercalación/exfoliación electroquímica de grafito natural asistida por una polianilina sulfonada (SPAN) conduce a la formación de unas cuantas láminas de grafeno.

El método de síntesis presenta ventajas considerables con respecto a lo reportado en la literatura, como el requerimiento de una concentración muy baja de ácido y la aplicación de potenciales bajos en relación con los requeridos por otros métodos. Adicionalmente, las láminas de grafeno producidas se mantienen dispersas en el medio, ya que el SPAN actúa como surfactante. Finalmente, se observó que, a diferencia de lo reportado para otros surfactantes, el SPAN puede ser separado casi en su totalidad de las láminas de grafeno.

En lo que se refiere a la calidad de las láminas de grafeno, los espectros FTIR y EDX muestran que la cantidad de grupos funcionales oxigenados es mínima. La baja cantidad de grupos funcionales se confirma por que la intensidad de la banda D del espectro de Raman es considerablemente baja, lo que indica pocos defectos. De acuerdo con la relación de la intensidad de las bandas 2D/G el número de láminas es de 3 a 5. Este dato fue confirmado con las micrografías de microscopía electrónica de barrido (MEB). Así mismo mostraron que la longitud de las láminas de grafeno es del orden de hasta 20 μm . Finalmente, se mostró por impedancia que las láminas de grafeno tienen una menor resistencia que la del platino.

También se caracterizaron las láminas de grafeno cubiertas con SPAN, se observó que este material presenta fluorescencia y propiedades similares a las del grafeno.

Palabras clave: exfoliación electroquímica, polianilina sulfonada, grafeno.

Summary

In this work it is shown that the electrochemical intercalation/exfoliation of natural graphite assisted by a sulphonated polyaniline (SPAN) leads to the formation of a few graphene sheets.

The synthesis method has considerable advantages over those reported in the literature, such as the requirement of a very low acid concentration and the application of low potentials in contrast to those required by other methods. Additionally, the graphene sheets produced remain dispersed in the medium, as SPAN acts as a surfactant. Finally, it was observed that, in contrast to what has been reported for other surfactants, SPAN can be almost completely separated from the graphene sheets.

Regarding the quality of the graphene sheets, the FTIR and EDX spectra show that the amount of oxygenated functional groups is minimal. The low number of functional groups is confirmed by the fact that the intensity of the Raman spectrum D-band is considerably low, indicating few defects. According to the 2D/G band intensity ratio the number of sheets is 3 to 5. This was confirmed by Scanning Electronic Microscopy (SEM) images, which also showed that the length of the graphene lamellae is in the order of up to 20 μm . Finally, it was shown by impedance that graphene sheets have a lower resistance than platinum.

Graphene sheets coated with SPAN were also characterised, and it was observed that this material shows fluorescence and properties which are similar to graphene.

Keywords: electrochemical exfoliation, sulfonated polyaniline, graphene.

Contenido

Introducción	1
1. Antecedentes	4
1.1. Grafito y sus derivados	1
1.1.1. Grafito	1
1.1.2. Grafeno y su importancia	2
1.2. Caracterización de los derivados de grafeno	4
1.2.1. Espectroscopía infrarroja	5
1.2.2. Espectroscopía Raman	6
1.2.3. Difracción de rayos X	7
1.3. Métodos de obtención del grafeno	9
1.3.1. Métodos convencionales más comunes	10
1.3.2. Métodos de obtención electroquímicos	11
1.4. Intercalación y exfoliación electroquímica de electrodos de grafito	12
1.4.1. Intercalación iónica electroquímica	12
1.4.2. Oxidación del grafito en la intercalación anódica	13
1.4.3. Intercalación iónica electroquímica empleando surfactantes	15
1.5. Polímeros conductores electrónicos	16
1.5.1. Características generales de los PCE	16
1.6. Polianilinas	18
1.6.1. Electro-síntesis de polianilinas	19
1.6.2. Polianilinas sulfonadas	22
1.7. Compositos de grafeno y polianilinas	22
2. Justificación, hipótesis y objetivo	25
2.1. Justificación	25

2.2.	Hipótesis	26
2.3.	Objetivo general	26
2.4.	Objetivos específicos.....	27
3.	Metodología	28
3.1.	Reactivos.....	29
3.2.	Preparación de disoluciones y electrodos.....	29
3.2.1.	Preparación de disoluciones.....	29
3.2.2.	Preparación de una solución con polianilina sulfonada	31
3.2.3.	Preparación de los electrodos de pasta de carbono.....	32
3.3.	Equipos y condiciones experimentales utilizadas.....	32
3.3.1.	Métodos electroquímicos.....	32
3.3.1.1.	Modificación electroquímica del EPC	33
3.3.1.2.	Obtención de una Suspensión de un Exfoliado de Grafito sobre una Solución con SPAN.....	33
3.3.1.3.	Modificación de electrodos de platino.....	34
3.3.1.4.	Respuesta electroquímica de hidroquinona y ferricianuro.....	35
3.3.1.5.	Respuesta electroquímica del EPC modificado.....	35
3.3.1.6.	Espectroscopía de impedancia electroquímica	36
3.3.2.	Métodos espectroscópicos	37
3.3.2.1.	Espectroscopía Infrarrojo.....	37
3.3.2.4.	Espectroscopía Raman	38
3.3.2.5.	Difracción de rayos X	38
3.3.2.6.	Espectrofotometría UV-Vis	38
3.3.3.	Microscopía Electrónica de barrido y espectroscopía de energía dispersiva	38
4.	Discusión de Resultados	40
4.1	Síntesis electroquímica de SPAN a partir de AM	41
4.2.	Síntesis de derivados de grafeno por intercalación/exfoliación electroquímica asistida por SPAN.....	44

4.2.1.	Estudio del proceso de intercalación/exfoliación de grafito natural empleando una solución formada por H ₂ SO ₄ y SPAN.....	44
4.2.2.	Producción de derivados de grafeno por intercalación electroquímica asistida por SPAN.....	49
4.3.	Caracterización de los productos obtenidos de la intercalación/exfoliación electroquímica asistida por la SPAN.....	53
4.3.1.	Caracterización del EPC después de aplicar el tratamiento de intercalación/exfoliación electroquímica	53
4.3.1.1.	Evaluación electroquímica con voltamperometría cíclica	54
4.3.1.2.	Caracterización del EPC por FTIR-ATR.....	56
4.3.1.3.	Microscopía electrónica de barrido.....	57
4.3.1.4.	Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X	61
4.3.1.5.	Respuesta electroquímica de Ferricianuro e Hidroquinona.....	62
4.3.1.6.	Evaluación del EPC con espectroscopía de impedancia electroquímica	65
4.3.2.	Caracterización de los derivados de grafeno en suspensión.....	69
4.3.2.1.	Efecto Tyndall.....	69
4.3.2.2.	Espectroscopía de impedancia electroquímica	72
4.3.2.3.	Evaluación electroquímica con voltamperometría cíclica	77
4.3.2.4.	Espectroscopía UV-Vis	81
4.3.3.	Caracterización del material exfoliado en ausencia del disolvente	82
4.3.3.1.	Espectroscopía FTIR-ATR	82
4.3.3.2.	Espectroscopía Raman	84
4.3.3.3.	Difracción de rayos X	86
4.3.3.4.	Microscopía electrónica de barrido.....	88
4.3.3.5.	Espectroscopía de energía dispersiva (EDS).....	92
4.3.3.6.	Respuesta electroquímica de Ferricianuro e hidroquinona	94
4.3.3.7.	Espectroscopía de impedancia electroquímica	98
5.	Conclusiones	104
	Referencias	106
	ANEXOS	118
I.	Complementos	119

I.1.	Limpieza del electrodo de platino	120
I.2.	Tablas de resultados de impedancias y voltamperometrías	121
I.3.	Bibliografía.....	123
II.	<i>Obtención de las condiciones para la intercalación de la SPAN</i> ____	124
II.1.	Determinación de la concentración óptima de AM en ausencia de H ₂ SO ₄	125
II.2.	Efecto del H ₂ SO ₄ en la intercalación electroquímica de SPAN a partir de AM	127
II.3.	Efecto de la concentración relativa de SPAN en el medio	132
II.4.	Evaluación del efecto de la velocidad de barrido en la intercalación electroquímica	138
II.5.	Bibliografía.....	145
III.	<i>Espectroscopía de Impedancia Electroquímica</i> _____	147
III.1.	Impedancia y ángulo de fase	149
III.2.	Elementos comunes en los circuitos eléctricos utilizados para EIS	151
III.3.	Diagramas más utilizados en la EIS	155
III.5.	Bibliografía.....	161
IV.	<i>Tabla de Abreviaturas</i> _____	162
V.	<i>Fichas técnicas de los reactivos empleados</i> _____	164

Índice de Figuras

<i>Figura 1.1. Estructura tridimensional del grafito representando que las interacciones perpendiculares a las láminas son débiles [8].....</i>	<i>2</i>
<i>Figura 1.2. a) Estructura de una lámina grafeno, b) principales usos del grafeno [2].....</i>	<i>3</i>
<i>Figura 1.3. Estructura de una lámina de óxido de grafeno (GO)</i>	<i>3</i>
<i>Figura 1.4. Espectro de infrarrojo de láminas de GO [20].....</i>	<i>5</i>
<i>Figura 1.5. a) Espectro Raman de láminas de grafeno mono y multicapa [21], y b) regresión exponencial entre la relación de bandas 2D y G con el número de capas de grafeno [22].</i>	<i>6</i>
<i>Figura 1.6. Espectro raman del GO [20].....</i>	<i>7</i>
<i>Figura 1.7. Espectros de difracción de rayos X de grafito, rGO y GO [23].....</i>	<i>8</i>
<i>Figura 1.8. Principales métodos actuales para la síntesis de grafeno [3].</i>	<i>9</i>
<i>Figura 1.9. Voltamperograma que muestra la oxidación de la superficie electrodica aplicando potencial constante en medio de H_2SO_4 0.5 mol L⁻¹ a diferentes tiempos [27].....</i>	<i>13</i>
<i>Figura 1.10. Esquema de la oxidación de productos utilizando láminas de grafeno en electrolitos (a) que no se oxidan fácilmente y (b) fácilmente oxidables [7]</i>	<i>14</i>
<i>Figura 1.11. Estructura química de las unidades de los polímeros conductores más comunes en su estado neutral [32]</i>	<i>17</i>
<i>Figura 1.12. Fórmula general de las PANIs.....</i>	<i>18</i>

<i>Figura 1.13. Formación electroquímica de un catión radical de una anilina sustituida en medio ácido</i>	<i>20</i>
<i>Figura 1.14. Posibles productos de la oxidación de la anilina a) catión nitrenio y b) catión-radical anilinio.....</i>	<i>20</i>
<i>Figura 1.15. Formación de un dímero por cationes radicales de anilinas sustituidas</i>	<i>20</i>
<i>Figura 1.16. Reacciones electroquímicas y distintos estados de oxidación de la PANI: (a) leucoemeraldina, (b) emeraldina y (c) pernigranilina</i>	<i>21</i>
<i>Figura 1.17. Fórmula general de las SPAN.....</i>	<i>22</i>
<i>Figura 4.1. Estructura molecular del AM utilizado como monómero para la producción de la SPAN</i>	<i>41</i>
<i>Figura 4.2. A) Voltamperograma obtenido durante la oxidación electroquímica de AM en un electrodo de Pt. La solución de trabajo estuvo formada por AM (25 mmol L⁻¹) disuelto en H₂SO₄ (0.6 mol L⁻¹). La velocidad de barrido fue de 5 mV s⁻¹. El primer barrido corresponde a la línea punteada roja. B) Espectro UV-Vis de la solución de trabajo antes y después de 5 ciclos realizados del tratamiento electroquímico. Recuadro: Fotografías de la celda electroquímica al inicio y al final del primer ciclo del tratamiento electroquímico.....</i>	<i>42</i>
<i>Figura 4.3. Voltamperogramas cíclicos obtenidos al aplicar barridos sucesivos de potencial a un EPC en una solución de H₂SO₄ (0.6 mol L⁻¹). La velocidad de barrido fue de 5 mV s⁻¹.</i>	<i>45</i>
<i>Figura 4.4. a) Voltamperograma de la intercalación electroquímica de SPAN sobre un EPC a una velocidad de barrido 5 mV s⁻¹, primer</i>	

barrido resaltado en una línea roja y último barrido resaltado en línea verde. b) Espectro UV-Vis de la solución de trabajo antes (línea roja, ciclo 0) y después (línea azul, ciclo 10) de haber sido modificada electroquímicamente46

Figura 4.5. Espectro UV-Vis de la solución utilizada durante el proceso de intercalación antes y después del tratamiento electroquímico49

Figura 4.6 Respuesta potenciodinámica de un EPC registrada durante la realización de 200 ciclos de potencial, cada color corresponde a diez ciclos. La solución de trabajo estuvo formada por H_2SO_4 (0.6 mol L^{-1}) y SPAN. La velocidad de barrido fue de 5 mV s^{-1} . (b) Evolución de las j_p correspondientes al proceso redox B/B'. El valor de j_p no fue corregido.....51

Figura 4.7. Evolución de los espectros UV-Vis de la solución de trabajo durante la modificación del EPC en la Figura 4.6, tomando en cuenta como línea base H_2SO_4 0.6 mol L^{-1} . Recuadro: Evolución de la absorbancia de las bandas I y II en función del ciclo de potencial aplicado.....52

Figura 4.8. Evolución de la relación de bandas de los espectros UV-Vis tomando en cuenta la banda de absorción en la región visible de la SPAN (II) y la banda de la región UV (I) en función del número de ciclo aplicado durante el proceso de intercalación/exfoliación.53

Figura 4.9. Respuesta voltamperométrica del EPC-NM (línea roja), EPC-M con 100 barridos de potencial en presencia de SPAN (línea azul) y EPC-M con 100 ciclos de potencial después de renovar la superficie retirándole una capa de aproximadamente 0.5 cm

de espesor (línea verde). Recuadro: Agrandamiento del voltamperograma del EPC-NM.....	55
Figura 4.10. Espectros infrarrojos del EPC-NM (línea verde) y EPC-M (línea morada).....	57
Figura 4.11. Micrografías de electrones retrodispersados del EPC antes y después de haber sido modificado electroquímicamente tomadas con MEB a 1000, 5000 y 10 000x.	58
Figura 4.12. micrografías de electrones secundarios del EPC-M y EPC-NM con MEB a 1000, 5000 y 10 000x.....	60
Figura 4.13. Espectroscopia de energía dispersiva del EPC-NM (a) y el EPC-M (b), tomados a 5000x en las regiones de las micrografías de la Figura 4.12.	61
Figura 4.14 Voltamperogramas obtenidos sobre EPC-MN (línea rosa) y EPC-M (línea verde) de: (a) $K_3Fe(CN)_6 / K_4Fe(CN)_6$ (3 mmol L^{-1} /3 mmol L^{-1}) en KNO_3 1 mol L^{-1}). La velocidad de barrido fue de 10 $mV s^{-1}$. (b) hidroquinona (10 mmol L^{-1}) en H_2SO_4 0.6 mol L^{-1} . La velocidad de barrido fue de 20 $mV s^{-1}$. Recuadro: ampliación de la respuesta de hidroquinona con el EPC-NM	63
Figura 4.15. Diagrama de Nyquist completo (a), diagrama de Nyquist a frecuencias altas (b), diagrama de Bode fase (c), diagrama de Bode módulo (d). para los EPC-NM (puntos rosas) y EPC-M (puntos azules). La línea continua corresponde al espectro simulado. El medio utilizado fue una solución de H_2SO_4 0.6 mol L^{-1} . El potencial aplicado fue de 800mV.....	66
Figura 4.16. Circuitos equivalentes para el EPC-NM (a) y el EPC-M (b)	67

<i>Figura 4.17. Fotografías de: solución de SPAN y suspensiones formadas por SPAN y derivados del grafeno durante la aplicación de un haz laser.....</i>	<i>70</i>
<i>Figura 4.18 Diagramas de Nyquist (a), Bode fase (b), Bode módulo (c) de distintas soluciones (H_2SO_4 0.6 mol L^{-1} y solución con SPAN) y suspensiones de productos comerciales y exfoliado. Las mediciones se realizaron usando como electrodo un disco de Pt. Las líneas continuas representan el ajuste de los datos experimentales. El potencial de trabajo fue de 500 mV</i>	<i>73</i>
<i>Figura 4.19. Circuitos equivalentes propuestos para los espectros de impedancia de la Figura 4.18.</i>	<i>74</i>
<i>Figura 4.20. Respuestas voltamperométricas de las soluciones: H_2SO_4 0.6 mol L^{-1} (a), SPAN (b) y SPAN-exfoliado (c) utilizando un electrodo de disco de Pt.</i>	<i>78</i>
<i>Figura 4.21. Respuesta voltamperométrica de la suspensión de derivados grafenados con SPAN, recortando el límite de la ventana superior (a) e inferior (b) progresivamente 50mV con un electrodo de disco de Pt. Todos los barridos se realizaron empezando en sentido anódico. La flecha horizontal indica el sentido en el cual la ventana de potencial está siendo recortada.</i>	<i>80</i>
<i>Figura 4.22. Espectros UV-Vis del exfoliado electroquímico en etanol.....</i>	<i>81</i>
<i>Figura 4.23. Espectros de IR de los depósitos electroquímicos de la solución de SPAN con derivados grafenados sobre una lámina de Pt: depósito electroquímico (línea morada), depósito por</i>	

goteo sin lavar (línea azul) y depósito por goteo lavado (línea verde).....	84
 <i>Figura 4.24. Espectros Raman sin corregir (a) y corregidos (b) de los depósitos electroquímicos de la solución de SPAN con derivados grafenados sobre una lámina de Pt: dep-SPAN-exf (línea morada), dep-electro (línea azul) y dep-DMF-exf (línea roja).</i>	
	85
 <i>Figura 4.25. Espectros de difracción de rayos X de los depósitos electroquímicos de la solución de SPAN con derivados grafenados sobre una lámina de Pt: depósito por goteo sin lavar (línea verde), depósito electroquímico (línea roja) y depósito por goteo lavado (línea azul). En el recuadro se muestra un acercamiento sobre el eje de la intensidad.</i>	
	87
 <i>Figura 4.26. Micrografías de electrones retrodispersados tomadas con MEB de los depósitos electroquímicos de la solución de SPAN con derivados grafenados sobre una lámina de Pt: depósito por goteo sin lavar, depósito electroquímico y depósito por goteo lavado a aumentos de 1000 y 5000x.</i>	
	89
 <i>Figura 4.27. Micrografías de electrones secundarios tomadas con MEB de los depósitos electroquímicos de la solución de SPAN con derivados grafenados sobre una lámina de Pt: depósito por goteo sin lavar, depósito electroquímico y depósito por goteo lavado a aumentos de 1000 y 5000x.</i>	
	91
 <i>Figura 4.28. Espectroscopía de energía dispersiva de los depósitos electroquímicos de la solución de SPAN con derivados grafenados sobre una lámina de Pt: dep-electro , dep-</i>	

SPAN-exf y dep-DMF-exf tomados a 5000x en las regiones de la Figura 4.27.	92
Figura 4.29. Respuesta electroquímica de Ferro/Ferricianuro de potasio en KNO_3 1 mol L^{-1} tomada sobre un electrodo de disco de Pt: limpio (línea rosa), dep-electro (línea roja), dep-exf-SPAN (línea verde) y dep-exf-DMF (línea azul). La velocidad de barrido fue de 10 mV s^{-1}	95
Figura 4.30. Respuesta electroquímica de hidroquinona en H_2SO_4 0.6 mol L^{-1} tomada sobre un electrodo de disco de Pt: limpio (línea roja), dep-electro (línea rosa), dep-exf-SPAN (línea verde) y dep-exf-DMF (línea azul). La velocidad de barrido fue de 20 mV s^{-1}	97
Figura 4.31. Espectroscopías de impedancia electroquímica de electrodos de disco de Pt: limpio (puntos morados), dep-SPAN-exf (puntos rosas), dep-electro (puntos azules) y dep-DMF-exf (puntos verdes) en H_2SO_4 0.6 mol L^{-1} , los espectros simulados se muestran con una línea continua de sus respectivos colores. Se muestran los diagramas de Nyquist (a), Bode fase (b) y Bode módulo (c).	100
Figura 4.32. Circuitos equivalentes propuestos para los espectros de impedancia electroquímica de la Figura 4.31.	101
Figura II.1 Respuesta voltamperométrica de la oxidación electroquímica de AM sobre una superficie de pasta de carbón a concentración de 50 (a), 25 (b) y 10 mmol L^{-1} (c) en ausencia de H_2SO_4 . (d) Respuesta Voltamperométrica de los electrodos después de la oxidación electroquímica obtenidos en una solución de H_2SO_4 , 1.0 mol L^{-1}	126

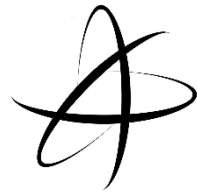
Figura II.2 (a) Modificación electroquímica de un EPC por aplicación de barridos sucesivos de potencial entre 200 mV y 1350 mV a 5 mV s ⁻¹ , en una la solución estuvo compuesta de: H ₂ SO ₄ 1.0 mol L ⁻¹ , y AM, 25 mmol L ⁻¹ . El primer barrido corresponde a la línea roja discontinua. (b) Respuesta voltamperométrica del electrodo de trabajo de la antes de la oxidación electroquímica (línea roja) y después de después de la oxidación electroquímica (línea verde), en una solución de H ₂ SO ₄ 1.0 mol L ⁻¹	129
Figura II.3 (a) Respuesta voltamperométrica de la SPAN retenida en un EPC modificado con AM 25mmol L ⁻¹ en una solución de H ₂ SO ₄ (1 mol L ⁻¹) a diferentes velocidades de barrido: 1, 5, 10, 25. 50, 75 y 100 mV s ⁻¹ . (b) Gráfico de j _p vs velocidad de barrido obtenido a partir de las curvas del inciso anterior, picos catódicos mostrados en naranja y picos anódicos mostrados en azul.	130
Figura II.4 Relación de la cantidad de SPAN fija en la superficie del electrodo con respecto a la concentración de H ₂ SO ₄	132
Figura II.5. Modificación electroquímica de EPC empleando 10 ciclos de barrido de potencial variando la cantidad relativa de SPAN inicial presente en la solución de trabajo, realizando diluciones con electrolito soporte.	134
Figura II.6 Respuestas voltamperométricas en H ₂ SO ₄ 0.6 mol L ⁻¹ de los EPC modificados de acuerdo con la Figura II.5.	136
Figura II.7 Perfil grado de recubrimiento de la SPAN sobre el EPC (Γ_{SPAN}) con respecto a la cantidad relativa de SPAN previamente sintetizado electroquímicamente en Pt.	137

<i>Figura II.8 Modificación de la superficie de distintos EPC con 10 ciclos de barrido de potencial variando la velocidad de barrido de potencial de 3 a 100 mV s⁻¹ teniendo como solución inicial SPAN previamente sintetizado electroquímicamente en un electrodo de Pt sin realizar dilución.....</i>	<i>139</i>
<i>Figura II.9 Respuestas voltamperométricas de distintos EPC modificados con 10 ciclos de barrido de potencial a diferentes velocidades de barrido en H₂SO₄ 0.6 mol L⁻¹, respuesta tomada a 5 mV s⁻¹.</i>	<i>141</i>
<i>Figura II.10. Perfil de grado de recubrimiento del EPC con la SPAN (Γ_{SPAN}) con respecto a la velocidad de barrido de potencial con la que se realizó la modificación.</i>	<i>142</i>
<i>Figura III.1. Gráfico de potencial vs tiempo (línea continua) y corriente vs tiempo (línea punteada) para un inductor a 1 Hz [1]</i>	<i>150</i>
<i>Figura III.2. Diagramas de Nyquist de circuitos ideales simulados: a) circuito serie de una resistencia con un capacitor ideal, b) circuito de Randles, c) circuito de Randles modificado con difusión, d) circuito de Randles modificado con un proceso electroquímico adicional.</i>	<i>156</i>
<i>Figura III.3. Diagramas de Bode fase de los circuitos ideales simulados en la Figura III.2</i>	<i>157</i>

Índice de Tablas

<i>Tabla 3.1. Relación de volúmenes tomados de la solución madre de H_2SO_4 y la concentración final esperada al llevar este volumen a 10mL utilizando agua desionizada y solución de AM</i>	<i>30</i>
<i>Tabla 3.2. Métodos de modificación de electrodos de Pt</i>	<i>34</i>
<i>Tabla 4.1. Resultados semicuantitativos de la composición elemental de los EPC antes y después de haber sido modificados electroquímicamente.</i>	<i>62</i>
<i>Tabla 4.2. Resultados relevantes de la voltamperometría realizada en solución de ferricianuro e hidroquinona con EPC-M y EPC-NM</i>	<i>64</i>
<i>Tabla 4.3. Resultados relevantes de la espectroscopía de impedancia electroquímica del EPC antes y después de haber sido modificado</i>	<i>68</i>
<i>Tabla 4.4. Resultados relevantes de la impedancia electroquímica de las distintas soluciones y suspensiones de SPAN y derivados grafenados</i>	<i>74</i>
<i>Tabla 4.5. Resultados semicuantitativos de la composición elemental de distintos depósitos realizados sobre Pt.....</i>	<i>93</i>
<i>Tabla 4.6. Resultados relevantes de la voltamperometría realizada en solución de ferricianuro con electrodos de Pt modificados</i>	<i>96</i>
<i>Tabla 4.7. Resultados relevantes de la voltamperometría realizada en solución de hidroquinona con electrodos de Pt modificados.....</i>	<i>98</i>

<i>Tabla 4.8. Resultados relevantes de la espectroscopía de impedancia electroquímica de los electrodos de disco de Pt limpio y modificados</i>	<i>102</i>
<i>Tabla I.1. Tabla de resultados de las impedancias obtenidas para los electrodos de pasta de carbono limpio y modificado en electrolito soporte.</i>	<i>121</i>
<i>Tabla I.2. Tabla de resultados de las impedancias obtenidas para las distintas soluciones/suspensiones en contacto con un electrodo de platino.....</i>	<i>122</i>
<i>Tabla I.3. Tabla de resultados de las impedancias obtenidas para los depósitos realizados en platino en contacto con una solución de electrolito soporte.</i>	<i>122</i>



Introducción

El grafeno es un material bidimensional compuesto por una única capa de átomos de carbono. Este material ha ganado atención debido a sus propiedades, como su alta conductividad eléctrica y térmica, gran resistencia mecánica, flexibilidad y alta área superficial [1]. Estas características hacen del grafeno y sus derivados materiales ideales para diversas aplicaciones, incluyendo electrónica, almacenamiento de energía, catálisis, entre otros [2].

En los últimos años, los derivados del grafeno han tenido un impacto considerable en la investigación y desarrollo de nuevas tecnologías, lo que ha hecho que la síntesis de estos materiales sea un tema de gran interés [2]. La síntesis de estos materiales se clasifica principalmente en dos grandes grupos: los métodos "top-down" y los "bottom-up". Sin embargo, muchos de estos métodos presentan desventajas significativas. Los problemas más comunes incluyen la escalabilidad limitada, la baja calidad de las láminas obtenidas y los altos costos de producción [3].

Una potencial alternativa a los métodos convencionales es la exfoliación electroquímica de electrodos de grafito, un método "top-down" que permite la obtención de láminas de grafeno de alta calidad. Los métodos electroquímicos para la obtención de derivados de grafeno ofrecen varias ventajas frente a los métodos convencionales, como un menor consumo de reactivos y la capacidad de modular las condiciones del proceso mediante el control del potencial aplicado, obteniendo así productos más homogéneos y de mayor calidad [4].

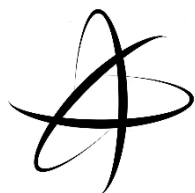
A pesar de estas ventajas, los métodos electroquímicos actuales aún presentan desafíos, como el uso de altas concentraciones de ácidos fuertes que llegan hasta 16 eq L⁻¹ de ácido sulfúrico y la necesidad de aplicar potenciales elevados de hasta 7.5V vs ENH [5][6], lo cual puede llevar a la oxidación indeseada del grafeno. Sin embargo, se ha observado que el uso de electrolitos fácilmente oxidables puede proteger las láminas de grafito durante el proceso de exfoliación, evitando así la formación de láminas oxidadas [7].

La obtención de grafeno por exfoliación electroquímica implica un primer paso de intercalación iónica, donde se forman compuestos grafiticos de intercalación (GIC) [8]. Debido al interés en los GIC como precursores para la obtención de láminas de grafeno, se han utilizado surfactantes como especies intercalantes para facilitar la dispersión del grafeno, debido al uso de estos surfactantes en algunos casos se ha observado la formación de un coloide estable con las láminas de grafeno dispersas. Sin embargo, una desventaja notable de este método es la dificultad de eliminar completamente el surfactante adherido a la superficie del grafeno durante el proceso de recuperación [9].

Un material que se ha reportado tiene la capacidad de dispersar al grafeno en medio acuoso es la polianilina sulfonada (SPAN), la dispersión del grafeno se puede realizar por funcionalización de las láminas de grafeno con este material [10][11], y por interacción no covalente entre las láminas de grafeno y el SPAN [12]. Las polianilinas sulfonadas pertenecen al grupo de polímeros conductores electrónicos (PCE), el grupo ionizable dos propiedades distintivas con respecto al resto de PCE, que son la solubilidad en medios acuosos y que su conductividad electrónica sea independiente del pH del medio [13]. A pesar del potencial de este material como surfactante, sólo hay un trabajo en donde se utiliza un SPAN como intrercalante [14], en el cual se realiza la intercalación de manera simultánea con la síntesis del polímero.

En este contexto, es factible que la intercalación/exfoliación electroquímica del grafito sea facilitada si se realiza en presencia de una SPAN, debido a:

- 1) La estructura del SPAN da lugar a interacciones π - π entre sus anillos aromáticos y los del grafeno, facilitando el proceso de intercalación.
- 2) La SPAN es fácilmente oxidable, esta puede prevenir la oxidación de las láminas de grafito durante el proceso de intercalación.
- 3) La solubilidad del SPAN puede favorecer la dispersión de las láminas de grafeno sin la formación de un coloide, permitiendo su recuperación con mayor facilidad en comparación con los métodos que utilizan surfactantes.



CAPÍTULO 1

Antecedentes

En este capítulo se presentan los fundamentos relacionados con la intercalación electroquímica del grafito con la polianilina sulfonada (SPAN). Primero, se examinan las características del grafito y sus derivados, como el grafeno, que poseen propiedades únicas y aplicaciones potenciales en diversos campos.

Se describe el proceso de obtención de estructuras carbonosas con propiedades mejoradas, haciendo hincapié en los compuestos de intercalación, que desempeñan un papel crucial en la expansión y exfoliación del grafito, permitiendo la formación de estructuras laminares como el grafeno y sus derivados. También se explora la intercalación de surfactantes en los intersticios del grafito.

Por último, se detallan las características y propiedades de las polianilinas, así como su electrosíntesis, proporcionando el marco teórico necesario para comprender la interacción entre el grafito y la SPAN durante el proceso de la exfoliación electroquímica de un electrodo de grafito.

1.1. Grafito y sus derivados

El carbono es uno de los elementos más abundantes en el planeta, sin embargo, éste no siempre se encuentra de la misma forma en todos los lugares, pues se puede encontrar formando moléculas de diversos tamaños que van desde simples hidrocarburos hasta proteínas, o bien se puede encontrar en su forma elemental nativa, tal es el caso del grafito y del diamante, que son estructuras que a pesar de tener composiciones similares poseen características distintas. Para este trabajo la forma de interés del carbono es el grafito.

1.1.1. Grafito

El grafito es una de las formas alotrópicas del carbono, junto con el diamante, los fullerenos, la caoita o carbón blanco, y la lonsdaleíta. Como elemento nativo, el grafito se encuentra en la naturaleza con una cantidad de impurezas considerablemente baja [15].

El grafito cristaliza en un sistema hexagonal simple y presenta una estructura tridimensional, particularmente consta de láminas infinitas bidimensionales formadas únicamente por carbonos hibridados en sp^2 denominadas grafeno. Cada átomo de carbono en estas láminas tiene un orbital molecular π perpendicular a la lámina, que interactúa con los orbitales de las láminas adyacentes mediante fuerzas de Van der Waals [16], como se ilustra en la Figura 1.1.

Esta estructura confiere al grafito una serie de propiedades únicas, como fácil exfoliación, baja dureza, opacidad, semiconductividad, brillo y resistencia a altas temperaturas. Estas características permiten que el grafito tenga una amplia variedad de aplicaciones, que van desde su uso en lápices hasta su implementación en dispositivos electrónicos.

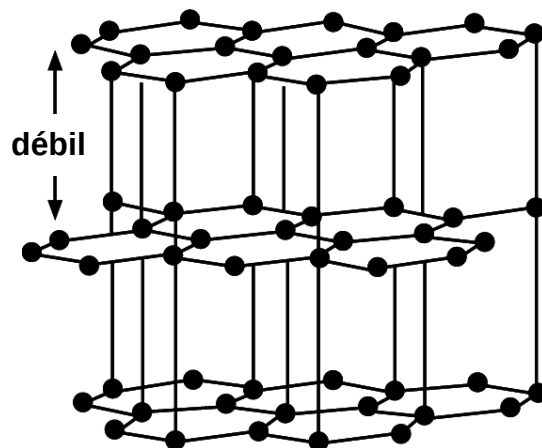


Figura 1.1. Estructura tridimensional del grafito representando que las interacciones perpendiculares a las láminas son débiles [8]

1.1.2. Grafeno y su importancia

El grafeno es un derivado del grafito, compuesto por una única capa de átomos de carbono dispuestos en una estructura hexagonal tal como se muestra en la Figura 1.2a [17].

Debido a su estructura y morfología únicas, el grafeno alta resistencia mecánica y flexibilidad, así como una excelente conductividad térmica, entre otras. Sin embargo, sus propiedades más notables son su alta movilidad electrónica y su excelente conductividad eléctrica [1].

Estas características únicas han llevado a que el grafeno tenga múltiples aplicaciones como se muestra en la Figura 1.2b. En particular, aproximadamente el 46% de las aplicaciones del grafeno se encuentran en los campos de la electrónica y el almacenamiento de energía [2]. En la electrónica, se utiliza en transistores, sensores y dispositivos flexibles, mientras que, en el almacenamiento de energía, se emplea en supercapacitores y baterías, donde su alta conductividad y gran área superficial mejoran el rendimiento y la eficiencia de estos dispositivos.

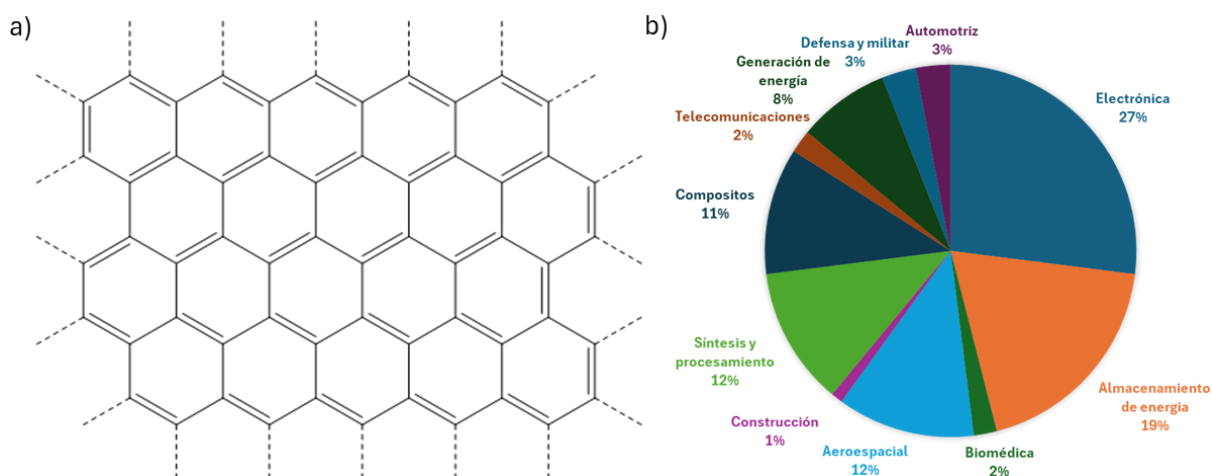


Figura 1.2. a) Estructura de una lámina grafeno, b) principales usos del grafeno [2]

La versatilidad del grafeno ha captado el interés de la comunidad científica, lo cual se refleja en el creciente número de publicaciones anuales que abordan este material y sus derivados [2], subrayando su importancia en la investigación y desarrollo de nuevas tecnologías.

Además del grafeno, otro material de gran relevancia es el óxido de grafeno (GO), el cual se obtiene mediante la oxidación del grafito, y se caracteriza por la presencia de grupos funcionales oxigenados en su estructura [18], ver Figura 1.3. Estos grupos funcionales, como epóxidos, hidroxilos y carboxilos, se añaden a la lámina de carbono formando enlaces debido a las condiciones oxidantes que se somete, alterando su estructura y morfología.

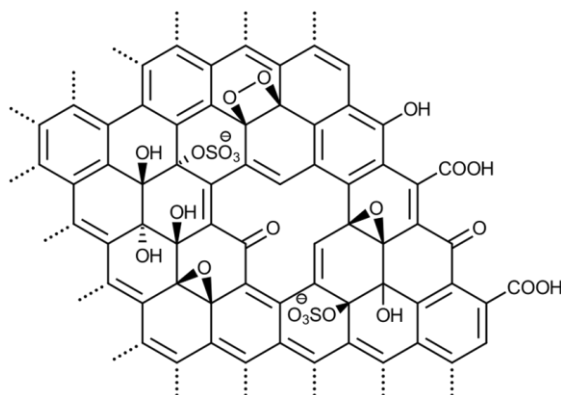


Figura 1.3. Estructura de una lámina de óxido de grafeno (GO)

El GO es reconocido por ser el precursor más escalable y fácil de obtener del grafeno. Sin embargo, presenta diferencias significativas en comparación con el grafeno puro. Una de las principales diferencias es la pérdida o disminución de las propiedades excepcionales del grafeno, debido a la presencia de estos grupos funcionales [18]. Por ejemplo, la conductividad eléctrica y la movilidad electrónica del GO son considerablemente menores en comparación con las del grafeno, ya que los grupos funcionales interrumpen la red de carbono sp^2 , disminuyendo su capacidad de conducción eléctrica.

A pesar de estas diferencias, el GO sigue siendo un material de interés debido a su facilidad de producción y su potencial para ser reducido de vuelta a grafeno en diversas aplicaciones. Sin embargo, es importante tener en cuenta que, incluso después de la reducción, algunas propiedades del grafeno original pueden no ser completamente restauradas [18].

1.2. Caracterización de los derivados de grafeno

La caracterización de derivados del grafeno, como el GO, mediante técnicas espectroscópicas es esencial para comprender sus propiedades y determinar con precisión qué derivado se está obteniendo. Como se ha mencionado en secciones anteriores, el GO presenta grupos funcionales oxigenados, mientras que el grafeno prácticamente no posee estos grupos.

Hay técnicas espectroscópicas que permiten calcular o estimar la cantidad de láminas apiladas entre sí y evaluar la calidad de dichas láminas. En esta sección, se abordarán las principales características de estos compuestos utilizando la espectroscopía infrarroja (IR), espectroscopía Raman, espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis) y difracción de rayos X (XRD), destacando cómo cada una contribuye al análisis detallado de los derivados del grafeno.

1.2.1. Espectroscopía infrarroja

La espectroscopia infrarroja se utiliza mayormente para diferenciar entre derivados de grafeno oxidados y no oxidados dado que en esta se observan mayormente grupos que puedan presentar momentos dipolares. Por un lado, se tiene el grafeno, este material al no presentar grupos funcionales y escasa cantidad de hidrógeno en las orillas de las láminas, prácticamente su espectro es una línea horizontal o ligeramente diagonal, sin presentar bandas [19].

Por otro lado, en la Figura 1.4 se muestra un espectro FTIR característico de las láminas GO. Es muy evidente la presencia de grupos oxigenados, con la principal banda de absorción en 3340 cm^{-1} asignado a la vibración de estiramiento de los grupos OH. Los picos de absorción que está en 1730 cm^{-1} y 1630 cm^{-1} se pueden asignar al carbonilo C=O de diferentes grupos funcionales tales como cetonas o ácidos carboxílicos. Las dos bandas de absorción que están ubicadas aproximadamente a 1226 cm^{-1} y 1044 cm^{-1} están asignados a las vibraciones de estiramiento del enlace C–O [20].

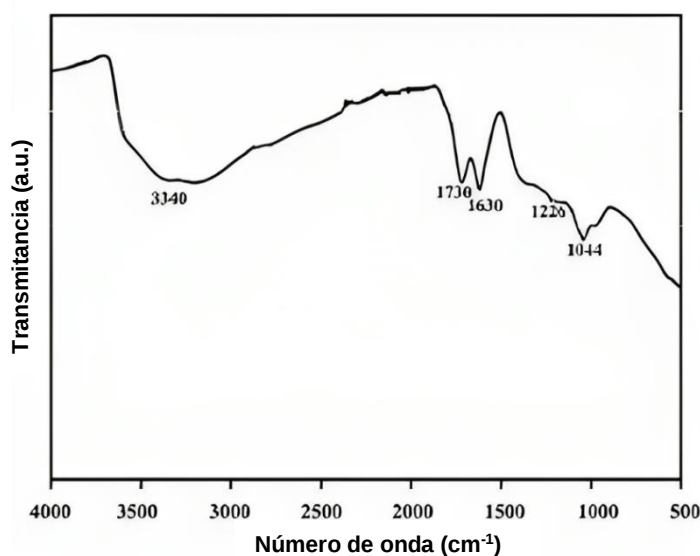


Figura 1.4. Espectro de infrarrojo de láminas de GO [20]

1.2.2. Espectroscopía Raman

Para determinar el tipo de derivado de grafeno obtenido, la espectroscopia Raman es esencial porque puede identificar incluso el número de capas o láminas apiladas entre sí. Los espectros Raman del grafeno con diferentes capas (de 1 a 4) se muestran en la Figura 1.5a. La intensidad de la banda G principal y la banda 2D cambia con el número de capas. En particular, la banda G se vuelve más fuerte y la banda 2D se abre.

Se observa también un cambio en la simetría de la banda 2D. La curva se parece a una lorentziana en el grafeno monocapa, mientras que en el grafeno multicapa, es la suma de varias lorentzianas distribuidas en esa sección, cada una de las cuales se produce por cada capa [21]. Además, es posible determinar el número de capas de grafeno que existen en una estructura multicapa debido a una relación que existe entre las bandas 2D/G, esta relación se ha podido ajustar un modelo exponencial tal como se muestra en la Figura 1.5b [22].

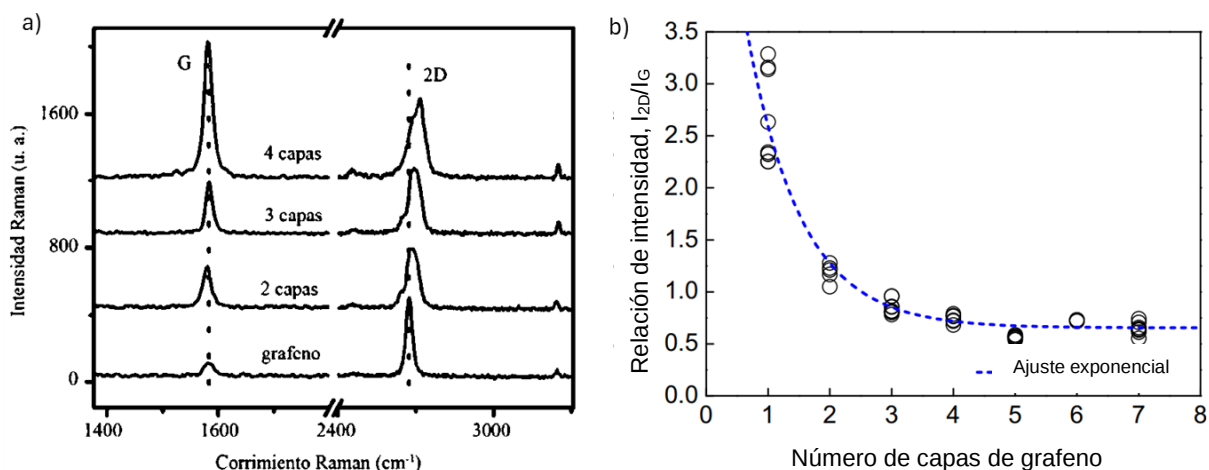


Figura 1.5. a) Espectro Raman de láminas de grafeno mono y multicapa [21], y b) regresión exponencial entre la relación de bandas 2D y G con el número de capas de grafeno [22].

Sin embargo, en la Figura 1.6 aparece una nueva banda denominada D, es otra banda a un número de onda menor que es característica del GO. Las bandas D y G son el resultado de la dispersión de la luz causada por los carbonos sp^2 . Sin embargo, la banda D es el resultado de modos vibracionales desordenados inducidos o defectos estructurales, lo que corresponde a la estructura del GO debido a la pérdida de simetría de la lámina [20].

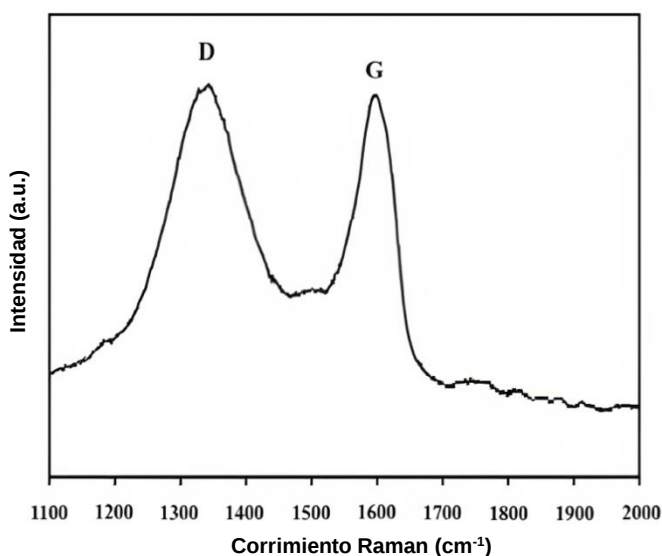


Figura 1.6. Espectro raman del GO [20]

Debido a este desorden, también se puede medir el grado de oxidación del grafeno o el grado de reducción del óxido de grafeno mediante la intensidad de la banda D. A mayor oxidación, estos modos vibracionales desordenados serán más evidentes, reflejándose en una banda D más intensa.

1.2.3. Difracción de rayos X

El análisis de difracción de rayos X (XRD) es una técnica que también es utilizada en la caracterización de la estructura cristalina de los materiales derivados del grafeno. Los espectros de XRD proporcionan información sobre el ordenamiento y la distancia entre

las capas de grafeno en sus diferentes derivados, tales como el grafito puro, el GO y el óxido de grafeno reducido (rGO). En la Figura 1.7 se muestran los espectros de distintos derivados de grafeno ya reportados [23].

El espectro de XRD del grafito muestra las características típicas de un material con una estructura cristalina altamente ordenada. Un pico de difracción prominente se observa a un ángulo 2θ de aproximadamente 26° . Este pico es característico de la distancia interplanar entre las capas de grafeno, que es de aproximadamente $3.35 \text{ \AA}$. La presencia de este pico bien definido refleja la alta cristalinidad y la regularidad estructural del grafito [23].

En el caso del GO, el espectro de XRD muestra un pico de difracción a un ángulo 2θ de alrededor de 10° . Este desplazamiento hacia un ángulo menor en comparación con el grafito sugiere una mayor separación entre las capas de grafeno, que es de aproximadamente $8.8 \text{ \AA}$. Este incremento en la distancia interplanar se debe a la introducción de grupos funcionales oxigenados y defectos en la estructura del grafeno durante el proceso de oxidación, los cuales aumentan la distancia entre las capas [23].

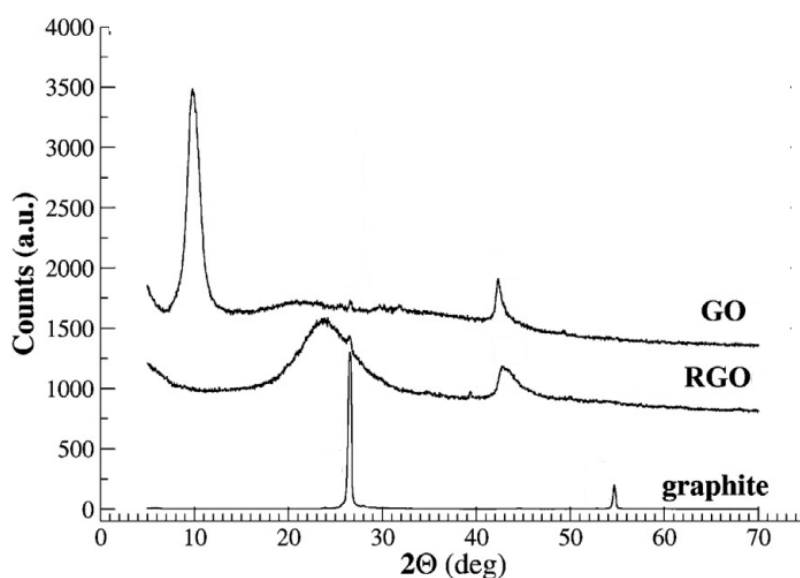


Figura 1.7. Espectros de difracción de rayos X de grafito, rGO y GO [23]

Para el rGO, el espectro de XRD muestra un pico de difracción a un ángulo 2θ alrededor de 24° . Esta posición intermedia del pico indica una reducción en la separación entre las capas de grafeno en comparación con el GO, siendo de aproximadamente $3.7 \text{ \AA}$. La reducción del GO, generalmente mediante agentes reductores, conduce a la eliminación parcial de los grupos funcionales oxigenados, lo que permite una restauración parcial de la estructura del grafeno y una disminución de la distancia interplanar [23].

1.3. Métodos de obtención del grafeno

Debido a las extraordinarias propiedades y el enorme potencial del grafeno, es fundamental comprender los diversos métodos de síntesis disponibles para producir este material. En la actualidad, existen numerosos métodos, cada uno con sus propias ventajas y desafíos, que permiten adaptar la producción de grafeno a diferentes aplicaciones y necesidades industriales. Los métodos de síntesis de grafeno se dividen principalmente en dos grandes grupos, así como se muestran en la Figura 1.8 estos grupos se conocen como top-down y bottom-up.

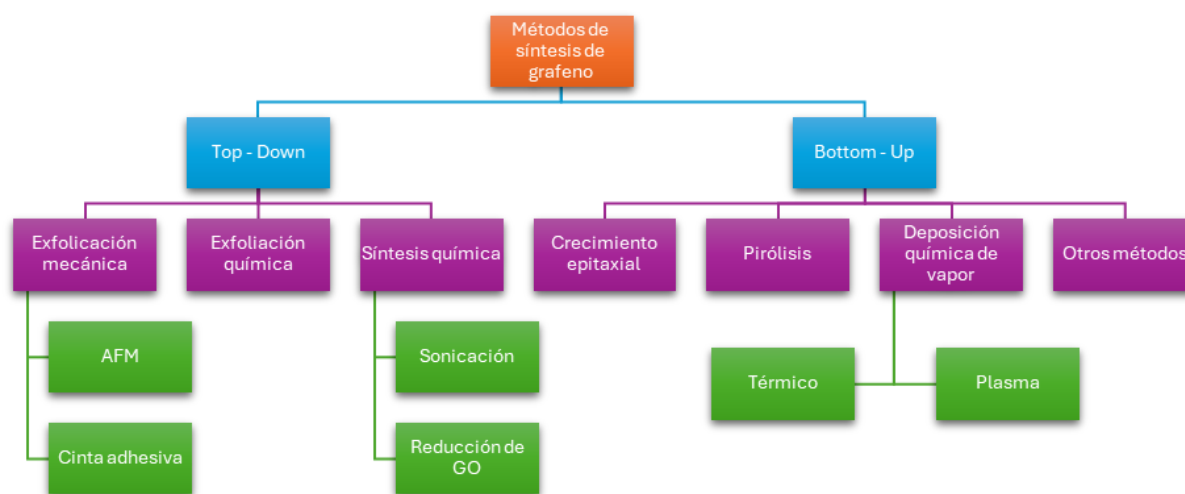


Figura 1.8. Principales métodos actuales para la síntesis de grafeno [3].

Los métodos de top-down implican la descomposición o exfoliación de materiales de grafito más grandes para obtener grafeno. Este enfoque incluye técnicas como la exfoliación mecánica y la oxidación del grafito. En contraste, los métodos de bottom-up construyen las láminas de grafeno a partir de moléculas más pequeñas [3]. Un ejemplo notable de este enfoque es la pirólisis de metano, donde el metano se descompone térmicamente sobre un sustrato para formar láminas de grafeno. Estos métodos permiten un control preciso sobre la estructura y propiedades del grafeno, obteniendo láminas de alta calidad y grandes dimensiones. Sin embargo, suelen ser más costosos y complejos que los métodos de top-down.

1.3.1. Métodos convencionales más comunes

La síntesis de grafeno, como se explicó en el párrafo anterior, puede realizarse mediante varios métodos, cada uno con sus ventajas y desventajas. Entre los mencionados métodos más comunes son la exfoliación mecánica, la pirólisis de metano y la oxidación del grafito.

La exfoliación mecánica es un método que permite obtener láminas de grafeno de excelente calidad. Este proceso consiste en aplicar fuerzas mecánicas para separar las capas de grafito, obteniendo así grafeno monocapa o con pocas capas [24]. Sin embargo, su principal desventaja es que no es un método escalable, lo que limita su aplicación a nivel industrial.

La deposición química de vapor es otro método ampliamente utilizado, que consiste en la descomposición térmica del metano en un sustrato adecuado para formar láminas de grafeno [25]. Este método permite la obtención de láminas y recubrimientos de gran tamaño y excelente calidad. No obstante, el costo del proceso es elevado, lo que puede ser una limitación significativa para su implementación a gran escala.

Por último, la oxidación del grafito es el método más económico y escalable para la obtención de grafeno. Este proceso implica la oxidación del grafito para formar óxido de grafeno, que posteriormente puede ser reducido para obtener grafeno. Aunque este método es altamente eficiente en términos de costo y escalabilidad, las láminas obtenidas no tienen la misma calidad que las producidas por otros métodos, ya que presentan defectos debido a la oxidación del grafito [18].

1.3.2. Métodos de obtención electroquímicos

A los métodos de síntesis de grafeno anteriormente descritos se debe añadir que los métodos electroquímicos, los cuales presentan ventajas significativas comparados con los métodos convencionales. Estos métodos se conducen bajo condiciones más suaves y controladas, además no requieren grandes cantidades de reactivos químicos.

La obtención de derivados de grafeno mediante métodos electroquímicos se basa principalmente en los procesos de intercalación iónica, los cuales consisten en la inserción de compuestos o partículas cargadas en un electrodo de grafito mediante la aplicación de potencial [25]. Gracias a la porosidad del grafito y a la migración generada por el campo eléctrico, estas partículas se mueven desde la solución hacia la superficie del electrodo, siendo retenidas en los espacios interlaminares del grafito. Este proceso da lugar a la delaminación y expansión de la estructura inicial.

Aunque los métodos electroquímicos son más eficientes y controlados, requieren de altos niveles de energía. Esto ha llevado a la exploración de intercalación de estructuras o especies cargadas más voluminosas. Por ejemplo, la complejación de la beta-ciclodextrina (β -CD) con iones perclorato en medio ácido. Esta estructura cargada formalmente puede migrar al electrodo e intercalarse entre las láminas de grafito, utilizando potenciales menores que los métodos electroquímicos convencionales, permitiendo la obtención de láminas de derivados grafenados de manera más eficiente [26].

1.4. Intercalación y exfoliación electroquímica de electrodos de grafito

1.4.1. Intercalación iónica electroquímica

En la sección anterior, se mencionó que los métodos electroquímicos para la obtención de derivados de grafeno se basan principalmente en los procesos de intercalación iónica. Estos procesos se realizan mediante la imposición de un potencial particular.

La intercalación iónica en general consiste en cargar un electrodo de grafito, lo que atrae iones presentes en la solución de carga contraria hacia la superficie del electrodo. Estos iones se insertan entre las láminas de grafito, lo que expande la estructura del grafito. Posteriormente, esta estructura colapsa y el electrodo comienza a exfoliarse, dejando derivados de grafeno en el exfoliado electroquímico en un medio disperso.

Existen diferencias importantes entre los procesos de intercalación anódica y la intercalación catódica. En el caso de la intercalación anódica, se carga el electrodo de manera positiva y debido a la aplicación de este potencial, pueden formarse láminas de grafeno oxidadas, lo cual hace que las propiedades de este material obtenido cambien entre ellas una gran disminución en la conductividad, esto se traduce en una disminución de la calidad de dichas láminas. Además, se ha observado que a potenciales mayores a 1.0V vs ENH comienza a hacerse visible una oxidación más considerable, pues posterior a la aplicación del potencial se observa la aparición de grupos funcionales similares a los del sistema quinona-hidroquinona [27] tal cual se muestra en la Figura 1.9, que bien estos pueden tomarse como análogos a la adición de carbonilos en la lámina de grafito.

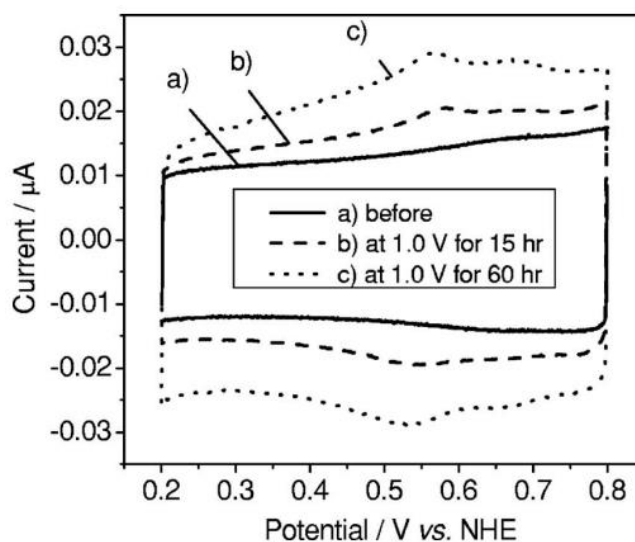


Figura 1.9. Voltamperograma que muestra la oxidación de la superficie electródica aplicando potencial constante en medio de H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} a diferentes tiempos [27]

Por otro lado, en la intercalación catódica no se produce la oxidación de las láminas; sin embargo, los procesos de intercalación suelen ser más prolongados y no se obtienen láminas de gran tamaño [4].

En ambos casos, es necesario seguir mejorando las condiciones empleadas, ya que se han reportado el uso de potenciales de $\pm 8\text{V}$ vs. ENH, así como el uso de soluciones ácidas concentradas o solventes orgánicos, lo cual puede presentar desafíos y limitaciones en la producción a gran escala de derivados de grafeno mediante estas metodologías [4].

1.4.2. Oxidación del grafito en la intercalación anódica

La oxidación de las láminas de grafeno es un proceso indeseable ya que afecta negativamente las propiedades del material, resultando en láminas que no conservan las extraordinarias características del grafeno debido a los defectos que esta presenta por la presencia de los grupos funcionales.

Durante el proceso de intercalación anódica, uno de los fenómenos que puede ocurrir es la oxidación de las láminas de grafito debido a la generación de especies reactivas por la oxidación del solvente por efecto del potencial aplicado. Esta oxidación es particularmente notable cuando se utiliza un electrolito que no es fácilmente oxidable, como el uso de iones sulfato. En la Figura 1.10a se muestra un esquema de este proceso, ilustrando cómo la presencia de un electrolito que no se oxida fácilmente resulta en la oxidación de las láminas de grafito y afecta negativamente su calidad debido a la presencia de defectos en las láminas.

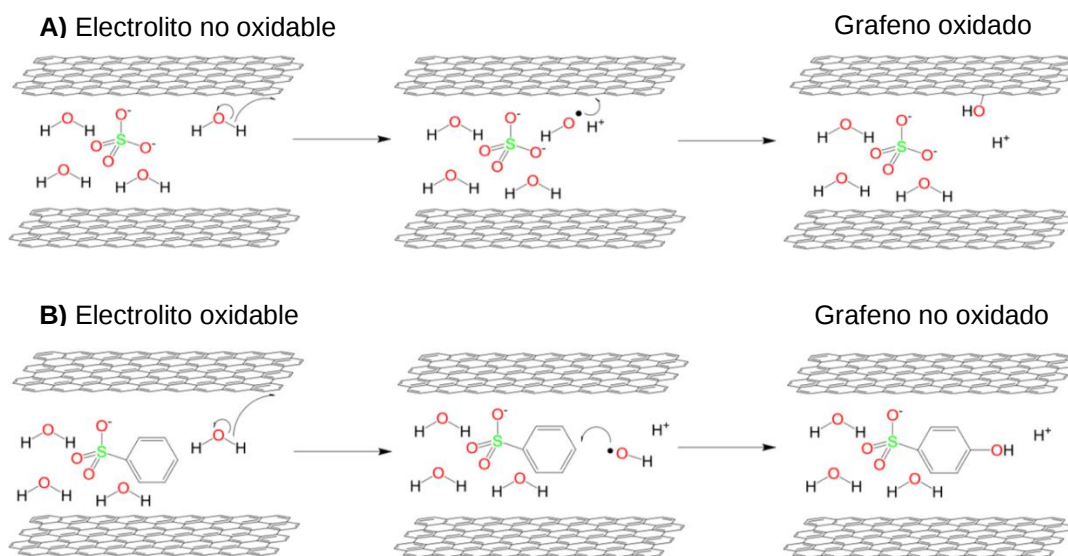


Figura 1.10. Esquema de la oxidación de productos utilizando láminas de grafito en electrolitos (a) que no se oxidan fácilmente y (b) fácilmente oxidables [7]

Para mitigar este efecto, es posible utilizar un electrolito que sea fácilmente oxidable. Cuando se aplica el potencial en presencia de un electrolito de este tipo, es más fácil oxidar al electrolito que a la lámina de grafito. La Figura 1.10b muestra un esquema de este proceso, ilustrando cómo la presencia de un electrolito fácilmente oxidable resulta en la oxidación del electrolito, protegiendo las láminas de grafito y conservando su calidad.

1.4.3. Intercalación iónica electroquímica empleando surfactantes

En los últimos años, se ha observado un creciente interés en el uso de surfactantes para la exfoliación electroquímica de grafeno [9]. Los surfactantes, debido a sus propiedades anfifílicas, pueden adsorberse tanto a la superficie de un electrodo cargado por su parte polar, así como a las láminas de grafeno por la parte apolar.

Cuando las láminas de grafeno son exfoliadas en el medio disperso, el surfactante ayuda a estabilizarlas, evitando la re-agregación y manteniendo la dispersión. En algunos casos, esto permite la obtención de grafeno coloidal, la cual permite la estabilidad de las partículas en un medio disperso aparentando ser una mezcla homogénea. El grafeno coloidal tiene varias aplicaciones importantes, incluyendo el desarrollo de tintas conductoras, recubrimientos transparentes y materiales compuestos avanzados [28].

Sin embargo, el uso de surfactantes en la exfoliación electroquímica tiene una principal limitación al intentar recuperar el grafeno por filtración, es difícil remover completamente el surfactante, ya que queda fuertemente adherido a las láminas de grafeno debido a las interacciones que pueden presentar [9]. Esto puede comprometer las propiedades del grafeno y limitar su aplicabilidad en ciertos contextos donde se requiere un material puro.

Una alternativa de material que se ha reportado que tiene la capacidad de dispersar al grafeno en medio acuoso al igual que los surfactantes es la polianilina sulfonada (SPAN), la cual pertenece al grupo de los polímeros conductores electrónicos. La SPAN puede interactuar de manera efectiva con las láminas de grafeno durante el proceso de intercalación electroquímica, facilitando la exfoliación y estabilización de las láminas en la suspensión, además de que es fácil de remover por alta solubilidad. Esta estrategia no solo mejora la eficiencia del proceso, sino que también simplifica la

recuperación del grafeno, ofreciendo un método más práctico y efectivo para la producción de grafeno de alta calidad.

1.5. Polímeros conductores electrónicos

Los son macromoléculas compuestas por la repetición de unidades estructurales llamadas monómeros. Los polímeros pueden ser naturales, como los azúcares y polipéptidos, o sintéticos, como el PVC y el nylon. Los polímeros sintéticos, comúnmente conocidos como plásticos, son ampliamente reconocidos por sus excelentes propiedades aislantes térmicas y eléctricas, lo que los hace ideales para una amplia gama de usos industriales y domésticos [29].

En las últimas décadas, la investigación ha revelado un nuevo tipo de polímeros, los polímeros conductores electrónicos (PCE). A diferencia de los plásticos tradicionales, los PCE pueden conducir electricidad de manera eficiente. Este descubrimiento ha abierto nuevas posibilidades para su aplicación en campos avanzados como la electrónica, la energía y la tecnología de sensores [30]. La capacidad de los PCE para combinar las ventajas de los polímeros convencionales con la conductividad eléctrica ha generado un gran interés en la comunidad científica y ha impulsado numerosos estudios sobre su síntesis, propiedades y aplicaciones potenciales.

1.5.1. Características generales de los PCE

Los PCE poseen propiedades intrínsecas únicas gracias a su estructura, que generalmente está formada por cadenas carbonadas con insaturaciones en un sistema conjugado, como se ilustra en la Figura 1.11. Este sistema permite que la molécula tenga un conjunto de orbitales p, originados de la superposición de orbitales atómicos p_z . La conjugación en estos polímeros resulta en una mayor deslocalización de los electrones a lo largo de la cadena principal.

Entre los PCE más comunes se encuentran el poliacetileno, polipirrol, politiofeno y polianilinas sustituidas (como las utilizadas en este trabajo). Estos polímeros destacan por su capacidad para conducir electricidad, lo que los hace especialmente útiles en diversas aplicaciones tecnológicas y científicas [31], [32].

A diferencia de los materiales poliméricos ordinarios, los PCE presentan colores muy intensos debido a la baja energía de transición entre sus orbitales moleculares $\pi \rightarrow \pi^*$. Su estructura química, con un sistema de enlaces conjugado, resulta en la formación de cadenas rígidas y planas que permiten una mayor superposición de los orbitales p_z y, por ende, una mayor deslocalización electrónica. Esta rigidez permite que las cadenas poliméricas se empaquen de manera muy ordenada y eficiente, unidas entre sí por fuerzas de Van der Waals. Aunque estas fuerzas intermoleculares no son muy fuertes, su generación a lo largo de toda la cadena polimérica produce un gran número de interacciones entre las cadenas, resultando en una fuerza relativamente grande que mantiene las cadenas unidas [32].

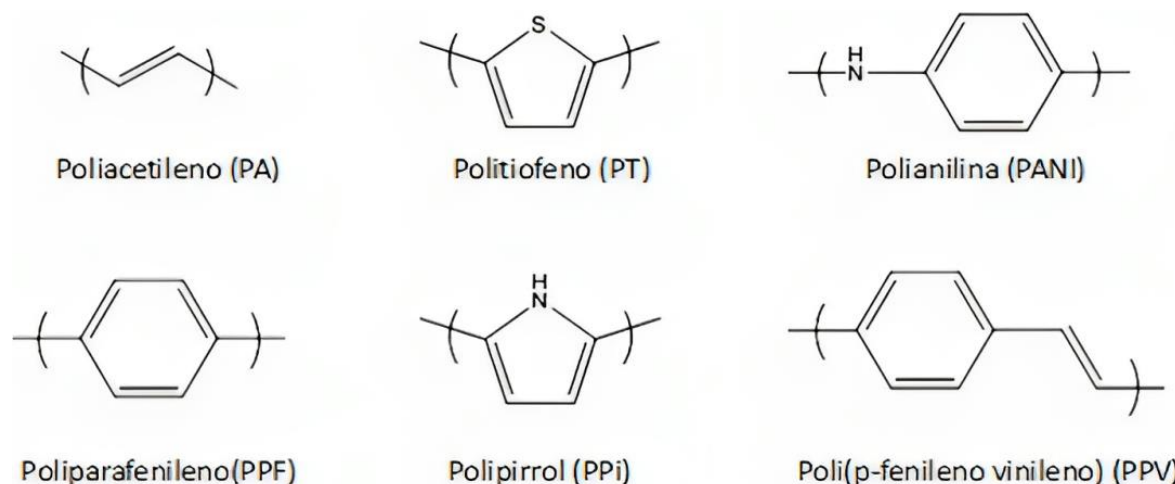


Figura 1.11. Estructura química de las unidades de los polímeros conductores más comunes en su estado neutral [32]

Cabe decir que este empaquetamiento eficiente se refleja a escala macroscópica como una extremadamente pobre solubilidad de los PCE. Las propiedades electrónicas de

los PCE varían ampliamente debido a factores como la estructura de su cadena principal, la presencia de grupos funcionales, su morfología y su estado de oxidación, ya que estos polímeros pueden someterse a transformaciones químicas o electroquímicas [32].

1.6. Polianilinas

Las polianilinas (PANI) son una clase de PCE cuya estructura se basa en la repetición de unidades reducidas y oxidadas, como se muestra en la Figura 1.12. Estas unidades pueden variar en proporción, con algunas cadenas predominando en grupos reducidos y otras en grupos oxidados. La PANI es uno de los polímeros conductores más extensamente estudiados debido a su estabilidad, facilidad de síntesis y propiedades ajustables.

El interés por la PANI se remonta a 1862, cuando Letheby reportó la obtención de un depósito verde oscuro sobre un hilo de platino al aplicar un potencial oxidativo en una solución de anilina [33]. A principios del siglo XX, alrededor de 1910-1912, se describió como un polímero que existía en cuatro diferentes estados de oxidación [34], pero su estructura precisa permaneció incierta hasta la década de 1980 [35]. En ese tiempo, se estableció que las PANI consisten en unidades monoméricas con enlaces entre el grupo amino y el anillo aromático en posición *-para*.

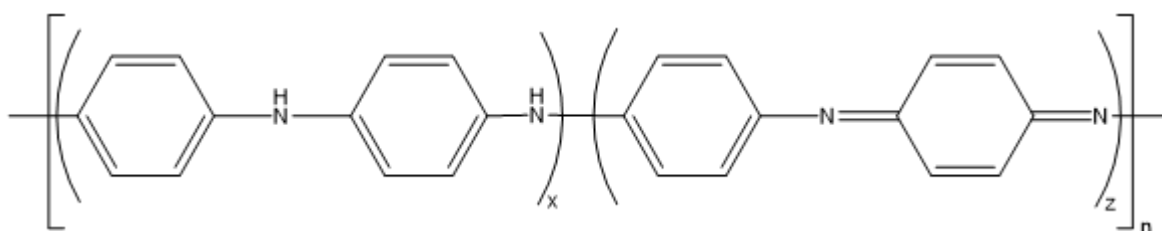


Figura 1.12. Fórmula general de las PANIs

El interés por las PANI no solo se debe a su conductividad eléctrica, sino también a su capacidad de cambiar sus propiedades eléctricas en función de su estado de oxidación, lo que las hace útiles en una variedad de aplicaciones [36]. Su capacidad de intercambiar iones con la solución mejora significativamente su conductividad, haciendo a las PANI aptas para aplicaciones electrónicas y electroquímicas. Además, la versatilidad en sus aplicaciones y la facilidad con la que pueden ser procesadas han mantenido a las PANI como un tema central en la investigación de polímeros conductores hasta el día de hoy.

1.6.1. Electro-síntesis de polianilinas

En los procesos de síntesis, es común que se realicen en fase homogénea. Sin embargo, la electro-síntesis ocurre en fase heterogénea porque el monómero de interés está en fase acuosa, mientras que los electrodos de trabajo son generalmente sólidos. En este contexto, la oxidación del monómero y el crecimiento del polímero ocurren en la interfase de un electrodo inerte polarizado anódicamente. Existen varias técnicas electroquímicas que pueden establecer las condiciones necesarias, pero se ha encontrado que la voltamperometría cíclica, con una ventana de potencial entre 0.0 y 1.0 V vs el electrodo normal de hidrógeno (ENH), produce películas de mayor homogeneidad.

Generalmente, los PCEs son muy poco solubles en solventes polares, y la PANI no es una excepción. Esta insolubilidad indica fuertes interacciones entre los anillos aromáticos debido a la coplanaridad entre regiones de distintas cadenas, las cuales son esenciales para la eficiente transferencia electrónica dentro del polímero [37].

La polimerización de anilinas mediante métodos electroquímicos requiere la aplicación de un potencial anódico, que genera cationes-radicales monoméricos (ver Figura 1.13) a altas concentraciones cerca del electrodo. Esta reacción depende claramente del pH [38]. El catión radical de anilina es estabilizado por deslocalización electrónica en el

anillo aromático y es crucial para el crecimiento del polímero a través de reacciones de acoplamiento radicalario.

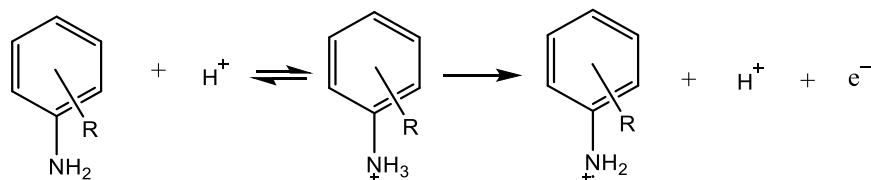


Figura 1.13. Formación electroquímica de un catión radical de una anilina sustituida en medio ácido

Sin embargo, a potenciales más altos, también puede formarse un catión nitrenio (Figura 1.14), aunque su función es secundaria y su producción en medios acuosos es muy baja, siendo más común en acetonitrilo [39].

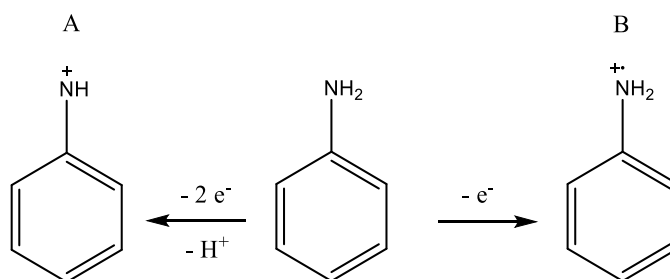


Figura 1.14. Posibles productos de la oxidación de la anilina a) catión nitrenio y b) catión-radical anilinio

Tras la formación del catión radical, comienza un proceso conocido como policondensación, en el cual dos cationes radicales monoméricos se combinan para formar dímeros tal como se muestra en la Figura 1.15) [31][40].

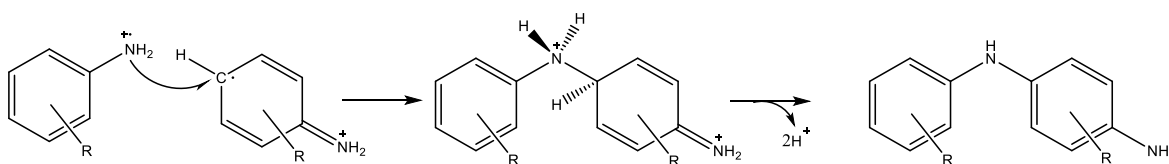


Figura 1.15. Formación de un dímero por cationes radicales de anilinas sustituidas

Una vez sintetizada la polianilina, esta puede describirse mediante estructuras tetraméricas, representando tres estados de oxidación distintos (Figura 1.16). Los nombres de estos estados de oxidación, propuestos por Green, se basan en los cambios cromáticos del polímero.

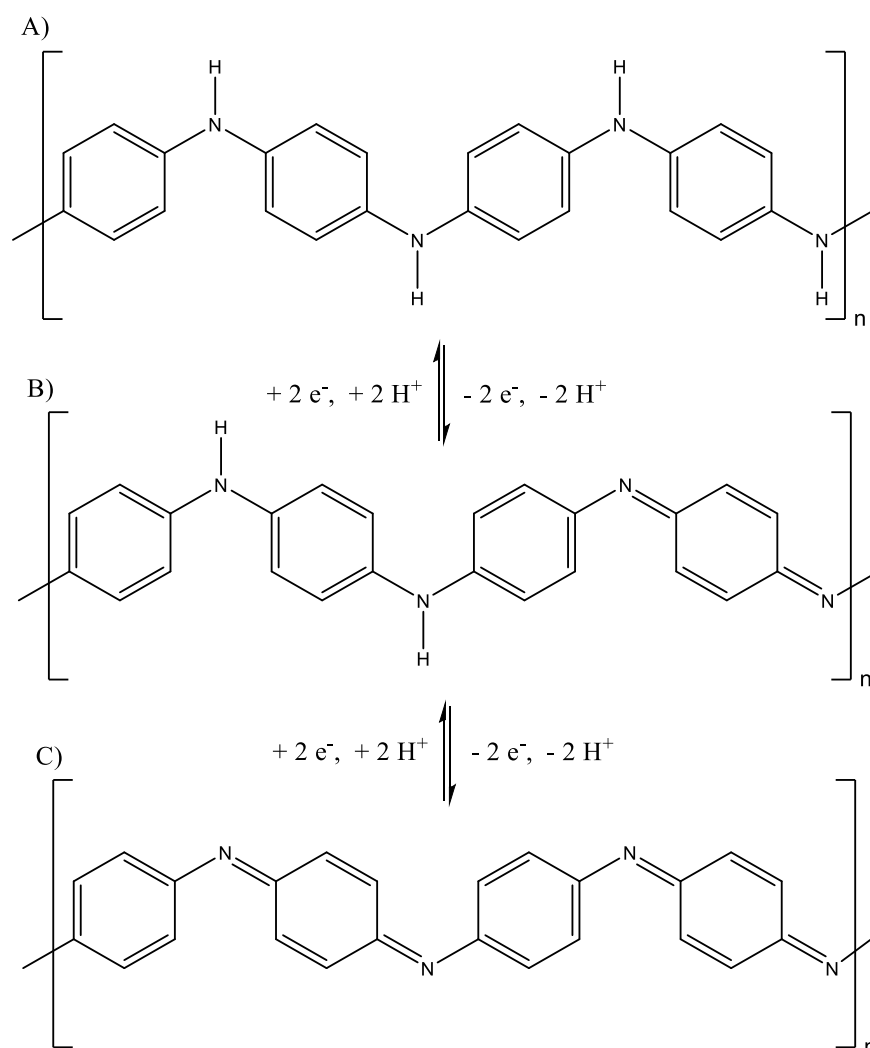


Figura 1.16. Reacciones electroquímicas y distintos estados de oxidación de la PANI: (a) leucoemeraldina, (b) emeraldina y (c) pernigranilina

La forma totalmente reducida es incolora (Figura 1.16a) y se llama leucoemeraldina, compuesta por fragmentos aril-amino. La forma parcialmente oxidada, denominada emeraldina (Figura 1.16b), presenta un color verde esmeralda y consiste en

fragmentos alternados de aril-amino y quinona-imino, cada segmento de cuatro unidades contiene un anillo en forma quinoidal. Finalmente, la forma totalmente oxidada, conocida como pernigranilina, tiene un color azul marino intenso y está compuesta por dos grupos quinoides en el tetrámero (Figura 1.16c) [34].

1.6.2. Polianilinas sulfonadas

Las polianilinas sulfonadas (SPAN) son una subclase de las PANIs, distinguiéndose por la sustitución de uno de los hidrógenos del anillo aromático con un grupo ácido sulfónico como se muestra en la Figura 1.17. Este tipo de PANIs fue pionero como polímeros autodopados solubles en agua, despertando un interés significativo debido a sus propiedades fisicoquímicas singulares, como su conductividad dependiente del pH y una mayor estabilidad térmica en comparación con las PANIs dopadas con HCl [41]. Además, las SPAN han demostrado ser más eficientes en aplicaciones como baterías recargables y control electroquímico de acidez y actividad enzimática. Para obtenerlas en forma insoluble, se suelen sintetizar copolímeros con anilina debido a su solubilidad inherente.

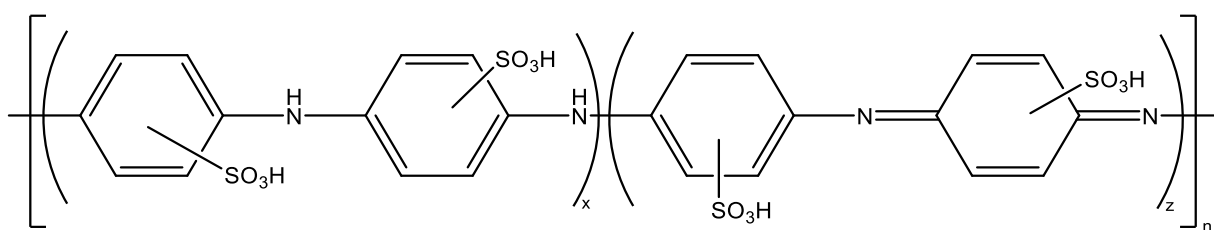


Figura 1.17. Fórmula general de las SPAN

1.7. Compositos de grafeno y polianilinas

Dispersar derivados de grafeno en medios acuosos es una tarea un tanto complicada debido a las interacciones π - π entre sus láminas, lo que conduce a la formación de aglomerados y, eventualmente, a su precipitación. Para abordar este problema, se han

utilizado surfactantes que mejoran la dispersión del grafeno, como se ha mencionado anteriormente. Sin embargo, se han reportado casos en los que se aprovechan las características únicas de las SPAN, especialmente por su gran solubilidad en medios acuosos, para facilitar la dispersión de las láminas de grafeno. La SPAN puede interactuar con las láminas de grafeno a través de interacciones π - π , promoviendo una dispersión más homogénea y estable [11].

Existen varios estudios donde se han utilizado métodos químicos para sintetizar estos compositos. Un ejemplo de ello es la oxidación química simultánea de anilina sulfonada in situ con grafeno para inducir la polimerización de la anilina sulfonada [11]. Otro método descrito es la sulfonación química de la emeraldina y la oxidación química de grafeno para la obtención de GO [42]. Estos compositos han demostrado formar suspensiones estables en medio acuoso durante varias horas. Sin embargo, en algunos casos, uno de los problemas observados es que, al intentar recuperar las láminas de grafeno, la polianilina suele permanecer adherida, lo que complica la separación de estos dos materiales [11].

Además, los compositos de grafeno y polianilinas sulfonadas no solo mejoran la dispersabilidad, sino que también exhiben propiedades electroquímicas notables. Por ejemplo, que estos materiales pueden alcanzar capacitancias de hasta 1019 F g^{-1} [11], lo que los ha hecho adecuados para la fabricación de microsupercapacitores [42].

Además de los métodos químicos, también se ha reportado la formación de estos compositos mediante métodos electroquímicos. Un estudio describe la oxidación electroquímica simultánea de un electrodo de grafito natural y ácido metanílico [14]. Este proceso demostró que el electrodo se expandía, aumentando progresivamente su corriente capacitiva, y que la SPAN quedaba retenida entre las láminas de grafito. Además de que en la solución resultante no solo estaba la SPAN, si no también se encontraban láminas de derivados de grafeno de gran tamaño.

La incorporación de SPAN ha demostrado ser una estrategia efectiva para dispersar grafeno en medios acuosos, superando las limitaciones de aglomeración y mejorando notablemente las propiedades electroquímicas de los compositos. Estos avances, tanto en estabilidad como en rendimiento, refuerzan el potencial de estos materiales



Justificación, hipótesis y objetivo

2.1. Justificación

La obtención de grafeno y sus derivados tienen una alta conductividad eléctrica y térmica, resistencia mecánica y gran área superficial específica, lo que los hace ideales para diversas aplicaciones tecnológicas. Sin embargo, su producción eficiente y escalable sigue siendo un desafío con las técnicas convencionales de síntesis de grafeno, que además, así como la generan residuos ambientalmente perjudiciales. En este contexto, la exfoliación electroquímica emerge como una alternativa prometedora, ofreciendo ventajas como menor consumo de reactivos y energía, y un proceso más controlado y eficiente.

No obstante, los métodos electroquímicos actuales presentan algunos retos, incluyendo el uso de grandes diferencias de potencial y ácidos corrosivos, que afectan tanto la sostenibilidad como la calidad del grafeno obtenido. Por ello, esta tesis propone una metodología más sostenible y ambientalmente amigable, utilizando potenciales menores y condiciones menos ácidas para reducir el impacto ambiental y mejorar la calidad del producto.

Un aspecto clave de esta propuesta es el uso de polianilina sulfonada (SPAN) como especie intercalante. La SPAN presenta grupos sulfonato cargados negativamente,

facilita la interacción electrostática con el electrodo polarizado y protege las láminas de grafito de la oxidación durante el proceso, asegurando una síntesis controlada y eficiente.

Esta investigación tiene el potencial de abrir nuevas oportunidades en el desarrollo de materiales avanzados, particularmente grafeno, contribuyendo con una metodología sostenible y con la generación del conocimiento, comprendiendo la química detrás de la técnica electroquímica de síntesis propuesta.

2.2. Hipótesis

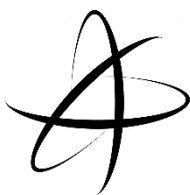
El empleo de técnicas electroquímicas para la síntesis de derivados de grafeno, combinado con la incorporación de polianilina sulfonada como especie intercalante, permitirá obtener grafeno multicapa con un bajo grado de oxidación. Esto se logrará mediante la formación de compuestos de intercalación que resultan de la interacción electrostática entre la polianilina sulfonada y una superficie gráfitica polarizada a potenciales anódicos. Se anticipa que estas condiciones electroquímicas más suaves, caracterizadas por menores diferencias de potencial y menor acidez, posibilitarán una síntesis más eficiente y promoverán la formación de estructuras laminares de alta calidad.

2.3. Objetivo general

Realizar la síntesis electroquímica de unas cuantas láminas de grafeno por intercalación/exfoliación de grafito natural empleando como intercalantes ácido sulfúrico y una SPAN.

2.4. Objetivos específicos

- 1) Sintetizar electroquímicamente el poli(ácido metanílico) sobre un electrodo de platino a partir de una solución de ácido metanílico.
- 2) Estudiar el proceso de intercalación/exfoliación en presencia y ausencia de SPAN.
- 3) Caracterizar el material delaminado durante el proceso, tanto el que se mantiene en la superficie del electrodo, como el que disperse en el medio.



CAPÍTULO 3

Metodología

En este capítulo se describen las sustancias, equipos y procedimientos empleados en la oxidación electroquímica de ácido metanílico y así como la intercalación del grafito con la polianilina sulfonada. Así como las técnicas y equipos empleados en la caracterización de los productos obtenidos de este tratamiento electroquímico tanto en la superficie del electrodo, como en la solución de trabajo.

3.1. Reactivos

Todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico y se emplearon sin ningún pretratamiento adicional. Los reactivos utilizados fueron: (a) polvo de grafito natural de la marca Alfa-Aesar, su pureza fue de 99.9995% y el tamaño de partícula de 2-15 μm ; (b) aceite mineral (nujol) Sigma-Aldrich; (c) ácido metanílico (AM) con una pureza >98% de la marca Avocado, este reactivo es un polvo sólido, (d) ácido sulfúrico (H_2SO_4) con una pureza de 98% de la marca Merck, (e) cristales de ferrocianuro de potasio trihidratado ($\text{K}_4\text{Fe}[\text{CN}]_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) con una pureza >98.5% de la marca SIGALD, (f) cristales de ferricianuro de potasio ($\text{K}_3\text{Fe}[\text{CN}]_6$) con una pureza >99.0% de la marca SIGALD (g) hidroquinona en polvo con una pureza >99.0% de la marca sigma-aldrich, (h) nitrato de potasio (KNO_3) con una pureza del 99.4% de la marca Fermont, (i) polvo de óxido de grafeno (GO) de la marca Aldrich, (j) polvo de óxido de grafeno reducido (rGO) de la marca Aldrich y (k) N-N dimetilformamida de la marca sigma-aldrich con un 99.8% de pureza.

3.2. Preparación de disoluciones y electrodos

3.2.1. Preparación de disoluciones

Todas las soluciones fueron preparadas con agua desionizada con una resistividad de 18 M Ω cm. Primero, se preparó una disolución de AM con una concentración de 50 mmol L^{-1} a partir del reactivo en polvo con agua desionizada. Esta solución se utilizó como solución madre para preparar dos soluciones más diluidas a concentraciones de 25 y 10 mmol L^{-1} .

Por otro lado, se elaboró una solución de H_2SO_4 4 mol L^{-1} a partir del reactivo concentrado al 98% de pureza, del cual se realizó la corrección de la pureza. La

concentración de esta solución no fue estandarizada mediante otras técnicas para identificar su concentración verdadera.

Posteriormente, se prepararon diversas soluciones con una concentración de 25 mmol L⁻¹ de AM y H₂SO₄, variando la concentración de este último desde 0 hasta 1.8 mol L⁻¹. Para ello, se emplearon la solución madre de AM y la solución de H₂SO₄ previamente preparadas. Este procedimiento se llevó a cabo agregando un volumen de 5 mL de la solución de AM y distintos volúmenes de la solución de H₂SO₄, tal como se detalla en la Tabla 3.1 y posteriormente la solución se llevó a un volumen total de 10 mL con agua desionizada.

$V_{H_2SO_4} / \text{mL}$	$C_{f H_2SO_4} / \text{mol L}^{-1}$
0.0	0.0
1.0	0.4
2.0	0.8
3.0	1.2
4.0	1.6
4.5	1.8

Tabla 3.1. Relación de volúmenes tomados de la solución madre de H₂SO₄ y la concentración final esperada al llevar este volumen a 10mL utilizando agua desionizada y solución de AM

Para la preparación de las soluciones utilizadas en la evaluación electroquímica de hidroquinona y ferricianuro, se siguió un protocolo específico para asegurar la precisión y la reproducibilidad de las mediciones.

La solución de ferricianuro se preparó utilizando una concentración de 3 mmol L⁻¹ de K₄[Fe(CN)₆] y 3 mmol L⁻¹ de K₃[Fe(CN)₆]. Esta combinación se utilizó para tener el par redox de hierro (II) y hierro (III) en la misma concentración. Además, se añadió una cantidad de 1 mol L⁻¹ de KNO₃ como electrolito soporte. Todas las sales utilizadas para preparar esta solución se obtuvieron en forma de polvo sin deshidratar, y no se realizó

ninguna corrección en el cálculo de las concentraciones debido a la hidratación de las sales.

Para la preparación de la solución de hidroquinona, se disolvió hidroquinona ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$) a una concentración de 10 mmol L^{-1} en una solución previamente preparada de H_2SO_4 a 0.6 mol L^{-1} . Al igual que en el caso de la solución de ferricianuro, la hidroquinona utilizada estaba en forma de polvo y no se tomó en cuenta ninguna corrección de concentración relacionada con la hidratación del polvo.

Antes de cada experimento las disoluciones se burbujearon con nitrógeno gas (N_2) en una relación de medio minuto por mililitro de disolución, esto para eliminar el oxígeno presente, el flujo de gas no se mantuvo sobre la solución durante el transcurso del experimento.

3.2.2. Preparación de una solución con polianilina sulfonada

Para obtener una solución con polianilina sulfonada (SPAN) se parte de una solución de 25 mmol L^{-1} de AM y 0.6 mol L^{-1} en H_2SO_4 y se realiza una oxidación electroquímica del AM sobre un electrodo de lámina de platino. La electrooxidación se realizó aplicando 60 barridos de potencial entre 450 y 1200 mV. Los barridos se realizaron en el sentido anódico con voltamperometría cíclica hasta completar 30 ciclos comenzando en sentido anódico. El electrodo de trabajo fue una lámina cuadrada de platino que fue previamente limpiado como se describe en el anexo I y cuya área electroactiva es de 1.4962 cm^2 la cual fue obtenida a través de la carga transferida en la reacción de reducción del hidrógeno en el último ciclo de limpieza del electrodo.

3.2.3. Preparación de los electrodos de pasta de carbono

Los electrodos de pasta de carbono (EPC) se prepararon mezclando hasta homogeneizar grafito natural y aceite mineral (nujol), en una proporción 70-30% en masa Grafito-nujol.

La pasta resultante se colocó en dos jeringas de diferente capacidad: insulínicas de 1 mL y de 10 mL. Una vez introducida la pasta, se comprimió hasta eliminar los espacios vacíos. La superficie geométrica transversal de la jeringa era de forma circular con diámetros de 5 mm y 19 mm, respectivamente. El contacto electrónico se realizó a través de un alambre de cobre introducido por la parte superior de la jeringa.

La renovación de la superficie del electrodo se realizó empujando ligeramente la pasta por la parte inferior, aproximadamente 0.5 mm de espesor, y retirando el excedente sobre una hoja de máquina para obtener nuevamente una superficie plana. Cuando la superficie del electrodo no estaba limpia, fue necesario repetir este procedimiento.

3.3. Equipos y condiciones experimentales utilizadas

3.3.1. Métodos electroquímicos

Para los experimentos electroquímicos, se utilizó un potenciostato/galvanostato BASi-Epsilon, controlado por el software BASi Epsilon-EC versión 1.31.65. NT (Bioelectroanalytical System Inc., West Lafayette, IN, USA). El sistema electroquímico consistió en una celda de tres electrodos: un electrodo de referencia Ag/AgCl en KCl 3 mol L⁻¹, un contraelectrodo de alambre de platino (Pt) y diversos electrodos de trabajo.

Los electrodos de trabajo empleados fueron un electrodo de disco de platino BASi con un diámetro de 1.6 mm y láminas de platino a los cuales se les determinó el área electroactiva mediante la carga transferida en la reducción del hidrógeno en el último ciclo de limpieza del electrodo. También se utilizaron los EPC preparados con diámetros de 5 y 19 mm de los que se utilizó el área geométrica debido a que el área electroactiva puede variar con los tratamientos electroquímicos aplicados.

3.3.1.1. Modificación electroquímica del EPC

La modificación del electrodo se realizó por voltamperometría cíclica aplicando en la mayoría de los casos 10 ciclos de barrido de potencial en una ventana de 200 a 1350 mV a una velocidad de barrido de 5 mV s^{-1} , con excepción de la evaluación de la respuesta electroquímica de distintos analitos utilizando un EPC modificado el cual solo se realizaron 5 ciclos de barrido para la modificación electroquímica del EPC (ver sección 4.3.1.5) y la modificación electroquímica que se hizo de manera exhaustiva utilizando 200 ciclos de barridos de potencial (ver sección 4.3.3.6).

Exceptuando las modificaciones realizadas en el Anexo II “Obtención de las condiciones para la intercalación de la SPAN”, todas las modificaciones de los EPC fueron realizadas en una solución de AM y H_2SO_4 previamente tratada con barridos de potencial utilizando un electrodo de platino para la obtención de la SPAN en solución.

3.3.1.2. Obtención de una Suspensión de un Exfoliado de Grafito sobre una Solución con SPAN

Para la obtención de una suspensión de un exfoliado de grafito se utilizó un EPC con un diámetro de 19 mm, sobre el cual se realizó una modificación electroquímica en una solución de SPAN. Las condiciones utilizadas fueron una ventana de potencial

que va desde 200 mV hasta 1350 mV comenzando en sentido anódico y realizando 200 ciclos a una velocidad de barrido de 5 mV s^{-1}

3.3.1.3. Modificación de electrodos de platino

Se realizaron modificaciones tanto en discos como en láminas de platino. Primeramente, estos electrodos fueron limpiados como se describe en el Anexo I. Posteriormente se llevaron a cabo tres tipos distintos de modificaciones utilizando dos métodos diferentes. Los detalles sobre el nombre de la muestra, el método utilizado para la modificación del electrodo y la matriz de la suspensión del exfoliado electroquímico empleada para dicha modificación se encuentran en la Tabla 3.2.

Nombre del electrodo	Método de modificación	Matriz de suspensión
Dep-Electro	Voltamperometría cíclica	SPAN
Dep-SPAN-exf	Goteo	SPAN
Dep-DMF-exf	Goteo	DMF

Tabla 3.2. Métodos de modificación de electrodos de Pt

El electrodo Dep-Electro se modificó mediante voltamperometría cíclica, utilizando una ventana de potencial de -220 mV hasta 750 mV empezando en sentido anódico y realizando 75 ciclos. Se empleó una suspensión de exfoliado electroquímico para esta modificación.

Para los electrodos Dep-SPAN-exf y Dep-DMF-exf, se realizaron depósitos mediante un método de goteo. La única diferencia entre estas muestras fue la solución utilizada. Para el primero de ellos, se utilizó la suspensión del exfoliado electroquímico con SPAN tal como se explica en la sección 3.3.1.2 más atrás. En el segundo de ellos, se utilizó el exfoliado obtenido electroquímicamente, cuya matriz acuosa fue filtrada, lavado con agua, y resuspendido en dimetilformamida.

Ambos depósitos fueron expuestos a una corriente de aire caliente a 80°C durante 3 minutos para acelerar la evaporación del medio y se dejaron reposar durante dos días para asegurar que el depósito se fijara adecuadamente sobre la superficie del platino.

3.3.1.4. Respuesta electroquímica de hidroquinona y ferricianuro

Se vertió la solución de ferricianuro en la celda electroquímica. Se realizó un ciclo con voltamperometría cíclica para registrar la respuesta electroquímica del ferricianuro en el EPC limpio y el EPC modificado. Las mediciones se obtuvieron en una ventana de potencial de -100 mV a 700 mV para el electrodo limpio y 200 mV a 700 mV para el EPC modificado, ambos con una velocidad de barrido de 10 mV s⁻¹.

El procedimiento se repitió con la solución de hidroquinona, registrando las voltamperometrías cíclicas para identificar los picos redox característicos de la hidroquinona en el EPC simple, el EPC modificado. Las mediciones se realizaron en una ventana de potencial de 150 mV a 1000 mV para el electrodo limpio y 150 mV a 900 mV para el EPC modificado, ambos con una velocidad de barrido de 20 mV s⁻¹.

Para el caso de los electrodos de platino limpio y modificados se repitió el mismo procedimiento y se utilizó una ventana de potencial que va desde 0 mV a 500 mV a una velocidad de barrido de 10 mV s⁻¹ para la solución con fericianuro y 0 mV a 900 mV a una velocidad de barrido de 20 mV s⁻¹ para la solución de hidroquinona.

3.3.1.5. Respuesta electroquímica del EPC modificado

Para evaluar la respuesta general del electrodo, se realizaron mediciones utilizando voltamperometría cíclica. Estas mediciones se llevaron a cabo en una ventana de potencial que abarca desde -500 mV hasta 1350 mV, realizando un solo ciclo a una

velocidad de barrido de 5 mV s^{-1} . Este procedimiento permitió obtener una visión general del comportamiento electroquímico del EPC.

Además, se efectuaron mediciones específicas en los electrodos modificados para cuantificar la cantidad de SPAN adherida a la superficie del electrodo. Estas mediciones se centraron en la región de potencial donde se observan los picos característicos de la SPAN. La ventana de potencial utilizada para estas mediciones fue de 270 mV a 720 mV empezando en sentido anódico, y se realizaron barridos a diferentes velocidades, que varían desde 1 hasta 100 mV s^{-1} .

3.3.1.6. Espectroscopía de impedancia electroquímica

Para la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés), se realizaron dos tipos de mediciones. En primer lugar, se llevaron a cabo espectroscopías en EPC tanto limpios como modificados. Estas mediciones se realizaron a un potencial de 800 mV con una amplitud de onda de 10 mV, en una solución de H_2SO_4 al 0.6 mol L^{-1} . Las mediciones abarcaron un rango de frecuencias de 50 kHz a 50 mHz y se tomaron un total de 100 puntos.

En segundo lugar, se efectuaron espectroscopías en electrodos de disco de platino, tanto limpios como modificados con algún depósito. Para el caso del electrodo limpio las mediciones se llevaron a cabo a un potencial de 500 mV, con una amplitud de onda de 10 mV. En los electrodos de platino limpios, se realizaron mediciones en distintas soluciones de SPAN con un algún derivado de grafeno o con el exfoliado de grafeno y en una solución de H_2SO_4 . En los electrodos modificados, las mediciones se tomaron solamente en la solución de H_2SO_4 . El rango de frecuencias utilizado fue de 20 kHz a 50 mHz utilizando el mismo potencial y se tomaron igualmente 100 puntos de medición

3.3.2. Métodos espectroscópicos

Las mediciones de espectrofotometría UV-Vis se realizaron utilizando un espectrofotómetro Genesys 10S UV-Vis. Se empleó una celda de cuarzo con un espesor de 10 mm a temperatura ambiente.

Para las determinaciones de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier y reflectancia total atenuada (FTIR-ATR), se utilizó un equipo Thermo Scientific Nicolet iS 50 FT-IR con ATR.

Los espectros Raman se obtuvieron utilizando un equipo InVia MICRORAMAN de RENISHAW, con un láser HeNe de 30 mW. Se empleó una longitud de onda de 532 nm a temperatura ambiente.

Los difractogramas obtenidos por difracción de rayos X (XRD) se obtuvieron en un difractómetro de rayos X marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con un detector de ojo de Lince y una lámpara de tubo de cobre con una longitud de onda de 1.5406 Å.

3.3.2.1. Espectroscopía Infrarrojo

Los espectros de infrarrojo para los EPC fueron obtenidos minutos después de terminar la modificación de los electrodos, en el proceso descrito en la sección 3.3.1.1, con el fin de evitar que las estructuras o láminas obtenidas en el momento colapsen o bien se vean modificadas con el paso del tiempo. En el caso de los espectros tomados en las láminas de Pt se tomaron posterior a el tratamiento realizado.

3.3.2.4. Espectroscopía Raman

Las muestras para espectroscopia raman únicamente fueron las láminas de platino con algún depósito realizado, estos espectros se tomaron cambiando la intensidad del haz de luz entre el 1 y el 5% de potencia con el fin de obtener espectros los más claro y definidos posibles ya que algunas muestras presentaron fluorescencia, además de que se tuvo un tiempo de exposición entre 10 y 15 s.

3.3.2.5. Difracción de rayos X

Las muestras difractadas por rayos X fueron únicamente las láminas de platino modificadas y se trabajó con una técnica de ángulo raso en modo de película en un rango de trabajo de 1 a 40° con un intervalo de 0.01° y un tiempo de exposición de 24 minutos.

3.3.2.6. Espectrofotometría UV-Vis

Con el fin de obtener espectros con una absorbancia baja, las muestras que contenían SPAN fueron diluidas tomando un volumen de 50 μL y añadiendo 950 μL de la solución de H_2SO_4 al 0.6 mol L^{-1} , como línea base se tomó la solución de H_2SO_4 0.6 mol L^{-1} .

3.3.3. Microscopía Electrónica de barrido y espectroscopía de energía dispersiva

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB) se obtuvieron con un equipo FEI-ESEM QUANTA FEG-250 para las muestras de las superficies de los EPC se utilizaron las condiciones a bajo vacío (50 Pa) y con un voltaje de 18 kV, para el caso de las láminas de platino se utilizó alto vacío con un voltaje de 20kV, en ambos

casos con un punto de 5.0. Además, a las muestras se les realizó un análisis de Energía dispersiva de rayos X (EDS por sus siglas en inglés) a un aumento de 5000x.



CAPÍTULO 4

Discusión de Resultados

En este capítulo se presentan y discuten los resultados más relevantes de este trabajo, cuyo objetivo es la producción de derivados de grafeno. La síntesis se realizó por intercalación/exfoliación electroquímica de grafito natural asistida por una polianilina sulfonada (SPAN). Para alcanzar este objetivo, el trabajo experimental se dividió en tres partes fundamentales:

1. Síntesis electroquímica de SPAN. En esta sección del trabajo se presentan los resultados de la electrosíntesis de SPAN. Ésta se realizó por electrooxidación del ácido metanílico (AM).
2. Estudio del proceso de intercalación del grafito contenido en un electrodo de pasta de carbono (EPC) en presencia de SPAN y H_2SO_4 . En este apartado se discuten los procesos electroquímicos presentados durante la intercalación electroquímica del grafito en presencia de SPAN y H_2SO_4 , así como la evolución de la composición de la solución de trabajo en el transcurso de la reacción.
3. La caracterización de los derivados de grafeno sintetizados. Durante el proceso de intercalación/exfoliación se producen derivados de grafeno, algunos de ellos se localizan en la superficie del electrodo, en tanto que otros son exfoliados y permanecen suspendidos en la solución de trabajo. Por lo tanto, la solución de trabajo y la superficie del electrodo fueron caracterizados por técnicas electroquímicas como impedancia y voltamperometría cíclica, así mismo se emplearon técnicas espectroscópicas como ultravioleta visible, difracción de rayos X (XRD), infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), Raman, energía dispersiva de rayos X (EDS) y microscopía electrónica de barrido (MEB).

4.1 Síntesis electroquímica de SPAN a partir de AM

Esta investigación inicia sintetizando la SPAN, debido a que es el elemento que se usó como surfactante durante la intercalación. Este polímero no se encuentra como producto comercial y es de suma importancia, debido a que la hipótesis de este trabajo establece que pudiera facilitar la intercalación y exfoliación electroquímica actuando como intercalante y/o surfactante.

La síntesis se realizó por polimerización electroquímica del AM que como se observa en la Figura 4.1, presenta un grupo sulfónico que le confiere al polímero resultante un carácter iónico, y en consecuencia solubilidad en medios acuosos como ha sido reportado con anterioridad [13].

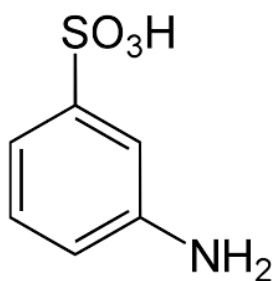


Figura 4.1. Estructura molecular del AM utilizado como monómero para la producción de la SPAN

La oxidación electroquímica del monómero se realizó en una solución formada por AM (25 mmol L^{-1}) y H_2SO_4 (0.6 mol L^{-1}). El volumen se redujo a lo mínimo, aproximadamente 30 mL, para propiciar la electrolisis masiva del monómero. Así mismo, se empleó una lámina de platino de gran superficie, 1.4962 cm^2 , esto con la finalidad de proporcionar la máxima área superficial, para facilitar la oxidación masiva del AM. La respuesta voltamperométrica obtenida durante el tratamiento es presentada en la Figura 4.2a, en el barrido directo se observa la formación de un pico de oxidación irreversible (pico A) centrado aproximadamente en 1100 mV, el cual puede ser asignado a la oxidación irreversible del AM [38]. En el barrido inverso (Figura 4.2a y su

recuadro), se puede apreciar una onda de reducción que no termina de formarse (B'), la cual corresponde a la reducción de los compuestos producidos en la oxidación asociada al pico A [43]. La falta de definición del pico B' pudiera deberse a que los productos formados se alejan de la superficie del electrodo por difusión, ya que estos son solubles.

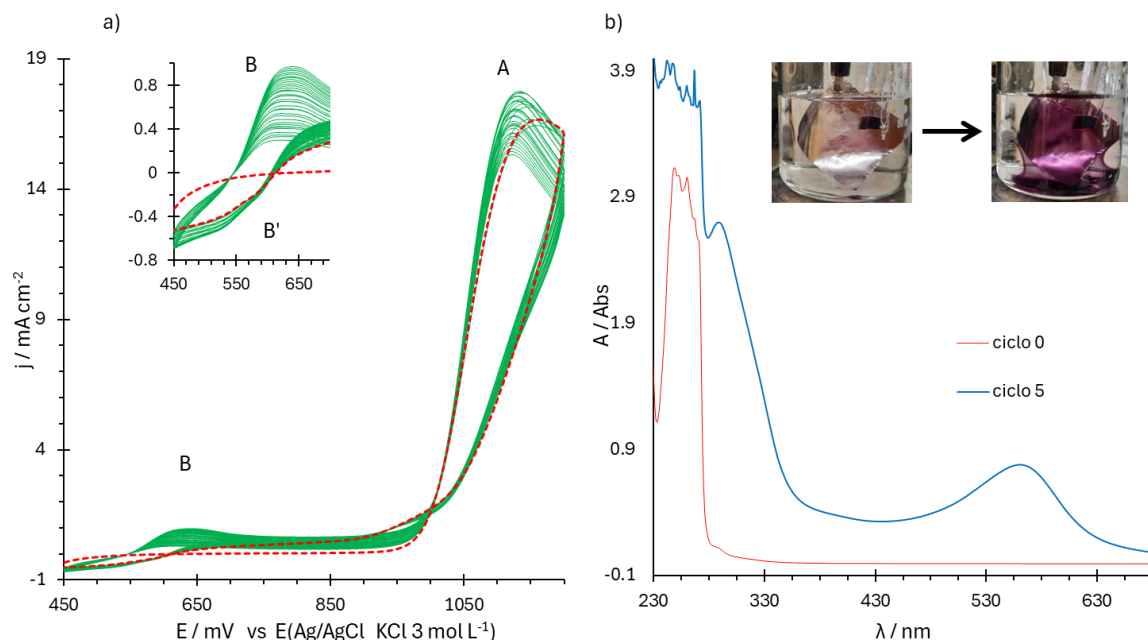


Figura 4.2. A) Voltamperograma obtenido durante la oxidación electroquímica de AM en un electrodo de Pt. La solución de trabajo estuvo formada por AM (25 mmol L^{-1}) disuelto en H_2SO_4 (0.6 mol L^{-1}). La velocidad de barrido fue de 5 mV s^{-1} . El primer barrido corresponde a la línea punteada roja. B) Espectro UV-Vis de la solución de trabajo antes y después de 5 ciclos realizados del tratamiento electroquímico. Recuadro: Fotografías de la celda electroquímica al inicio y al final del primer ciclo del tratamiento electroquímico.

En los barridos sucesivos se observa la contraparte anódica del pico B' (pico B). Además, se aprecia que la densidad de corriente de pico (j_p) del par redox B/B' no incrementa de manera notoria ni regular a cada ciclo de potencial, como se esperaría para un proceso que no está controlado por difusión. Este comportamiento es contrario a lo observado durante la síntesis electroquímica de depósitos de polianilina (PANI) [38] en la superficie del electrodo. Esto es debido a que la oxidación electroquímica

del AM no conduce a la formación de un depósito polimérico sólido en la superficie del electrodo, tal como se ha observado en trabajos previos para otras SPAN [44][45]. Esto se debe a que el grupo sulfónico le confiere solubilidad al polímero formado.

Durante la oxidación electroquímica se observa que la solución adquiere una coloración que, inicialmente es rosa, pero a medida que continua el tratamiento evoluciona a morado intenso, tal como se puede apreciar en el recuadro de la Figura 4.2b. Este cambio de coloración se atribuye a los productos solubles formados a partir de la oxidación del AM [45]. Para confirmarlo, la solución de trabajo fue analizada por espectroscopía de Ultravioleta-Visible (UV-Vis), antes y después de la aplicación de 5 ciclos de barridos de potencial, los espectros obtenidos son mostrados en la Figura 4.2b. Hay diferencias notables entre ambos espectros, lo que confirma la formación de nuevos productos durante el tratamiento. En el caso del espectro de la solución tratada presenta bandas observadas en espectros UV-Vis de SPAN [46] y PANI [47]. La banda ubicada entre 297 y 317 nm se ha atribuido a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$, en tanto que la banda con un máximo en 553 nm se ha asociado a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ entre unidades benzoicas y quinoidales. En contraste, la solución de AM sin tratamiento no presenta bandas en estas zonas. De esta forma, la oxidación electroquímica del AM da lugar a la formación de SPAN en la solución. Esto se deduce del hecho que el espectro UV-Vis corresponde al de las SPAN. No obstante, no hay certeza de que la totalidad del AM presente en la solución se haya transformado en SPAN o existan oligómeros del AM en la solución. Esto se refuerza por el hecho de que está confirmado la dificultad de formar polímeros de alto peso molecular a partir de anilinas sulfonadas, ya que la reactividad de estas moléculas es reducida debido al efecto electroatractor del grupo sulfónico [48].

4.2. Síntesis de derivados de grafeno por intercalación/exfoliación electroquímica asistida por SPAN

4.2.1. Estudio del proceso de intercalación/exfoliación de grafito natural empleando una solución formada por H_2SO_4 y SPAN

Una vez sintetizada la SPAN, se procedió a estudiar el proceso de intercalación. A fin de distinguir el efecto del SPAN en el proceso se inició evaluando la intercalación de grafito, en ausencia de SPAN. El grafito estudiado se contuvo en un electrodo de pasta de carbono (EPC). La respuesta obtenida se muestra en la Figura 4.3. En el primer barrido de potencial (línea roja) se observa que no hay procesos faradaicos importantes en casi todo el rango de potencial, hasta que se alcanza un potencial de 1200 mV, aparece una onda de oxidación (pico A), la cual puede estar relacionada con la intercalación del ion sulfato en las capas de grafito [49]. En el barrido inverso se presenta un pico ancho correspondiente a la desintercalación del ion sulfato (pico A'). A partir del segundo ciclo de potencial aparecen diferentes picos anódicos con su contraparte catódica (picos B/B' y C/C'), estas señales han sido asociadas a las diferentes etapas de intercalación/desintercalación del sulfato en el grafito [49]. Otra característica de las curvas de la Figura 4.3 es que los picos son los mismos y la corriente aumenta con cada ciclo de potencial, pero a partir de un determinado número de ciclos la corriente tiende a alcanzar un valor estacionario. El incremento en la corriente se ha atribuido a que, durante el proceso de intercalación, el ion intercalado produce un hinchamiento durante el proceso, induciendo un aumento irreversible del área superficial. El proceso de intercalación/desintercalación produce grietas en la superficie del electrodo, donde se hace el contacto eléctrico, induciendo que en un momento determinado la corriente alcance un valor estacionario [5].

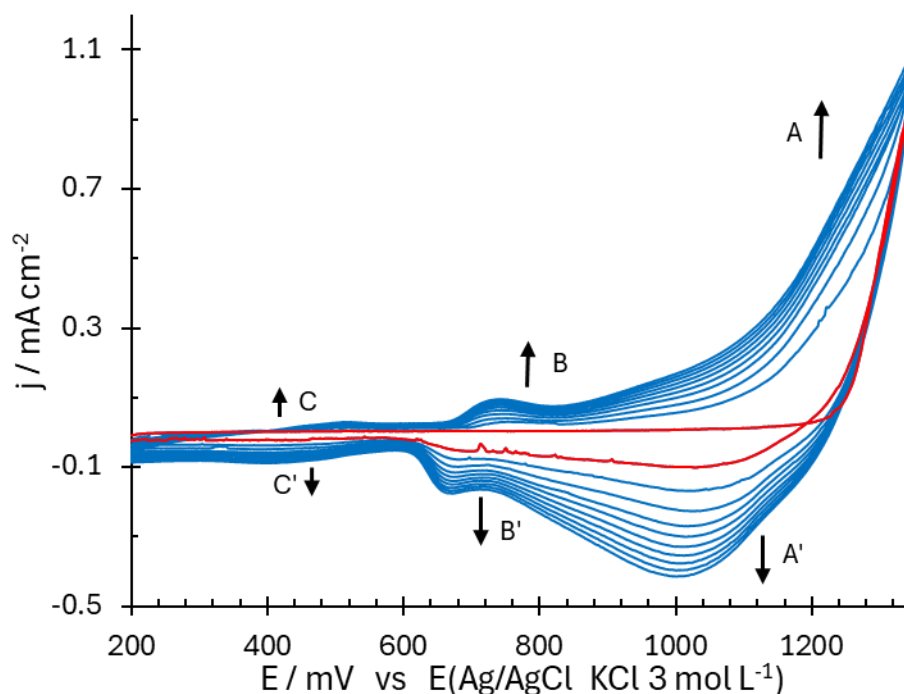


Figura 4.3. Voltamperogramas cíclicos obtenidos al aplicar barridos sucesivos de potencial a un EPC en una solución de H_2SO_4 (0.6 mol L^{-1}). La velocidad de barrido fue de 5 mV s^{-1} .

Una vez determinado el comportamiento en ausencia de SPAN, se procedió a evaluar el efecto de la SPAN en el proceso de intercalación, para esto se realizó de manera previa un estudio para fijar la concentración de SPAN, ácido sulfúrico y la velocidad de barrido (Anexo II). La intercalación se realizó aplicando barridos sucesivos de potencial entre 200 y 1350 mV a una velocidad de 5 mV s^{-1} debido a que con esta velocidad de barrido se le proporciona el tiempo a las especies electroactivas de intercalarse entre las láminas de grafito.

La respuesta obtenida durante el proceso de la intercalación electroquímica se presenta en la Figura 4.4a. En ella se puede apreciar que la respuesta es completamente distinta a la de la intercalación en ausencia de SPAN, lo que muestra que la SPAN tiene un efecto importante en la intercalación. Durante el primer barrido, iniciado en dirección anódica aparece un pico de oxidación irreversible (pico A) centrado aproximadamente en 1080 mV, el cual está asociado a la oxidación del AM.

La presencia de este pico confirma que, durante el tratamiento electroquímico realizado previamente para la formación de la SPAN, el AM no se agotó. Después del máximo se observa que la corriente permanece constante aproximadamente entre 1000 y 1200 mV, estas mesetas se presentan en voltamperogramas de intercalación y se han asociado a la difusión la especie electroactiva (SPAN) en las separaciones interlaminares del grafito [49]. A partir de 1200 mV se observa la aparición de una onda de oxidación (pico A) que se puede atribuir a otra etapa del proceso de intercalación y que corresponde a la curva observada en ausencia de SPAN.

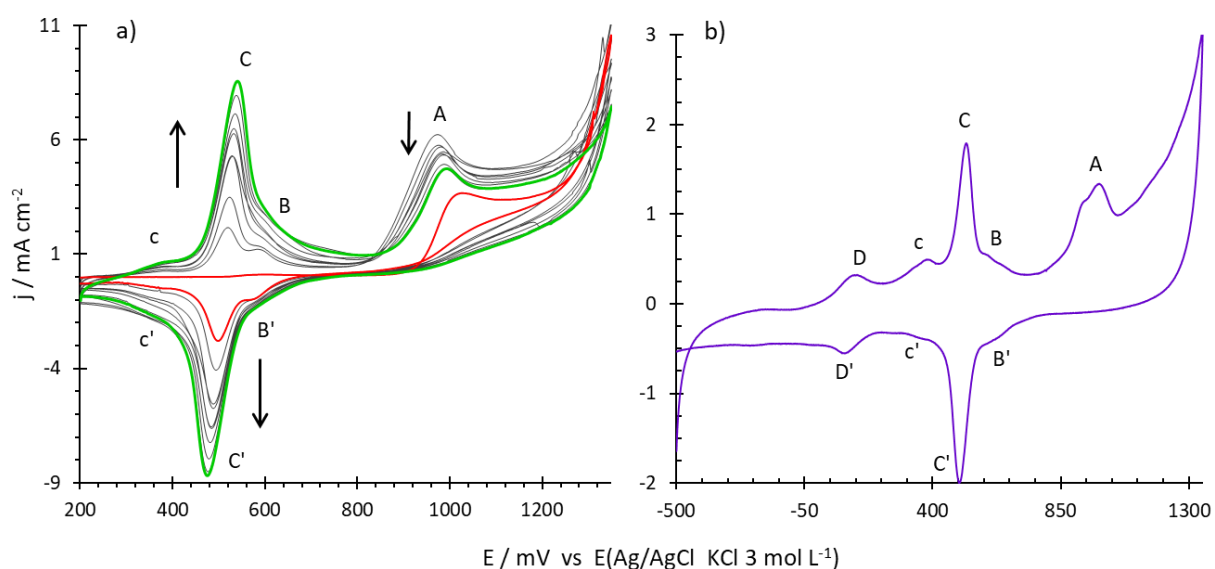


Figura 4.4. a) Voltamperograma de la intercalación electroquímica de SPAN sobre un EPC a una velocidad de barrido 5 mV s^{-1} , primer barrido resaltado en una línea roja y último barrido resaltado en línea verde. b) Espectro UV-Vis de la solución de trabajo antes (línea roja, ciclo 0) y después (línea azul, ciclo 10) de haber sido modificada electroquímicamente

Cuando se invierte el potencial se aprecia que la densidad de corriente se mantiene positiva y persiste la meseta. Esto es indicativo de que prosigue el proceso de intercalación aún en el barrido inverso. Asimismo, se presenta un entrecruce aproximadamente a 900 mV, los cruces de corriente se presentan cuando el producto de una reacción electroquímica introduce un nuevo par redox al sistema [50]. Al final de barrido se presentan dos picos (B' y C') correspondientes a la reducción del SPAN.

En efecto, la respuesta voltamperométrica de la polianilina sulfonada se caracteriza por presentar dos picos de reducción correspondientes a la reducción parcial y total del polímero [51]. También hay un tercer par redox (c/c') aproximadamente en 400 mV que se pudiera atribuir a la reducción del grupo quinona formado durante la oxidación del carbón [52] o a la desintercalación del ion sulfato. Este proceso también fue observado cuando la solución no contenía SPAN. La presencia de picos de la oxidación del monómero, del polímero e intercalación de sulfatos muestra que todos estos procesos tienen lugar durante los barridos de potencial.

En cuanto a la evolución de la respuesta con los barridos de potencial se observó que el pico de oxidación del monómero (pico A) se recorre a un potencial menor, probablemente debido a una adsorción de este producto en la superficie del electrodo, lo que facilita la oxidación, disminuyendo el requerimiento energético. En cuanto a la j_p de este pico, incrementó en el primer ciclo, lo que puede ser indicativo que el monómero se inmovilizó durante la intercalación. Sin embargo, a partir del tercer ciclo la j_p comienza a decrecer, lo cual podría ser atribuible a el agotamiento de la especie en solución, debido a que se está usando para la producción de SPAN.

En lo que se refiere a la evolución de los picos correspondientes al polímero (B/B') y (C/C'), así como el pico (c/c') con los barridos de potencial, se observó que el potencial se mantiene constante y la densidad de corriente incrementa de manera regular a cada ciclo de potencial. Así mismo, los picos son muy simétricos, ya que la corriente de oxidación y reducción son muy parecidas. Adicionalmente, la diferencia del potencial del pico anódico y catódico (ΔE_p) es muy pequeña. Este comportamiento es característico de la inmovilización de una especie durante los barridos de potencial [53]. La fijación de la especie se puede deber a que la SPAN se inmoviliza en los espacios interlaminares del grafito durante la intercalación.

Con el fin de confirmar la inmovilización del SPAN en la superficie del electrodo, éste se transfirió a una solución conteniendo únicamente electrolito soporte. El

voltamperograma obtenido se muestra en la Figura 4.4b, se puede observar prácticamente los mismos picos observados durante el proceso de intercalación, además de un proceso adicional (E/E') situado alrededor de 100 mV que puede corresponder a la intercalación. Esta respuesta prueba que el SPAN está inmovilizado en la superficie del electrodo. Sin embargo, se puede apreciar que la densidad de corriente disminuyó considerablemente con respecto a la presentada en el último ciclo de intercalación. Este decremento pudiera deberse a que parte de la superficie del electrodo fue exfoliada durante el enjuague y transferencia del electrodo. Finalmente, se realizaron barridos de potencial a diferentes velocidades de barrido en el electrolito soporte (curvas no mostradas), el gráfico de j_p contra velocidad de barrido, obteniéndose una línea recta, confirmando que se trata de una especie fija a la superficie del electrodo.

Además de seguir la evolución del electrodo durante el tratamiento, también se dio seguimiento a la evolución de la solución de trabajo. Para dar seguimiento se usó espectroscopía de UV-Vis. En la Figura 4.5 se muestran el espectro antes del tratamiento, que presenta los picos correspondientes al SPAN, que se localizan aproximadamente en 290 y 550 nm de acuerdo con lo discutido de la Figura 4.2. Después de transcurridos diez barridos de potencial, el espectro obtenido es ligeramente diferente al de la solución sin tratamiento, se puede observar que ambos presentan la misma señal y que la absorbancia incrementa con el tratamiento. Sin embargo, las bandas no aumentan su señal en la misma proporción. En efecto, la banda localizada alrededor de 550 nm cambia muy poco posterior al tratamiento electroquímico. En comparación, la banda localizada aproximadamente a 290 nm, tiene un incremento mucho mayor. Esto se debe a que existe un cambio de composición en la solución, ya que se ha observado en trabajos anteriores que el EPC se exfolia y los materiales resultantes del exfoliado también presentan una transición $\pi \rightarrow \pi^*$ sobreponiéndose ambas señales y haciendo que esta banda crezca en mayor proporción [14], que la localizada alrededor de 550 nm.

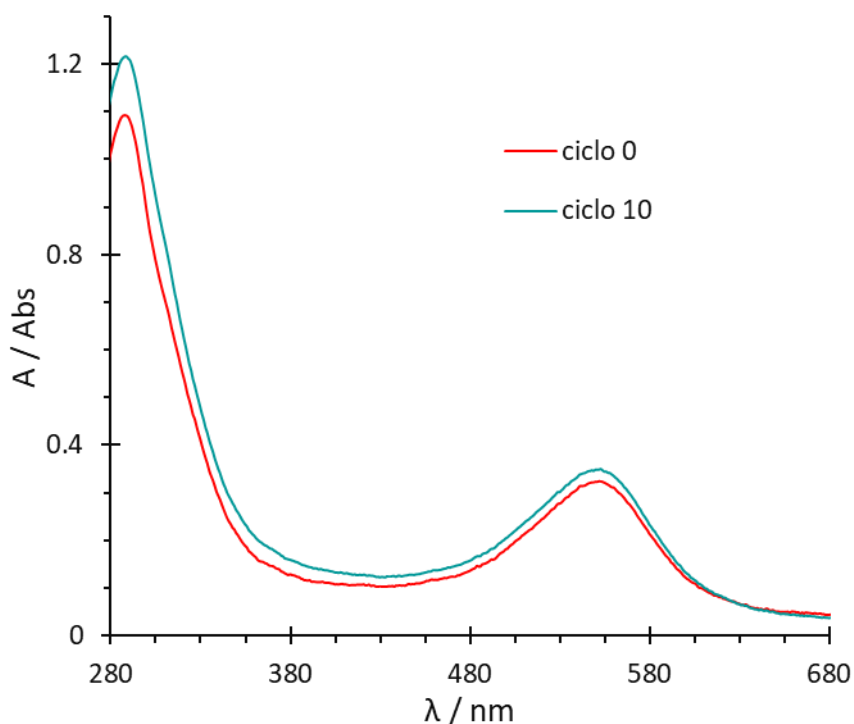


Figura 4.5. Espectro UV-Vis de la solución utilizada durante el proceso de intercalación antes y después del tratamiento electroquímico

Estos experimentos muestran que durante el tratamiento electroquímico se producen cambios importantes en la superficie del electrodo y en la solución de trabajo, congruentes con un proceso de exfoliación electroquímica.

4.2.2. Producción de derivados de grafeno por intercalación electroquímica asistida por SPAN

Los resultados anteriores permiten establecer que el tratamiento del EPC da lugar a la intercalación de la SPAN entre las láminas del grafito natural que compone el electrodo, facilitando así la exfoliación, lo que permite la obtención de una suspensión de material gráfitico exfoliado y una modificación de la superficie del electrodo. Para confirmar que el material exfoliado durante el tratamiento corresponde efectivamente a derivados de grafeno se procedió a llevar a cabo la intercalación/exfoliación

electroquímica de forma exhaustiva, para así obtener la mayor cantidad posible de material para su análisis.

De esta forma, los parámetros experimentales se adecuaron, se usó un EPC de mayor área superficial que el empleado en el estudio del proceso. Así mismo, el tiempo del tratamiento se incrementó, aumentando el número de barridos de potencial a doscientos. La respuesta obtenida se muestra en la Figura 4.6a, en la que se aprecia que el voltamperograma y la evolución de la corriente en los primeros ciclos es similar a la reportada en la Figura 4.4a, que se caracteriza por la j_p de los procesos asociados al SPAN (par B/B'), incrementan de manera uniforme a cada ciclo de potencial. Sin embargo, entre el vigésimo y trigésimo barrido de potencial se produce una disminución abrupta de la j_p , probablemente causada por cierto desprendimiento o exfoliación de la superficie del EPC como consecuencia de la delaminación excesiva en la zona. A partir del treintavo ciclo se reinicia el incremento de la j_p con los barridos de potencial, pero se observa que el aumento en corriente ya no es uniforme, sino que va decreciendo conforme incrementa el número de ciclos, hasta que la corriente no cambia con los barridos de potencial. El hecho de que la j_p se mantenga estacionaria indica que el tratamiento no induce un incremento de área (Figura 4.6b), lo cual se puede deber a que el material se exfolia y no se inmoviliza sobre la superficie del electrodo. Este resultado es congruente, con el hecho de que al finalizar los doscientos barridos de potencial, el EPC se exfolió considerablemente, aún al interior del contenedor de la pasta de carbono. También se observó que durante todo el proceso las j_p anódica y catódica fueron muy similares. Este comportamiento indica que se trata de un sistema donde los procesos directos e inversos de transferencia electrónica transcurren con la misma facilidad y eficiencia, acercándose al comportamiento teórico ideal de una reacción redox reversible [53].

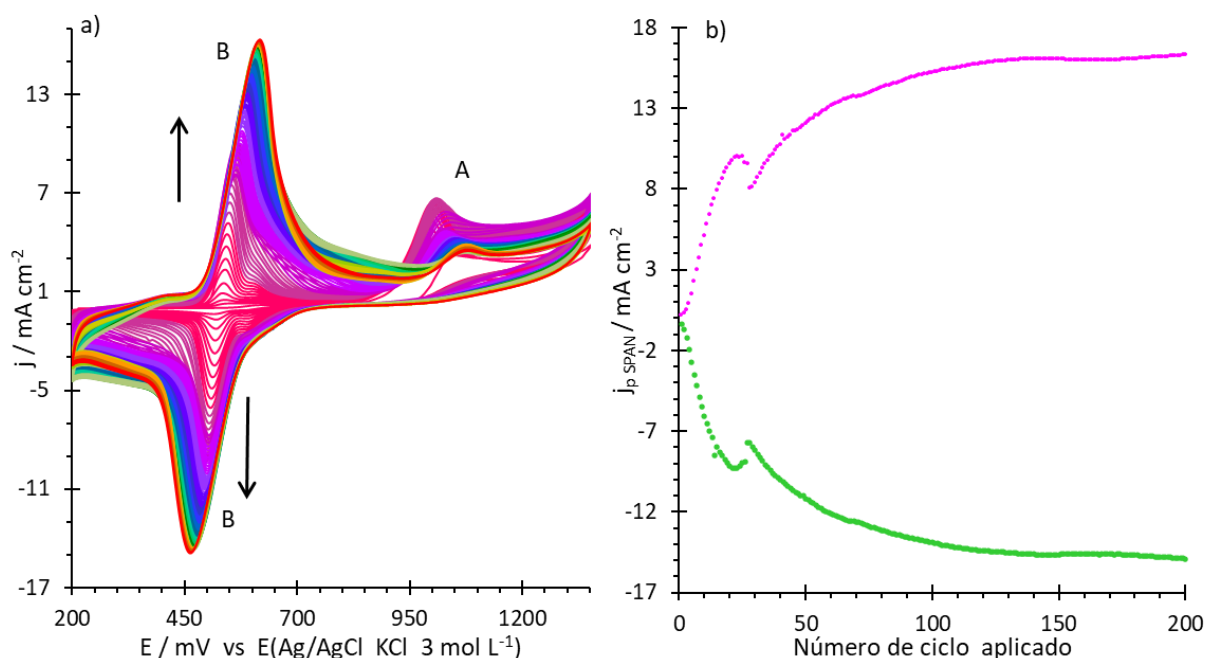


Figura 4.6 Respuesta potenciodinámica de un EPC registrada durante la realización de 200 ciclos de potencial, cada color corresponde a diez ciclos. La solución de trabajo estuvo formada por H_2SO_4 (0.6 mol L^{-1}) y SPAN. La velocidad de barrido fue de 5 mV s^{-1} . (b) Evolución de las j_p correspondientes al proceso redox B/B'. El valor de j_p no fue corregido.

Con la finalidad de monitorear in-situ los cambios en la composición química de la solución conforme aumenta el número de barridos aplicados al EPC para la intercalación/exfoliación, se extrajeron alícuotas de la solución de trabajo y se analizaron por UV-Vis. Las curvas obtenidas se muestran en la Figura 4.7, y presentan las bandas I y II, las cuales se asociaron al SPAN. La absorbancia de las bandas incrementa con los ciclos de potencial, indicando la formación de nuevas especies durante el tratamiento. No obstante, no aumentan en la misma proporción, ya que mientras que la banda II apenas crece, la banda I se agranda de manera más notoria, Esto indica que la banda I no está asociada únicamente al SPAN, sino a otro producto, el cual pudiera ser el grafeno multicapa o unas cuantas capas de grafeno, ya que presentan una banda en esta región, que se atribuye a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ [54].

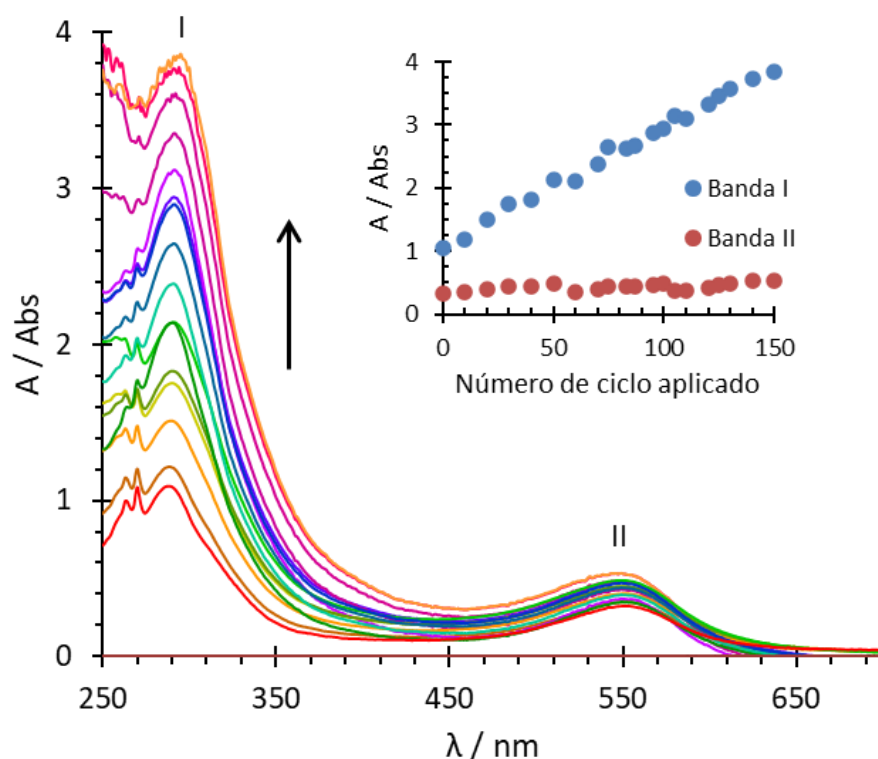


Figura 4.7. Evolución de los espectros UV-Vis de la solución de trabajo durante la modificación del EPC en la Figura 4.6, tomando en cuenta como línea base H_2SO_4 0.6 mol L^{-1} . Recuadro: Evolución de la absorbancia de las bandas I y II en función del ciclo de potencial aplicado.

Con el fin de confirmar que las bandas corresponden a dos compuestos diferentes, se obtuvo la relación de la banda I (A_I) y la banda II localizada en la región visible (A_{II}). La relación ($A_I A_{II}^{-1}$) se determinó a diferentes ciclos de potencial. Esto debido a que cada especie química en solución posee un valor característico de absortividad molar a una longitud de onda dada, la relación de absorbancias entre diferentes bandas de absorción debería idealmente mantenerse constante si la composición relativa de la solución no se altera significativamente durante el experimento. El gráfico obtenido (Figura 4.8) muestra claramente que $A_I A_{II}^{-1}$ es proporcional al número de barridos de potencial aplicados durante la modificación electroquímica del sistema, evidenciándose cambios en la composición de la solución de estudio durante el tratamiento electroquímico.

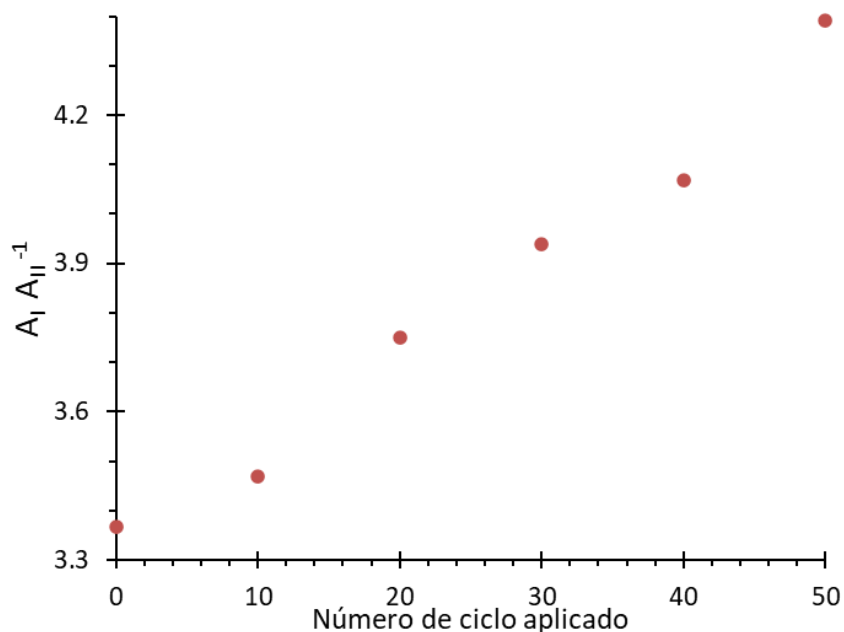


Figura 4.8. Evolución de la relación de bandas de los espectros UV-Vis tomando en cuenta la banda de absorción en la región visible de la SPAN (II) y la banda de la región UV (I) en función del número de ciclo aplicado durante el proceso de intercalación/exfoliación.

4.3. Caracterización de los productos obtenidos de la intercalación/exfoliación electroquímica asistida por la SPAN

En los resultados anteriores se observó que ambos, el EPC y la solución que se utilizó para el tratamiento, se modifican durante la exfoliación. Por lo cual se realizó un análisis exhaustivo de ambos, empleando diferentes técnicas.

4.3.1. Caracterización del EPC después de aplicar el tratamiento de intercalación/exfoliación electroquímica

Durante los estudios de los apartados anteriores se observó que el tratamiento de intercalación/exfoliación induce cambios en el EPC no modificado (EPC-NM) visibles a simple vista como la exfoliación de gran parte del EPC cuando se realiza el proceso

de forma exhaustiva o bien el abombamiento del EPC, cuando se aplican sólo unos cuantos barridos de potencial. A fin de definir los cambios inducidos durante el tratamiento se analizó la superficie del EPC modificado (EPC-M).

4.3.1.1. Evaluación electroquímica con voltamperometría cíclica

La primera evidencia electroquímica de cambios en la superficie del EPC, se advirtió en el cambio notorio del comportamiento voltamperométrico del EPC en electrolito soporte antes y después del tratamiento, tal como se discutió en la sección 4.2.1. A fin de comparar el comportamiento la respuesta potenciodinámica del EPC antes y después del tratamiento en la Figura 4.9 se muestran los voltamperogramas correspondientes, en donde se aprecia que las respuestas voltamperométricas son completamente diferentes indicando que se trata de dos electrodos distintos. Antes de la modificación, el voltamperograma del EPC-NM presenta los procesos asociados a la intercalación discutidos anteriormente, en tanto que el voltamperograma del EPC-M presenta picos correspondientes a la SPAN y al proceso de intercalación. Adicionalmente, se observa que la densidad de corriente capacitiva (j_c) es mucho más importante en el EPC-M en relación con el EPC-NM. El incremento de j_c pudiera deberse a la separación que se produce entre las capas de grafito durante la intercalación [57] o bien a la formación de láminas de grafeno que se caracterizan por su gran capacitancia [58]. A fin de determinar si el proceso de intercalación se realiza únicamente en la superficie del electrodo o se puede llevar a cabo aún en el interior del EPC, se hizo un voltamperograma después de haber removido mecánicamente la pasta de carbono superficial aproximadamente 1 cm y renovado la superficie. La curva obtenida se muestra en la Figura 4.9, en donde se aprecia que el voltamperograma es prácticamente el mismo que el obtenido en la superficie del EPC-M, sólo que la corriente es considerablemente menor. Este comportamiento pone en evidencia que la inmovilización del SPAN no es un fenómeno meramente superficial, sino que tiene lugar también en el interior de la estructura porosa del material.

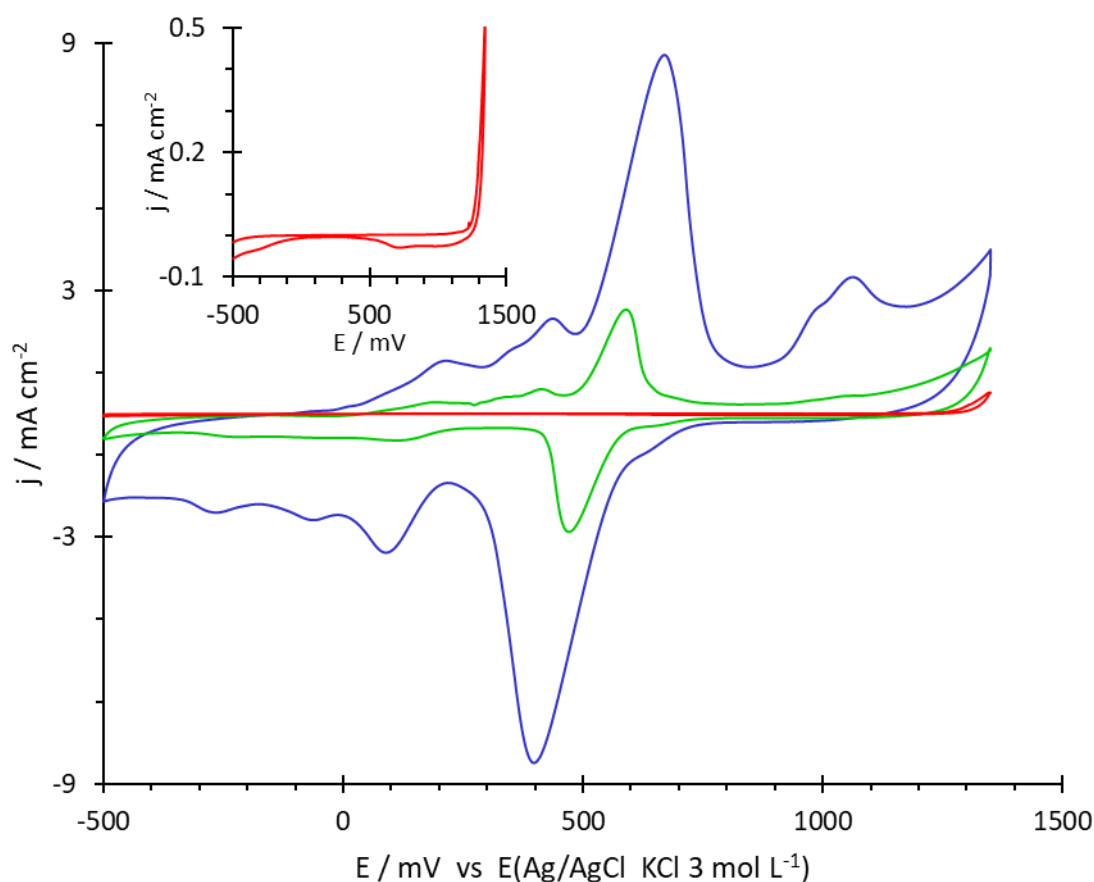


Figura 4.9. Respuesta voltamperométrica del EPC-NM (línea roja), EPC-M con 100 barridos de potencial en presencia de SPAN (línea azul) y EPC-M con 100 ciclos de potencial después de renovar la superficie retirándole una capa de aproximadamente 0.5 cm de espesor (línea verde). Recuadro: Agrandamiento del voltamperograma del EPC-NM

El análisis voltamperométrico pone en evidencia que el tratamiento lleva a la inmovilización de SPAN en la superficie del EPC-M y en su interior, así como la posibilidad de presencia de láminas de grafeno. El SPAN es un compuesto soluble en medios acuosos, su inmovilización pudiera deberse al proceso de intercalación o a la formación de láminas de grafeno durante el tratamiento, las cuales fijan por interacciones π - π al SPAN.

4.3.1.2. Caracterización del EPC por FTIR-ATR

El análisis electroquímico indica que el EPC-M contiene SPAN y posiblemente grafeno formado durante el tratamiento, con el fin de confirmarlo se obtuvieron los espectros FTIR-ATR de la superficie de los EPC-M y EPC-NM. Los espectros obtenidos se muestran en la Figura 4.10. El espectro del EPC-NM (línea verde) presenta bandas localizadas en 2927 y 2848 cm^{-1} , correspondientes al enlace C-H, lo cual es congruente con la composición química del nujol, el cual está formado por alcanos de alto peso molecular [59]. En el caso del EPC-M, se observaron varias bandas características de la polianilina como [44]: (a) la localizada alrededor de 3400 cm^{-1} , asociada al grupo estiramiento N-H; (b) la ubicada en 1660 cm^{-1} , asignada al doble enlace C=C, (c) las centradas en 2927 y 2848 cm^{-1} , correspondientes al estiramiento C-H. Además, la banda localizada en 1629 cm^{-1} que podría atribuirse al enlace entre un carbono aromático y nitrógeno. El espectro también presentó bandas que pudieran ser asignadas al grupo sulfónico y/o sulfato, por ejemplo las ubicadas en 1180 y 1043 cm^{-1} , atribuidas a la tensión del doble enlace S=O [60], y bandas aproximadamente en 860 cm^{-1} , las cuales se asignan al enlace C=C presentes en estructuras aromáticas 1,4-disustituidas o 1,2,4-trisustituidas [44], [61], [62]. Finalmente, se observó que no se aprecian los picos correspondientes al AM, lo que indica que no está presente o lo está en una pequeña proporción con respecto al resto de componentes.

El estudio FTIR permite concluir que al aplicar barridos de potencial sobre el EPC en una solución que contiene SPAN, esta última se fija a la superficie del electrodo. La presencia de derivados de grafeno no se pudo corroborar, pero tampoco descartar, ya que el espectro FTIR del grafeno se caracteriza por la ausencia de bandas [63].

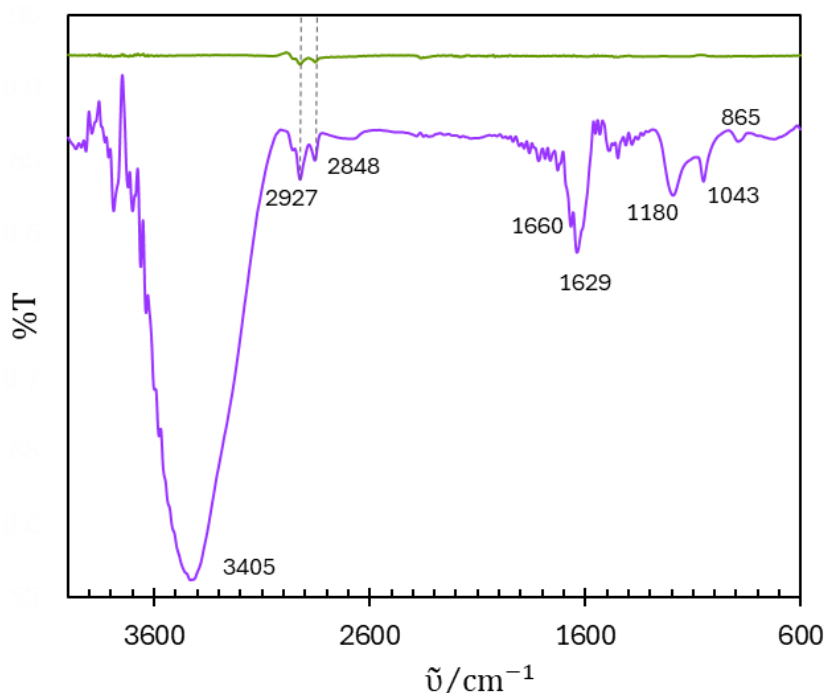


Figura 4.10. Espectros infrarrojos del EPC-NM (línea verde) y EPC-M (línea morada).

4.3.1.3. Microscopía electrónica de barrido

En esta sección, se analizan las micrográficas obtenidas en el MEB. Esta técnica proporciona información valiosa sobre la morfología y composición superficial de los EPC con y sin tratamiento. El EPC-M fue sometido a treinta barridos de potencial en las condiciones de la Figura 4.4a, no se aplicaron más ciclos de potencial, para evitar la exfoliación masiva del electrodo. Primeramente, en se discutirán las micrográficas obtenidas con electrones retro-dispersados (Figura 4.11) y posteriormente las obtenidas con electrones secundarios (Figura 4.12).

En la Figura 4.11 se muestran distintas micrográficas de las superficies de los EPC tomadas con electrones retrodispersados, a una ampliación de 1000x. Ambas muestras exhiben una composición superficial predominantemente homogénea. Sin embargo, en el EPC-NM se observan áreas de mayor brillo, atribuibles a la presencia

de partículas o contaminantes superficiales, posiblemente sales o polvo que pudo haber caído del ambiente.

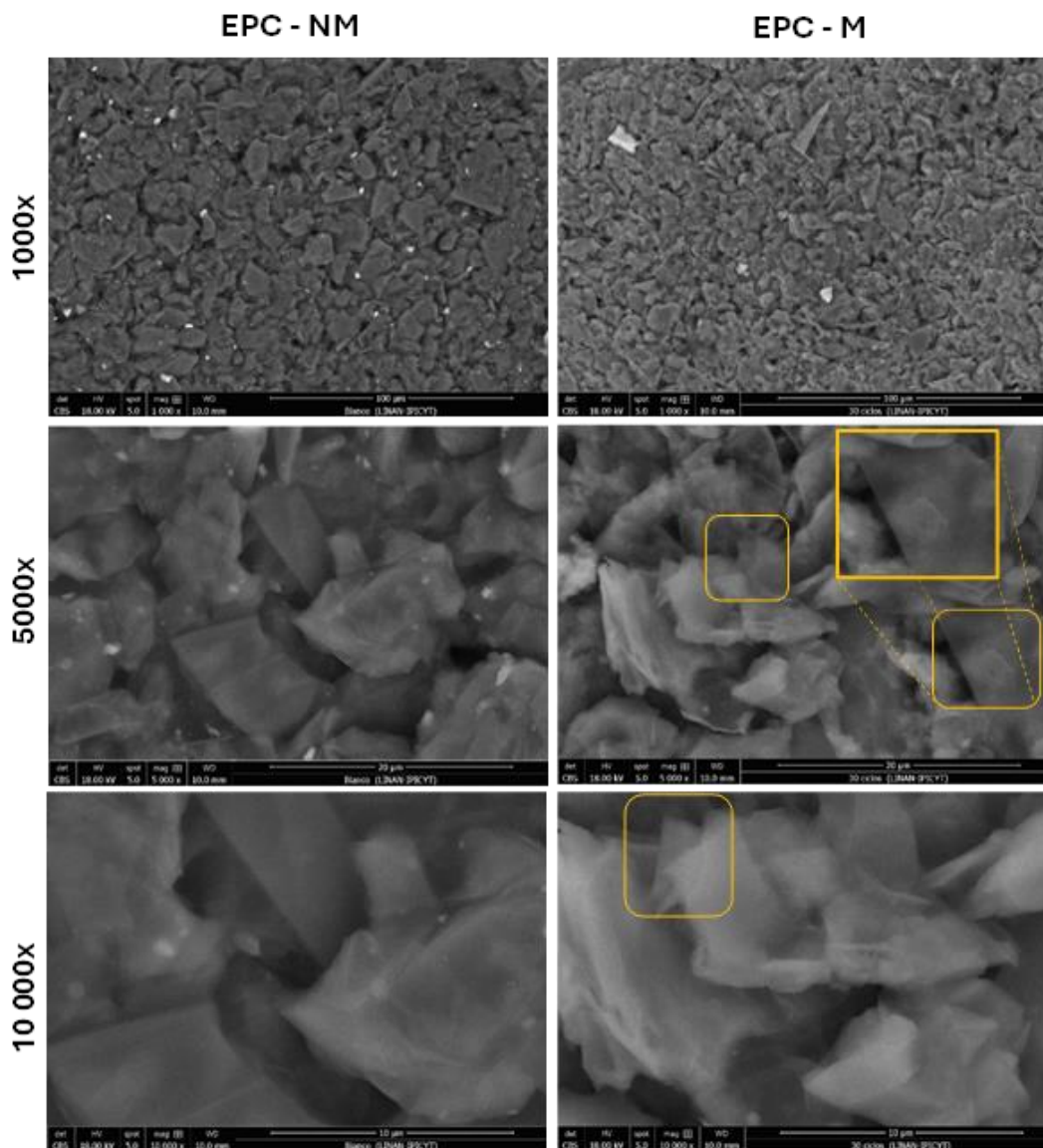


Figura 4.11. Micrografías de electrones retrodispersados del EPC antes y después de haber sido modificado electroquímicamente tomadas con MEB a 1000, 5000 y 10 000x.

En el EPC-M, se distingue algunas regiones de mayor brillo, que debido a la forma parece una hojuela, esta zona puede presentar elementos un poco más pesados que el carbono debido a la intensidad con la que aparece, estos elementos pudiesen ser

nitrógeno, oxígeno y azufre pues están presentes en la SPAN. Esta observación sugiere que el tratamiento electroquímico puede inducir la intercalación de la SPAN entre las láminas de grafito.

A mayores aumentos, la morfología detallada de las hojuelas individuales no se distingue claramente en ambas muestras debido a el tipo de electrones con el que fue construida la imagen. No obstante, en el EPC-M, se aprecian hojuelas ligeramente más delaminadas (zonas resaltadas en amarillo) en comparación con el EPC-NM. Esta observación refuerza la idea de que el proceso de modificación puede inducir la delaminación parcial de las láminas de grafeno.

Posteriormente, en la Figura 4.12 se muestran las mismas micrografías, pero tomadas con electrones secundarios. Las micrografías obtenidas con electrones secundarios permiten apreciar mejor la morfología y topografía de las muestras.

A una ampliación de 1000x, se observan diferencias notables entre el EPC-NM y el EPC-M. Una de las principales características en el EPC-M es la presencia de zonas con tonos más claros, lo que indica que estas áreas se encuentran a mayor altura. Esta observación sugiere que el proceso de modificación ha inducido la exfoliación y expansión de algunas hojuelas de grafito, quedando como grafito expandido o láminas de grafeno sobre la superficie electródica.

En las micrografías a 5000x de aumento, se aprecian en ambas muestras algunas zonas que se encuentran a mayor altura. Sin embargo, en el EPC-M, se distinguen láminas más separadas debido a los tonos claros pero difusos, resaltadas en amarillo, lo que indica una mayor delaminación y exfoliación inducida por el tratamiento electroquímico.

A un aumento de 10 000x, se enfocan específicamente las regiones donde se observan láminas más separadas. En la muestra modificada electroquímicamente, se

encuentra una mayor cantidad de estas zonas, lo que confirma la tendencia a la delaminación y exfoliación de las hojuelas de grafeno presentes en el EPC como resultado del proceso de modificación.

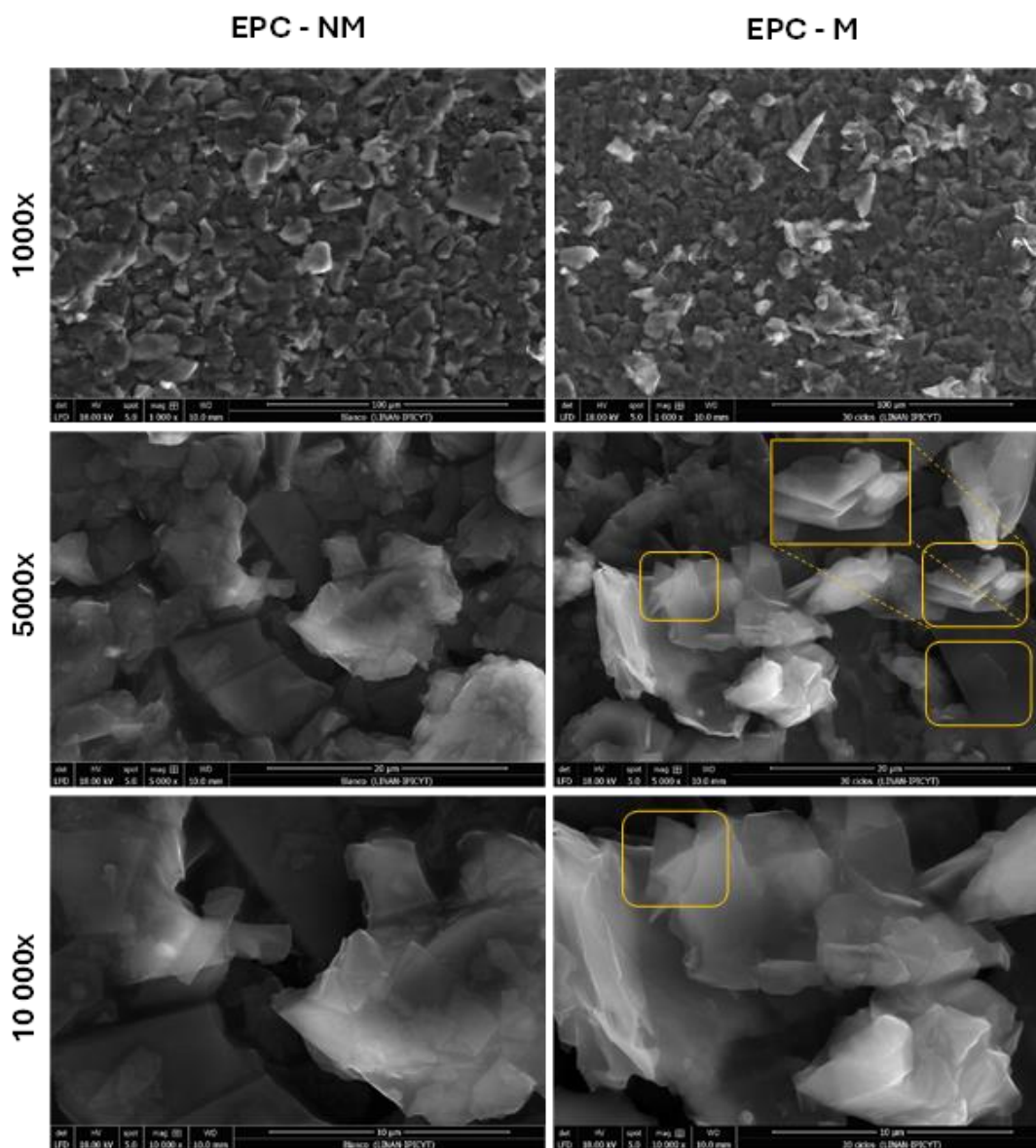


Figura 4.12. micrografías de electrones secundarios del EPC-M y EPC-NM con MEB a 1000, 5000 y 10 000x.

Los resultados obtenidos mediante las micrografías de electrones retrodispersados y secundarios revelan que el tratamiento electroquímico con la solución de trabajo

induce cambios morfológicos y superficiales en el EPC, como la delaminación parcial de hojuelas de grafito, la exfoliación y expansión de las láminas de grafito, generando grafito expandido o láminas de grafeno sobre la superficie del electrodo modificado.

4.3.1.4. Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X

Los EDS obtenidos en el MEB brindan información sobre la composición química de las muestras analizadas. En esta sección, se presentan los espectros EDS tomados en las zonas correspondientes a las micrografías a 5000x de aumento (ver Figura 4.13) para el EPC con y sin tratamiento.

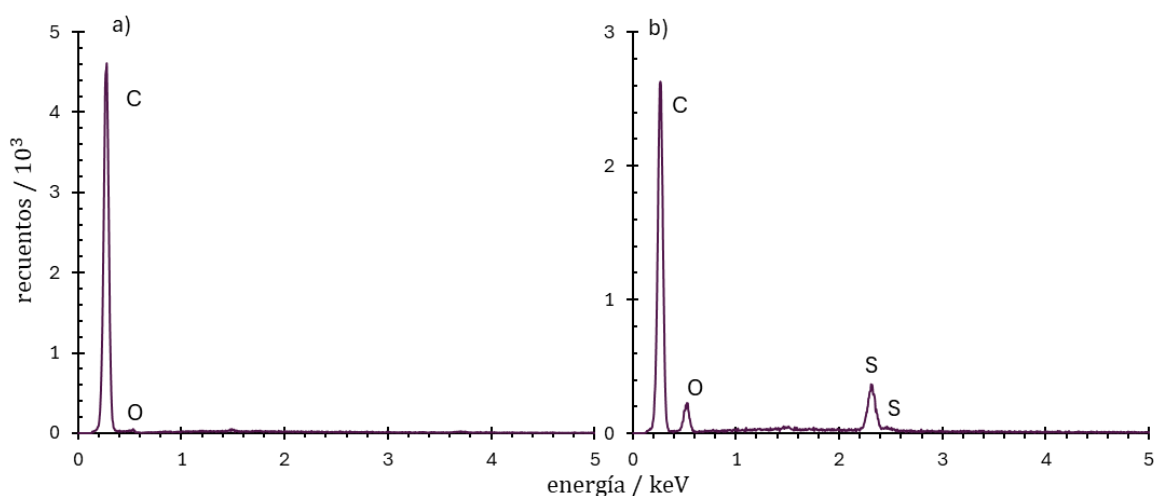


Figura 4.13. Espectroscopia de energía dispersiva del EPC-NM (a) y el EPC-M (b), tomados a 5000x en las regiones de las micrografías de la Figura 4.12.

En el espectro EDS del EPC-NM (Figura 4.13a), se observa que la composición predominante es carbono, con una pequeña cantidad de oxígeno. La presencia de oxígeno puede atribuirse a la oxidación natural del grafito o al aceite mineral utilizado en la preparación de la pasta de carbono.

Por otro lado, en el espectro EDS del EPC-M (Figura 4.13b), se aprecia un aumento significativo en la cantidad de oxígeno presente, así como la aparición de azufre en la muestra. Esto sugiere que el proceso de modificación electroquímica ha inducido la incorporación de especies con azufre y oxígeno en la estructura del electrodo, ya sea provenientes del sulfato que está presente en el ácido sulfúrico o del grupo sulfónico de la SPAN.

Los porcentajes obtenidos se agrupan en la Tabla 4.1, la muestra del EPC sin tratamiento contiene más del 95% de átomos de carbono, con una pequeña proporción de oxígeno. Sin embargo, en la muestra tratada, se aprecia una disminución en el porcentaje de carbono y un aumento considerable en la cantidad de oxígeno.

Elemento	% Atómico	
	EPC-NM	EPC-M
C	96.07	88.32
O	3.93	10.18
S		1.5

Tabla 4.1. Resultados semicuantitativos de la composición elemental de los EPC antes y después de haber sido modificados electroquímicamente.

Al analizar el comportamiento se observa que, al descontar la cantidad inicial de oxígeno presente en la muestra sin tratamiento, la relación entre oxígeno y azufre es aproximadamente 4:1, lo cual podría ser indicativo de la presencia del ión sulfato proveniente de la solución de trabajo utilizada en el proceso de modificación electroquímica y no como tal una modificación de las láminas de obtenidas.

4.3.1.5. Respuesta electroquímica de Ferricianuro e Hidroquinona

A fin de determinar el comportamiento del EPC-M como electrodo de trabajo se analizó la respuesta voltamperométrica del ferricianuro y la hidroquinona en un EPC-M y un

EPC-NM. La modificación del EPC se realizó aplicando cinco barridos de potencial en las condiciones de la Figura 4.4a debido a que al aplicar una mayor cantidad de ciclos la j_p de la SPAN en conjunto con la j_c complicaban la observación de los picos de las especies de estudio.

La Figura 4.14a muestra el voltamperograma obtenido para el ferricianuro en un medio de KNO_3 . En la respuesta del EPC-NM (línea rosa), los picos del par redox correspondientes a la oxidación/reducción del hierro contenido en el ferricianuro (F/F'), los picos son anchos y no se definen con mucha claridad, además de que se encuentran separados por una ΔE_p relativamente grande, aproximadamente 200mV. Estas características indican que la cinética de esta reacción es relativamente lenta en el EPC-NM

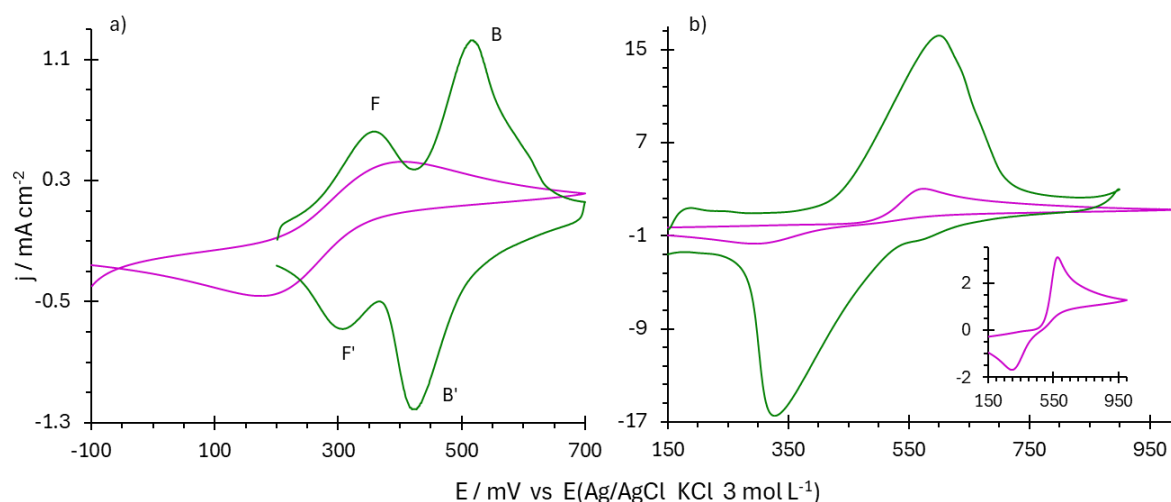


Figura 4.14 Voltamperogramas obtenidos sobre EPC-NM (línea rosa) y EPC-M (línea verde) de: (a) $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ($3 \text{ mmol L}^{-1}/3 \text{ mmol L}^{-1}$) en KNO_3 1 mol L^{-1} . La velocidad de barrido fue de 10 mV s^{-1} . (b) hidroquinona (10 mmol L^{-1}) en H_2SO_4 0.6 mol L^{-1} . La velocidad de barrido fue de 20 mV s^{-1} . Recuadro: ampliación de la respuesta de hidroquinona con el EPC-NM

Por su parte, la respuesta obtenida en el EPC-M (línea verde) presenta dos pares redox: uno correspondiente a la SPAN fuertemente adherida a la superficie (par B/B') y otro al ferricianuro (par F/F'). Se aprecia que los picos correspondientes al

ferricianuro presentan diferencias con respecto a los obtenidos en el EPC-NM, como una mayor j_p y un menor ΔE_p así como una mayor simetría entre las j_p anódica y catódica, lo cual indica que la reacción es más reversible y más rápida en el EPC-M, evidenciando que la modificación del EPC facilita la transferencia electrónica.

La Figura 4.14b muestra el voltamperograma de la hidroquinona en medio ácido tanto para el EPC-NM (línea rosa) como para el EPC-M (línea verde). En el caso del EPC-NM (ver Figura 4.14b y su recuadro), el voltamperograma muestra picos bien definidos. Sin embargo, la ΔE_p es muy grande, aproximadamente 300 mV. Además, la j_p anódica es aproximadamente un tercio más grande que la catódica, evidenciando que la reacción no es muy rápida o reversible.

En comparación, la respuesta del EPC-M muestra una mayor simetría entre las j_p anódica y catódica. Además, la señal de j_p anódica se incrementa aproximadamente 5 veces respecto al EPC-NM. También se observa una ligera disminución en la ΔE_p . Este resultado muestra que esta reacción también es más rápida en el EPC-M.

Cabe señalar que, la respuesta del SPAN y la de la hidroquinona se ubican aproximadamente en el mismo potencial, por lo que ambos picos pudieran estar sobrepuestos resultando en que la j_p pudiera ser la suma de la contribución de las reacciones de la hidroquinona y de la SPAN.

Muestra	Solución	E_{pa}/mV	E_{pc}/mV	$\Delta E_p/\text{mV}$	$j_{pa}/\text{mA cm}^{-2}$	$ j_{pc} /\text{mA cm}^{-2}$
EPC-NM	Ferricianuro	404	174	230	0.4279	0.4620
EPC-M	Ferricianuro	356	307	49	3.1933	3.4632
EPC-NM	Hidroquinona	601	328	273	16.1908	16.4659
EPC-M	Hidroquinona	575	295	280	3.0840	1.6890

Tabla 4.2. Resultados relevantes de la voltamperometría realizada en solución de ferricianuro e hidroquinona con EPC-M y EPC-NM

4.3.1.6. Evaluación del EPC con espectroscopía de impedancia electroquímica

Con el fin de evaluar los cambios electroquímicos inducidos por el proceso de modificación en el EPC, se realizaron experimentos de espectroscopia de impedancia electroquímica. El EPC-M se sintetizó aplicando diez ciclos de potencial, según las condiciones de la Figura 4.4a.

En la Figura 4.15 se muestran los diagramas obtenidos, en lo que respecta a los diagramas de Nyquist, las curvas de los electrodos del EPC-NM y EPC-M son completamente distintas. En el caso del EPC-NM (Figura 4.15a), la curva es un semicírculo, siendo este característico de un proceso de transferencia de carga. Por otro lado, en el diagrama del EPC-M únicamente se distingue un punto cercano al origen. Al realizar un acercamiento (ver Figura 4.15b) en esa región, se logra apreciar una línea casi vertical, lo cual sugiere que no existe un proceso de transferencia de carga definido, más bien solo la formación de una doble capa electroquímica por la acumulación de carga.

En el diagrama de fase de Bode (Figura 4.15c), se observa que para el EPC-NM hay un aumento en la fase, alcanzando un máximo ligeramente mayor a 80° , seguido de una disminución correspondiente a una resistencia del proceso de transferencia de carga asociado a una reacción electroquímica. Sin embargo, en el EPC-M, solo se aprecia el aumento del ángulo de fase correspondiente a la doble capa electroquímica, no se observa una resistencia a la transferencia de carga asociada a esta formación de la doble capa electroquímica.

También para el electrodo modificado (mostrado en puntos y líneas azules), se observa en el diagrama de Bode (Figura 4.15c) desplazamiento a frecuencias más bajas en las que se muestra el ángulo de fase del pseudo-capacitor con respecto al electrodo limpio, esto se debe matemáticamente a un valor grande en la constante en

el elemento de fase constante (CPE, por sus siglas en inglés) ya que, a mayor carga almacenada por el CPE, el proceso se observará a frecuencias más bajas. Desde un punto de vista físico, esto se puede interpretar como un proceso que ocurre de manera más lenta, lo cual es consistente con la idea de un CPE con mayor capacidad de almacenar carga pues requiere más tiempo para cargarse.

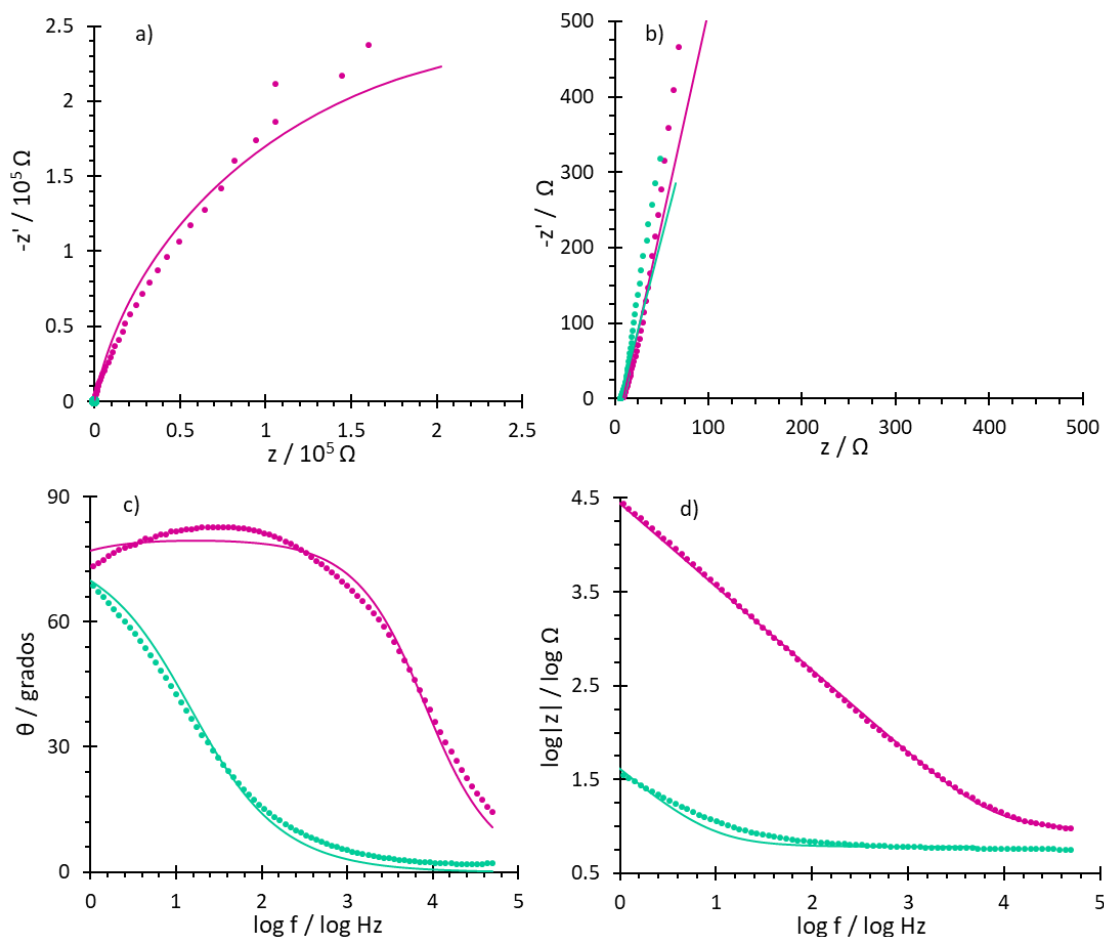


Figura 4.15. Diagrama de Nyquist completo (a), diagrama de Nyquist a frecuencias altas (b), diagrama de Bode fase (c), diagrama de Bode módulo (d). para los EPC-NM (puntos rosas) y EPC-M (puntos azules). La línea continua corresponde al espectro simulado. El medio utilizado fue una solución de H_2SO_4 0.6 mol L^{-1} . El potencial aplicado fue de 800mV, ya que se tiene una respuesta mayormente capacitiva según lo observado en la Figura 4.9.

Finalmente, en el diagrama del módulo de Bode (Figura 4.15d), se observa que, a frecuencias altas, tanto para el EPC-NM como para el EPC-M, se presenta una línea

casi horizontal, lo cual es característico para la observación de la resistencia de la interfase formada (conocida como resistencia de la solución). A frecuencias más bajas, se aprecia una pendiente que confirma la formación de la doble capa electroquímica y la presencia de un CPE en ambos casos.

Posteriormente para analizar los espectros se proponen diferentes circuitos equivalentes mostrados en la Figura 4.16. Para el EPC sin modificar (ver Figura 4.16a), se utilizó el circuito equivalente de Randles, un circuito modelo para describir la respuesta de electrodos relativamente homogéneos inmersos en un electrolito [64]. Este circuito incluye una resistencia de la solución (R_{sln}) en serie con un CPE que modela la capacitancia de la doble capa electroquímica (Q_{dc}), en paralelo con una resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) que representa los procesos faradaicos.

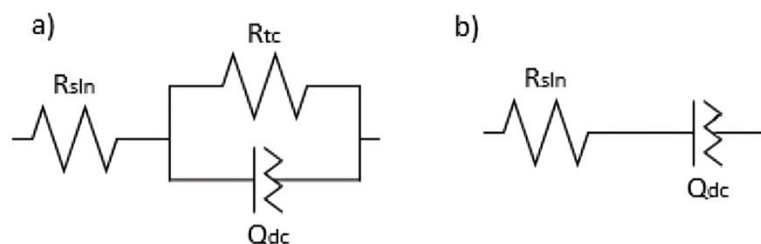


Figura 4.16. Circuitos equivalentes para el EPC-NM (a) y el EPC-M (b)

Sin embargo, al realizar la modificación electroquímica de la superficie del EPC, se genera una estructura híbrida y heterogénea con diferente porosidad, composición química y propiedades electrónicas. En este caso por lo observado en los distintos gráficos, se propuso un circuito serie de una R_{sln} y un Q_{dc} (ver Figura 4.16b), ya que no se logra observar el proceso de transferencia de carga en ninguno de los tres diagramas observados en la Figura 4.15.

A continuación, se presentan los resultados más relevantes de la espectroscopía de impedancia electroquímica en la Tabla 4.3. Esta tabla resume los cambios en las propiedades electroquímicas de EPC-NM y EPC-M.

En primer lugar, se observa que la R_{sln} es considerablemente menor en el EPC-M, ya que la modificación induce un cambio de 9.3Ω a 6.0Ω , lo que indica un aumento en la conductividad de la solución. Sin embargo, este incremento en conductividad se debe principalmente al cambio en la interfase electroquímica resultante de la modificación del EPC, ya que en ambos casos la solución de trabajo es la misma. Esta modificación crea una interfase 55% más conductora que la interfase inicial, lo cual es importante para mejorar la eficiencia de las reacciones electroquímicas en la superficie del electrodo.

Muestra	R_{sln} / Ω	$R_{\text{tc}} / \text{k}\Omega$	$C_{\text{ef}} / \mu\text{F}$	Aumento conductividad
EPC-NM	9.3448	556.92	2.08347	0.000%
EPC-M	6.0141	-	3076.42	55.382%

Tabla 4.3. Resultados relevantes de la espectroscopía de impedancia electroquímica del EPC antes y después de haber sido modificado

En términos de transferencia de carga, la resistencia asociada a este proceso es significativamente alta para el EPC-NM, alcanzando casi $557 \text{ k}\Omega$. Esta alta resistencia puede atribuirse a alguna reacción con oxígeno, dado que el potencial aplicado tiene cierta cercanía del punto donde ocurre esta reacción. Por otro lado, en el EPC-M, no se observa un proceso de transferencia de carga dentro del rango de frecuencias utilizado, lo que sugiere una interfase más eficiente y posiblemente un recubrimiento que suprime las reacciones indeseadas.

Finalmente, la capacitancia efectiva del EPC muestra un aumento drástico tras la modificación. Para el EPC-NM, la capacitancia efectiva media de la doble capa electroquímica (C_{ef}) es relativamente baja, pero para el EPC-M, se observa un aumento aproximado de 1500 veces. Este incremento permite al EPC-M almacenar hasta 3 mC V^{-1} al potencial aplicado, lo cual es una mejora sustancial en su capacidad de almacenamiento de carga.

Los datos presentados en la Tabla 4.3 demuestran una mejora significativa en las propiedades electroquímicas del EPC tras su modificación. La disminución de la R_{sln} y la eliminación de R_{tc} indican una interfase electroquímica más eficiente y conductiva. Además, el notable incremento en la C_{ef} resalta la capacidad del EPC-M para almacenar una mayor cantidad de carga.

4.3.2. Caracterización de los derivados de grafeno en suspensión

Como se detalló en los apartados anteriores el tratamiento electroquímico de intercalación/exfoliación de grafito en presencia de H_2SO_4 y SPAN conduce a la exfoliación del grafito, parte de este exfoliado permanece en el EPC y otra parte se suspende en la solución de SPAN. Con la finalidad de identificar la composición química del exfoliado, éste fue caracterizado empleando diferentes técnicas.

Los exfoliados fueron caracterizados de dos maneras diferentes, en la primera la muestra analizada fue la obtenida después del tratamiento, en el segundo caso el material exfoliado fue separado de la solución de trabajo por filtrados y enjuagados sucesivos y resuspendida en un disolvente puro.

4.3.2.1. Efecto Tyndall

El efecto Tyndall permite distinguir una solución de una suspensión, este efecto óptico, se manifiesta como una dispersión visible de una luz láser cuando atraviesa un medio que contiene partículas sólidas dispersas de dimensiones nanométricas o micrométricas [65]. En otras palabras, la presencia de los sólidos suspendidos provoca el desvío del haz incidente, resultando en un brillante camino luminoso observable a simple vista.

En este contexto particular, se decidió aplicar este principio óptico para evaluar rápidamente y a nivel cualitativo la naturaleza del medio acuoso resultante de la modificación electroquímica (SPAN-exfoliado). Adicionalmente, para fines comparativos se analizaron y prepararon tres muestras formadas por la solución de SPAN y distintos derivados grafenados, entre ellos: óxido de grafeno (GO), óxido de grafeno reducido (rGO) y una mezcla 1:1 en masa de GO con rGO, las cuales se denominaron SPAN-GO, SPAN-rGO y SPAN-GO/rGO respectivamente. El fin es evaluar si tanto los derivados grafenados como el exfoliado electroquímico en un medio acuoso con la SPAN conducen a la formación de una suspensión dado que se esperan partículas de un tamaño mayor a $1\ \mu\text{m}$.

La Figura 4.17 muestra las fotografías de las diferentes muestras cuando se les hace pasar una luz laser, en primera instancia, la solución que contiene únicamente a la SPAN con el electrolito soporte no presenta el efecto Tyndall, lo que indica la ausencia de partículas en suspensión. Por el contrario, los medios acuosos que contienen adicionalmente a la SPAN, los derivados de grafeno comerciales y el exfoliado electroquímico sí presentan el efecto Tyndall. De acuerdo con la Figura 4.17, tanto los derivados de grafeno como el exfoliado electroquímico forman suspensiones estables con la SPAN en solución. El hecho de que las muestras formadas por GO y rGO den positivo el efecto Tyndall, muestran que el SPAN puede actuar como un surfactante para estos materiales estabilizando el material en el medio disperso y que es posible que el exfoliado este formado por estos compuestos.

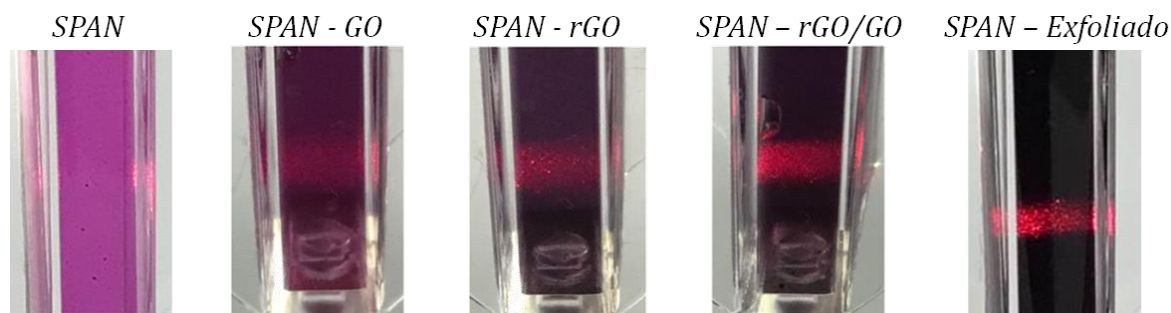


Figura 4.17. Fotografías de: solución de SPAN y suspensiones formadas por SPAN y derivados del grafeno durante la aplicación de un haz laser.

Este fenómeno es apenas perceptible en la solución con GO, más evidente en la solución con rGO y más intenso en la mezcla de GO con rGO. La diferencia en la intensidad del efecto Tyndall puede atribuirse a la calidad y cantidad de los defectos presentes en las láminas de grafeno. El GO, debido a que presenta más defectos en sus láminas, probablemente no logra formar una buena interacción π - π entre sus anillos aromáticos los de la SPAN, resultando en una menor dispersión de la luz. Por otro lado, el rGO, con menos grupos funcionales y menos defectos, permite un mejor acoplamiento π - π entre los anillos aromáticos, logrando una mayor estabilidad en los derivados de grafeno suspendidos. La mezcla de GO y rGO parece mostrar un efecto sinérgico, intensificando el efecto Tyndall. En general, se observa que a menor cantidad de grupos funcionales se obtiene una suspensión más estable con un efecto Tyndall más notable.

Por otro lado, la muestra de SPAN con el exfoliado electroquímico también presenta el efecto Tyndall, siendo más intenso que en las otras soluciones discutidas anteriormente. Esto sugiere dos posibles situaciones: la cantidad de material presente fue mayor en comparación con las otras soluciones preparadas, o bien, el exfoliado obtenido contiene aún menos grupos funcionales, resultando en láminas de mejor calidad. La notable dispersión de la luz en esta solución resalta la eficacia del proceso de exfoliación electroquímica para producir derivados de grafeno con excelentes propiedades de suspensión y estabilidad en medio acuoso.

Las diferencias observadas en el efecto Tyndall entre las diversas combinaciones sugieren que la calidad y la cantidad de grupos funcionales en las láminas de grafeno juegan un papel crucial en la estabilidad de estas suspensiones. El exfoliado electroquímico, en particular, destaca por su notable capacidad para formar una suspensión con una dispersión de luz intensa, indicando su potencial superior para aplicaciones que requieren suspensiones estables de alta calidad.

4.3.2.2. Espectroscopía de impedancia electroquímica

Una vez confirmado que el material exfoliado está en suspensión, se procedió a analizar la muestra por espectroscopia de impedancia electroquímica utilizando un electrodo limpio de platino como electrodo de trabajo. Para conocer la contribución de los componentes de la muestra SPAN-Exfoliado, también se analizaron el electrolito soporte, H_2SO_4 y la solución de SPAN antes del tratamiento. Para fines comparativos se analizaron las suspensiones elaboradas a partir de productos comerciales SPAN-GO, SPAN-rGO y SPAN-rGO/GO. En la Figura 4.18 se muestran los gráficos obtenidos. En los diagramas de Nyquist (a), se observaron principalmente tres comportamientos. Por un lado, en la muestra con solo electrolito soporte, se aprecia un semicírculo casi completo y que se ajusta con facilidad. Por otro lado, en las muestras con SPAN, el exfoliado y la suspensión con rGO, también se obtuvo un semicírculo casi completo, pero a frecuencias bajas se tienen desviaciones de este, lo que sugiere la presencia de otro proceso que no se alcanza a observar en el rango de frecuencias seleccionado.

Además, en las muestras que contienen GO, no solo se observa la formación de un semicírculo, sino también a frecuencias bajas se observó el inicio de una pendiente, siendo que esta podría ser indicativo de un proceso difusivo, probablemente atribuido las láminas de GO ya que es lo único que varía en comparación del resto de las muestras.

En cuanto a los diagramas de Bode, no se distinguieron diferencias significativas entre las muestras. En el diagrama de fase (b), todas las muestras alcanzaron una fase aproximada de 80° , lo cual se acerca al comportamiento de un capacitor ideal (90°), pero no se logran distinguir los procesos que producen las desviaciones en los semicírculos mencionados anteriormente. En el diagrama del módulo (c), solo se logró observar una pendiente en la mayoría de las muestras, lo que es representativo de la presencia de un proceso electroquímico.

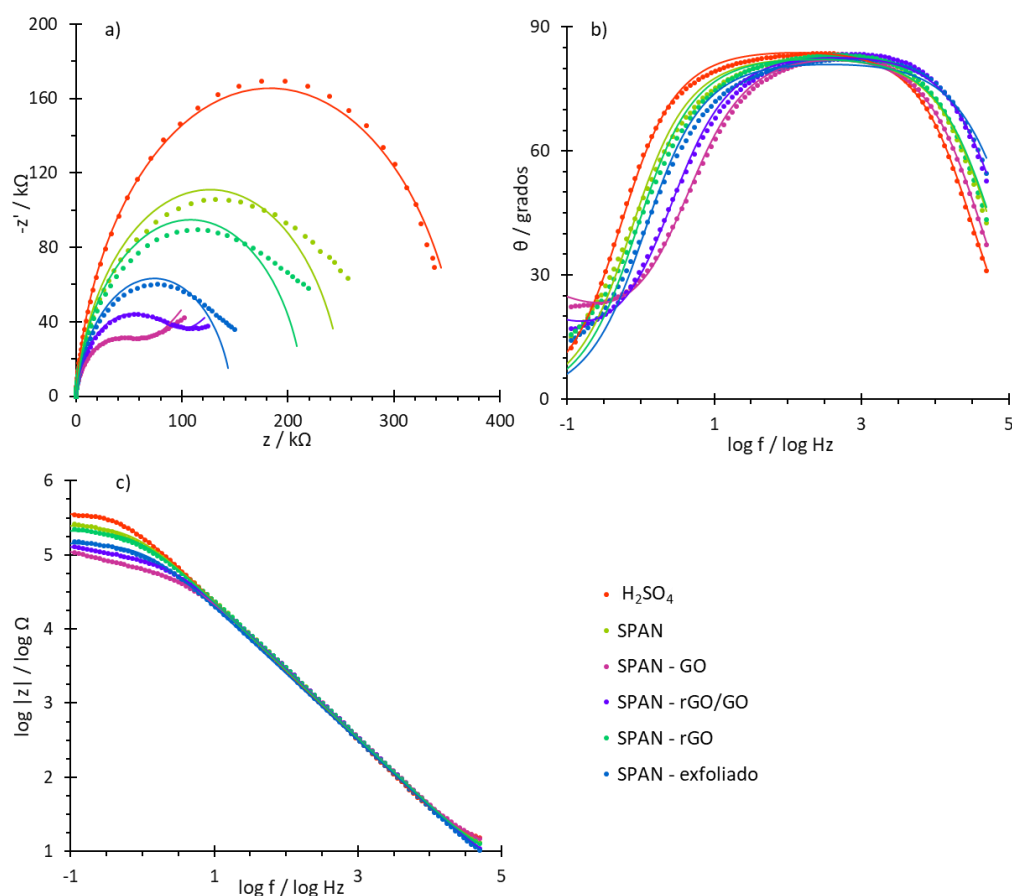


Figura 4.18 Diagramas de Nyquist (a), Bode fase (b), Bode módulo (c) de distintas soluciones (H_2SO_4 0.6 mol L^{-1} y solución con SPAN) y suspensiones de productos comerciales y exfoliado. Las mediciones se realizaron usando como electrodo un disco de Pt. Las líneas continuas representan el ajuste de los datos experimentales. El potencial de trabajo fue de 500 mV

En el estudio de la solución de trabajo y las suspensiones de derivados grafenados, se propusieron dos circuitos equivalentes para interpretar los resultados de EIS. Para las muestras que mostraron un semicírculo en el diagrama de Nyquist, ya sea con desviación o sin ella, se propuso el circuito de Randles (ver Figura 4.19a), el cual consta de una R_{sln} conectada en serie a un proceso electroquímico, representado por la R_{tc} y un Q_{dc} .

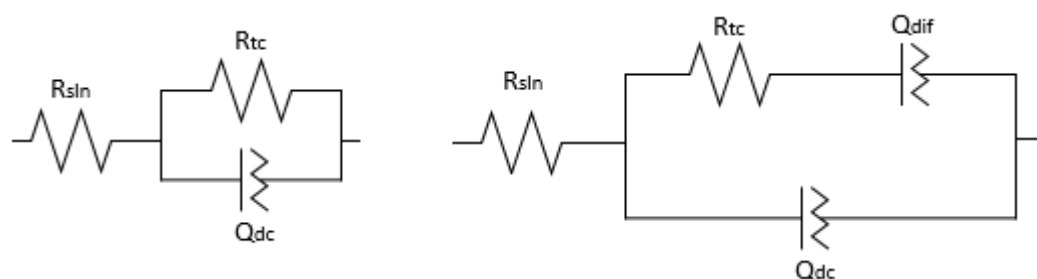


Figura 4.19. Circuitos equivalentes propuestos para los espectros de impedancia de la Figura 4.18.

Por otro lado, para las muestras que contienen GO y presentaron una pendiente pequeña en el diagrama de Nyquist, indicativa de un proceso difusivo, se añadió al circuito de Randles un elemento de fase constante adicional conectado en serie a la R_{tc} para representar este proceso difusivo (Q_{dif}), ver Figura 4.19b.

Los ajustes de los circuitos equivalentes propuestos permiten obtener valores cuantitativos de los diferentes parámetros involucrados en los procesos electroquímicos. Los datos mas relevantes están presentados en la Tabla 4.4, para comprender y comparar el comportamiento de las distintas muestras analizadas. Al examinar detenidamente los valores obtenidos, se pueden establecer relaciones y tendencias que revelan la influencia de los componentes presentes en la solución de trabajo y las suspensiones de derivados grafenados sobre las propiedades electroquímicas del sistema.

Muestra	R_{sln} / Ω	$R_{tc} / k\Omega$	$C_{ef} / \mu F$	Aumento conductividad	N_{dif}
H₂SO₄	12.254	365.97	0.40274	0.000%	
SPAN	8.0125	252.71	0.33162	52.936%	
SPAN-GO	10.676	56.746	0.34631	14.781%	0.45448
SPAN-GO/rGO	5.339	87.426	0.33447	129.519%	0.45499
SPAN-rGO	7.6596	215.82	0.33272	59.982%	
SPAN-exfoliado	4.2485	147.24	0.31931	188.431%	

Tabla 4.4. Resultados relevantes de la impedancia electroquímica de las distintas soluciones y suspensiones de SPAN y derivados grafenados

En cuanto a la R_{sin} , se observaron variaciones significativas entre las muestras. Al realizar relaciones entre estas resistencias, se pudo determinar un aumento relativo de la conductividad iónica de la solución con respecto al electrolito soporte. Se observó un aumento de más del 50% en la conductividad iónica cuando se añadió únicamente la SPAN a la solución. Sin embargo, cuando se añadió rGO a la muestra con SPAN, la conductividad aumentó casi un 60%, probablemente debido a la interacción π - π entre los anillos aromáticos del rGO y la SPAN.

Por otro lado, cuando se añadió una mezcla de GO y rGO, la conductividad aumentó más del 125%, lo que sugiere un posible efecto sinérgico entre ambos derivados grafenados. Sin embargo, la muestra que contenía GO con SPAN, en lugar de mostrar un aumento con respecto a la conductividad de la SPAN sola, exhibió una disminución en la conductividad con respecto a la solución con SPAN con un aumento del casi 15% con respecto a la solución con electrolito soporte, este comportamiento puede indicar un aumento en la conductividad iónica con el derivado grafenado que contiene menos grupos funcionales.

Este comportamiento puede deberse al acoplamiento que puede existir entre las láminas del derivado grafenado y la SPAN, ya sea porque cuando el derivado está más oxidado, las láminas presentan más defectos o los grupos funcionales no permiten un buen acoplamiento con el polímero a diferencia de cuando las láminas tienen pocos defectos.

Finalmente, la muestra que fue tratada electroquímicamente obtuvo un aumento cercano al 200% en la conductividad iónica, probablemente debido a la cantidad de material exfoliado producido en la solución o a que las láminas exfoliadas no están tan oxidadas o presentan pocos defectos, lo que facilita el acoplamiento con la SPAN.

Además de los datos de conductividad iónica, los resultados de los ajustes de los circuitos equivalentes también brindan información sobre la C_{ef} de la doble capa

electroquímica formada en las diferentes muestras. Según los valores obtenidos, se observa que todas las capacitancias fluctúan entre 0.3 y 0.4 μF . La capacitancia más grande se obtuvo con el electrolito soporte únicamente, lo cual se puede atribuir a la capacidad reportada del ión sulfato para adherirse a las superficies cuando se le aplica un campo eléctrico. Sin embargo, cuando se añadió la SPAN a la solución, la capacitancia disminuyó hasta 0.33 μF aproximadamente.

Para el resto de las muestras con derivados grafenados comerciales, las capacitancias se mantuvieron aproximadamente entre 0.33 y 0.34 μF . No obstante, se observó una tendencia interesante: la cantidad de grupos funcionales de oxígeno presentes en las láminas de los derivados grafenados aumentó ligeramente la capacitancia de la doble capa electroquímica. En otras palabras, cuanto más oxidado esté el grafeno, mayor será el aumento en la capacitancia de la doble capa electroquímica. Este comportamiento concuerda con lo reportado en la literatura, donde se ha observado que ciertos grupos funcionales oxigenados presentes en las láminas de grafeno pueden aumentar la capacitancia [66].

En el caso específico de la muestra tratada electroquímicamente, la capacitancia de la doble capa electroquímica se encontró incluso por debajo de 0.33 μF , aproximadamente en 0.32 μF . Este valor es más bajo en comparación con el obtenido con rGO podría ser un indicio de que la muestra tratada electroquímicamente posee un grado de oxidación más bajo que este.

Por último, los resultados obtenidos también permitieron evaluar el valor de N para el Q_{dif} (N_{dif}). Este parámetro es relevante para las muestras que contienen GO, ya que en ellas se observó un comportamiento indicativo de un proceso difusivo en los diagramas de Nyquist.

En ambas muestras que contenían GO, el valor de N_{dif} obtenido fue de aproximadamente 0.45. Este valor se encuentra cercano a 0.5, el cual representa un

proceso difusivo ideal y totalmente definido. Por lo tanto, el valor de N_{dif} cercano a 0.5 obtenido en estas muestras confirma la presencia proceso difusivo en estas muestras.

4.3.2.3. Evaluación electroquímica con voltamperometría cíclica

Una forma de identificar la presencia de especies electroactivas es realizando estudios de voltamperometría cíclica, de esta forma se evaluó por esta técnica la solución resultante del tratamiento electroquímico. Con la finalidad de poder discernir si la respuesta encontrada no corresponde a la solución o al SPAN, también se analizaron: el electrolito soporte (H_2SO_4 0.6 mol L^{-1}) y la solución inicial de la SPAN antes de ser usada en el tratamiento de exfoliación. Las muestras fueron analizadas empleando como electrodo de trabajo un electrodo de platino.

En la Figura 4.20 se presentan los voltamperogramas obtenidos para los tres medios evaluados H_2SO_4 , SPAN y SPAN con exfoliado electroquímico. El comportamiento voltamperométrico es claramente diferente entre ellos, lo que indica la presencia de distintas especies electroactivas en cada caso. En lo que respecta a la respuesta de la solución acuosa de H_2SO_4 de la Figura 4.20a, se observa el comportamiento característico de un electrodo de platino limpio en la zona de los procesos redox del hidrógeno, sin alcanzar los del oxígeno [67].

En la Figura 4.20b, se muestra el voltamperograma obtenido en la solución de SPAN, donde ya no se observan las bandas de reducción del hidrógeno. En su lugar se presenta un pico de reducción aproximadamente a 0 mV, y al parecer la ventana de potencial utilizada no fue lo suficientemente amplia, para poder apreciar el pico de oxidación correspondiente a este proceso. De acuerdo con reportes anteriores [68][69], las SPAN, presentan un comportamiento similar, por lo que este proceso pudiera estar relacionados con la SPAN.

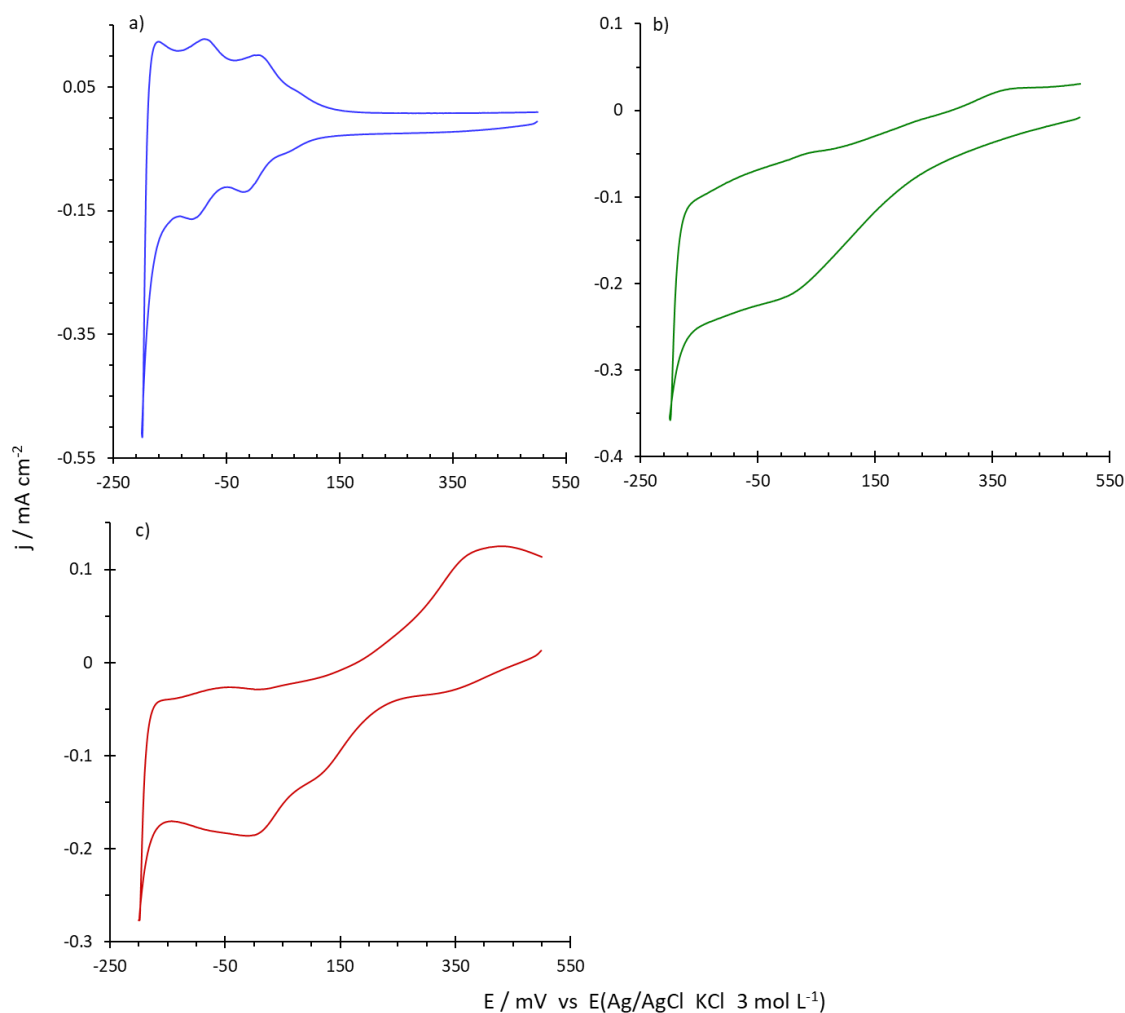


Figura 4.20. Respuestas voltamperométricas de las soluciones: H_2SO_4 0.6 mol L^{-1} (a), SPAN (b) y SPAN-exfoliado (c) utilizando un electrodo de disco de Pt.

Finalmente, en la Figura 4.20c, se presenta el voltamperograma obtenido en la suspensión del exfoliado electroquímico con SPAN. El número de picos de reducción incrementa presentándose uno muy bien definido aproximadamente a 0 mV y otro yuxtapuesto aproximadamente a 100 mV, de los cuales no se observa su contraparte anódica. Adicionalmente se presenta un par redox, cuyo pico de oxidación está centrado aproximadamente a 400 mV, en tanto que su contraparte catódica se manifiesta como una pequeña onda de reducción centrada aproximadamente a 350 mV.

Este cambio en el comportamiento voltamperométrico entre la SPAN y la suspensión se atribuye tentativamente a un posible cambio en los mecanismos de transferencia electrónica hacia los grupos electroactivos de las cadenas de SPAN, ejercido por la presencia de las especies provenientes de la exfoliación del material del EPC que se encuentran dispersas en la solución coloidal final después del proceso de modificación electroquímica.

Por tanto, aunque la naturaleza específica de los nuevos componentes generados no ha sido aún determinada, se demuestra que estos sólidos suspendidos en el medio acuoso muestran una clara interacción diferenciada con la SPAN en comparación al caso cuando la SPAN se encuentra únicamente disuelta en una solución.

Con el objetivo de intentar detallar la posible relación existente entre los diversos procesos redox observados previamente en la suspensión después de la modificación electroquímica, en la Figura 4.21 se presenta un estudio por voltamperometría cíclica en el cual se recorta progresivamente la ventana de potencial explorada en cada barrido, tanto en la región anódica como en la catódica.

En la Figura 4.21a se muestra el caso en el que se recorta la ventana de potencial en sentido anódico, es decir, se recorta desde la zona catódica hacia potenciales más positivos. En este gráfico se observa que cuando la ventana de potencial se reduce, los picos B y C disminuyen progresivamente su j_p . Asimismo, cuando la ventana de potencial se recorta tanto que el pico E' ya no se forma, el pico C deja de distinguirse claramente como un pico y aparece más como una pequeña onda. Este comportamiento muestra una clara dependencia entre las reacciones que ocurren en el pico de reducción E' y los picos de oxidación B y C, a pesar de la gran ΔE_p . Por otro lado, los picos C' y D' permanecen constantes, ya que no parecen verse afectados por el cambio en la ventana de potencial.

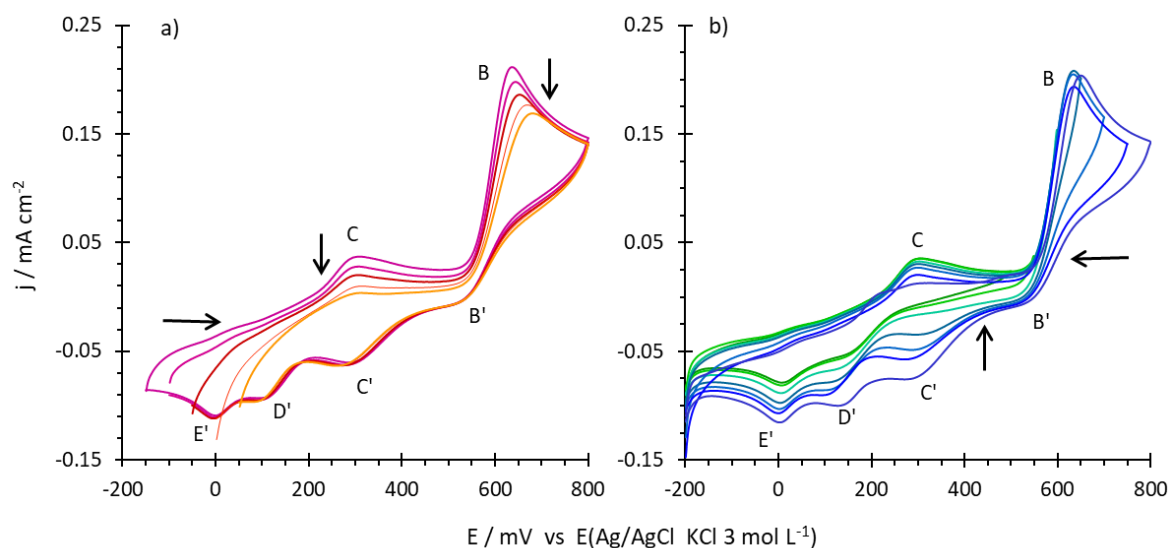


Figura 4.21. Respuesta voltamperométrica de la suspensión de derivados grafenados con SPAN, recortando el límite de la ventana superior (a) e inferior (b) progresivamente 50mV con un electrodo de disco de Pt. Todos los barridos se realizaron empezando en sentido anódico. La flecha horizontal indica el sentido en el cual la ventana de potencial está siendo recortada.

En el caso en el que se recorta la ventana de potencial en sentido catódico (ver Figura 4.21b), se observa la situación opuesta. Conforme se recorta la ventana hacia potenciales más pequeños y se evita la formación del pico B, la onda B' también comienza a disminuir su intensidad hasta desaparecer. Los picos C', D' y E' también disminuyen progresivamente su intensidad, mostrando claramente una relación entre los procesos que ocurren en el pico B y los realizados en los picos B', C', D' y E'.

Este comportamiento dependiente evidencia que, aunque la naturaleza molecular exacta de las especies electroactivas presentes en la suspensión después del proceso de modificación del electrodo aún no ha sido identificada, los diversos procesos redox involucrados muestran una clara interdependencia entre sí.

4.3.2.4. Espectroscopía UV-Vis

En esta sección se discute la caracterización de las partículas suspendidas obtenidas después de la modificación electroquímica del EPC. Para eliminar la señal de la SPAN y el electrolito soporte, la suspensión se filtró y lavó, y posteriormente las partículas sólidas se resuspendieron en etanol absoluto. Este método permite aislar y analizar exclusivamente las partículas derivadas del grafeno, proporcionando una visión más clara de su naturaleza y propiedades.

En la Figura 4.22 se muestran los espectros UV-Vis del medio tomado como línea base (línea naranja) y la suspensión con el exfoliado electroquímico en etanol (línea azul). El espectro con únicamente etanol (línea naranja) no presentó ninguna banda en el rango de longitudes de onda estudiado, lo que confirma la ausencia de interferencias del solvente en el espectro.

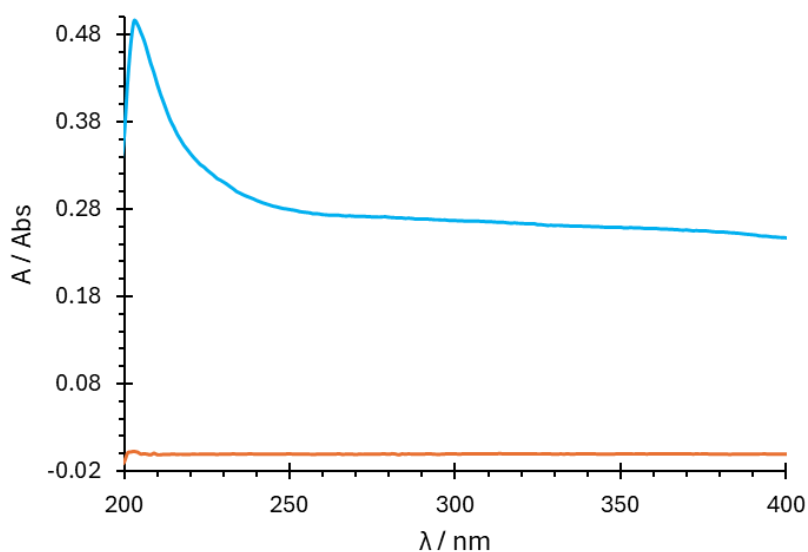


Figura 4.22. Espectros UV-Vis del exfoliado electroquímico en etanol

Sin embargo, en la suspensión se observó la presencia de una banda alrededor de 210 nm, que puede atribuirse a derivados de grafeno. Este pico ha sido reportado

anteriormente en la literatura como característico de grafeno y algunos de sus derivados, sugiriendo la presencia de estructuras de grafeno en la suspensión [70], Esto sugiere que el proceso de modificación electroquímica del EPC ha resultado en la formación de grafeno de pocas capas, lo cual es un hallazgo significativo.

4.3.3. Caracterización del material exfoliado en ausencia del disolvente

Con el objetivo de identificar la naturaleza de las diversas especies sólidas dispersas en el seno del medio acuoso posterior al tratamiento electroquímico, éstas fueron analizadas en ausencia del disolvente. Con tal motivo fueron preparadas tres tipos de muestras sobre una lámina de platino: (1) Se depositaron unas cuantas gotas de la suspensión obtenida sobre la superficie del platino sin ningún tratamiento y la muestra se analizó cuando se evaporó el disolvente, esta muestra se etiquetó como dep-SPAN-exf; (2) el material fue depositado sobre la lámina de platino realizando barridos de potencial empleando como solución de trabajo la suspensión obtenida, este material fue nombrado dep-electro; (3) Se colocó sobre la lámina unas cuantas gotas del material suspendido previamente lavado, enjuagado y resuspendido en dimetil formamida (dep-DMF-exf).

4.3.3.1. Espectroscopía FTIR-ATR

En la Figura 4.23 se muestran los espectros FTIR de las diferentes muestras. Los tres espectros presentan prácticamente las mismas bandas, aunque en el caso de dep-SPAN-exf (línea azul) y dep-electro (línea morada) la señal es considerablemente más intensa que para dep-DEM-exf, indicando que hay menor presencia del material en este caso. Las señales observadas coinciden con las reportadas para polianilinas sulfonadas [68][71]. Las asociadas al esqueleto de la polianilina son: la banda alrededor de 3200 cm^{-1} que se atribuye a la vibración del enlace N-H de la amina

secundaria; las ubicadas en 1739 cm^{-1} y 1639 cm^{-1} atribuidas a los enlaces dobles C=N y C=C respectivamente; mientras que la señal centrada en 1205 cm^{-1} corresponde al enlace sencillo C-N. Las bandas asociadas al grupo sulfónico son: la situada en 1432 cm^{-1} puede ser asignada a la vibración asimétrica del grupo sulfonato aromático, específicamente al O=S=O. La banda a 1047 cm^{-1} se asigna al enlace sencillo S-O, y finalmente, la banda a 871 cm^{-1} se asigna a los grupos aromáticos 1,4 y 1,3,4 sustituidos [72]. Se observa una banda alrededor de 3500 cm^{-1} , que se atribuye a los grupos OH del grupo sulfónico. De esta forma se corrobora que las muestras contienen SPAN, en el caso del dep-DMF-exf el tratamiento eliminó gran cantidad de SPAN, pero no la totalidad.

A pesar de que los espectros presentan bandas similares, se puede notar que la forma de estos es distinta. En el dep-electro (línea morada) se observan muy bien definidas las bandas correspondientes a la SPAN, lo que puede sugerir una mayor cantidad o bien que el SPAN está más expuesta que las láminas de grafito.

Además, de las bandas correspondientes al SPAN, los espectros presentan dos bandas a 2921 cm^{-1} y 2854 cm^{-1} , correspondientes a los estiramientos de hidrógenos de carbonos alifáticos, lo que podría indicar la presencia de defectos en el material gráfítico o la posible contaminación con aceite mineral de la suspensión [59]. También es necesario señalar que el espectro del dep-DMF-exf no presenta bandas notorias en 1052 cm^{-1} y 1727 cm^{-1} , que corresponden a C-O-C y C=O respectivamente, indicando que el material presenta muy bajo nivel de oxidación.

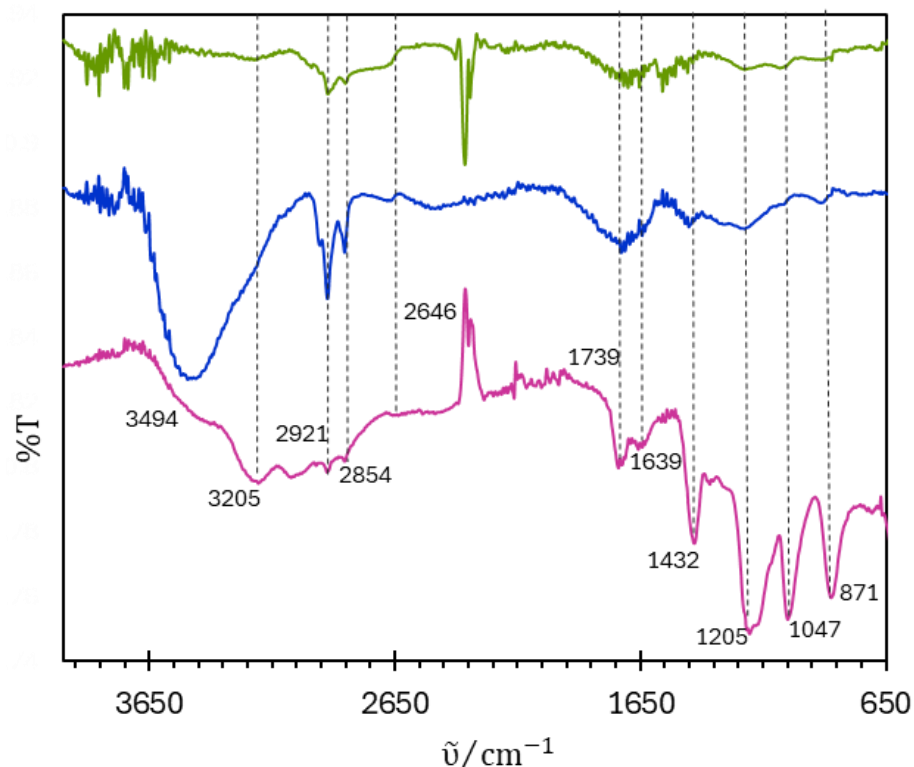


Figura 4.23. Espectros de IR de los depósitos electroquímicos de la solución de SPAN con derivados grafenados sobre una lámina de Pt: depósito electroquímico (línea morada), depósito por goteo sin lavar (línea azul) y depósito por goteo lavado (línea verde).

4.3.3.2. Espectroscopía Raman

Esta sección examina la caracterización de los depósitos sobre láminas de platino mediante espectroscopía Raman. Este análisis permite una mejor comprensión de la composición de los materiales depositados y el impacto de la SPAN en los diferentes métodos de depósito. En la Figura 4.24 se muestran los distintos espectros de los depósitos realizados: dep-electro (línea azul), dep-SPAN-exf (línea morada) y dep-DMF-exf (línea roja).

La Figura 4.24a muestra los espectros Raman sin corrección de línea base. Se observa que la muestra dep-SPAN-exf exhibe una fluorescencia elevada, evidenciada

por la inclinación pronunciada del espectro. La muestra dep-electro también presenta fluorescencia, aunque en menor grado. En contraste, el depósito dep-DMF-exf muestra una fluorescencia muy baja. Estos resultados sugieren que la fluorescencia se debe principalmente a la presencia de SPAN, indicando una mayor concentración en dep-SPAN-exf que en dep-electro.

Por otro lado, la Figura 4.24b presenta los espectros corregidos con línea base. En estos se identifican las bandas características de derivados de grafeno: D, G y 2D. La banda D, indicativa de vibraciones asimétricas entre átomos de carbono, puede atribuirse a la vibración asimétrica de los anillos aromáticos de la SPAN o a un grado mínimo de oxidación en las láminas del exfoliado. Esta banda se intensifica en presencia de óxido de grafeno debido a los numerosos defectos en sus láminas [20]. La baja intensidad de la banda D en los depósitos analizados sugiere que las láminas de grafeno obtenidas son de alta calidad.

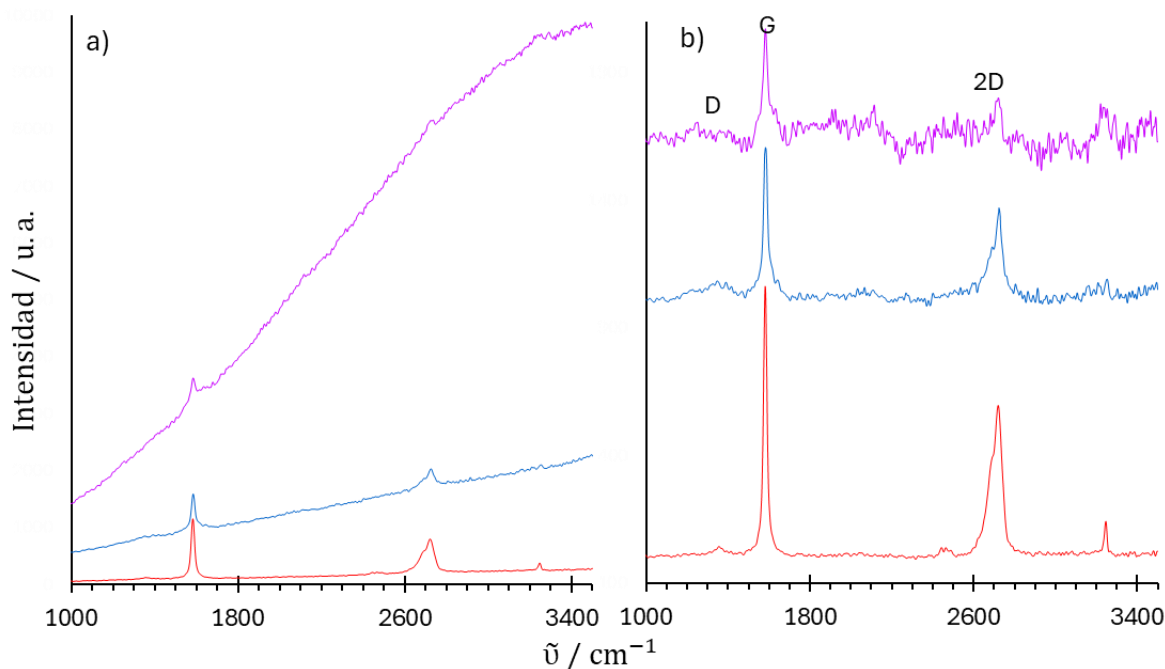


Figura 4.24. Espectros Raman sin corregir (a) y corregidos (b) de los depósitos electroquímicos de la solución de SPAN con derivados grafenados sobre una lámina de Pt: dep-SPAN-exf (línea morada), dep-electro (línea azul) y dep-DMF-exf (línea roja).

La banda G, correspondiente a vibraciones simétricas entre átomos de carbono, se hace menos intensa en derivados de grafeno de mayor calidad y con menos capas [73]. Mientras que la banda 2D está relacionada directamente con el número de láminas apiladas, y la relación de intensidades de las bandas 2D/G se utiliza para estimar el número de capas. En este caso, la relación observada en los espectros de las muestras dep-electro y dep-DMF-exf indica que contienen grafeno multicapa con aproximadamente tres y siete capas respectivamente [74].

Los espectros Raman muestran que tanto los depósitos por goteo como los electroquímicos contienen derivados de grafeno, con la presencia de SPAN influyendo directamente proporcional en la cantidad de fluorescencia observada. La calidad de las láminas de grafeno es alta, con un acomodo que sugiere una estructura multicapa.

4.3.3.3. Difracción de rayos X

En esta sección se presenta el análisis de los depósitos realizados sobre láminas de platino mediante difracción de rayos X (XRD), con el objetivo de identificar y comparar las estructuras resultantes de diferentes métodos de depósito. La Figura 4.25 muestra los espectros XRD obtenidos para las tres muestras evaluadas: dep-electro (línea roja), dep-SPAN-exf (línea verde) y dep-DMF-exf (línea azul).

El pico A, característico del grafito y también observado en grafeno multicapa, muestra una intensidad aproximada de 700 en el dep-SPAN-exf. Sin embargo, al retirar la SPAN (dep-DMF-exf), la intensidad de esta banda aumenta, lo que sugiere una aglomeración de las láminas de grafeno. Es importante notar que en grafeno multicapa, la intensidad de esta banda típicamente disminuye al reducir el número de capas apiladas [75]; sin embargo, en este caso ocurre lo contrario. La ausencia de esta banda en la muestra dep-electro indica un arreglo estructural completamente diferente.

Por otro lado, la banda B, previamente observada en muestras de óxido de grafeno reducido (rGO) [76], es muy intensa en el dep-electro, pero su intensidad disminuye en el dep-SPAN-exf y desaparece completamente cuando se retiran la SPAN y el electrolito soporte (dep-DMF-exf). Este comportamiento sugiere que la SPAN y las láminas de derivado grafenado están acopladas, y que los grupos funcionales de la SPAN simulan la presencia de grupos funcionales en las láminas en su arreglo cristalino, de manera similar al rGO. La desaparición de la banda en el dep-DMF-exf evidencia que, una vez retirada la SPAN, las láminas no presentan grupos funcionales.

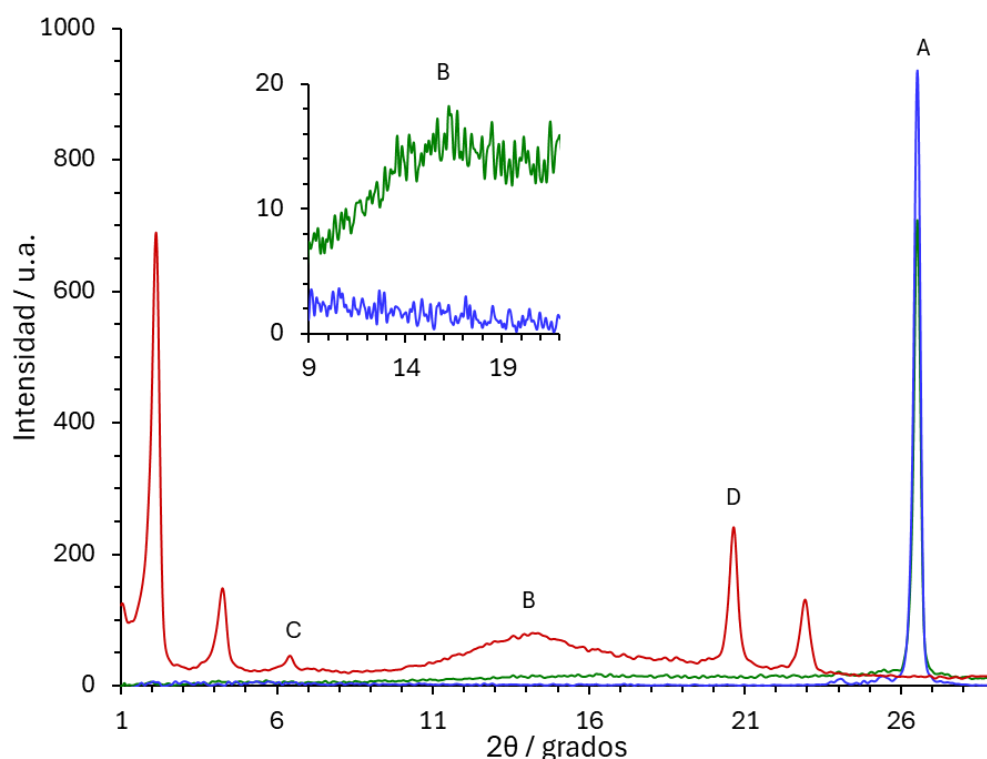


Figura 4.25. Espectros de difracción de rayos X de los depósitos electroquímicos de la solución de SPAN con derivados grafenados sobre una lámina de Pt: depósito por goteo sin lavar (línea verde), depósito electroquímico (línea roja) y depósito por goteo lavado (línea azul). En el recuadro se muestra un acercamiento sobre el eje de la intensidad.

En el espectro del dep-electro se observan también las bandas C y D, asociadas a polianilinas y polianilinas sulfonadas [77]. Esto confirma la presencia de SPAN en

mayor cantidad que en las otras muestras. Adicionalmente, se detectan otros tres picos no identificados que podrían atribuirse al posible acoplamiento de la SPAN con las láminas de grafeno, sugiriendo un arreglo cristalino diferente a cada uno de los componentes individuales.

Estos análisis muestran que la presencia de SPAN influye significativamente en la estructura y calidad de las láminas de grafeno depositadas. El dep-electro muestra una mayor cantidad de SPAN y una estructura notablemente diferente en comparación con los depósitos por goteo.

4.3.3.4. Microscopía electrónica de barrido

En esta sección, se analizan las micrografías obtenidas de los depósitos realizados sobre láminas de Pt. Las micrografías se presentan a dos aumentos distintos, 1000x y 5000x, utilizando electrones retrodispersados (Figura 4.26) y electrones secundarios (Figura 4.27) en el MEB.

En la Figura 4.26 se muestran las micrografías de electrones retrodispersados en las cuales se observa un fondo en tonos muy claros debido al alto peso atómico de los átomos de platino presentes en las láminas. Las zonas más oscuras corresponden a las láminas exfoliadas de los EPC y parte de la SPAN depositadas.

En las micrografías del dep-electro, no se distinguen claramente las láminas exfoliadas. Esto puede deberse a que las láminas se encuentran recubiertas por la SPAN. Esta observación sugiere que las láminas exfoliadas viajaron a través de la solución, estabilizadas por la SPAN, antes de depositarse sobre el electrodo de Pt.

En las micrografías del dep-SPAN-exf, el contorno de las láminas exfoliadas se aprecia de manera más clara, con una menor cantidad de polímero presente en comparación

con el dep-electro. Sin embargo, la visualización aún no es óptima debido al tipo de electrones utilizados para construir estas imágenes. Esto sugiere que el método empleado en el dep-SPAN-exf permite una deposición más eficiente de las láminas exfoliadas sobre el platino, con una menor interferencia de la SPAN.

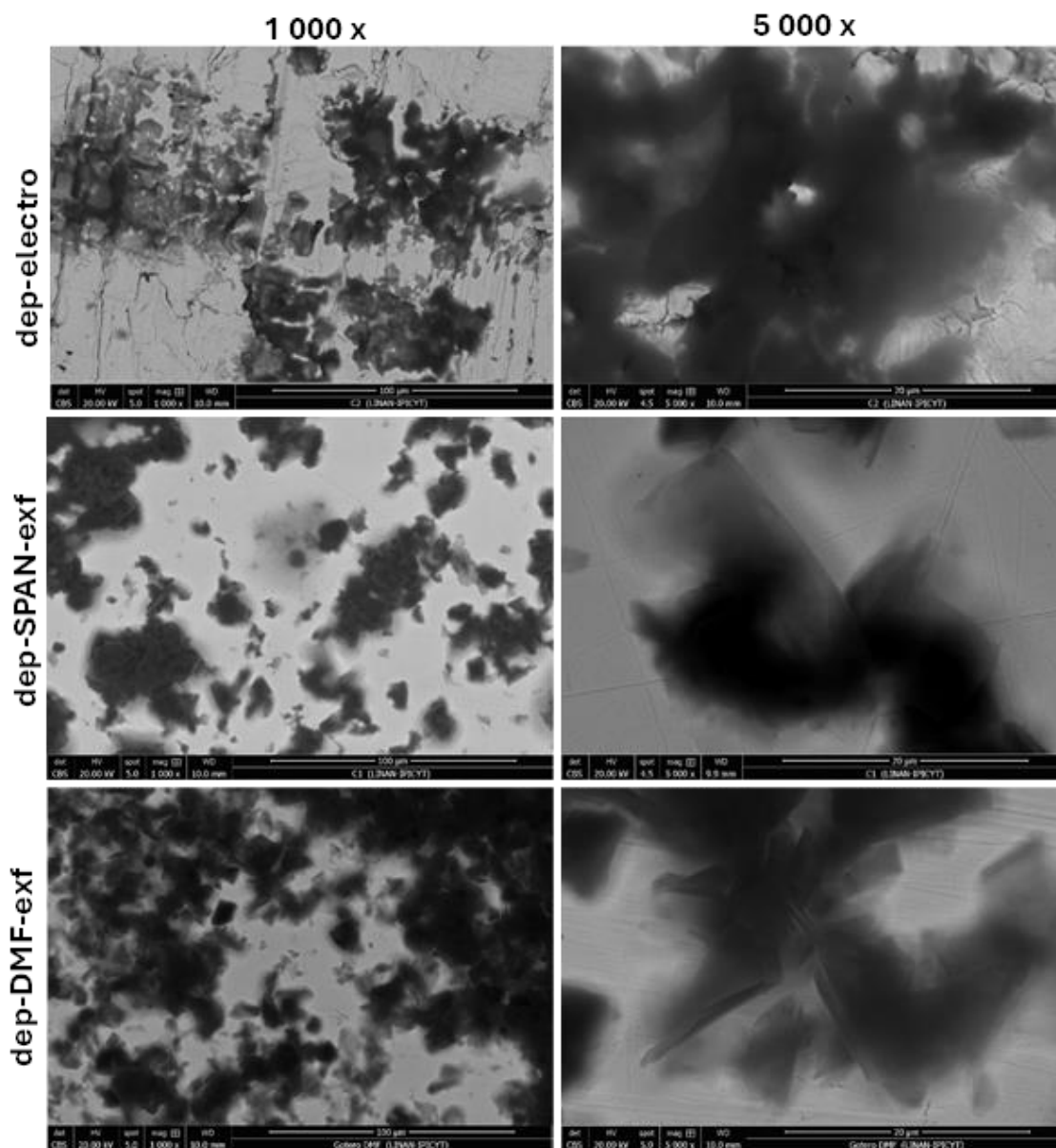


Figura 4.26. Micrografías de electrones retrodispersados tomadas con MEB de los depósitos electroquímicos de la solución de SPAN con derivados grafenados sobre una lámina de Pt: depósito por goteo sin lavar, depósito electroquímico y depósito por goteo lavado a aumentos de 1000 y 5000x.

Las micrografías del dep-DMF-exf también muestran las láminas exfoliadas claramente sobre el platino, aunque aún no se pueden extraer conclusiones definitivas sobre su morfología a partir de estas imágenes.

Por otro lado, las micrografías obtenidas con electrones secundarios (Figura 4.27) ofrecen una visión más detallada de la morfología y topografía de las láminas exfoliadas depositadas sobre las láminas de platino. En las imágenes del dep-electro, se observa una superficie rugosa, atribuible a la presencia de SPAN durante la deposición electroquímica. Esto sugiere que la SPAN podría estar envolviendo las láminas de derivado grafenado depositadas sobre el Pt. En contraste, las micrografías del dep-SPAN-exf revelan con gran detalle y definición las láminas depositadas sobre el Pt, las cuales llegan a un tamaño de hasta casi 21 μm . La reducción de SPAN en este caso permite una visualización más clara de las láminas individuales.

Por último, en las micrografías del dep-DMF-exf también se observan las láminas exfoliadas con gran detalle y definición. Sin embargo, se aprecia la presencia de más aglomeraciones de láminas en comparación con el depósito por goteo directo. Esto puede atribuirse al proceso de filtración y eliminación de sales y la SPAN, los cuales actuaban como estabilizantes, permitiendo una mejor dispersión de las láminas. Al eliminar estos estabilizantes, las láminas exfoliadas tienden a aglomerarse en lugar de permanecer separadas.

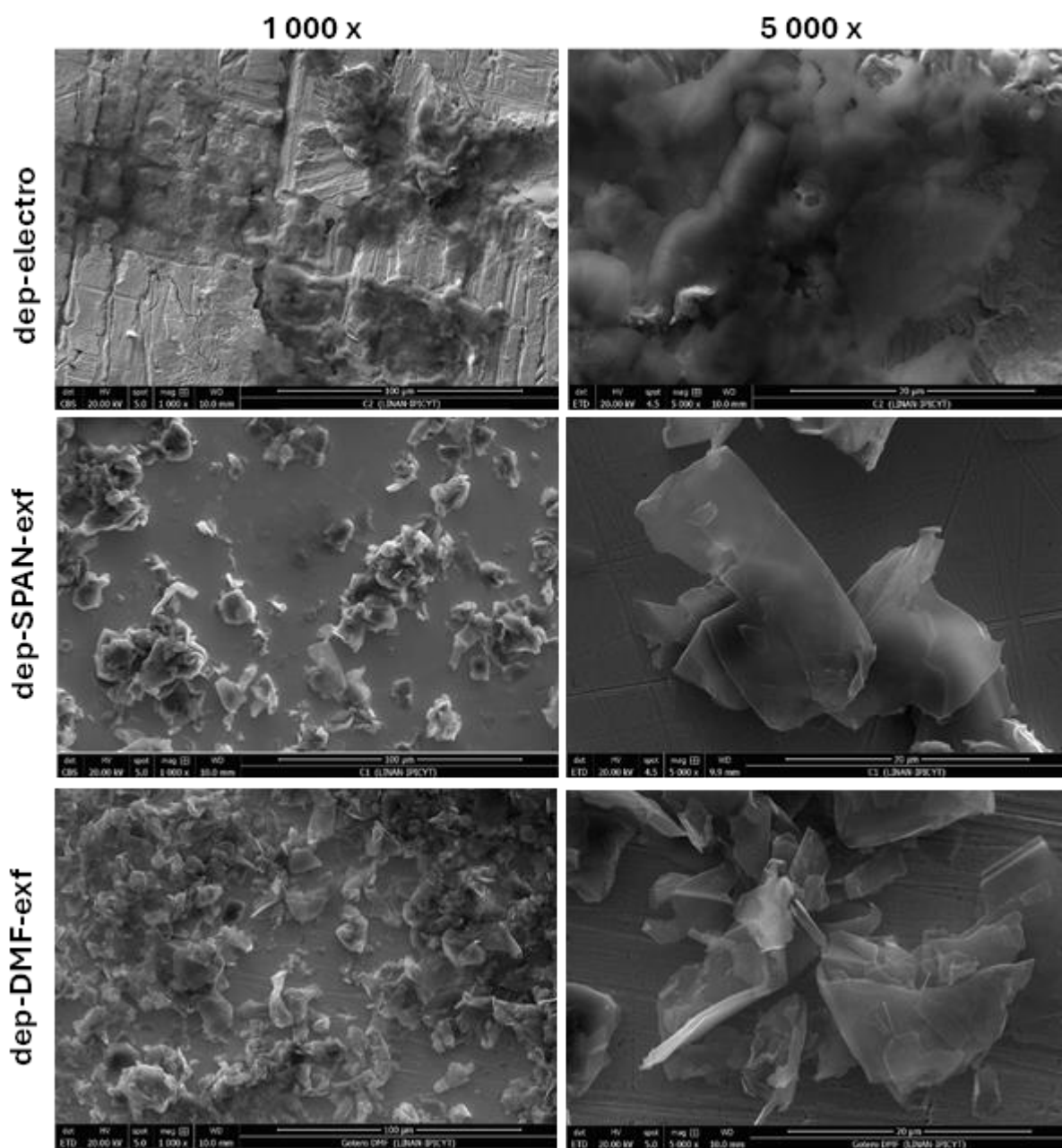


Figura 4.27. Micrografías de electrones secundarios tomadas con MEB de los depósitos electroquímicos de la solución de SPAN con derivados grafenados sobre una lámina de Pt: depósito por goteo sin lavar, depósito electroquímico y depósito por goteo lavado a aumentos de 1000 y 5000x.

4.3.3.5. Espectroscopía de energía dispersiva (EDS)

Los espectros de energía dispersiva (EDS) brindan información sobre la composición química de los depósitos realizados sobre las láminas de Pt, en la Figura 4.28 se muestran los espectros EDS obtenidos en las micrografías a 5000x.

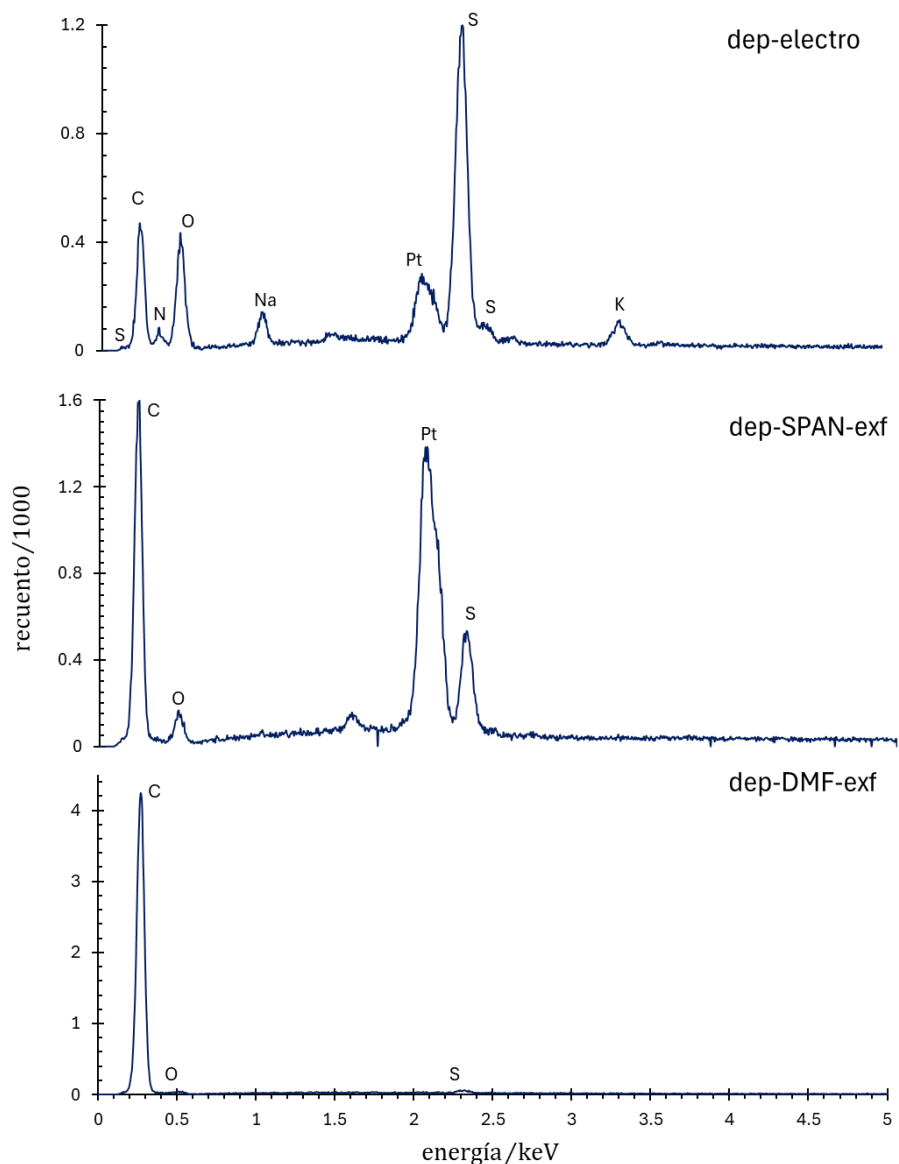


Figura 4.28. Espectroscopía de energía dispersiva de los depósitos electroquímicos de la solución de SPAN con derivados grafenados sobre una lámina de Pt: dep-electro , dep-SPAN-exf y dep-DMF-exf tomados a 5000x en las regiones de la Figura 4.27.

En el espectro EDS del dep-electro (Figura 4.28a), se observa la presencia de carbono, oxígeno, azufre y nitrógeno. Estos elementos son característicos de la composición de la SPAN utilizado durante el proceso. Mientras que, en el espectro del dep-SPAN-exf (Figura 4.28b), y se aprecia una disminución considerable en las cantidades de oxígeno y azufre en comparación con el depósito electroquímico.

Por último, en el espectro del dep-DMF-exf (Figura 4.28c), la composición es principalmente carbono, con una pequeña cantidad de oxígeno y una cantidad despreciable de azufre.

En la Tabla 4.5, se presentan los porcentajes atómicos (%atómico) de cada elemento presente en las muestras:

Elemento	% Atómico		
	dep-electro	dep-SPAN-exf	dep-DMF-exf
C	48.42	87.57	95.61
O	27.68	8.00	4.39
S	6.69	2.27	0.01
Pt	0.20	2.16	
N	14.87		
Na	1.56		
K	0.59		

Tabla 4.5. Resultados semicuantitativos de la composición elemental de distintos depósitos realizados sobre Pt.

En el dep-electro, se observa una gran disminución de la cantidad de carbono en comparación con las otras muestras, y una relación oxígeno/azufre que supera ligeramente 4.5. Esto podría indicar que las láminas que fueron depositadas tenían una ligera oxidación, ya que una relación entre 3 y 4 sugeriría la presencia de grupos sulfonatos (provenientes de la SPAN) y sulfatos (provenientes del electrolito soporte).

En el caso del dep-SPAN-exf, se aprecia un aumento considerable en la cantidad de carbono, y una relación oxígeno/azufre aproximadamente de 3.5. Esta relación indica la presencia de una mezcla de grupos funcionales sulfonatos y sulfatos. Aunque la SPAN está presente en esta muestra, el nitrógeno no se detecta debido a las limitaciones del equipo para detectar pequeñas cantidades de este elemento.

En el caso del dep-DMF-exf, se observa una cantidad de carbono mayor al 95%, con una ligera cantidad de oxígeno, lo que sugiere una oxidación poco significativa de las láminas exfoliadas por el tratamiento electroquímico y observó en la sección 4.3.1.4, ya existían en las láminas como parte de la oxidación natural. Esto confirma las láminas obtenidas son de buena calidad y que la SPAN se puede retirar, en su mayoría, de las láminas.

Los análisis EDS muestran diferencias significativas en la composición química de los depósitos obtenidos a través de los tres depósitos estudiados. Mientras que en el dep-electro predominan los elementos característicos del polímero SPAN, en el dep-SPAN-exf y dep-DMF-exf, la composición se encuentra dominada principalmente por carbono, con cantidades variables de oxígeno y azufre.

4.3.3.6. Respuesta electroquímica de Ferricianuro e hidroquinona

En esta sección se analiza la respuesta de ferro/ferricianuro e hidroquinona utilizando electrodos de Pt modificados con los distintos depósitos. Se busca evaluar el comportamiento de estos electrodos frente a la transferencia electrónica y su eficiencia en diferentes medios. En la Figura 4.29 se presenta la respuesta electroquímica de la solución de ferro/ferricianuro con los diferentes electrodos.

Inicialmente, en la Figura 4.29a se observa que el electrodo de Pt limpio (línea rosa) presenta una buena respuesta electroquímica, con picos bien definidos y simétricos,

indicando un sistema cercano al idealmente reversible. Mientras que el electrodo dep-electro (línea roja) muestra una respuesta similar a la del electrodo limpio, aunque con una ligera atenuación en la densidad de la j_p . Esto puede deberse a que las láminas de grafeno depositadas sobre el electrodo están recubiertas con SPAN impidiendo la transferencia electrónica, ya que en la solución (la cual contiene principalmente KNO_3), la SPAN se encuentra de forma desprotonada y forma cargas negativas alrededor de las láminas y del electrodo. Como el ferro y ferricianuro son aniones, esto puede generar un efecto de exclusión similar al de una membrana, impidiendo el paso de los coiones [78].

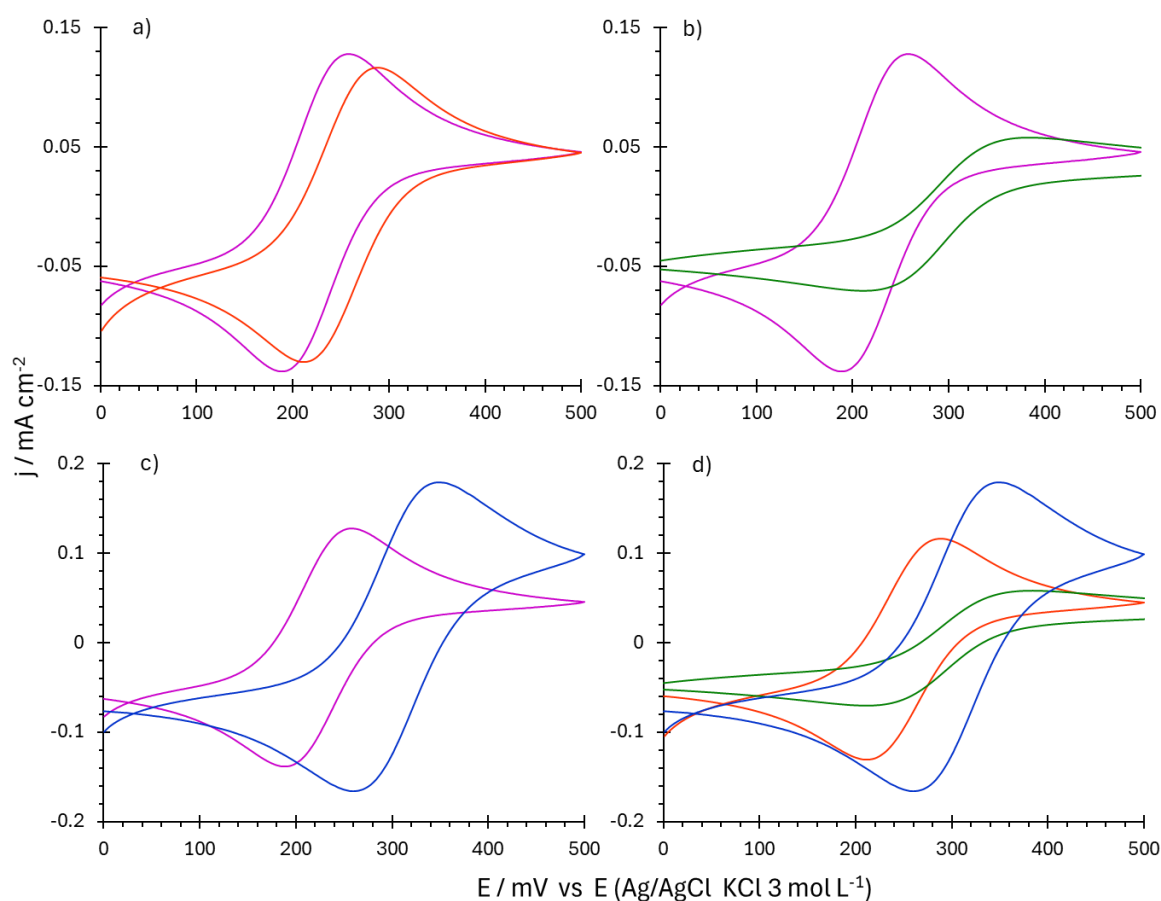


Figura 4.29. Respuesta electroquímica de Ferro/Ferricianuro de potasio en KNO_3 1 mol L^{-1} tomada sobre un electrodo de disco de Pt: limpio (línea rosa), dep-electro (línea roja), dep-exf-SPAN (línea verde) y dep-exf-DMF (línea azul). La velocidad de barrido fue de 10 mV s^{-1} .

Por otro lado, en la Figura 4.29b se observa la respuesta del electrodo dep-SPAN-exf (línea verde), la cual es muy distinta a las descritas anteriormente. Las j_p no se observan claramente, indicando una señal atenuada. Este efecto puede ser similar al ocurrido en el electrodo dep-electro, pero con una mayor cantidad de SPAN, lo que podría explicar la mayor atenuación de las j_p .

En el caso del electrodo dep-DMF-exf (ver Figura 4.29c), se observa un incremento en las j_p (línea azul) con respecto a la respuesta del electrodo limpio, tanto de la j_p anódica como catódica. Esto sugiere una mejora en la respuesta del ferro/ferricianuro en comparación con el electrodo limpio, ya que una mayor j_p indica una transferencia electrónica más rápida. Esto confirma el hecho de que la SPAN crea una interferencia en la transferencia electrónica.

Muestra	E_{pa} / mV	E_{pc} / mV	$\Delta E_p / \text{mV}$	$j_{pa} / \text{mA cm}^{-2}$	$ j_{pc} / \text{mA cm}^{-2}$
Pt limpio	256	188	68	0.1280	0.1377
dep-electro	288	211	77	0.1163	0.1300
dep-DMF-exf	348	260	88	0.1790	0.1656
dep-SPAN-exf	384	236	148	0.0580	0.0705

Tabla 4.6. Resultados relevantes de la voltamperometría realizada en solución de ferricianuro con electrodos de Pt modificados

Continuando con la evaluación de la respuesta electroquímica de los diferentes electrodos, se analizará su comportamiento frente a una solución de hidroquinona en medio ácido. La Figura 4.30 muestra las respuestas electroquímicas obtenidas con la solución de hidroquinona en medio ácido.

Primeramente, la respuesta electroquímica con el electrodo de Pt limpio (ver Figura 4.30a línea roja) exhibe una respuesta no ideal para un sistema electroquímico, indicado principalmente por la relación de j_p entre los picos anódico y catódico, que no

es cercana a 1, y la ΔE_p considerablemente grande. Por su parte, el electrodo dep-electro (línea rosa) presenta una respuesta similar a la del electrodo limpio, aunque con ligeras diferencias en la j_p anódica la cual aumenta ligeramente, mientras que la j_p catódica disminuye en la misma proporción.

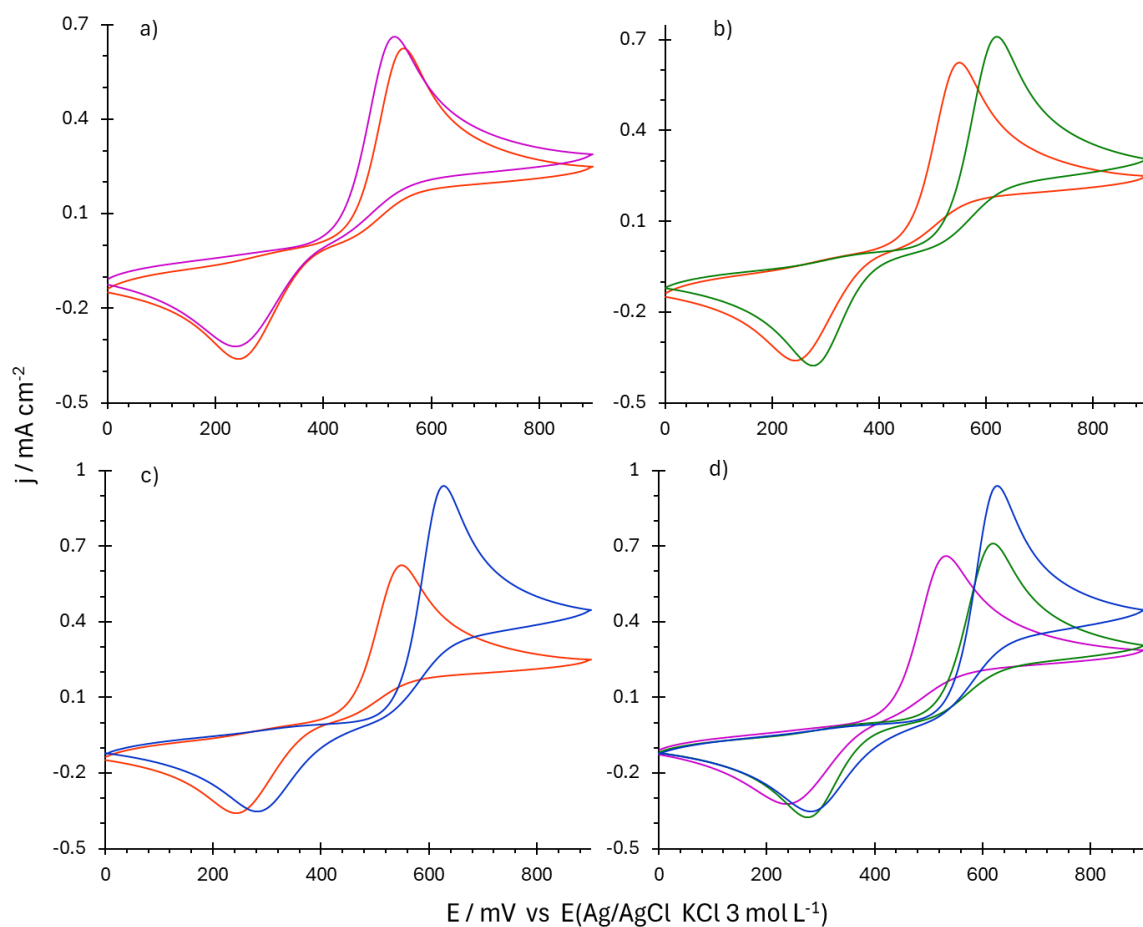


Figura 4.30. Respuesta electroquímica de hidroquinona en H_2SO_4 0.6 mol L^{-1} tomada sobre un electrodo de disco de Pt: limpio (línea roja), dep-electro (línea rosa), dep-exf-SPAN (línea verde) y dep-exf-DMF (línea azul). La velocidad de barrido fue de 20 mV s^{-1} .

Por otra parte, en la Figura 4.30b se muestra en línea verde la respuesta con el electrodo dep-SPAN-exf, la cual muestra un desplazamiento de ambos picos hacia potenciales ligeramente más positivos y un pequeño incremento en la j_p anódica en comparación con la respuesta obtenida con el electrodo limpio.

Mientras que, para la respuesta obtenida con el electrodo dep-DMF-exf mostrada en una línea azul, ver Figura 4.30c, también se observa un desplazamiento de los picos hacia potenciales más positivos, pero en este caso, hay un aumento considerable en la j_p anódica, aunque la j_p catódica permanece casi constante.

En este caso, parece que la interferencia de la SPAN en los diferentes electrodos es mínima. Esto puede deberse a dos razones: primero, el medio ácido en el que se encuentra la solución provoca que la SPAN esté protonada; segundo, tanto el analito (hidroquinona) como la SPAN poseen anillos aromáticos, lo que permite interacciones entre ellos.

La modificación de los electrodos de Pt con diferentes depósitos afecta significativamente su respuesta electroquímica. Los depósitos de SPAN y grafeno influyen en la transferencia de electrones, y la presencia de SPAN parece desempeñar un papel de importancia en la atenuación o mejora de las señales electroquímicas.

Muestra	E_{pa} / mV	E_{pc} / mV	ΔE_p / mV	j_{pa} / mA cm ⁻²	$ j_{pc} $ / mA cm ⁻²
Pt limpio	549	242	307	0.6258	0.3602
dep-electro	532	237	295	0.6610	0.3219
dep-DMF-exf	627	282	345	0.9387	0.3523
dep-SPAN-exf	619	275	344	0.7109	0.3759

Tabla 4.7. Resultados relevantes de la voltamperometría realizada en solución de hidroquinona con electrodos de Pt modificados

4.3.3.7. Espectroscopía de impedancia electroquímica

En esta sección se analizan los experimentos de EIS utilizando únicamente el electrolito soporte en la celda, con el fin de descartar cualquier otra interacción que no

sea la de los depósitos realizados sobre las láminas de platino, obteniendo los gráficos de la Figura 4.31. Se analizaron los diagramas de Nyquist, de fase de Bode y del módulo de Bode para el electrodo de platino limpio, el depósito electroquímico y el depósito por goteo directo.

En el diagrama de Nyquist (Figura 4.31a), se observa un semicírculo casi completo en color azul para el electrodo de platino limpio, donde la intersección con el eje real representa la resistencia de la transferencia de carga, en este caso, para la reacción de oxígeno debido a la cercanía del potencial aplicado. Por otro lado, en los electrodos modificados con los depósitos, no se logra visualizar por completo un semicírculo, sino únicamente la parte inicial, indicando un pequeño arco, dando a entender que en este caso la resistencia de la transferencia de carga pueda ser mucho más grande.

En el diagrama de fase de Bode (Figura 4.31b), se observa que para el electrodo de platino limpio se alcanza una fase superior a los 80° , lo cual es indicativo de una buena retención de especies sobre la superficie electródica para la formación de una doble capa electroquímica, simulando un comportamiento de pseudo-capacitor, ya que para un capacitor ideal se requeriría una fase de 90° .

Para las muestras con depósitos, se observan dos procesos electroquímicos. El primer proceso ocurre a frecuencias aproximadamente de 2 kHz para el depósito electroquímico y alrededor de 500 Hz para el depósito por goteo directo, mostrando que este proceso se vuelve más lento en el depósito por goteo directo. El segundo proceso se observa a frecuencias menores de 1 Hz, lo cual puede indicar la presencia de reacciones acopladas, probablemente debido a la presencia de la SPAN depositada en la superficie del electrodo.

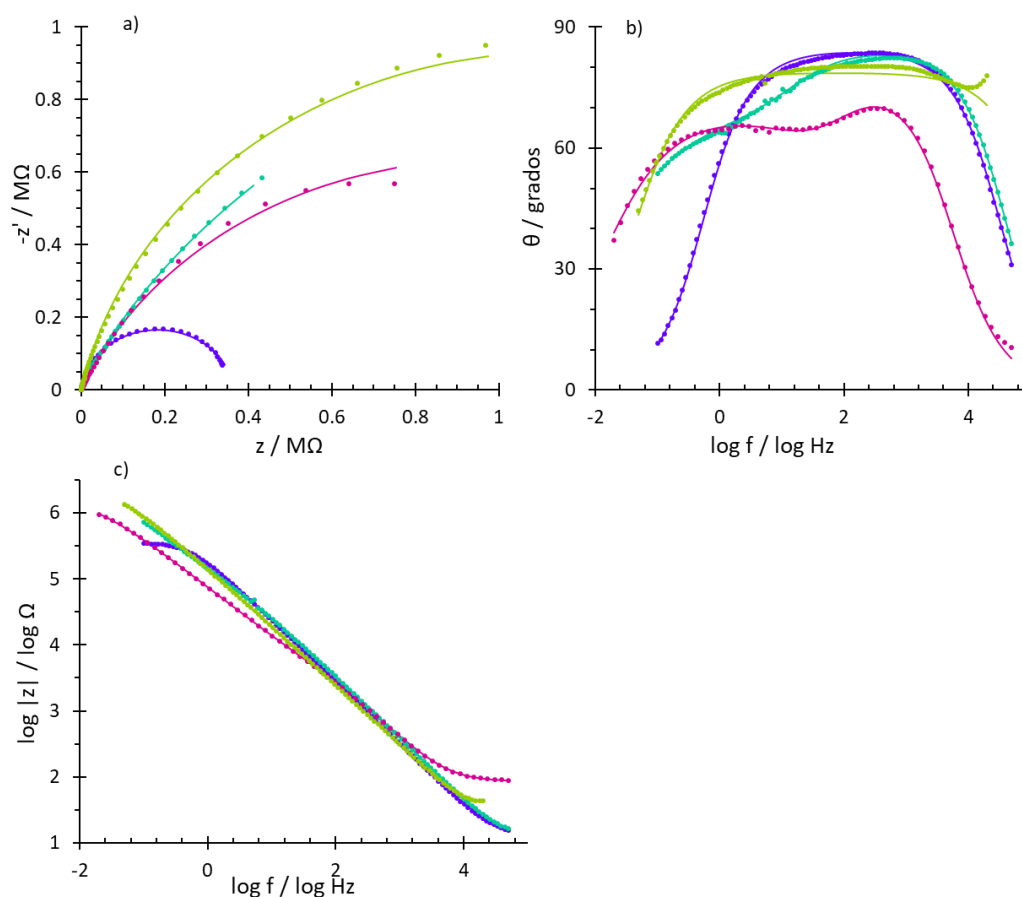


Figura 4.31. Espectroscopías de impedancia electroquímica de electrodos de disco de Pt: limpio (puntos morados), dep-SPAN-exf (puntos rosas), dep-electro (puntos azules) y dep-DMF-exf (puntos verdes) en H_2SO_4 0.6 mol L^{-1} , los espectros simulados se muestran con una línea continua de sus respectivos colores. Se muestran los diagramas de Nyquist (a), Bode fase (b) y Bode módulo (c).

Además, para el electrodo modificado con goteo directo se observa una disminución considerable en la fase del primer proceso en comparación con el electrodo limpio, alejándose del comportamiento ideal de un capacitor y por tanto resultando en una doble capa electroquímica más delgada.

En el diagrama del módulo de Bode, se logran observar los elementos de fase que se relacionan con el número de procesos observados en el diagrama de fase. En este caso, se observan dos pendientes distintas en las muestras con depósitos realizados,

lo cual indica la presencia de los dos procesos diferentes, a diferencia del electrodo limpio, donde solo se observa una pendiente uniforme.

En la Figura 4.32 se muestran los circuitos equivalentes propuestos para los espectros obtenidos en la Figura 4.31.

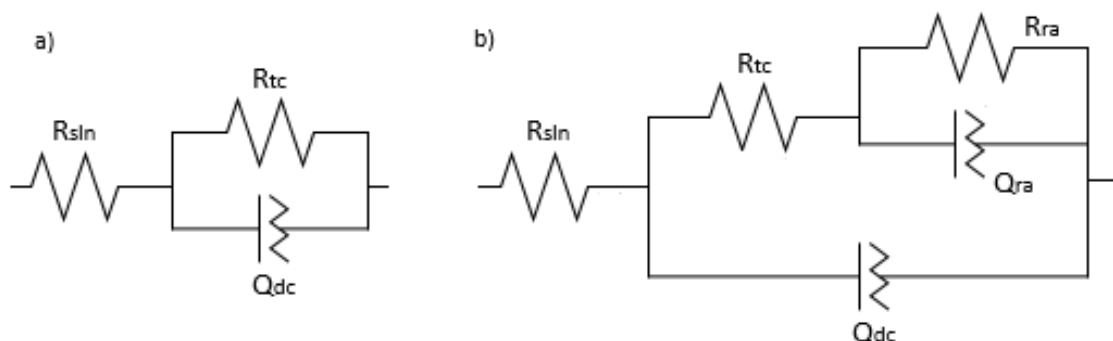


Figura 4.32. Circuitos equivalentes propuestos para los espectros de impedancia electroquímica de la Figura 4.31.

Para el electrodo de platino limpio se propone un circuito de Randles (ver Figura 4.32a), donde el capacitor se reemplaza por un elemento de fase constante (CPE), ya que no se forma un capacitor ideal.

Mientras que para los electrodos con depósito electroquímico (ver Figura 4.32b) se toma como base el circuito de Randles, pero se incluye otro elemento de fase constante y otra resistencia debido a la presencia de una posible reacción electroquímica acoplada.

En la Tabla 4.8, se muestran los resultados más relevantes obtenidos al ajustar los circuitos equivalentes propuestos. Se puede observar la tabla completa en el Anexo I, donde se detallan todos los valores de impedancia medidos y ajustados para los diferentes electrodos analizados.

Muestra	R_{sln} / Ω	$R_{tc} / k\Omega$	$C_{ef} / \mu F$	$R_{ra} / k\Omega$	Aumento conductividad
Pt limpio	12.254	365.970	0.40274		0.00%
dep-electro	12.114	62.124	0.32479	3709.6	1.16%
dep-SPAN-exf	84.544	9.973	0.24819	1940.7	-85.51%
dep-DMF-exf	3.5738	2267.7	0.25301		242.88%

Tabla 4.8. Resultados relevantes de la espectroscopía de impedancia electroquímica de los electrodos de disco de Pt limpio y modificados

La R_{sln} no varía significativamente entre el electrodo limpio y el electrodo con depósito electroquímico (dep-electro). Sin embargo, para el electrodo con depósito de SPAN exfoliado (dep-SPAN-exf), esta resistencia aumenta aproximadamente 6.9 veces en comparación con el electrodo limpio. Esto sugiere que el material depositado obstruye la conducción eléctrica en la interfase en lugar de mejorarla.

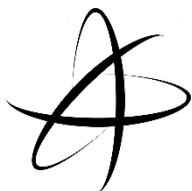
Además, en el caso del electrodo dep-DMF-exf, se observa una disminución de la R_{sln} a casi una cuarta parte del valor inicial, lo que resulta en un aumento de conductividad de más del 240% en la interfase. Este aumento se debe principalmente a las propiedades conductoras del material depositado. Además, se puede observar que la presencia de SPAN en la interfase disminuye la conductividad, lo cual es coherente con los resultados de la sección anterior, donde se mostró que la SPAN influye en la transferencia electrónica de los procesos redox de la hidroquinona y el ferro/ferricianuro.

Por otro lado, la R_{tc} disminuye significativamente entre el electrodo limpio y el dep-electro, y aún más con el electrodo dep-SPAN-exf. Esto puede deberse a que no se observa la misma reacción electroquímica en cada caso. Para el electrodo limpio, se observa la reacción de oxígeno debido a la cercanía del potencial en que se realizó el experimento. Sin embargo, para los electrodos que presentan SPAN en su superficie, se observa la reacción de la SPAN, que ocurre a un potencial más cercano al aplicado

que la reacción de oxígeno en el Pt. En contraste, para el electrodo dep-DMF-exf, la R_{tc} incrementa considerablemente, lo que sugiere que la naturaleza del material muestra una reacción a potenciales más alejados.

Para los electrodos que presentan SPAN (dep-electro y dep-SPAN-exf), se mencionó anteriormente la existencia de una reacción probablemente acoplada a la principal observada, la cual también presenta una resistencia de transferencia de carga (R_{ra}). Se observa que esta R_{ra} disminuye con el dep-SPAN-exf, lo que puede estar relacionado con la cantidad de SPAN presente en la superficie del electrodo, dado que como se vio en la sección anterior, el electrodo dep-SPAN-exf parece tener más cantidad de SPAN que el dep-electro.

En cuanto a la doble capa electroquímica, se ha calculado la capacitancia efectiva (C_{ef}), que proporciona una estimación de la cantidad de carga que el electrodo puede almacenar, simulando un capacitor y considerando la dispersión debida a la no idealidad del capacitor. Para los electrodos con depósitos, se muestra que el valor de la C_{ef} disminuye con el tipo de recubrimiento. Se podría pensar que, a mayor cantidad de exfoliado en la superficie, el grosor de la doble capa electroquímica disminuye, reduciendo la cantidad de carga retenida hasta casi un 40% para los electrodos dep-SPAN-exf y dep-DMF-exf en comparación con el electrodo limpio.



CAPÍTULO 5

Conclusiones

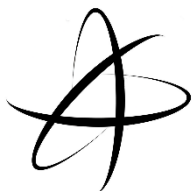
En este trabajo, se logró demostrar que la exfoliación electroquímica del grafito en presencia de polianilina sulfonada permite obtener láminas de grafeno de alta calidad, tal como lo evidencian las caracterizaciones realizadas por UV-Vis, Raman, FTIR, XRD y MEB. Estas láminas de grafeno destacan por su gran tamaño, una estructura con muy pocos defectos y un nivel de oxidación extremadamente bajo, lo que subraya la efectividad del método propuesto.

Un hallazgo importante fue la capacidad de eliminar casi por completo la polianilina sulfonada de la superficie del grafeno, a diferencia de otros surfactantes que suelen quedar adheridos, complicando la pureza del material final. Esto representa una ventaja significativa, ya que permite obtener grafeno de alta pureza, ideal para aplicaciones que requieren materiales con características precisas.

Además, las condiciones experimentales utilizadas en este estudio demostraron ser menos agresivas en comparación con las reportadas en la literatura previa disminuyendo la concentración de ácido sulfúrico a 0.6 mol L^{-1} , lo que no solo mejora la sostenibilidad del proceso, sino que también reduce el riesgo de dañar las láminas de grafeno durante su obtención.

No obstante, aunque los resultados obtenidos son prometedores, se identificó la necesidad de profundizar en el estudio del mecanismo de exfoliación en presencia de polianilina sulfonada. Comprender mejor este proceso podría optimizar aún más el

método y abrir nuevas vías para la obtención de derivados de grafeno con propiedades controladas y mejoradas.



Referencias

- [1] Brownson, D. A. C., & Banks, C. E. (2014). *The Handbook of Graphene Electrochemistry*. (1^a ed.) Springer London. <https://doi.org/10.1007/978-1-4471-6428-9>
- [2] Yusaf, T., et al. (2022). *A Comprehensive Review on Graphene Nanoparticles: Preparation, Properties, and Applications*. *Sustainability*, 14(19), 12336. <https://doi.org/10.3390/su141912336>
- [3] Mbayachi, V. B., et al. (2021). Graphene synthesis, characterization and its applications: A review. *Results in Chemistry*, 3, 100163. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2021.100163>
- [4] Low, C. T. J., et al. (2013). Electrochemical approaches to the production of graphene flakes and their potential applications. *Carbon*, 54, 1–21. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.11.030>
- [5] Beck, F., et al. (1981). Graphite intercalation compounds as positive electrodes in galvanic cells. *Electrochimica Acta*, 26(7), 799–809. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(81\)85038-4](https://doi.org/10.1016/0013-4686(81)85038-4)
- [6] Wang, J., et al. (2011). High-Yield Synthesis of Few-Layer Graphene Flakes through Electrochemical Expansion of Graphite in Propylene Carbonate

Electrolyte. *Journal of the American Chemical Society*, 133(23), 8888–8891.
<https://doi.org/10.1021/ja203725d>

- [7] Liu, F., et al. (2019). Synthesis of graphene materials by electrochemical exfoliation: Recent progress and future potential. *Carbon Energy*, 1(2), 173–199.
<https://doi.org/10.1002/cey2.14>
- [8] Seiler, S., et al. (2018). Effect of friction on oxidative graphite intercalation and high-quality graphene formation. *Nature Communications*, 9(1), 836.
<https://doi.org/10.1038/s41467-018-03211-1>
- [9] Danial, W. H., et al. (2021). A short review on electrochemical exfoliation of graphene and graphene quantum dots. *Carbon Letters*, 31(3), 371–388.
<https://doi.org/10.1007/s42823-020-00212-3>
- [10] Zhou, C., et al. (2019). Engineering sulfonated polyaniline molecules on reduced graphene oxide nanosheets for high-performance corrosion protective coatings. *Applied Surface Science*, 484, 663–675.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.04.67>
- [11] Solonaru, A. M., & Grigoras, M. (2017a). Water-soluble polyaniline/graphene composites as materials for energy storage applications. *Express Polymer Letters*, 11(2), 127–139.
<https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2017.14>
- [12] Bai, H., et al. (2009). Non-covalent functionalization of graphene sheets by sulfonated polyaniline. *Chemical Communications*, 13, 1667.
<https://doi.org/10.1039/b821805f>

- [13] Malinauskas, A. (2004). Self-doped polyanilines. *Journal of Power Sources*, 126(1–2), 214–220. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.08.008>
- [14] Llamas Castro, C. A. (2023). Estudio de la síntesis de óxido de grafeno a partir de la electrooxidación simultanea de grafito natural y ácido metanílico: uso de la polianilina sulfonada como intercalante. [Tesis de licenciatura no publicada] Universidad Autónoma de San Luis Potosí.
- [15] Mukherjee, S. (2011). *Applied Mineralogy*. Springer Dordrecht. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-1162-4>
- [16] Xiao, S.-X., et al. (2017). Carbon Materials en *Modern Inorganic Synthetic Chemistry* (2a ed., pp. 429–462). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63591-4.00016-1>
- [17] Geim, A. K. (2009). Graphene: Status and Prospects. *Science*, 324(5934), 1530–1534. <https://doi.org/10.1126/science.1158877>
- [18] Gao, W. (2015). *Graphene Oxide* (W. Gao, Ed.). Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-15500-5>
- [19] Bolina, A. S., et al. (2005). Reflection Absorption Infrared Spectroscopy and Temperature-Programmed Desorption Studies of the Adsorption and Desorption of Amorphous and Crystalline Water on a Graphite Surface. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(35), 16836–16845. <https://doi.org/10.1021/jp0528111>
- [20] Rattana, Chaiyakun, et al. (2012). Preparation and characterization of graphene oxide nanosheets. *Procedia Engineering*, 32, 759–764. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.02.009>

- [21] Bautista Flores, C., et al. (2015). Observación de capas de grafeno mediante contraste óptico y dispersión Raman. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria En Nanociencias y Nanotecnología*, 6(11). <https://doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2013.11.50002>
- [22] Hwangbo, Y., et al. (2014). Interlayer non-coupled optical properties for determining the number of layers in arbitrarily stacked multilayer graphenes. *Carbon*, 77, 454–461. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.05.050>
- [23] Stobinski, L., et al. (2014). Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 195, 145–154. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2014.07.003>
- [24] Yi, M., & Shen, Z. (2015). A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(22), 11700–11715. <https://doi.org/10.1039/C5TA00252D>
- [25] Dong, Z., et al. (2020). Catalytic methane technology for carbon nanotubes and graphene. *Reaction Chemistry & Engineering*, 5(6), 991–1004. <https://doi.org/10.1039/D0RE00060D>
- [26] Mendez Rivera, G. A., et al. (2020). Modificación in situ de un electrodo de pasta de carbono con grafeno por oxidación electroquímica en HClO₄, en presencia de B-ciclodextrina. *Memorias del xxxv congreso de la sociedad mexicana de electroquímica*, 5(1), 340. <https://smeq.org.mx/download/2020/#>
- [27] Choo, H.-S., et al. (2007). Mechanism for Electrochemical Oxidation of Highly Oriented Pyrolytic Graphite in Sulfuric Acid Solution. *Journal of The Electrochemical Society*, 154(10), B1017. <https://doi.org/10.1149/1.2767411>

- [28] Johnson, D. W., et al. (2015). A manufacturing perspective on graphene dispersions. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 20(5–6), 367–382. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2015.11.004>
- [29] Das, T. K., & Prusty, S. (2012). Review on Conducting Polymers and Their Applications. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 51(14), 1487–1500. <https://doi.org/10.1080/03602559.2012.710697>
- [30] Visy, C. (2017). *In situ Combined Electrochemical Techniques for Conducting Polymers*. Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-53515-9>
- [31] K, N., & Rout, C. S. (2021). Conducting polymers: a comprehensive review on recent advances in synthesis, properties and applications. *RSC Advances*, 11(10), 5659–5697. <https://doi.org/10.1039/D0RA07800J>
- [32] Kobayashi, S., & Müllen, K. (2015). *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials* (S. Kobayashi & K. Müllen, Eds.). Springer Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-29648-2>
- [33] Letheby, H. (1862). XXIX.—On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline. *J. Chem. Soc.*, 15(0), 161–163. <https://doi.org/10.1039/JS8621500161>
- [34] MacDiarmid, A. G., & Epstein, A. J. (1989). Polyanilines: a novel class of conducting polymers. *Faraday Discussions of the Chemical Society*, 88, 317. <https://doi.org/10.1039/dc9898800317>

- [35] Kitani, A., et al. (1987). "Polyaniline": Formation reaction and structure. *Synthetic Metals*, 18(1–3), 341–346. [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(87\)90902-7](https://doi.org/10.1016/0379-6779(87)90902-7)
- [36] Beygisangchin, M., et al. (2021). Preparations, Properties, and Applications of Polyaniline and Polyaniline Thin Films—A Review. *Polymers*, 13(12), 2003. <https://doi.org/10.3390/polym13122003>
- [37] Sanchis Bermúdez, C. (2012). Síntesis y caracterización de polianilinas auto-dopadas por copolimerización de anilina y ácido 2-aminobencensulfónico: Aplicaciones como biosensores y electrocatalizadores. [Tesis doctoral, Universitat d'Alicant]. Repositorio institucional de la Universidad de Alicante
- [38] Wang, B., et al. (1987). Electrochemical polymerization of aniline. *Synthetic Metals*, 18(1–3), 323–328. [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(87\)90899-X](https://doi.org/10.1016/0379-6779(87)90899-X)
- [39] Rieker, A., & Speiser, B. (1990). Electrochemistry of anilines, Part 5. Spectroscopic and electrochemical characterization of a persistent biphenyl niteronium ion. *Tetrahedron Letters*, 31(35), 5013-5014.
- [40] Mohilner, D. M., et al. (1962). Investigation of the Kinetics and Mechanism of the Anodic Oxidation of Aniline in Aqueous Sulfuric Acid Solution at a Platinum Electrode. *Journal of the American Chemical Society*, 84(19), 3618–3622. <https://doi.org/10.1021/ja00878a003>
- [41] Wei, X.-L., et al. (1996). Synthesis and Physical Properties of Highly Sulfonated Polyaniline. *Journal of the American Chemical Society*, 118(11), 2545–2555. <https://doi.org/10.1021/ja952277i>

- [42] Song, B., et al. (2015). Water-dispersible graphene/polyaniline composites for flexible micro-supercapacitors with high energy densities. *Nano Energy*, 16, 470–478. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.06.020>
- [43] Koyun, O., et al. (2018). Electrochemically Treated Pencil Graphite Electrodes Prepared in One Step for the Electrochemical Determination of Paracetamol. *Russian Journal of Electrochemistry*, 54(11), 796–808. <https://doi.org/10.1134/S1023193518110046>
- [44] Lee, J. Y., et al. (1993). Modified polyaniline through simultaneous electrochemical polymerization of aniline and metanilic acid. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 360(1–2), 177–187. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(93\)87011-J](https://doi.org/10.1016/0022-0728(93)87011-J)
- [45] Lee, J. Y., et al. (1994). Characterization of electrodeposited copolymers of aniline and metanilic acid. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 367(1–2), 71–78. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(93\)03014-G](https://doi.org/10.1016/0022-0728(93)03014-G)
- [46] Nguyen, M. T., & Diaz, A. F. (1994). Water-Soluble Conducting Copolymers of o-Aminobenzyl Alcohol and Diphenylamine-4-sulfonic Acid. *Macromolecules*, 27(23), 7003–7005. <https://doi.org/10.1021/ma00101a048>
- [47] Stejskal, J., et al. (1993). Polyaniline dispersions 2. UV-Vis absorption spectra. *Synthetic Metals*, 61(3), 225–231. [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(93\)91266-5](https://doi.org/10.1016/0379-6779(93)91266-5)
- [48] Shimizu, S., et al. (1997). Synthesis and applications of sulfonated polyaniline. *Synthetic Metals*, 85(1–3), 1337–1338. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(97\)80260-3](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(97)80260-3)

- [49] Lee, H., et al. (2020). Role of anions on electrochemical exfoliation of graphite into graphene in aqueous acids. *Carbon*, 167, 816–825. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.06.044>
- [50] Amatore, C., et al. (1980). Trace crossings in cyclic voltammetry and electrochemic electrochemical inducement of chemical reactions. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 107(1), 59–74. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(79\)80007-8](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(79)80007-8)
- [51] Choo, H.-S., et. al. (2008). Electrochemical oxidation of highly oriented pyrolytic graphite during potential cycling in sulfuric acid solution. *Journal of Power Sources*, 185(2), 740–746. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.07.086>
- [52] Mazeikien, R., et. al. (2003). Voltammetric study of the redox processes of self-doped sulfonated polyaniline. *Synthetic Metals*, 139(1), 89–94. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(03\)00037-7](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0379-6779(03)00037-7)
- [53] Elgrishi, N., et al. (2018). A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 95(2), 197–206. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00361>
- [54] Backes, C., et. al. (2016). Spectroscopic metrics allow in situ measurement of mean size and thickness of liquid-exfoliated few-layer graphene nanosheets. *Nanoscale*, 8(7), 4311–4323. <https://doi.org/10.1039/C5NR08047A>
- [55] Nazari, B., et al. (2019). Dispersing graphene in aqueous media: Investigating the effect of different surfactants. *Colloids and Surfaces A:*

Physicochemical and Engineering Aspects, 582, 123870.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123870>

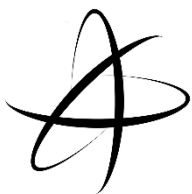
- [56] Wang, R.-X., et al. (2012). Understanding the Protonation of Polyaniline and Polyaniline–Graphene Interaction. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(24), 13120–13126. <https://doi.org/10.1021/jp3017612>
- [57] Zhang, W., et al. (2014). Insight into the Capacitive Properties of Reduced Graphene Oxide. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(4), 2248–2254. <https://doi.org/10.1021/am4057562>
- [58] Krishnamoorthy, K., et al. (2014). Plasma Assisted Synthesis of Graphene Nanosheets and Their Supercapacitor Applications. *Science of Advanced Materials*, 6(2), 349–353. <https://doi.org/10.1166/sam.2014.1722>
- [59] Iorio, F. B. R. D., et al. (2016). Ozonated Mineral Oil: Preparation, Characterization and Evaluation of the Microbicidal Activity. *Ozone: Science & Engineering*, 38(4), 253–260. <https://doi.org/10.1080/01919512.2015.1128801>
- [60] Hesse, M., et al. (2005). Espectroscopía infrarroja y *Raman* en *Métodos espectroscópicos en química orgánica* (7a ed., pp 29-70). Editorial síntesis.
- [61] Lee, J. Y., & Cui, C. Q. (1996). Electrochemical copolymerization of aniline and metanilic acid. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 403(1–2), 109–116. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(95\)04215-6](https://doi.org/10.1016/0022-0728(95)04215-6)
- [62] Prévost, V., et al. (1999). Studies on chemical oxidative copolymerization of aniline and o-alkoxysulfonated anilines: *Synthetic Metals*, 104(2), 79–87. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(99\)00009-0](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(99)00009-0)

- [63] Maharsi, R., et al. (2019). Electrochemical properties of TiO_x/rGO composite as an electrode for supercapacitors. *RSC Advances*, 9(48), 27896–27903. <https://doi.org/10.1039/C9RA04346B>
- [64] Lasia, A. (2014). *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*. Springer New York. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-8933-7>
- [65] Kingsley Ogemdi, I. (2019). Properties and Uses of Colloids: A Review. *Colloid and Surface Science*, 4(2), 24. <https://doi.org/10.11648/j.css.20190402.12>
- [66] He, Y., et al. (2018). Capacitive mechanism of oxygen functional groups on carbon surface in supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 282, 618–625. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.06.103>
- [67] Daubinger, P., et al. (2014). Electrochemical characteristics of nanostructured platinum electrodes – a cyclic voltammetry study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16(18), 8392–8399. <https://doi.org/10.1039/C4CP00342J>
- [68] Cano Márquez, A. G., et al. (2007). Synthesis of fully and partially sulfonated polyanilines derived from ortanilic acid: An electrochemical and electromicrogravimetric study. *Electrochimica Acta*, 52(16), 5294–5303. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.02.48>
- [69] Li, C., & Mu, S. (2005). The electrochemical activity of sulfonic acid ring-substituted polyaniline in the wide pH range. *Synthetic Metals*, 149(2–3), 143–149. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2004.12.015>
- [70] Cunha, E., et al. (2015). Self-Assembled Functionalized Graphene Nanoribbons from Carbon Nanotubes. *ChemistryOpen*, 4(2), 115–119. <https://doi.org/10.1002/open.201402135>

- [71] Krishnamoorthy, K., Contractor, A. Q., & Kumar, A. (2002). Electrochemical synthesis of fully sulfonated n-dopable polyaniline: poly (metanillic acid). *Chemical Communications*, 3, 240–241. <https://doi.org/10.1039/b110157a>
- [72] Mendes, L. C., et al. (2011). Sulfonated polyaniline: influence of sulfonation routes on its thermal and structural characteristics. *Materials Research*, 14(4), 466–471. <https://doi.org/10.1590/S1516-1439201100500007>
- [73] Malard, L. M., et al. (2009). Raman spectroscopy in graphene. *Physics Reports*, 473(5–6), 51–87. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2009.02.003>
- [74] Kumar, V., et al. (2021). Estimation of Number of Graphene Layers Using Different Methods: A Focused Review. *Materials*, 14(16), 4590. <https://doi.org/10.3390/ma14164590>
- [75] Huh, S. H. (2014). X-ray diffraction of multi-layer graphenes: Instant measurement and determination of the number of layers. *Carbon*, 78, 617–621. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.07.034>
- [76] Gholampour, A., et al. (2017). From Graphene Oxide to Reduced Graphene Oxide: Impact on the Physiochemical and Mechanical Properties of Graphene–Cement Composites. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(49), 43275–43286. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b16736>
- [77] Bhadra, S., et al. (2010). Synthesis of water-soluble sulfonated polyaniline and determination of crystal structure. *Journal of Applied Polymer Science*, 117(4), 2025–2035. <https://doi.org/10.1002/app.32152>

- [78] Zagorodni, A. (2007). *Ion Exchange Materials*. Elsevier Science.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-044552-6.X5000-X>

ANEXOS



ANEXO I

Complementos

En esta sección, se presenta información complementaria relevante relacionada con la limpieza de electrodos metálicos mencionados en la parte de la metodología. En este anexo, se detallan los procedimientos específicos utilizados para la limpieza de los electrodos tanto de platino (Pt) como el de oro (Au), así como los parámetros experimentales utilizados en cada caso.

I.1. Limpieza del electrodo de platino

El electrodo de platino (Pt) primero se limpia mecánicamente puliéndolo con alúmina de 7 μm por un minuto y se enjuaga con abundante agua, posteriormente se pule con polvo de diamante de 1 μm por otro minuto y se vuelve a enjuagar con abundante agua. Una vez enjuagado el electrodo, este se sonica por 5 minutos en agua desionizada, terminando el proceso la solución resultante se descarta.

Finalmente, se procede con la limpieza electroquímica, que se lleva a cabo en una solución de H_2SO_4 1 mol L^{-1} , donde se aplican de 30 a 50 ciclos de barridos de potencial a 100 mV s^{-1} en una ventana de potencial de -200 a 1200 mV vs el electrodo de Ag/AgCl KCl 3 mol L^{-1} , el número de ciclos puede variar según lo sucio que esté el electrodo, sin embargo se notará cuando la respuesta voltamperométrica no varíe mucho en corriente entre un ciclo u otro, alcanzando así la respuesta típica de un electrodo de platino en dichas condiciones mostrado en la Figura I.1.

En dado caso que la respuesta obtenida no sea similar a la mostrada en la Figura I.1. se realiza una limpieza química con agua piraña (en una proporción de 1:3 v/v H_2O_2 , H_2SO_4). **Precaución en el manejo del agua piraña.** Se sumerge la superficie y se realizan movimientos ligeros en forma circular dentro de la solución por lo menos 2 min, se notará la presencia de burbujas en la superficie del electrodo, la presencia de estas no debe ser violenta.

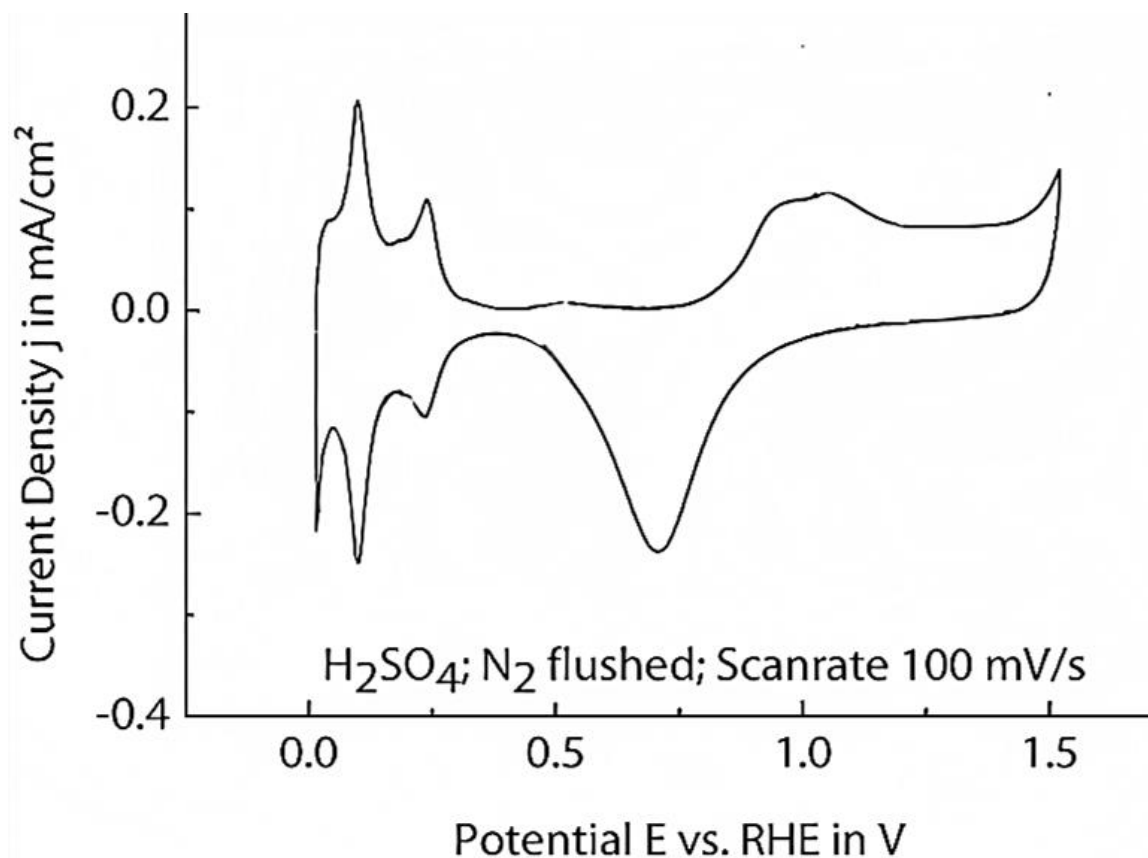


Figura I.1. Respuesta típica de un electrodo de platino limpio sobre aplicando barrido de potencial en H_2SO_4 1.0 mol L^{-1} a 100 mV s^{-1} [1]

I.2. Tablas de resultados de impedancias y voltamperometrías

Muestra	R_{sln} / Ω	$R_{\text{tc}} / \text{k}\Omega$	$Q_{\text{dc}} / 10^{-6}$	N_{dc}	$C_{\text{ef}} / \mu\text{F}$	aumento conductividad
EPC-NM	9.3448	556.92	6.9767	0.88875	2.08347	0.000%
EPC-M	6.0141		5153.2	0.87071	3076.42	55.382%

Tabla I.1. Tabla de resultados de las impedancias obtenidas para los electrodos de pasta de carbono limpio y modificado en electrolito soporte.

	H ₂ SO ₄	SPAN	SPAN-GO	SPAN-GO/rGO	SPAN-rGO	SPAN-exfoliado
R_{sln} / Ω	12.254	8.0125	10.676	5.339	7.6596	4.2485
R_{tc} / $k\Omega$	365.97	252.71	56.746	87.426	215.82	147.24
Q_{dc} / 10^{-6}	0.86965	0.94002	0.8615	0.87704	0.94577	1.1362
Q_{dif} / 10^{-6}			19.276	23.064		
N_{dc}	0.93717	0.91904	0.92813	0.92749	0.91911	0.90625
N_{dif}			0.45448	0.45499		
C_{ef} / μF	0.40274	0.33162	0.34631	0.33447	0.33272	0.31931
aumento conductividad	0.000%	52.936%	14.781%	129.519%	59.982%	188.431%

Tabla I.2. Tabla de resultados de las impedancias obtenidas para las distintas soluciones/suspensiones en contacto con un electrodo de platino.

	Pt limpio	dep-electro	dep-SPAN-exf	dep-DMF-exf
R_{sln} / Ω	12.254	12.114	84.544	3.5738
R_{tc} / $k\Omega$	365.97	62.124	9.9731	2267.7
Q_{dc} / 10^{-6}	0.86965	0.70471	1.1152	1.4401
R_{ra} / $k\Omega$		3709.6	1940.7	
Q_{ra} / 10^{-6}		1.2551	2.2802	
N_{dc}	0.93717	0.93864	0.88460	0.87505
N_{ra}		0.61404	0.69067	
C_{ef} / μF	0.40274	0.32479	0.24819	0.25301
aumento conductividad	0.000%	1.156%	-85.506%	242.884%

Tabla I.3. Tabla de resultados de las impedancias obtenidas para los depósitos realizados en platino en contacto con una solución de electrolito soporte.

I.3. Bibliografía

- [1] Daubinger, P., et. al. (2014). Electrochemical characteristics of nanostructured platinum electrodes – a cyclic voltammetry study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16, 8392-8399. <https://doi.org/10.1039/c4cp00342>



**Obtención de las condiciones para la
intercalación de la SPAN**

La síntesis electroquímica de derivados de grafeno mediante la exfoliación electroquímica involucra complejos procesos interfaciales que pueden verse influenciados por diversos parámetros experimentales. Entre los factores determinantes se encuentran la acidez del medio, la concentración del agente intercalante y el tiempo al que se expone el electrodo para el proceso.

Se analizó el efecto de la cantidad de ácido metanílico (AM) presente en la solución, la influencia del electrolito soporte (H_2SO_4) explorando el efecto de variar su concentración desde la ausencia total hasta una concentración 1.8 mol L^{-1} ; el impacto de la concentración relativa de la polianilina sulfonada (SPAN) pre-sintetizada. Finalmente, se analizó el efecto que produce la velocidad de barrido durante la modificación electroquímica, lo cual permite modular el tiempo de polarización anódica y con ello la cinética de los procesos interfaciales.

II.1. Determinación de la concentración óptima de AM en ausencia de H_2SO_4

Con el objetivo de obtener una concentración que permita obtener una mejor retención de la SPAN en la superficie del electrodo de pasta de carbono (EPC), se llevaron a cabo experimentos electroquímicos en los cuales no se contempla la influencia del H_2SO_4 en el medio por lo que se realizaron en ausencia de este. Se exploraron varias concentraciones de AM (50, 25 y 10 mmol L^{-1}), buscando concentraciones lo suficientemente altas para garantizar una adecuada conductividad iónica proveniente de la disociación parcial del mismo AM (con un grado teórico de disociación α de 0.06 para 50 mmol L^{-1}).

Los resultados exhibidos en la Figura II.1 (a-c) muestran las respuestas electroquímicas para las diferentes concentraciones de AM, mientras que la Figura

II.1d compara las señales posteriormente obtenidas en medio ácido con cada uno de los electrodos previamente modificados en las distintas concentraciones de AM.

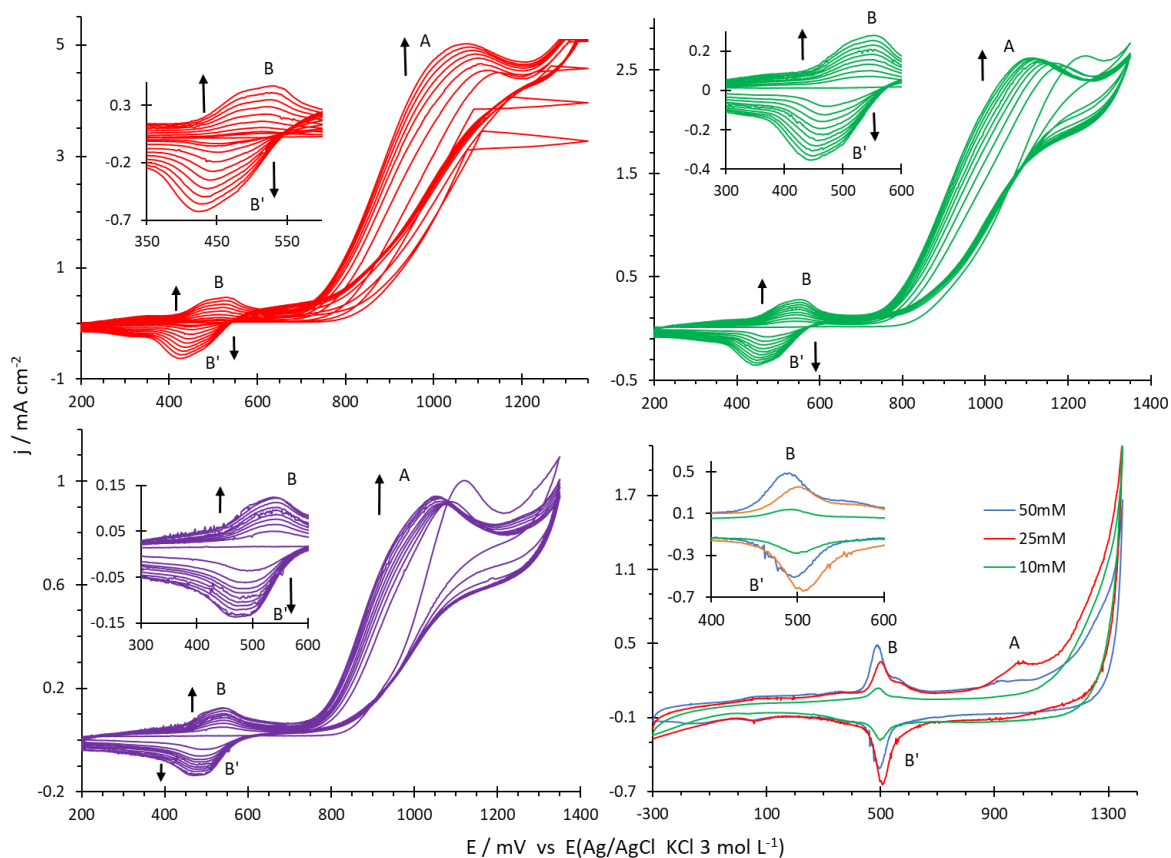


Figura II.1 Respuesta voltamperométrica de la oxidación electroquímica de AM sobre una superficie de pasta de carbón a concentración de 50 (a), 25 (b) y 10 mmol L⁻¹ (c) en ausencia de H₂SO₄. (d) Respuesta Voltamperométrica de los electrodos después de la oxidación electroquímica obtenidos en una solución de H₂SO₄, 1.0 mol L⁻¹.

Durante la modificación del EPC en las diferentes concentraciones de AM (Figura II.1 a-c) se observa en el barrido de potencial directo (sentido anódico) un pico irreversible centrado alrededor de 1100 mV (pico A), asignado a la oxidación del AM de acuerdo con reportes previos [1]. Además, es notable que la densidad de corriente de pico (j_p) del pico A aumenta proporcionalmente a la concentración de AM, evidenciando una mayor cantidad de especies susceptibles de ser oxidadas [2].

En el barrido inverso, se pueden apreciar un pico ancho de reducción (B'), el cual corresponde a la reducción de los compuestos formados en la oxidación asociada al pico A [3]. En los barridos sucesivos se observa la contraparte anódica del pico B' (pico B).

Finalmente, la Figura II.1d compara la respuesta voltamperométrica en H_2SO_4 1 mol L^{-1} posterior al tratamiento con diferentes concentraciones de AM. Si bien la densidad de corriente capacitiva (j_c) exhibe cierta relación directa con la concentración previa de AM, dicha dependencia no es estrictamente proporcional, en particular entre 25 y 50 mmol L^{-1} donde el incremento de la j_c es menos notable, pues a pesar de haberse duplicado la concentración de AM no vemos el mismo comportamiento con la j_c . Este aumento en la j_c también evidencia modificaciones en el área electroactiva del EPC posterior al tratamiento electroquímico realizado [4]; por ello se decide utilizar la concentración de 25 mmol L^{-1} en los experimentos posteriores ya que hubo un incremento grande entre la j_c de 10 y 25 mmol L^{-1} .

II.2. Efecto del H_2SO_4 en la intercalación electroquímica de SPAN a partir de AM

En investigaciones previas se ha estudiado este sistema en presencia de H_2SO_4 , sin embargo, no se había analizado sistemáticamente la influencia de la concentración total de este [5].

A continuación, se muestra la evaluación del efecto el electrolito soporte y el efecto que produce en los procesos de intercalación electroquímica, principalmente de la SPAN. El análisis busca encontrar la concentración óptima del electrolito que favorezca la máxima cantidad de SPAN adsorbida en la superficie del electrodo determinada por el grado de recubrimiento por unidad de área geométrica del EPC

(Γ_{SPAN}) y con ello la posible exfoliación del material de carbono, conducente a derivados de grafeno dispersos en solución.

II.2.1. Estudio del sistema en H_2SO_4 1 mol L^{-1} como electrolito soporte

De la misma manera que en la sección anterior, este experimento se realizó con finalidad de contrastar los procesos de la oxidación electroquímica del AM simultáneamente con el grafito la concentración de 25 mmol L^{-1} de AM en presencia de H_2SO_4 , 1.0 mol L^{-1} como electrolito soporte, pues a concentraciones superiores de AM se observó que no variaba mucho el incremento la j_p

La Figura II.2a muestra la respuesta voltamperométrica de la modificación del EPC en las condiciones descritas en el párrafo anterior. En contraste con el obtenido sin H_2SO_4 (Figura II.1b), la j_p correspondiente a la oxidación del AM (pico A) prácticamente se triplica. Este incremento se explica por la mayor conductividad iónica conferida por la disociación del H_2SO_4 , la cual presenta un $\alpha > 0.9$ en contraste del 0.05 que presenta únicamente el AM en solución. Al igual que en los sistemas que no presentan H_2SO_4 , en el barrido catódico se distingue una intersección de las curvas del barrido directo e inverso, indicando modificaciones en las propiedades interfaciales del EPC por efecto de los productos de oxidación del AM.

De la misma manera se observa el par redox B/B', correspondiente a los productos solubles derivados de la oxidación previa del AM. Sin embargo, en este caso muestran una mejor fijación sobre la superficie del EPC dado la simetría de los picos y menor separación de picos por la ΔE_p de dicho par redox en comparación al sistema en ausencia de H_2SO_4 (Figura II.1b).

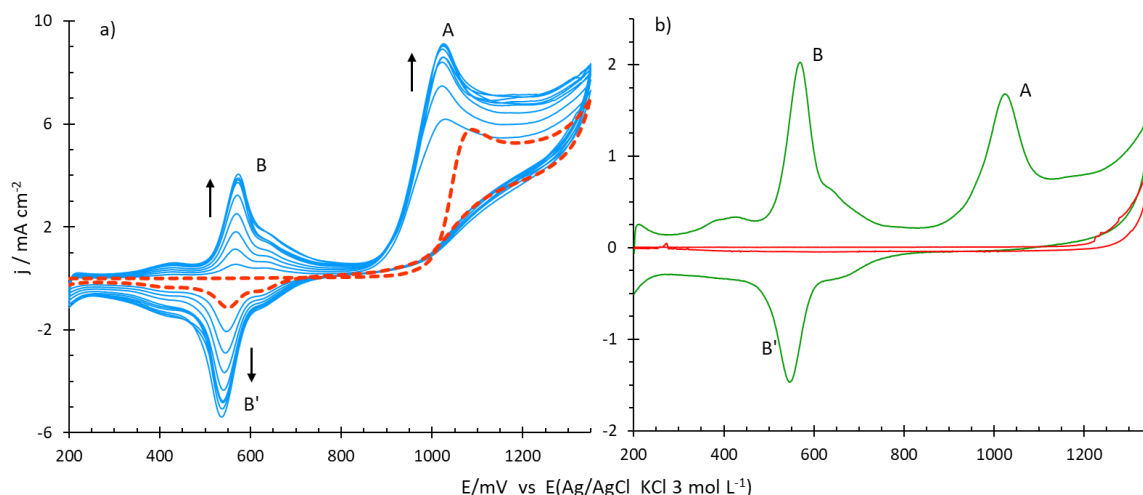


Figura II.2 (a) Modificación electroquímica de un EPC por aplicación de barridos sucesivos de potencial entre 200 mV y 1350 mV a 5 mV s^{-1} , en una la solución estuvo compuesta de: H_2SO_4 1.0 mol L^{-1} , y AM, 25 mmol L^{-1} . El primer barrido corresponde a la línea roja discontinua. (b) Respuesta voltamperométrica del electrodo de trabajo de la antes de la oxidación electroquímica (línea roja) y después de después de la oxidación electroquímica (línea verde), en una solución de H_2SO_4 1.0 mol L^{-1} .

Con el fin de confirmar que el EPC se modifica cuando es ciclado de manera continua en la solución de trabajo que contiene AM y H_2SO_4 , después del tratamiento electroquímico se transfirió el EPC a una solución conteniendo únicamente electrolito soporte (H_2SO_4) y se observó su respuesta electroquímica con voltamperometría cíclica, ver Figura II.2b. La principal diferencia radica en que el EPC tratado es considerablemente más capacitivo que el EPC no tratado. Además, se observa que el EPC tratado, presenta procesos faradaicos alrededor de 550mV (par B/B') que, como se ha mencionado anteriormente, son correspondientes a la SPAN; también se nota la oxidación del AM (pico A) encontrándose en un potencial de pico menor de 1100mV lo cual confirma la adsorción de dicha especie sobre la superficie del electrodo.

Para cuantificar la cantidad de los productos de oxidación del AM retenidos sobre la superficie del EPC, se realizó una evaluación de la dependencia de la j_p con la velocidad de barrido aplicada durante voltamperometrías cíclicas realizadas en la zona donde reacciona la SPAN.

La Figura II.3a presenta el conjunto de voltamperogramas realizados en la zona donde se observaba el par redox característico de la SPAN a diferentes velocidades de barrido, exhibiendo el incremento esperado de las señales redox al aumentar la velocidad de barrido. Este comportamiento se observa con mayor facilidad en una representación de j_p vs velocidad de barrido (Figura II.3b), donde se distingue inicialmente una dependencia lineal para la j_p anódica hasta aproximadamente 100 mV s^{-1} , típica de especies firmemente adsorbidas sobre la superficie electródica [6].

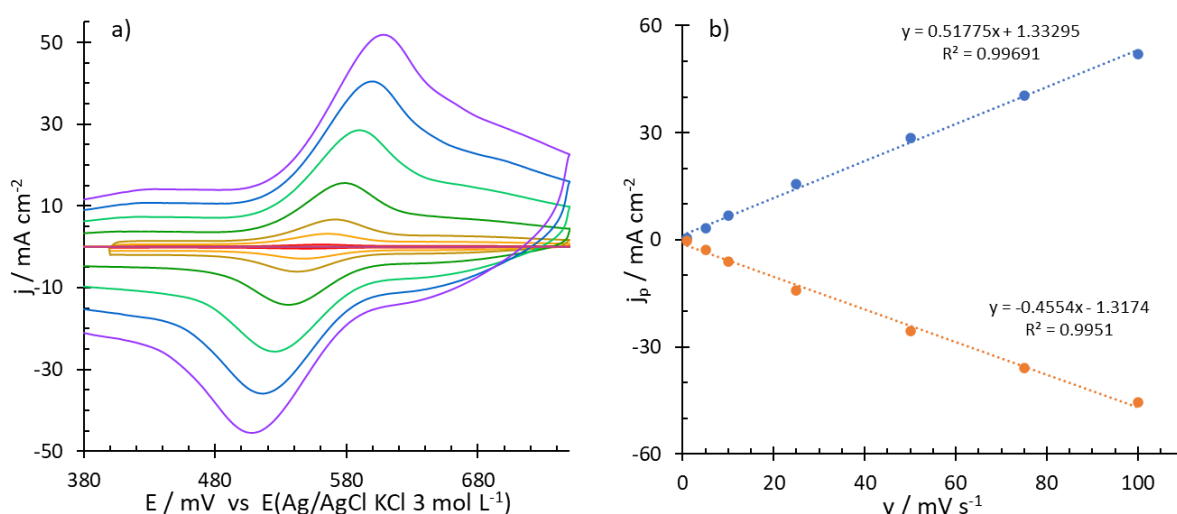


Figura II.3 (a) Respuesta voltamperométrica de la SPAN retenida en un EPC modificado con AM 25 mmol L^{-1} en una solución de H_2SO_4 (1 mol L^{-1}) a diferentes velocidades de barrido: 1, 5, 10, 25, 50, 75 y 100 mV s^{-1} . (b) Gráfico de j_p vs velocidad de barrido obtenido a partir de las curvas del inciso anterior, picos catódicos mostrados en naranja y picos anódicos mostrados en azul.

II.2.2. Retención de la SPAN en el EPC variando la concentración de H_2SO_4

Con el fin de optimizar la cantidad de SPAN retenida sobre el EPC, se estudió el efecto de la concentración de H_2SO_4 sobre el Γ_{SPAN} manteniendo la concentración de AM inicial a 25 mmol L^{-1} . La Γ_{SPAN} es directamente proporcional a la pendiente de la recta j_p vs. velocidad de barrido y brinda información cuantitativa sobre la cantidad de especies firmemente adsorbidas.

La Figura II.4 resume los resultados de Γ_{SPAN} en función de la concentración molar de H_2SO_4 en el medio. Se pueden apreciar y distinguir claramente tres regiones de comportamiento para este sistema:

- I. En un rango de concentraciones entre 0 y 0.6 mol L^{-1} de H_2SO_4 , se observa un aumento lineal de Γ_{SPAN} debido al incremento en la cantidad de portadores de carga iónicos que promueven la interacción electrostática de las cadenas de SPAN sobre la superficie electródica polarizada.
- II. Un comportamiento constante óptimo de Γ_{SPAN} alrededor de un valor máximo aproximado de $2.3 \mu\text{eq cm}^{-2}$ (de acuerdo con el área geométrica) observado en un rango de concentraciones entre 0.6 y 1.4 mol L^{-1} H_2SO_4 , indicando que, a pesar del aumento de concentración de protones, la capacidad de recubrimiento superficial con los productos de oxidación ha alcanzado su límite.
- III. Un descenso de Γ_{SPAN} a concentraciones de H_2SO_4 mayores de 1.4 mol L^{-1} , posiblemente por impedimentos asociados al exceso de especies iónicas que dificultan la aproximación y adsorción de las cadenas de SPAN sobre sitios activos de la superficie.

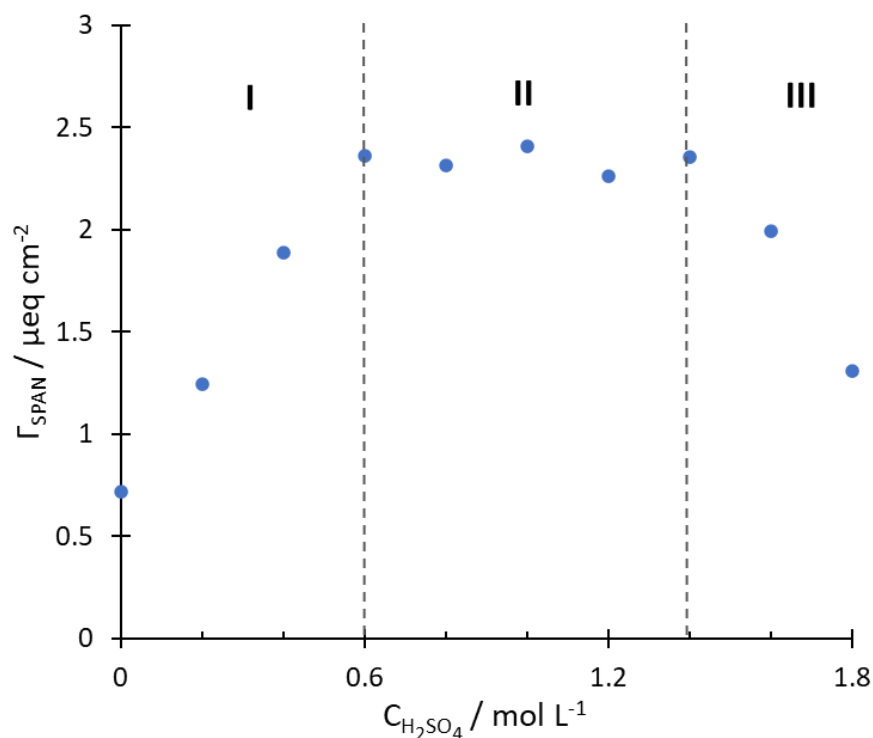


Figura II.4 Relación de la cantidad de SPAN fija en la superficie del electrodo con respecto a la concentración de H_2SO_4 .

Estos resultados demuestran la existencia de una cantidad óptima de H_2SO_4 a una concentración de 0.6 mol L^{-1} , donde se maximiza la cantidad de agente intercalante retenido en la interfase sin incurrir en efectos inhibidores a concentraciones suficientemente elevadas de H_2SO_4 y disminuyendo en 40% la concentración de este ácido utilizada en investigaciones anteriores [5].

II.3. Efecto de la concentración relativa de SPAN en el medio

En esta sección se explora la oxidación independiente de una cantidad predeterminada de AM para generar SPAN, seguida de su incorporación a la celda electroquímica para promover su interacción con el EPC. Al variar la concentración inicial de SPAN sintetizado previamente, se puede modular selectivamente la cantidad de agente

intercalante disponible, evaluando su efecto específico sobre los procesos posteriores de inserción entre los planos de grafeno sin afectar la formación del polímero conductor en sí. Esta estrategia en dos etapas permitirá determinar experimentalmente si la separación de la síntesis de SPAN y su intercalación sobre el grafito resultan en un mejor control y rendimiento del proceso integrado de oxidación electroquímica.

En la Figura II.5 se presentan los voltamperogramas cíclicos obtenidos para distintas diluciones de una solución de SPAN sintetizada previamente de forma electroquímica durante 30 ciclos utilizando un electrodo de platino en una solución de H_2SO_4 0.6 mol L^{-1} . Posteriormente, se prepararon diluciones de esta solución manteniendo la concentración de H_2SO_4 constante con el fin de disminuir la %SPAN. Se utilizó un EPC como electrodo de trabajo para obtener las curvas voltamperométricas, registrando la densidad de corriente en función del potencial aplicado.

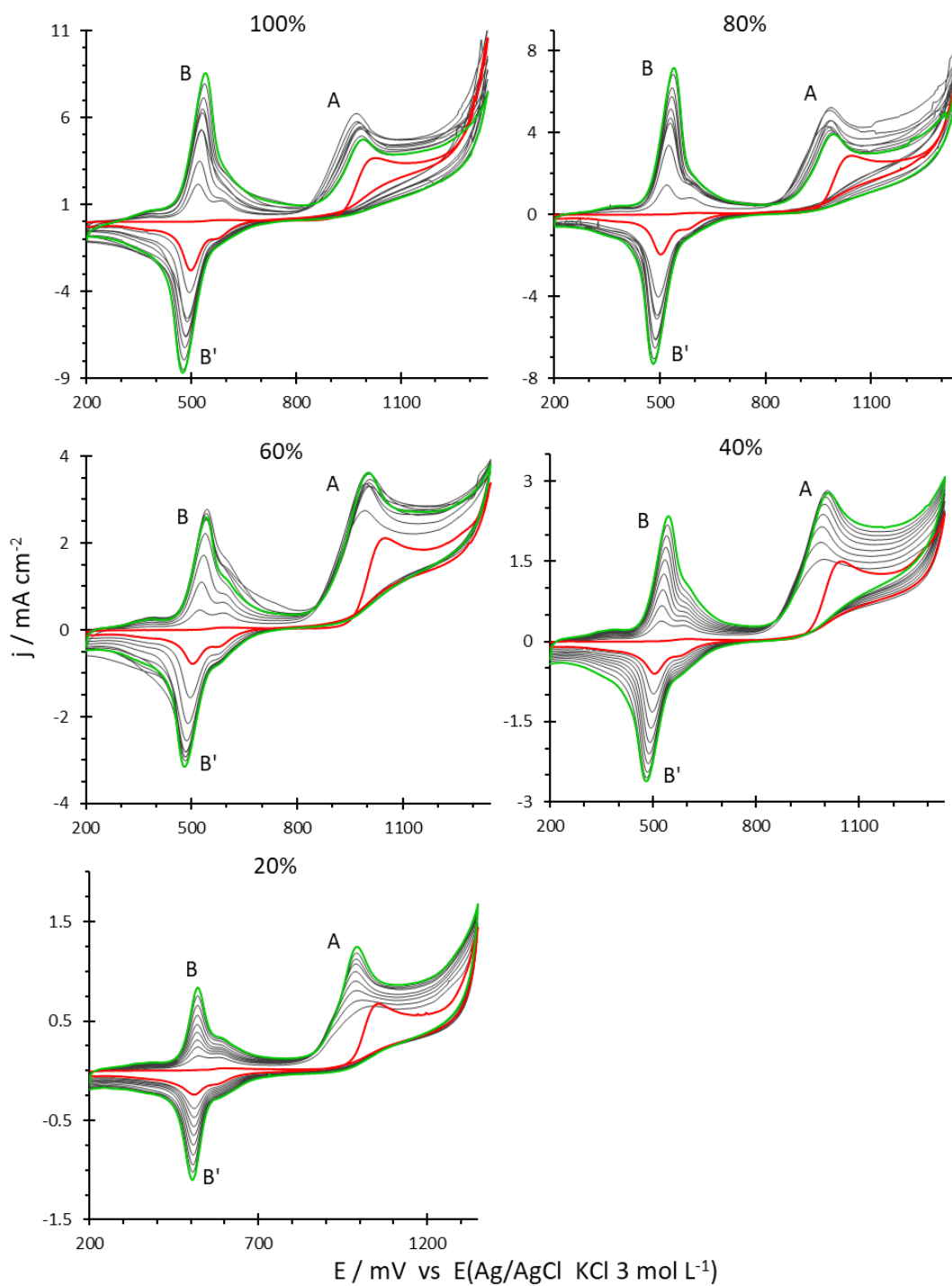


Figura II.5. Modificación electroquímica de EPC empleando 10 ciclos de barrido de potencial variando la cantidad relativa de SPAN inicial presente en la solución de trabajo, realizando diluciones con electrolito soporte.

En los voltamperogramas se distinguen claramente dos procesos electroquímicos principales que ya se han discutido en secciones anteriores: la oxidación irreversible del AM (pico A) y las reacciones redox reversibles de SPAN (picos B/B'). Al examinar el pico A, se observa que para las concentraciones más altas de SPAN, la j_p disminuye progresivamente en los barridos sucesivos. En contraste, a bajas concentraciones de SPAN la j_p de este pico tiende a aumentar con los ciclos.

Además, en las curvas con %SPAN alta se evidencia un aumento más pronunciado en la j_p del par B/B'. Esto confirma que cuando la cantidad de SPAN es elevada inicialmente, se favorecen los mecanismos de intercalación iónica sobre los de síntesis electroquímica de SPAN a partir del AM que queda en solución. Lo cual resulta en una mayor retención de SPAN en la matriz de grafito del electrodo.

La Figura II.6 muestra un voltamperograma de un EPC en una solución de H_2SO_4 0.6 mol L^{-1} , registrado luego de realizar 10 ciclos previos de voltamperometría cíclica en presencia de las distintas soluciones. En las respuestas obtenidas se distingue un incremento progresivo de la densidad de corriente capacitiva del EPC conforme aumenta el porcentaje inicial de SPAN durante los barridos previos de voltamperometría cíclica. Este comportamiento indica que concentraciones más elevadas de SPAN producen una modificación más significativa de la superficie del EPC, posiblemente debido a procesos de adsorción o intercalación del polímero entre las capas del material grafitico.

Además del aumento en la densidad de corriente capacitiva, también se observa un incremento notable de las j_p asociadas a los procesos redox característicos de la SPAN. Estas últimas se intensifican a medida que durante la modificación del EPC la %SPAN fue mayor, este comportamiento indica que a mayores %SPAN se favorece la retención del polímero sobre la superficie del EPC, ya sea por adsorción sobre los poros o por intercalación entre las capas de grafito mediante interacciones electrostáticas.

Por otra parte, en la región anódica del voltamperograma aparecen dos picos de oxidación irreversibles que se pueden asignar a la oxidación del AM. El pico anódico desplazado hacia potenciales más negativos podría deberse a la oxidación de moléculas de AM unidas fuertemente a sitios electroactivos sobre la superficie del EPC, mientras que el pico anódico observable a mayores sobrepotenciales podría corresponder a la oxidación de AM que no está fuertemente adherido y parece difundir entre las capas interlaminares del EPC o bien que se desprendió del EPC para difundir a la solución [7].

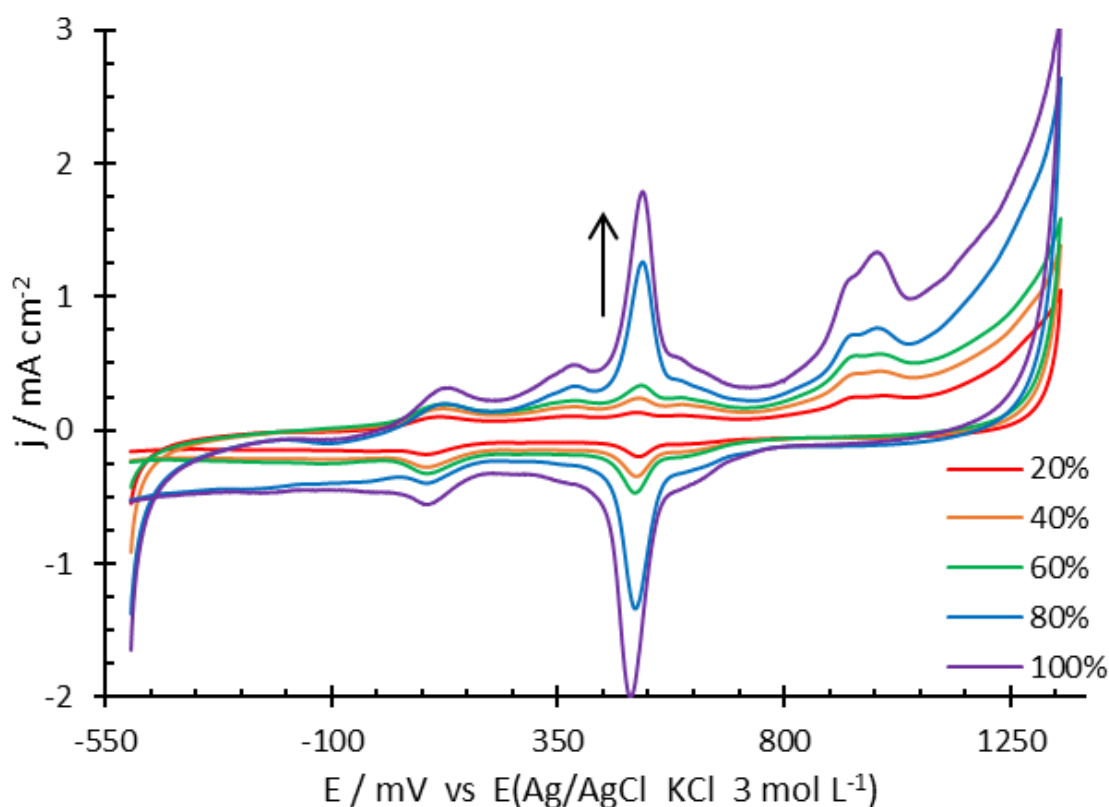


Figura II.6 Respuestas voltamperométricas en H_2SO_4 0.6 mol L^{-1} de los EPC modificados de acuerdo con la Figura II.5.

Asimismo, en la región catódica entre 0 a -500 mV no se distingue la presencia de algún pico prominente asociado a la reducción de óxidos de grafito [8], lo cual debería manifestarse en caso de que hubiera ocurrido una oxidación apreciable de las láminas

gráficas del EPC durante los barridos previos en contacto con las disoluciones de SPAN. La ausencia de este pico sugiere que el producto final sobre la superficie del electrodo podría ser un material de grafito expandido con relativamente bajo grado de oxidación. En caso de haberse generado láminas exfoliadas de grafeno dispersas en la solución, estas presentarían muy pocos defectos estructurales debido a la mínima oxidación de las capas gráficas.

La Figura II.7 presenta el perfil Γ_{SPAN} en función del porcentaje inicial de SPAN en las disoluciones utilizadas para modificar los EPC. Específicamente, se prepararon EPC modificados con disoluciones que contenían diversos porcentajes de una solución madre de SPAN al 100%.

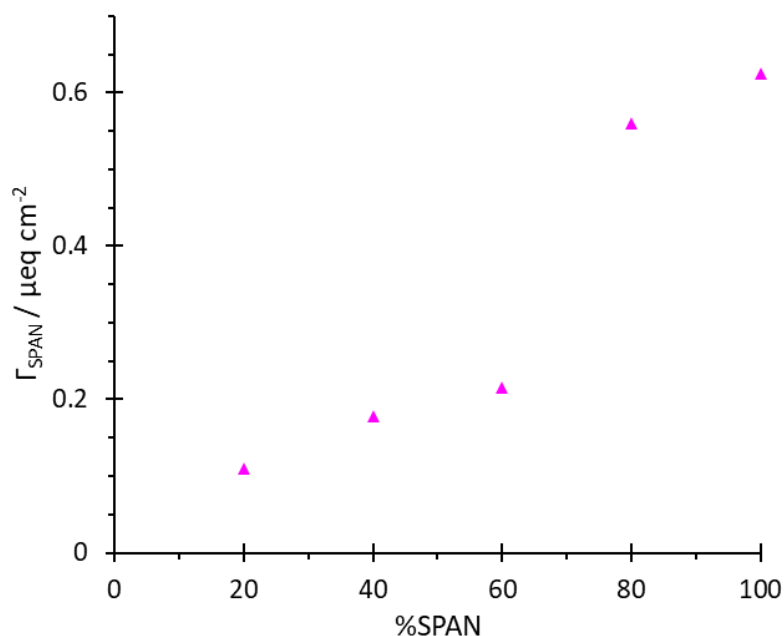


Figura II.7 Perfil grado de recubrimiento de la SPAN sobre el EPC (Γ_{SPAN}) con respecto a la cantidad relativa de SPAN previamente sintetizado electroquímicamente en Pt.

En las disoluciones el Γ_{SPAN} muestra un incremento progresivo, pero relativamente moderado al aumentar el porcentaje inicial de SPAN hasta aproximadamente 60%,

donde se distingue un salto abrupto a alrededor de $0.55 \mu\text{eq cm}^{-2}$ cuando la concentración inicial alcanza 80% respecto a la solución madre de SPAN puro.

Este comportamiento indica que los mecanismos de intercalación iónica del polímero SPAN preformado dentro de la matriz porosa del EPC predominan a altas concentraciones iniciales de SPAN, por encima de 60%, donde la densidad de recubrimiento superficial aumenta drásticamente. En contraste, a porcentajes iniciales menores al 60%, el Γ_{SPAN} permanece en niveles bajos, sugiriendo que en este rango prevalecen los procesos de electrosíntesis de polímero SPAN desde las especies monoméricas disponibles en la disolución.

Estos resultados confirman que la máxima capacidad de retención de SPAN sobre el electrodo de pasta de carbono, alcanzada predominantemente mediante intercalación iónica dentro del material grafitico, requiere una alta concentración inicial de SPAN preformado.

II.4. Evaluación del efecto de la velocidad de barrido en la intercalación electroquímica

En la Figura II.8 se presentan voltamperogramas cíclicos sucesivos registrados sobre EPC modificados utilizando una disolución de SPAN sin dilución. El objetivo en este caso fue explorar el efecto que tiene la variación de la velocidad de barrido del potencial durante el proceso de modificación de los EPC, manteniendo constantes el resto de las variables experimentales.

En estos voltamperogramas se observa que los picos distintivos asociados a los procesos redox de la SPAN se desglosan claramente en dos componentes a las velocidades de barrido más elevadas. Un efecto similar de división de picos también se registra durante los primeros ciclos de modificación del electrodo cuando se emplean velocidades de barrido bajas.

Además del desglose de picos, para todas las velocidades de barrido exploradas también se observa que los picos redox distintivos de la SPAN muestran una intensificación paulatina de sus corrientes a medida que aumenta el número de ciclos sucesivos durante la etapa de modificación del EPC. Este comportamiento muestra claramente que tiene lugar una acumulación progresiva de las cadenas poliméricas de SPAN sobre los sitios activos de la superficie del electrodo de pasta de carbono.

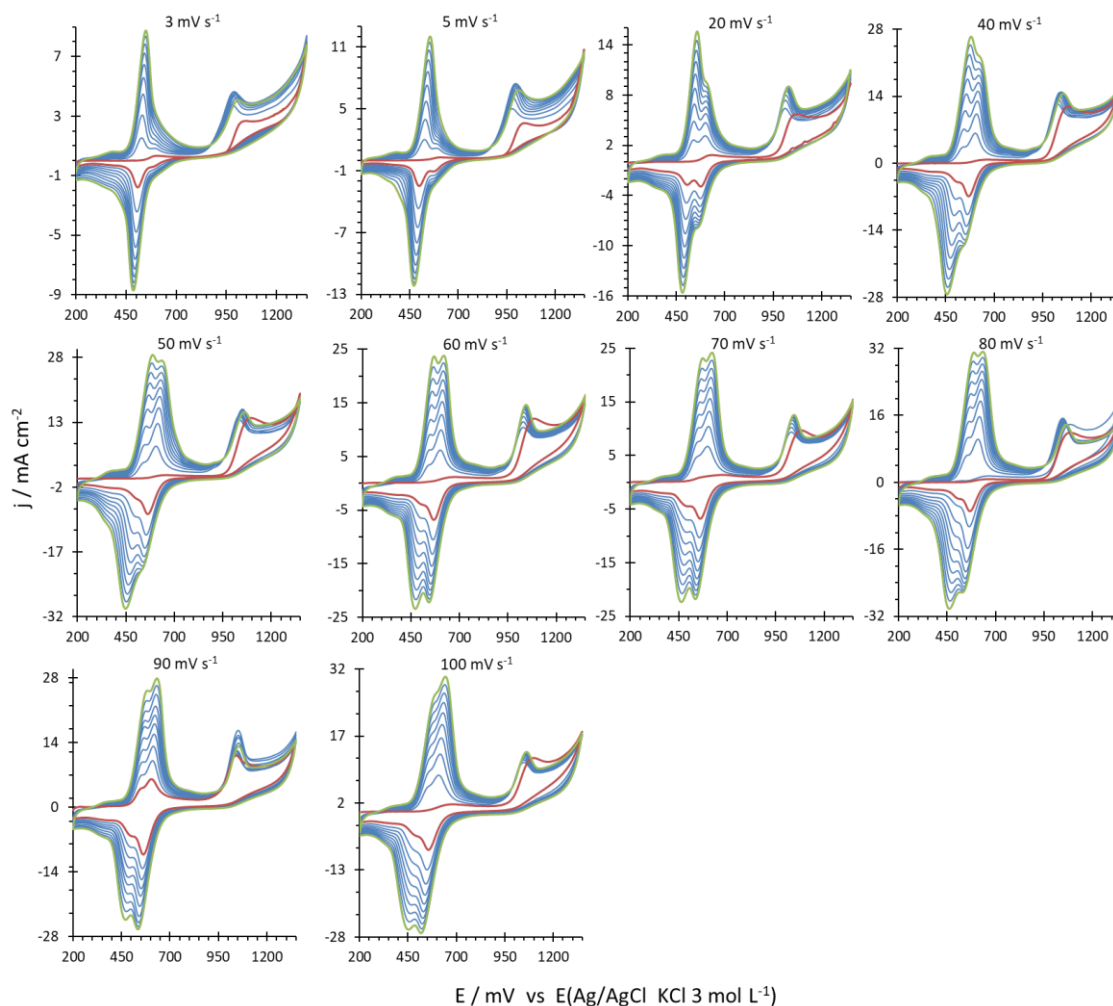


Figura II.8 Modificación de la superficie de distintos EPC con 10 ciclos de barrido de potencial variando la velocidad de barrido de potencial de 3 a 100 mV s^{-1} teniendo como solución inicial SPAN previamente sintetizado electroquímicamente en un electrodo de Pt sin realizar dilución.

En la Figura II.9 se presentan voltamperogramas cíclicos registrados únicamente en una solución $0.6 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ para los diversos electrodos de pasta de carbono que fueron modificados previamente a diferentes velocidades de barrido potencial. El propósito en este caso fue observar cómo resulta alterada la respuesta voltamperométrica de la superficie de los EPC luego de ser modificados mediante el proceso de intercalación de SPAN a cada velocidad explorada.

Al examinar las líneas base de los voltamperogramas, se distingue que la corriente capacitiva de los electrodos modificados a velocidades de barrido bajas durante el proceso de intercalación de SPAN muestra un aumento mucho más acentuado en comparación a aquellos modificados a velocidades más rápidas. Este incremento notable de la corriente capacitiva se puede atribuir a un aumento del área electroactiva real de los EPC como consecuencia de los procesos simultáneos de expansión y delaminación parcial de las láminas grafiticas del material de electrodo, favorecidos por las bajas velocidades de barrido durante la modificación con SPAN.

Simultáneamente, también se observa cómo los picos redox característicos de la SPAN se ven intensificadas significativamente en los electrodos modificados a velocidades menores. Esta clara mayor respuesta electroquímica del polímero intercalado confirma que su incorporación entre los espacios interlaminares de las capas de grafito del electrodo de carbono también es más efectiva cuando la modificación se realiza a velocidades de barrido potenciométrico reducidas.

Además, en el rango catódico entre 0 a -500 mV se distingue la aparición de una extensa y notoria señal con forma de pico amplio asociable a la reducción de especies de óxido de grafito generadas sobre los centros activos del material durante el proceso de modificación con SPAN, al igual que los demás procesos explicados anteriormente este pico catódico se intensifica cuando se realiza la modificación del electrodo a velocidades bajas.

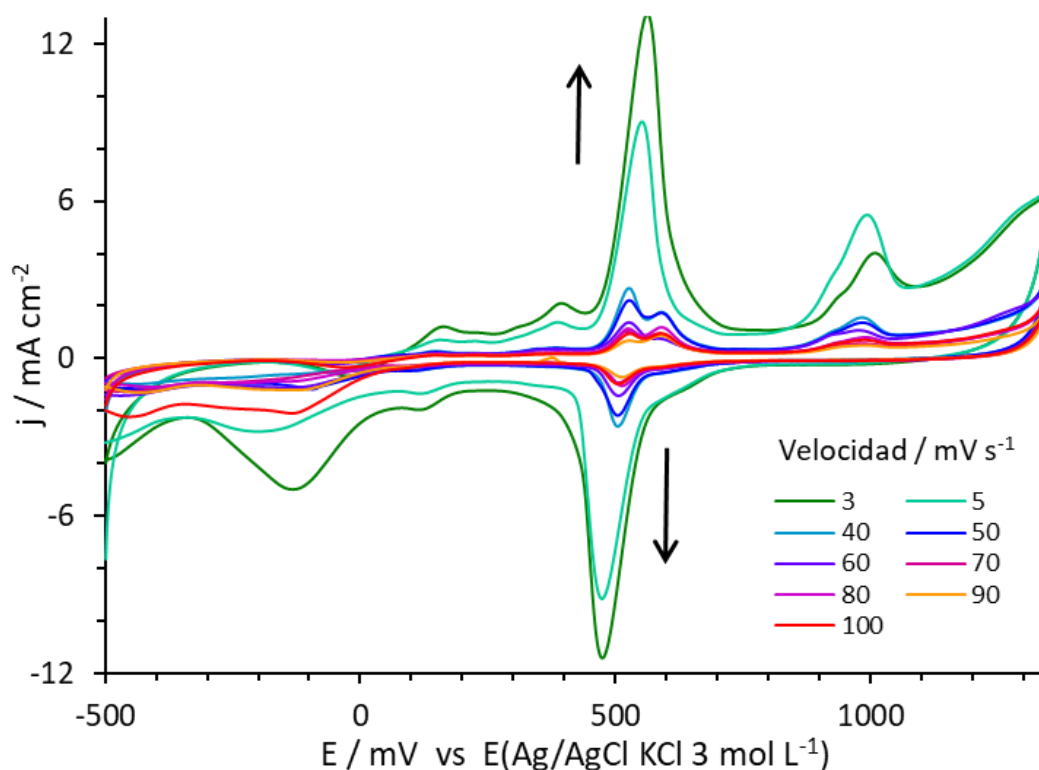


Figura II.9 Respuestas voltamperométricas de distintos EPC modificados con 10 ciclos de barrido de potencial a diferentes velocidades de barrido en H_2SO_4 0.6 mol L^{-1} , respuesta tomada a 5 mV s^{-1} .

En voltamperometría cíclica, la velocidad de barrido de potencial está directamente relacionada con la cinética de las reacciones redox que ocurren sobre la superficie del electrodo de trabajo. A menor velocidad de barrido, se provee más tiempo para que dichas reacciones redox lleguen a equilibrio termodinámico en la interfaz electrodo/electrolito.

En el caso específico de la intercalación de SPAN, una velocidad de barrido lenta permite que más moléculas de este polímero conductor difundan y se incorporen entre las láminas de grafito del material de electrodo. Esto se traduce en mayores corrientes faradaicas asociadas a los procesos redox característicos de la SPAN.

De igual forma, velocidades de barrido bajas facilitan en mayor medida la generación de especies que puedan oxidar fácilmente a la superficie del electrodo dado que pasa un tiempo mayor en potenciales altamente oxidativos, produciendo óxidos superficiales sobre el electrodo. La posterior reducción de estos óxidos exhibe la alta corriente catódica observada experimentalmente a un potencial aproximado de -150mV, por lo que se necesita obtener una velocidad de barrido en la que no se produzca un grado de oxidación muy significativo y que también permita una intercalación óptima de la SPAN [8].

Todos estos resultados experimentales indican que velocidades de barrido de potencial menores a 40 mV s^{-1} favorecen la intercalación de la SPAN en la superficie del EPC durante su modificación.

El gráfico mostrado en la Figura II.10 ilustra cómo varía la Γ_{SPAN} intercalada en los EPC en función de la velocidad de barrido de potencial utilizada durante el proceso de modificación electroquímica.

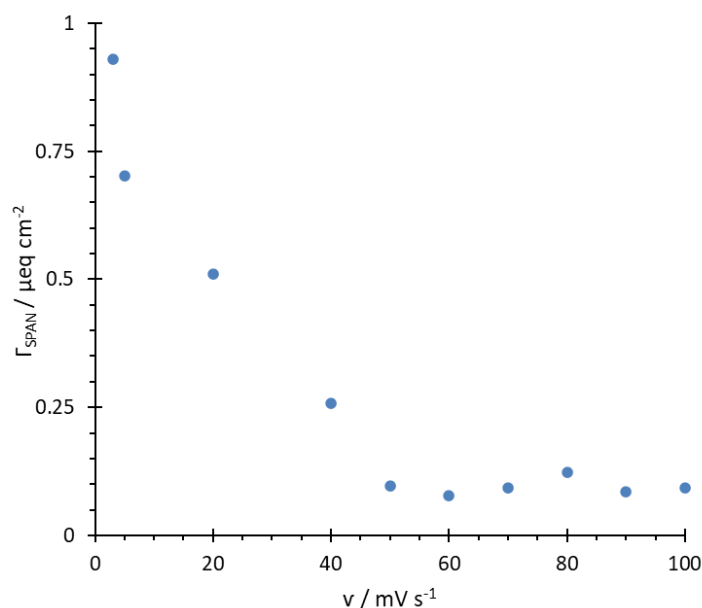


Figura II.10. Perfil de grado de recubrimiento del EPC con la SPAN (Γ_{SPAN}) con respecto a la velocidad de barrido de potencial con la que se realizó la modificación.

El Γ_{SPAN} se evaluó cuantitativamente a partir de las corrientes de pico anódico y catódico registradas en los voltamperogramas cíclicos obtenidos posteriormente solo en la solución electrolítica ácida soporte. Estos picos de oxidación y reducción corresponden específicamente a las reacciones redox características de la SPAN previamente incorporada entre los espacios interlaminares del material de electrodo durante su modificación. A mayores j_p , mayor cantidad de especies electroactivas de SPAN están disponibles sobre la superficie del electrodo, indicando por tanto una adsorción más efectiva.

Al examinar la tendencia de la densidad de adsorción del polímero en función de la velocidad de barrido, se distingue claramente un aumento paulatino a medida que se aplican velocidades más lentas. En particular, se observa un incremento cercano a $0.15 \mu\text{eq cm}^{-2}$ en la Γ_{SPAN} cuando la velocidad de barrido disminuye desde 50 mV s^{-1} hasta aproximadamente 10 mV s^{-1} . Este efecto se intensifica aún más para velocidades menores a 10 mV s^{-1} , donde la densidad sigue aumentando más rápidamente conforme la velocidad de barrido aplicada se reduce.

Se atribuye este comportamiento a que bajas velocidades de modificación electroquímica permiten tiempos de contacto más prolongados entre la solución de SPAN y la superficie del material de electrodo, favoreciendo la intercalación y adsorción efectiva del polímero conductor entre las capas de grafito.

Por otro lado, para velocidades de barrido superiores a 40 mV s^{-1} la densidad de adsorción permanece relativamente constante, en un valor aproximado de $0.1 \mu\text{eq cm}^{-2}$. Esto sugiere que existe una velocidad umbral por encima de la cual ya no se logra un incremento considerable en la cantidad de SPAN incorporado al electrodo de carbono debido a una cinética limitada.

Tal como se desprende del análisis del gráfico de la Figura II.10, la velocidad de barrido de potencial aplicada durante el proceso de modificación electroquímica resulta un

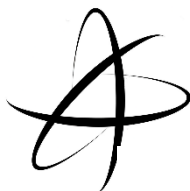
parámetro determinante para lograr incorporar una mayor densidad de SPAN entre los espacios interlaminares de las láminas de grafito que constituyen la matriz del material del EPC.

La clara dependencia entre la Γ_{SPAN} y la velocidad de modificación electroquímica se atribuye principalmente a efectos cinéticos relacionados con los mecanismos por los cuales se queda la SPAN retenida en el electrodo.

II.5. Bibliografía

- [1] Wang, B., Tang, J., & Wang, F. (1987). Electrochemical polymerization of aniline. *Synthetic Metals*, 18, 323-328. doi:10.1016/0379-6779(87)90899-X
- [2] Elgrishi, N., et al. (2018). A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 95(2), 197–206. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00361>
- [3] Lee, J., Cui, Su, & Zhou. (30 de Noviembre de 1993). Modified polyaniline through simultaneous electrochemical polymerization of aniline and metanilic acid. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 360(Issues 1-2), 177-187. doi:10.1016/0022-0728(93)87011-J
- [4] Koyun, Gorduk, Arvas, & Sahin. (8 de Febrero de 2019). Electrochemically Treated Pencil Graphite Electrodes Prepared in One Step for the Electrochemical Determination of Paracetamol. *Russian Journal of Electrochemistry*, 54, 796-808. doi:10.1134/S1023193518110046
- [5] Llamas Castro, C. A. (2023). Estudio de la síntesis de óxido de grafeno a partir de la electrooxidación simultanea de grafito natural y ácido metanílico: uso de la polianilina sulfonada como intercalante. Universidad Autónoma de San Luis Potosí
- [6] Bard, A. (1983). Chemical Modification of Electrodes. *Journal of Chemical Education*, 60(4), 302-304. doi:10.1021/ed060p302
- [7] Lee, H., et al. (2020). Role of anions on electrochemical exfoliation of graphite into graphene in aqueous acids. *Carbon*, 167, 816–825. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.06.044>

- [8] Chen, L., et al. (2011). Direct electrodeposition of reduced graphene oxide on glassy carbon electrode and its electrochemical application. *Electrochemistry Communications*, 13(2), 133–137. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2010.11.033>



ANEXO III

Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

Este anexo tiene como objetivo proporcionar una guía sobre la técnica, cubriendo desde los fundamentos teóricos hasta los aspectos prácticos de su aplicación en el laboratorio. Aquí se abordarán los principios básicos de la impedancia y la fase, los componentes esenciales de los circuitos electroquímicos, los diagramas utilizados para representar los datos de EIS y los procedimientos experimentales necesarios para llevar a cabo mediciones precisas y reproducibles.

La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) es una técnica empleada en el campo de la electroquímica para estudiar las propiedades de materiales y sistemas electroquímicos mediante la medición de su respuesta a una perturbación eléctrica. A diferencia de otras técnicas electroquímicas que se basan en el uso de corriente directa (CC), la EIS se basa en el uso de la corriente alterna (CA) ya sea galvanostática o potencioestática su respuesta estará dada en función del dominio de las frecuencias. La EIS es utilizada para obtener información detallada sobre los procesos interfaciales como lo son: la cinética de reacciones electroquímicas y las propiedades de transporte de carga. Esto permite obtener una visión detallada de estos fenómenos ocurridos en la interfase electroquímica, además de que esta técnica no se considera como una técnica destructiva.

El uso de la EIS es fundamental en diversas aplicaciones, incluyendo el desarrollo y evaluación de baterías y dispositivos de almacenamiento de energía, la caracterización de sensores electroquímicos, el estudio de la corrosión y protección de materiales, así como en la investigación de celdas de combustible y biomateriales. Esta gran versatilidad de la técnica se debe a su capacidad de descomponer y analizar múltiples procesos simultáneos en un sistema electroquímico lo que la convierte en una herramienta esencial para investigadores y desarrolladores de tecnologías.

El alcance de la EIS permite observar una amplia gama de fenómenos electroquímicos, tales como la resistencia de transferencia de carga, la capacitancia interfacial y la difusión de especies iónicas. Sin embargo, la técnica tiene limitaciones, como la dificultad para distinguir procesos que ocurren a frecuencias muy similares y la necesidad de modelos de circuitos equivalentes adecuados para interpretar correctamente los datos obtenidos. A pesar de estas limitaciones, la EIS sigue siendo una técnica muy utilizada en el campo de la electroquímica.

III.1. Impedancia y ángulo de fase

La impedancia (Z) es una magnitud fundamental en la EIS que describe la oposición de un circuito o sistema electroquímico al paso de la corriente eléctrica en términos CA cuando se aplica una diferencia de potencial (E). A diferencia de la resistencia (R), que es el caso particular de la Z cuando la frecuencia es cero, es decir se usa CC. Por tanto, se puede reescribir la ley macroscópica de ohm en términos de frecuencia para extender este concepto a sistemas donde las corrientes y potenciales varían con el tiempo en función de la frecuencia como se muestra en la siguiente ecuación.

$$R = \frac{E}{I} \quad \rightarrow \quad Z(\omega) = \frac{E(\omega)}{I(\omega)} \quad (\text{ec. 1})$$

Donde ω es la frecuencia. La impedancia resulta ser un número complejo, los números complejos se caracterizan por tener una parte real y otra parte imaginaria, el cual puede ser representado de la siguiente forma.

$$Z = a + bi \quad (\text{ec. 2})$$

Donde a es la parte real y b es la parte imaginaria, además de que i es la unidad imaginaria. Por otro lado, los números complejos se pueden representar de dos maneras: rectangular y polar. Para poder convertir entre las formas rectangular y polar de un número complejo se adapta la ecuación de Euler, como se muestra a continuación.

$$|Z|e^{i\varphi} = |Z| \cos \varphi + i|Z| \sin \varphi \quad (\text{ec. 3})$$

$$|Z| = \sqrt{a^2 + b^2} \quad \text{y} \quad \varphi = \tan^{-1} \frac{b}{a} \quad (\text{ec. 4 y 5})$$

Donde $|Z|$ es la magnitud de la representación vectorial de este número complejo en un plano complejo (plano cartesiano con un eje de números reales y el otro de número imaginarios), y φ es el ángulo que genera este vector en el plano con el eje real. Aplicada al campo de la impedancia, esta ecuación facilita la representación de la impedancia como un fasor, una herramienta útil para analizar circuitos de CA.

Cuando se aplica una CA a un sistema electroquímico, tanto el potencial como la corriente son funciones sinusoidales de la misma frecuencia, pero pueden estas ondas pueden estar desfasadas (Ver Figura III.1). Esto significa que las ondas de potencial y corriente no alcanzan sus valores máximos y mínimos al mismo tiempo. El desfase entre estas ondas se conoce como ángulo de fase y es denotado como φ , además este ángulo de fase se relaciona directamente con las propiedades del sistema bajo estudio.

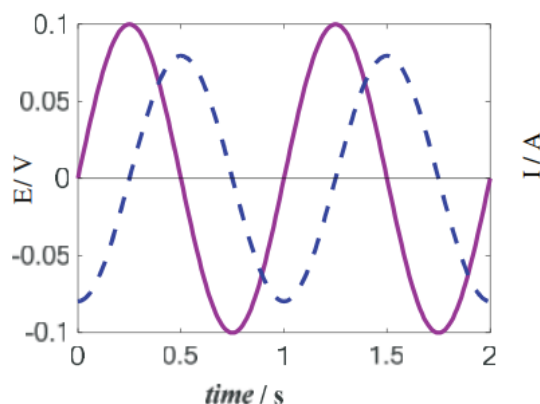


Figura III.1. Gráfico de potencial vs tiempo (línea continua) y corriente vs tiempo (línea punteada) para un inductor a 1 Hz [1]

El desfase proporciona información sobre la naturaleza del sistema electroquímico. Un desfase de 0° indica que la corriente y el potencial están sobrepuestos, típico de un resistor puro. Un desfase de 90° indica que la corriente y el potencial están completamente desfasados, característico de un condensador o un inductor puro. En sistemas electroquímicos reales, el desfase suele ser un valor intermedio, reflejando

la presencia de resistencias, capacitancias e inductancias combinadas [2]. Este ángulo de fase está contenido como parte de la información de la impedancia, pues es el mismo valor que el mostrado en la ec. 4 y 5.

III.2. Elementos comunes en los circuitos eléctricos utilizados para EIS

En la EIS se utilizan distintos componentes para modelar los comportamientos de los sistemas electroquímicos. Primeramente, se mencionarán tres componentes básicos que se utilizan frecuentemente: el resistor, el capacitor y el inductor. Cada uno de estos elementos tiene características y comportamientos específicos.

Un resistor es un componente que ofrece oposición al flujo de corriente eléctrica. En términos de impedancia, la resistencia R es una cantidad real que no depende de la frecuencia del potencial aplicado, por tanto, haciendo una relación entre su coeficiente de resistencia y la impedancia la ecuación quedará de la forma siguiente:

$$Z_R = R \quad (\text{ec. 6})$$

Donde R representa el valor de la resistencia que como se puede observar, en el plano complejo al no depender de la frecuencia y ser siempre un número real se observará como un punto sobre el eje de los reales. En cambio, hablando en coordenadas polares y tomando en cuenta las ec. 2 y 5 podemos obtener que el ángulo de fase que obtendría este componente es de 0° .

En un sistema electroquímico, un resistor puede representar la resistencia de transferencia de carga en la interfaz electrodo-electrolito o la resistencia óhmica del electrolito.

El siguiente componente es el capacitor, un capacitor es un componente que almacena energía en un campo eléctrico y su impedancia es inversamente proporcional a la frecuencia de la señal aplicada.

$$Z_c = \frac{1}{i\omega C} \rightarrow Z_c = -\frac{i}{\omega C} \quad (\text{ec. 7})$$

Donde C es el valor de la capacitancia, en este caso por ser dependiente de la frecuencia podemos pensar en el comportamiento que puede tener este componente a lo largo de las frecuencias en el plano complejo a través de condiciones límite, que se mostrarán a continuación.

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} -\frac{i}{\omega C} = -\infty i \quad \text{y} \quad \lim_{\omega \rightarrow \infty} -\frac{i}{\omega C} = 0 \quad (\text{ec. 8 y 9})$$

Dado a lo obtenido en las ec. 8 y 9 podemos observar que en realidad el capacitor en el plano complejo se observa como una línea recta sobre el eje de los números imaginarios que van tendiendo a cero cuando las frecuencias son muy altas y se extienden hasta el menos infinito cuando las frecuencias son muy bajas. Sin embargo, hablando en coordenadas polares, y tomando en cuenta la ec. 2, 5 y 7 se obtiene lo siguiente:

$$\tan^{-1}\left(-\frac{1}{0 * \omega C}\right) = -90^\circ \quad (\text{ec. 10})$$

Es decir que no importa la frecuencia, si solo observamos un capacitor este siempre tendrá un ángulo de fase de -90° . En un sistema electroquímico, un capacitor puede representar la capacitancia de la doble capa electroquímica en la interfaz electrodo-electrolito o la capacitancia de un recubrimiento dieléctrico en el electrodo.

Por otro lado, un inductor es un componente que almacena energía en un campo magnético y su impedancia es directamente proporcional a la frecuencia de la señal aplicada.

$$Z_L = i\omega L \quad (\text{ec. 11})$$

Donde L es el valor de la inductancia. En este caso podemos apreciar que, al igual que en el caso del capacitor, el inductor también solo se observa únicamente en el eje de los números imaginarios con la única diferencia de que el inductor mantiene una línea recta que se extiende hasta el más infinito y forma un ángulo de fase de 90°. En un sistema electroquímico, un inductor puede representar efectos debido a la geometría de los electrodos y la disposición del cableado, o inductancias parásitas presentes en el sistema, o bien alguna reacción electroquímica que involucre un intermediario adsorbido [3].

Además de los componentes básicos como resistores, capacitores e inductores, en la EIS se utilizan otros elementos para modelar con mayor precisión los comportamientos complejos de los sistemas electroquímicos. Dos de estos elementos son el Elemento de Fase Constante (CPE) y la Impedancia de Warburg.

El CPE es un componente que modela una respuesta de impedancia que no es puramente resistiva ni capacitiva, sino una mezcla de ambos. Es especialmente útil para describir sistemas heterogéneos y superficies rugosas o porosas.

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(i\omega)^n} \quad y \quad Z_{CPE} = \frac{1}{Q\omega^n} \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) - \frac{i}{Q\omega^n} \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right) \quad (\text{ec. 12 y 13})$$

Mediante la ecuación de Euler se puede llegar de la ec. 12 a la 13, en este componente la Q es la constante del elemento. Además, se observa que aparece una nueva constante que se denota como n, el cual es un número real que oscila entre 0 y 1, donde si sustituimos las condiciones límite de n en la ec. 12 podremos notar que

cuando n es igual a 0 la ecuación no depende de frecuencia al igual que un resistor ideal y si n es igual a 1 tenemos el caso de un capacitor ideal, por lo que este parámetro nos podrá dar una idea de a qué comportamiento se asemeja más si a un resistor que se opone al paso de la corriente eléctrica o a un capacitor que almacena carga.

Cómo se muestra en la ec. 13 este elemento crea un ángulo de fase constante denotado por el producto entre n y el ángulo de fase del capacitor (-90° , la ec. 13 se representó en radianes) y por los valores que puede adoptar n se sabe que este ángulo debe estar entonces entre 0° y -90° .

En sistemas electroquímicos reales, el CPE puede representar la capacitancia distribuida en superficies rugosas o porosas, y la dispersión del almacenamiento de carga debido a la heterogeneidad del material. El CPE es especial porque permite ajustar modelos a sistemas que no se comportan de manera ideal, proporcionando una mejor representación de las propiedades electroquímicas y permitiendo una caracterización más precisa de las interfaces electroquímicas.

Por último, la impedancia de Warburg describe la difusión de especies iónicas en un medio electroquímico. Es especialmente útil para modelar procesos de difusión controlada, como los que ocurren en baterías, celdas de combustible y sensores, a continuación se muestra su ecuación.

$$Z_W = \sigma(\omega i)^{-\frac{1}{2}} \quad \text{y} \quad Z_W = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} \cos\left(\frac{\pi}{4}\right) - \frac{\sigma i}{\sqrt{\omega}} \sin\left(\frac{\pi}{4}\right) \quad (\text{ec. 14 y 15})$$

Donde σ es la constante de warburg, en este caso se puede deducir por la ec. 15 que este componente es el caso particular de un CPE cuya n es exactamente igual a 0.5, dándonos a entender por el ángulo de fase que se tendrá una inclinación de -45° en el plano complejo. De igual manera que con el capacitor y el CPE se puede notar que a

frecuencias altas el módulo de la impedancia es pequeño mientras que a frecuencias bajas está creciendo tendiendo al menos infinito.

La impedancia de Warburg es muy útil porque captura el comportamiento difusivo de las especies iónicas, algo que los componentes básicos no pueden hacer [4]. Esto es importante para entender y mejorar dispositivos que dependen de la eficiencia de transporte de iones, como baterías y celdas de combustible.

III.3. Diagramas más utilizados en la EIS

En la EIS, los datos obtenidos se representan comúnmente mediante distintos tipos de diagramas para facilitar su interpretación. Los tres diagramas más utilizados son el diagrama de Nyquist, el diagrama de Bode de fase y el diagrama de Bode de módulo.

El diagrama de Nyquist es una representación gráfica donde la impedancia compleja se descompone en sus componentes real e imaginario, graficando $-Z''$ vs Z' , en la Figura III.2 se observan distintos diagramas de Nyquist de los cuales se pueden obtener información sobre el comportamiento del sistema. Normalmente se lee de izquierda a derecha pues por lo general a la izquierda (valores bajos) se suelen tener frecuencias altas y estas van bajando conforme nos recorremos a la derecha.

Este gráfico permite observar curvas semicirculares o líneas rectas que proporcionan información valiosa sobre la resistencia de transferencia de carga, la capacitancia de doble capa y la difusión de iones. En el caso de un circuito simple con un resistor y un capacitor conectados en serie, se observa una línea totalmente vertical (ver Figura III.2a) tal como se menciona en la sección anterior de acuerdo con su ecuación, sin embargo, el valor sobre el que crece esta recta en el eje real muestra la existencia de una resistencia. Un arco semicircular, por ejemplo, indica un proceso de transferencia de carga (ver Figura III.2b), y la apertura del arco con el eje real revela la resistencia

de transferencia de carga. Además, una cola que se puede presentar empezando a formar un ángulo de 45° a baja frecuencia sugiere la presencia de procesos difusivos (ver Figura III.2b), como la impedancia de Warburg. La forma de estos diagramas permite identificar y cuantificar diferentes procesos electroquímicos que tienen lugar en el sistema estudiado. En algunos casos es incluso posible observar la presencia de dos procesos de transferencia de carga cada uno con su propia capacitancia a diferentes frecuencias y estos pueden verse como dos semicírculos que bien pueden estar muy bien delimitados o cortarse entre ambos como se observa en la Figura III.2d.

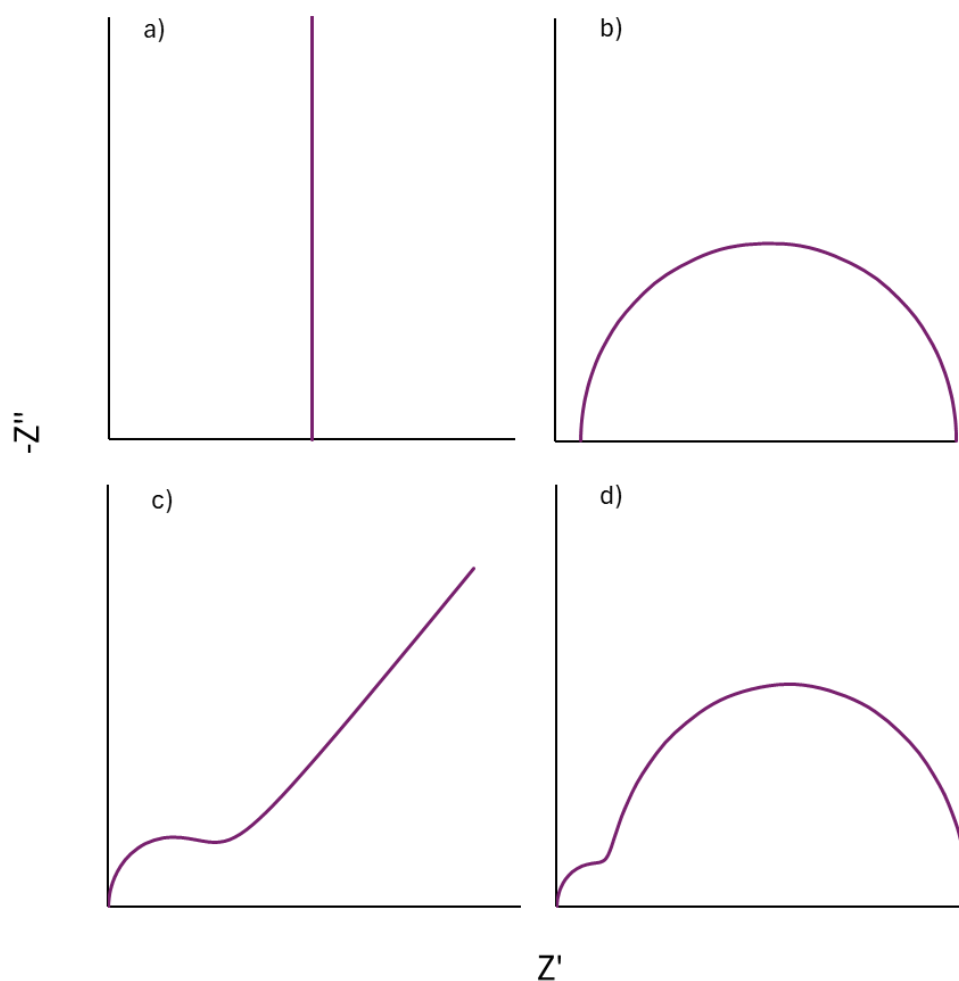


Figura III.2. Diagramas de Nyquist de circuitos ideales simulados: a) circuito serie de una resistencia con un capacitor ideal, b) circuito de Randles, c) circuito de Randles modificado con difusión, d) circuito de Randles modificado con un proceso electroquímico adicional.

El diagrama de Bode de fase es un gráfico semilogarítmico que muestra cómo varía el ángulo de fase de la impedancia en función de la frecuencia, se grafica el negativo del ángulo de fase vs la frecuencia en escala logarítmica, en la Figura III.3 se muestran los distintos diagramas de bode correspondientes a los circuitos ideales simulados en la Figura III.2. Este gráfico es útil para observar variaciones en el desfase entre la corriente y el potencial a distintas frecuencias para identificar la naturaleza de los elementos presentes en el sistema. A diferencia del diagrama de Nyquist este se lee de derecha a izquierda, siendo la derecha frecuencias altas y la izquierda frecuencias bajas.

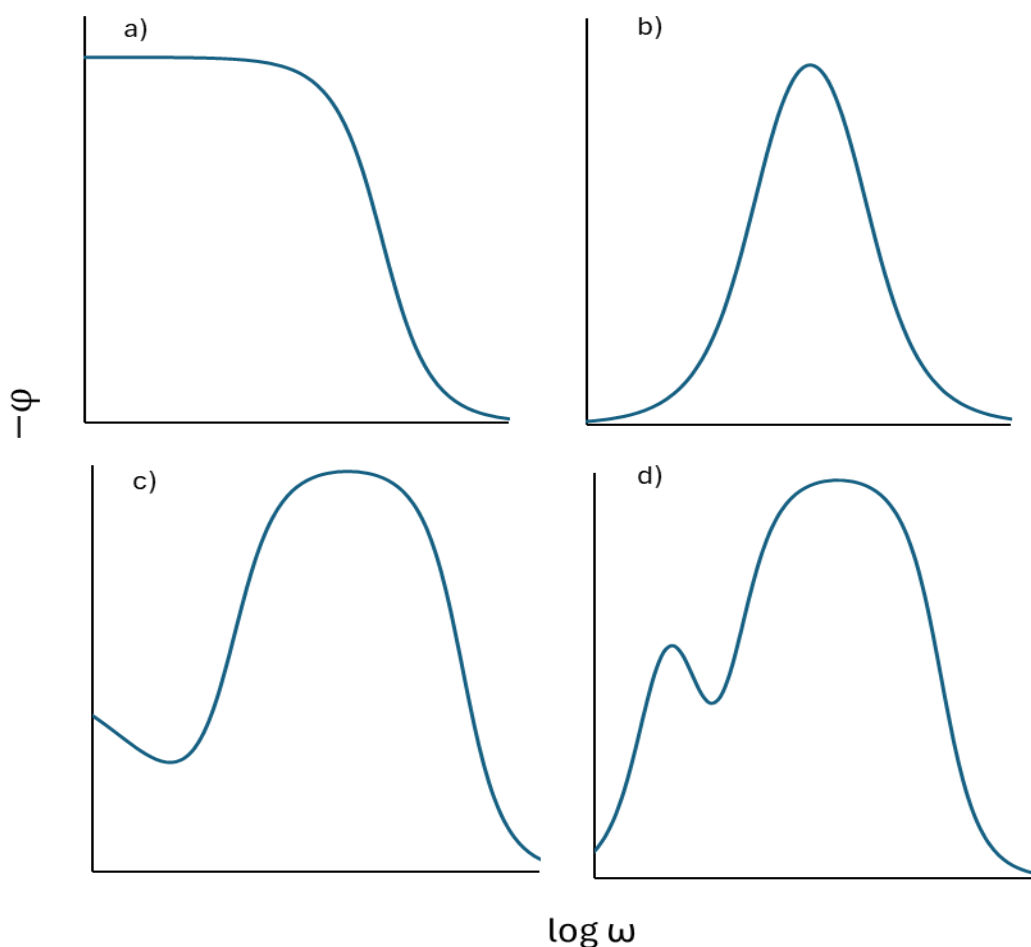


Figura III.3. Diagramas de Bode fase de los circuitos ideales simulados en la Figura III.2

Por ejemplo, una línea horizontal mostraría en su caso más sencillo un único componente cuya identidad estaría determinada por el ángulo de fase obtenido, si es cercano a 0° indica un comportamiento resistivo, y si es cercano a -90° sugiere un comportamiento capacitivo. Los cambios en el ángulo de fase a lo largo de las frecuencias permiten descomponer la respuesta del sistema en sus componentes individuales, ya que cada componente puede tomar protagonismo a distintas frecuencias.

En el caso de la Figura III.3a se pueden observar dos componentes debido a que la fase inicialmente parece partir de un valor bajo como un resistor y posteriormente subir hasta un valor que puede ser cercano hasta -90° como el comportamiento de un capacitor, en este caso podemos observar que el resistor como se vio es independiente de la frecuencia, pero el capacitor se observa mejor a frecuencias bajas.

En el caso que se observa en la Figura III.3b se pueden observar dos resistores dispuestos de distinta forma ya que comienza de una fase baja, sube hasta la formación de un capacitor y vuelve a bajar para tomar nuevamente el protagonismo otro resistor, esto se suele observar para un solo proceso faradaico que tiene su propia doble capa. Caso similar ocurre en la Figura III.3d, con la diferencia de que en este caso se tienen dos procesos de transferencia de carga distintos.

Por último, en la Figura III.3c se puede notar un proceso faradaico y que puede comenzar otro alargándose sin formarse un máximo, en este caso además de que llega a un valor de fase medio y no se forma el máximo tal cual, se puede definir como un proceso difusivo representado por la impedancia de Warburg.

El diagrama de Bode de módulo es un gráfico semilogarítmico que representa la magnitud de la impedancia en función de la frecuencia, graficando $|Z|$ vs frecuencia en una escala logarítmica. Este gráfico revela cómo varían ambas partes de la impedancia (real e imaginaria) del sistema varían con la frecuencia, proporcionando una visión

clara de los diferentes comportamientos del sistema, igual en el diagrama de fase de Bode este gráfico se lee de derecha a izquierda, siendo el orden de mayor a menor frecuencia.

En la interpretación de este diagrama se pueden ver pendientes, una pendiente de -1 en una región del diagrama indica un comportamiento capacitivo, mientras que una pendiente de +1 indica un comportamiento inductivo. Las regiones planas corresponden a comportamientos resistivos. La interpretación de estos diagramas ayuda a identificar y cuantificar los procesos electroquímicos que ocurren en el sistema, facilitando la construcción de modelos precisos para el análisis y la optimización de materiales y dispositivos electroquímicos.

III.4. Consideraciones experimentales

La EIS requiere un equipo específico y una configuración experimental adecuada para obtener datos precisos y reproducibles. El equipo esencial incluye un potenciostato/galvanostato con capacidad de aplicar señales de CA y medir la respuesta de impedancia del sistema. Además, se utiliza una celda electroquímica de tres electrodos, compuesta por un electrodo de trabajo, un electrodo de referencia y un contraelectrodo.

La celda de tres electrodos se arma colocando el electrodo de trabajo, que es el electrodo donde se estudia la reacción electroquímica, en contacto con la solución electrolítica. El electrodo de referencia, generalmente un electrodo de calomelanos saturado (SCE) o un electrodo de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl), se coloca cerca del electrodo de trabajo para mantener un potencial constante y conocido. El contraelectrodo, frecuentemente hecho de platino o grafito, cierra el circuito permitiendo que la corriente fluya.

El potencial aplicado en EIS es la diferencia de potencial controlada entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia. Se aplica una pequeña perturbación de CA sobre un potencial de base para investigar la respuesta del sistema. La amplitud de onda aplicada es la magnitud de esta perturbación CA, y generalmente se mantiene pequeña (del orden de mV) para asegurar que la respuesta del sistema sea lineal y que no se induzcan reacciones electroquímicas adicionales. Una amplitud demasiado grande podría alterar significativamente el sistema, mientras que una demasiado pequeña podría generar una señal difícil de detectar [5].

El número de puntos de frecuencia tomados durante la medición de EIS es importante para obtener un espectro de impedancia detallado y preciso. Es recomendable tomar un número suficiente de puntos distribuidos logarítmicamente en un amplio rango de frecuencias, desde mHz hasta MHz, dependiendo de las características del sistema estudiado. Este enfoque permite capturar todos los fenómenos relevantes que ocurren a diferentes escalas de tiempo [5]. Sin embargo, hay ocasiones en las que el sistema no permite realizar lecturas a frecuencias muy altas o bajas ya que empiezan a aparecer ruidos o señales parásitas por lo que se termina acortando el rango de frecuencias.

En cuanto al tiempo máximo de aplicación del potencial, es importante no exceder ciertos límites para evitar la degradación del sistema o la acumulación de productos de reacción que puedan alterar las propiedades electroquímicas del electrodo de trabajo, por lo general se estima que para un potencial en el que la interfaz no cambie mucho se puede hacer un experimento de hasta 20 minutos, de lo contrario conforme avance el tiempo la interfaz cambiará.

III.5. Bibliografía

- [1] Srinivasan, R., & Fasmin, F. (2021). *An Introduction to Electrochemical Impedance Spectroscopy*. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/978100312793>
- [2] Barsoukov, E., & Macdonald, R. (2018). *Impedance Spectroscopy*, Wiley. <https://doi.org/10.1002/978119381860>
- [3] Lasia, A. (2014). *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*. Springer New York. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-8933-7>
- [4] Lazanas, A. Ch., & Prodromidis, M. I. (2023). Electrochemical Impedance Spectroscopy—A Tutorial. *ACS Measurement Science Au*, 3(3), 162–193. <https://doi.org/10.1021/acsmeasuresciau.2c00070>
- [5] Orazem, M. E., & Tribollet, B. (2008). *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. Wiley. <https://doi.org/10.1002/9780470381588>

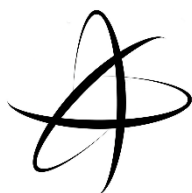


ANEXO IV

Tabla de Abreviaturas

Abreviatura	Significado
AM	Ácido metanílico
β -CD	β -Ciclodextrina
C _{ef}	Capacitancia media efectiva
CPE	Elemento de fase constante
dep-DMF-exf	Muestra de lámina de platino con depósito de un exfoliado electroquímico filtrado y resuspendido con N,N-Dimetilformamida
dep-electro	Muestra de lámina de platino con depósito electroquímico de un exfoliado electroquímico
dep-SPAN-exf	Muestra de lámina de platino con depósito de un exfoliado electroquímico cuya matriz contiene poilianilina sulfonada y ácido sulfúrico
EIS	Espectroscopía de impedancia electroquímica
EDS	Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X
ENH	Electrodo normal de hidrógeno
EPC	Electrodo de pasta de carbono
FTIR	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier
GIC	Compuestos grafiticos de intercalación

GO	Óxido de grafeno
j_c	Densidad de corriente capacitiva
j_p	Densidad de corriente de pico
MEB	Microscopía electrónica de barrido
N_{dif}	Coeficiente N para un elemento de fase constante debido a la difusión
PANI	Polianilina
PCE	Polímeros conductores electrónicos
Q_{dc}	Elemento de fase constante para la doble capa electroquímica
Q_{dif}	Elemento de fase constante para la difusión
rGO	Óxido de grafeno reducido
R_{ra}	Resistencia para una reacción acoplada
R_{sln}	Resistencia de la solución
R_{tc}	Resistencia de transferencia de carga
SPAN	Polianilina sulfonada
UV-Vis	Espectroscopía ultravioleta visible
XRD	Difracción de rayos X
Γ_{SPAN}	Grado de recubrimiento debido a la SPAN
ΔE_p	Diferencia de potencial de pico



ANEXO V

Fichas técnicas de los reactivos empleados

En este anexo se presentan las fichas técnicas de los reactivos empleados en este estudio. Cada ficha proporciona información detallada sobre las propiedades físicas y químicas, la pureza, así como las precauciones y recomendaciones para su correcta manipulación y almacenamiento.

Nombre del reactivo: Ácido Metanílico (Ácido 3-aminobencensulfónico)

No. CAS: 121-47-1

Marca: Avocado

Pureza: >98%

Palabra de advertencia:

Atención



Identificación de peligros:

H302 Toxicidad aguda, Oral (Categoría 4)

H332 Toxicidad aguda, Inhalación (Categoría 4)

H312 Toxicidad aguda, Cutáneo (Categoría 4)

Indicaciones de prudencia:

P261 Evitar respirar el polvo/ el humo/ el gas/ la niebla/ los vapores/el aerosol

P264 Lavarse la piel concienzudamente tras la manipulación.

P270 No comer, beber ni fumar durante su utilización.

P271 Utilizar únicamente en exteriores o en un lugar bien ventilado.

P280 Llevar guantes/ ropa de protección

P301 + P352 + P312 EN CASO DE INGESTIÓN: Llamar a un CENTRO DE TOXICOLOGÍA/ médico si la persona se encuentra mal.
Enjuagar la boca

P302 + P352 + P312	EN CASO DE CONTACTO CON LA PIEL: Lavar con abundante agua. Llamar a un CENTRO DE TOXICOLOGÍA/ médico si la persona se encuentra mal.
P304 + P340 + P312	EN CASO DE INHALACIÓN: Transportar a la persona al aire libre y mantenerla en una posición que le facilite la respiración. Llamar a un CENTRO DE TOXICOLOGÍA/ médico si la persona se encuentra mal.
P363	Lavar las prendas contaminadas antes de volver a usarlas
P501	Eliminar el contenido/ el recipiente en una planta de eliminación de residuos autorizada.

Propiedades físicas y químicas:

Forma	Polvo
Color	Marrón claro / Blanco
Punto de fusión	>300°C
Densidad	1.69 g mL ⁻¹
Solubilidad en agua a 20°C	15 g / L
Masa molar	173.19 g / mol

Nombre del reactivo: Ácido Sulfúrico fumante

No. CAS: 7664-93-9

Marca: Fermont

Pureza: 95-97%



Palabra de advertencia:

Peligro

Identificación de peligros:

- | | |
|------|---|
| H290 | Corrosivo para metales (Categoría 1). |
| H314 | Corrosión Cutánea (Categoría 1A) |
| H318 | Lesiones oculares graves. (Categoría 1) |

Indicaciones de prudencia:

- | | |
|------|--|
| P234 | Conservar únicamente en el recipiente original |
| P260 | No respirar el polvo/ el humo/ el gas/ la niebla/ los vapores/ el aerosol. |
| P264 | Lavarse la piel concienzudamente tras la manipulación. |

P271	Utilizar únicamente en exteriores o en un lugar bien ventilado.
P280	Llevar guantes/ ropa de protección
P301 + P330 + P331	EN CASO DE INGESTIÓN: Enjuagar la boca. NO provocar el vómito.
P303 + P361 + P353	EN CASO DE CONTACTO CON LA PIEL: Lavar con abundante agua. Llamar a un CENTRO DE TOXICOLOGÍA/ médico si la persona se encuentra mal.
P304 + P340 + P310	EN CASO DE INHALACIÓN: Transportar a la persona al aire libre y mantenerla en una posición que le facilite la respiración. Llamar a un CENTRO DE TOXICOLOGÍA/ médico si la persona se encuentra mal.
P305 + P351 + P338 + P310	EN CASO DE CONTACTO CON LOS OJOS: Enjuagar con agua cuidadosamente durante varios minutos. Quitar las lentes de contacto cuando estén presentes y pueda hacerse con facilidad. Proseguir con el lavado. Llamar inmediatamente a un CENTRO DE TOXICOLOGÍA/ médico
P363	Lavar las prendas contaminadas antes de volver a usarlas.
P390	Absorber el vertido para que no dañe otros materiales.
P403 + P233	Almacenar en un lugar bien ventilado. Mantener el recipiente cerrado herméticamente
P405	Guardar bajo llave.
P501	Eliminar el contenido/ el recipiente en una planta de eliminación de residuos autorizada.

Propiedades físicas y químicas:

Forma

Líquido viscoso

Color	Incoloro
Olor	Inodoro
pH	0.3 (C= 49 g/L y 25°C)
Punto de fusión	-20°C
Masa molar	98.07 g mol ⁻¹
Densidad	1.84 g mL ⁻¹ (20°C)
Propiedades Comburentes	Potencial comburente

Nombre del reactivo: Microcristales de grafito natural en polvo

No. CAS: 7782-42-5

Marca: Alfa Aesar

Pureza: 99.9995%

Palabra de advertencia:

Atención



Identificación de peligros:

No es una sustancia o mezcla peligrosa.

Indicaciones de prudencia:

- | | |
|------|--|
| P234 | Conservar únicamente en el recipiente original |
| P260 | No respirar el polvo/ el humo/ el gas/ la niebla/ los vapores/ el aerosol. |
| P264 | Lavarse la piel concienzudamente tras la manipulación. |

Propiedades físicas y químicas:

Forma	Sólido polvoso
Color	Negro
Olor	Inodoro
Densidad	2.2136 g cm ⁻³ a 25°C

Nombre del reactivo: Aceite mineral, nujol.

No. CAS: 8042-47-5

Marca: Sigma Aldrich

Palabra de advertencia:

Atención



Identificación de peligros:

No es una sustancia peligrosa de acuerdo con la regulación (EC) No. 1272/2008

Indicaciones de prudencia:

P234	Conservar únicamente en el recipiente original
P264	Lavarse la piel concienzudamente tras la manipulación.
P280	Llevar guantes/ ropa de protección

Propiedades físicas y químicas:

Forma	Líquido viscoso
Color	Incoloro
Olor	Inodoro
pH	0.3 (C= 49 g/L y 25°C)
Punto de fusión	-15°C
Viscosidad	33.5 mm ² s ⁻¹ a 40°C
Densidad	0.84 g mL ⁻¹ (25°C)

Nombre del reactivo: Peróxido de Hidrógeno (Agua oxigenada).

No. CAS: 7722-84-1

Marca: Supelco

Pureza: 30%



Palabra de advertencia:

Peligro

Identificación de peligros:

- | | |
|------|--|
| H318 | Lesiones oculares graves. (Categoría 1) |
| H401 | Peligro agudo para el medio ambiente acuático (Categoría 2). |
| H412 | Peligro crónico para el medio ambiente acuático (Categoría 3). |

Indicaciones de prudencia:

- | | |
|------|--|
| P234 | Conservar únicamente en el recipiente original |
| P260 | No respirar el polvo/ el humo/ el gas/ la niebla/ los vapores/ el aerosol. |
| P264 | Lavarse la piel concienzudamente tras la manipulación. |

P271	Utilizar únicamente en exteriores o en un lugar bien ventilado.
P273	Evitar su liberación al medio ambiente.
P280	Llevar guantes/ ropa de protección
P301 + P330 + P331	EN CASO DE INGESTIÓN: Enjuagar la boca. NO provocar el vómito.
P303 + P361 + P353	EN CASO DE CONTACTO CON LA PIEL: Lavar con abundante agua. Llamar a un CENTRO DE TOXICOLOGÍA/ médico si la persona se encuentra mal.
P304 + P340 + P310	EN CASO DE INHALACIÓN: Transportar a la persona al aire libre y mantenerla en una posición que le facilite la respiración. Llamar a un CENTRO DE TOXICOLOGÍA/ médico si la persona se encuentra mal.
P305 + P351 + P338 + P310	EN CASO DE CONTACTO CON LOS OJOS: Enjuagar con agua cuidadosamente durante varios minutos. Quitar las lentes de contacto cuando estén presentes y pueda hacerse con facilidad. Proseguir con el lavado. Llamar inmediatamente a un CENTRO DE TOXICOLOGÍA/ médico
P403 + P233	Almacenar en un lugar bien ventilado. Mantener el recipiente cerrado herméticamente
P405	Guardar bajo llave.
P501	Eliminar el contenido/ el recipiente en una planta de eliminación de residuos autorizada.

Propiedades físicas y químicas:

Forma	Líquido
Color	Incoloro
Olor	Inodoro

pKa	11.65
Punto de fusión	-1°C
Punto de ebullición	150°C
Masa molar	34.0147 g mol ⁻¹
Densidad	1.4 g mL ⁻¹ (20°C)
Propiedades Comburentes	Potencial comburente

Nombre del reactivo: Hexacianoferrato (III) de potasio (Ferricianuro de potasio).

No. CAS: 13746-66-2

Marca: SIGALD

Pureza: >99%



Palabra de advertencia:

Atención

Identificación de peligros:

H319 Provoca irritación ocular grave

H411 Tóxico para los organismos acuáticos, con efectos nocivos duraderos

Indicaciones de prudencia:

P264 Lavarse la piel concienzudamente tras la manipulación.

P273 Evitar su liberación al medio ambiente.

P280 Llevar guantes/ ropa de protección

P305 + P351 + P338 EN CASO DE CONTACTO CON LOS OJOS: Enjuagar con agua cuidadosamente durante varios minutos. Quitar

	las lentes de contacto cuando estén presentes y pueda hacerse con facilidad. Proseguir con el lavado.
P337+P313	Si persiste la irritación ocular: Consultar a un médico
P391	Recoger el vertido
P501	Eliminar el contenido/ el recipiente en una planta de eliminación de residuos autorizada.

Propiedades físicas y químicas:

Forma	Polvo
Color	rojo
pH	6.0 – 9.0
Punto de fusión	Se descompone antes de fundir
Masa molar	329.25 g mol ⁻¹
Densidad	1.822 g mL ⁻¹
Solubilidad	363 g L ⁻¹

Nombre del reactivo: Hexacianoferrato (II) de potasio trihidratado (Ferrocianuro de potasio trihidratado).

No. CAS: 14459-95-1

Marca: SIGALD

Pureza: >99%



Palabra de advertencia:

Atención

Identificación de peligros:

H319 Provoca irritación ocular grave

H411 Tóxico para los organismos acuáticos, con efectos nocivos duraderos

Indicaciones de prudencia:

P264 Lavarse la piel concienzudamente tras la manipulación.

P273 Evitar su liberación al medio ambiente.

P280 Llevar guantes/ ropa de protección

P305 + P351 + P338 EN CASO DE CONTACTO CON LOS OJOS: Enjuagar con agua cuidadosamente durante varios minutos. Quitar

	las lentes de contacto cuando estén presentes y pueda hacerse con facilidad. Proseguir con el lavado.
P337+P313	Si persiste la irritación ocular: Consultar a un médico
P391	Recoger el vertido
P501	Eliminar el contenido/ el recipiente en una planta de eliminación de residuos autorizada.

Propiedades físicas y químicas:

Forma	Polvo
Color	amarillo
pH	8.0 – 10.0
Punto de fusión	70°C
Masa molar	422.39 g mol ⁻¹
Densidad	1.85 g mL ⁻¹
Solubilidad	211 g L ⁻¹

Nombre del reactivo: Hidroquinona.

No. CAS: 123-31-9

Marca: Sigma-Aldrich

Pureza: >99%



Palabra de advertencia:

Peligro

Identificación de peligros:

H302	Nocivo en caso de ingestión
H317	Puede provocar una reacción alérgica en la piel
H318	Lesiones oculares graves. (Categoría 1)
H341	Se sospecha que provoca defectos genéticos
H351	Se sospecha que provoca cáncer
H400	Peligro a corto plazo para el medio ambiente acuático
H410	Muy tóxico para los organismos acuáticos, con efectos nocivos duraderos

Indicaciones de prudencia:

P201	Solicitar instrucciones especiales antes del uso
------	--

P202	No manipular la sustancia sin antes haber leído y comprendido todas las instrucciones de seguridad
P261	Evitar respirar el polvo
P264	Lavarse la piel concienzudamente tras la manipulación.
P270	No comer, beber ni fumar durante su utilización
P272	La ropa de trabajo contaminada no debe salir del lugar de trabajo
P273	Evitar su liberación al medio ambiente.
P280	Llevar guantes/ ropa de protección
P301 + P312 + P330	EN CASO DE INGESTIÓN: Llamas a un centro de toxicología/ médico si la persona se encuentra mal.
P302 + P352	EN CASO DE CONTACTO CON LA PIEL: Lavar con agua y jabón abundantes
P305 + P351 + P338 + P310	EN CASO DE CONTACTO CON LOS OJOS: Enjuagar con agua cuidadosamente durante varios minutos. Quitar las lentes de contacto cuando estén presentes y pueda hacerse con facilidad. Proseguir con el lavado. Llamar inmediatamente a un CENTRO DE TOXICOLOGÍA/ médico
P308 + P313	EN CASO DE exposición manifiesta o presuma: Consultar a un médico.
P333 + P313	En caso de irritación o erupción cutánea: Consultar a un médico
P363	Lavar las prendas contaminadas antes de volver a usarlas
P391	Recoger el vertido
P405	Guardar bajo llave
P501	Eliminar el contenido/ el recipiente en una planta de eliminación de residuos autorizada

Propiedades físicas y químicas:

Forma	Polvo
Color	blanco
pH	3.7
Punto de fusión	172 – 175 °C
Punto de ebullición	285 °C
Punto de inflamación	165 °C
Masa molar	110.11 g mol ⁻¹
Densidad	1.332 g mL ⁻¹
Solubilidad	72 g L ⁻¹ en agua a 25 °C

Nombre del reactivo: Nitrato de potasio.

No. CAS: 7757-79-1

Marca: Sigma-Aldrich

Pureza: >99%

Palabra de advertencia:

Atención



Identificación de peligros:

H302	Nocivo en caso de ingestión
H317	Puede provocar una reacción alérgica en la piel
H318	Lesiones oculares graves. (Categoría 1)
H341	Se sospecha que provoca defectos genéticos
H351	Se sospecha que provoca cáncer
H400	Peligro a corto plazo para el medio ambiente acuático
H410	Muy tóxico para los organismos acuáticos, con efectos nocivos duraderos

Indicaciones de prudencia:

P210	Mantener alejado de fuentes de calor
P220	Mantener o almacenar alejado de la ropa/ materiales combustibles
P221	Tomar todas las precauciones necesarias para no mezclar con materias combustibles
P280	Llevar guantes/ ropa de protección

P370 + P378	En caso de incendio: utilizar arena seca, producto químico seco o espuma resistente al alcohol para la extinción
P501	Eliminar el contenido/ el recipiente en una planta de eliminación de residuos autorizada

Propiedades físicas y químicas:

Forma	Polvo cristalino
Color	Blanco
Punto de fusión	334 °C
Masa molar	101.10 g mol ⁻¹
Densidad	2.109 g mL ⁻¹