



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.	Conclusiones	41
	Referencias	43
	ANEXOS	55

I.	Complementos	56
I.1.	Limpieza del electrodo de platino	57
I.2.	Bibliografía	58
II.	Obtención de las condiciones para la intercalación de la SPAN	59
III.	Espectroscopía de Impedancia Electroquímica	60
III.1.	Impedancia y ángulo de fase	62
III.2.	Elementos comunes en los circuitos eléctricos utilizados para EIS	64
III.3.	Diagramas más utilizados en la EIS	68
III.5.	Bibliografía	74
IV.	Tabla de Abreviaturas	75
V.	Fichas técnicas de los reactivos empleados	77

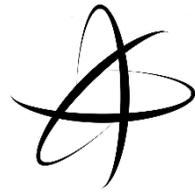
Índice de Figuras

<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 electroquímica aplicando potencial constante en medio de H₂SO₄ 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 III.1. Gráfico de potencial vs tiempo (línea continua) y corriente vs tiempo (línea punteada) para un inductor a 1 Hz [1]</i>	<i>63</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>69</i>
<i>Figura III.3. Diagramas de Bode fase de los circuitos ideales simulados en la Figura III.2</i>	<i>70</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>



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].

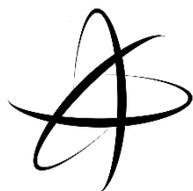
A pesar de estas ventajas, los métodos electroquímicos actuales aún presentan desafíos, como el uso de altas concentraciones de ácidos fuertes que llegan hasta 16 eq L⁻¹ de ácido sulfúrico y la necesidad de aplicar potenciales elevados de hasta 7.5V vs ENH [5][6], lo cual puede llevar a la oxidación 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 grafito, 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 grafito 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 fulerenos, 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.

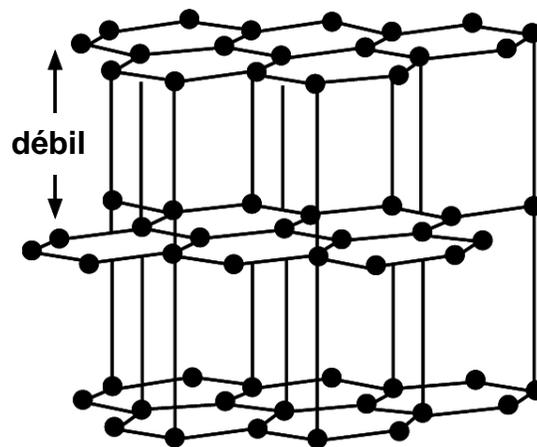


Figura 1.1. Estructura tridimensional del grafito representando que las interacciones perpendiculares a las láminas son débiles [8]

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.

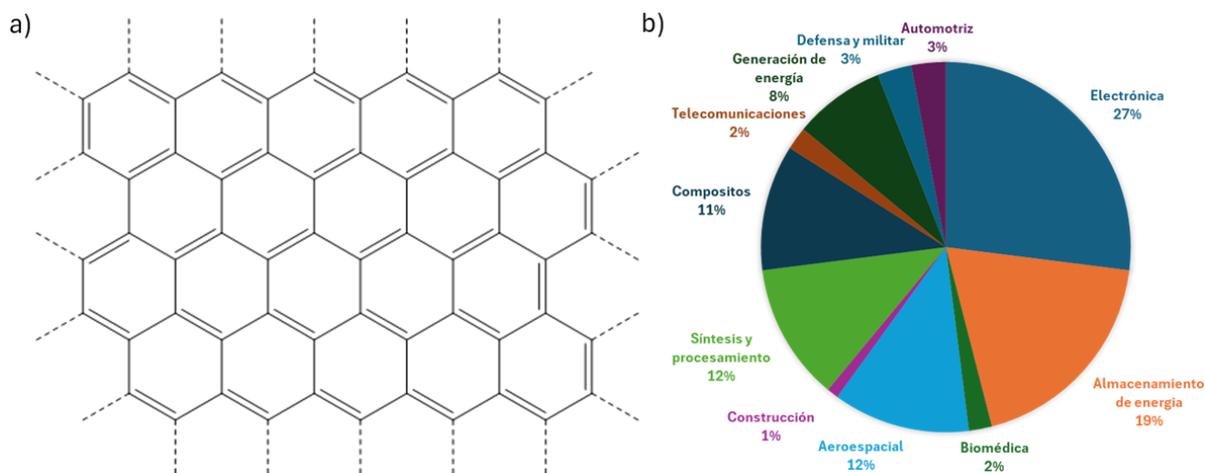


Figura 1.2. a) Estructura de una lámina grafeno, b) principales usos del grafeno [2]

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.

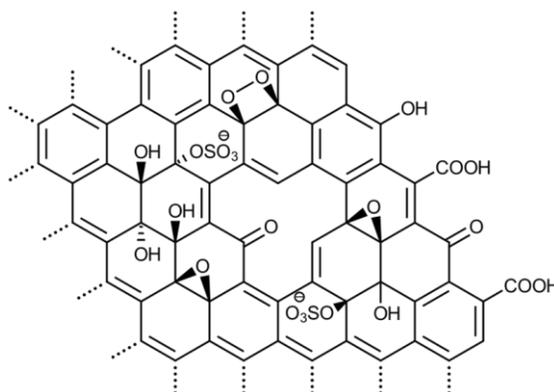


Figura 1.3. Estructura de una lámina de óxido de grafeno (GO)

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].

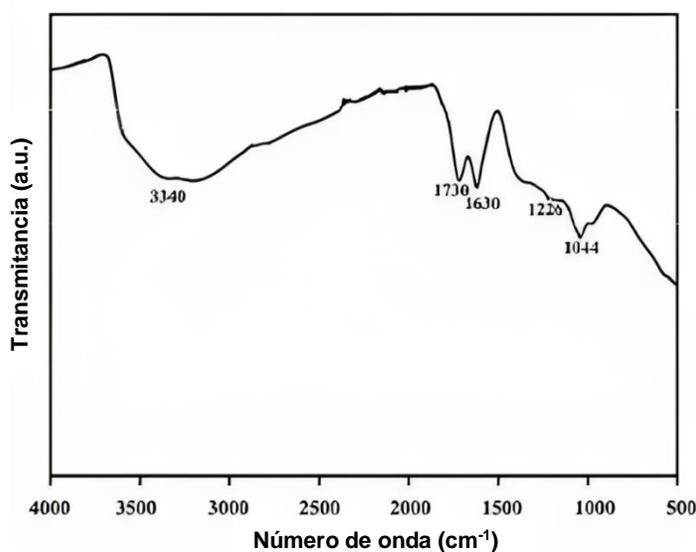


Figura 1.4. Espectro de infrarrojo de láminas de GO [20]

1.2.2. Espectroscopía Raman

Para determinar el tipo de derivado de grafeno obtenido, la espectroscopía 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].

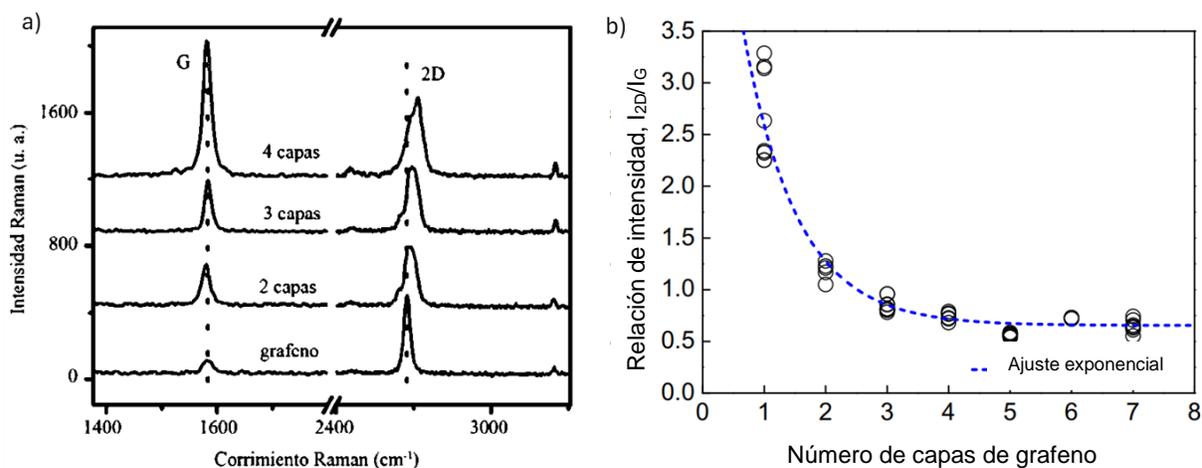


Figura 1.5. a) Espectro Raman de láminas de grafeno mono y multicapa [21], y b) regresión exponencial entre la relación de bandas 2D y G con el número de capas de grafeno [22].

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].

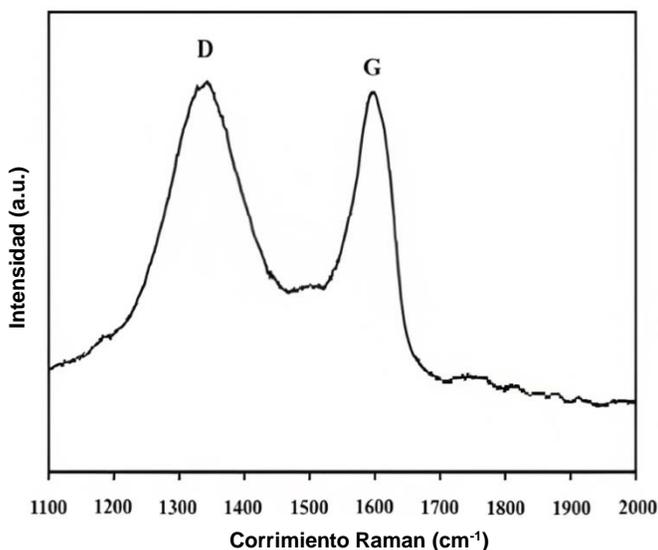


Figura 1.6. Espectro raman del GO [20]

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 \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 \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].

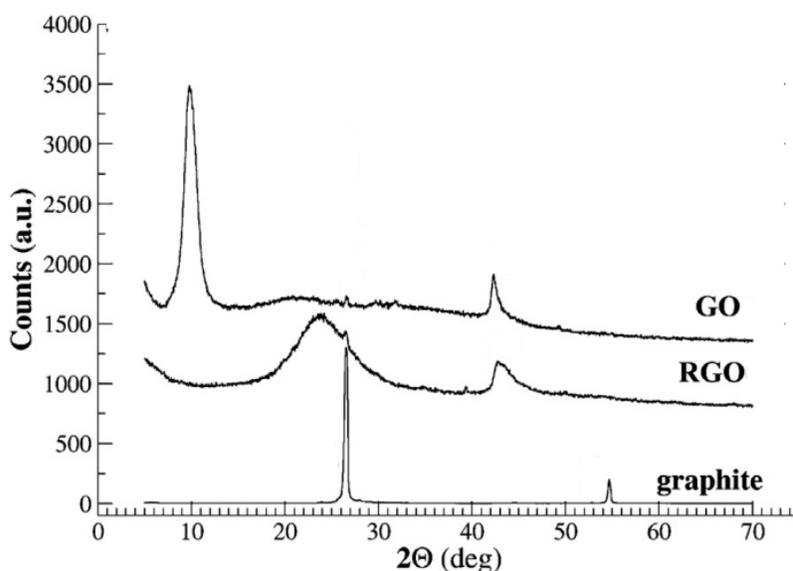


Figura 1.7. Espectros de difracción de rayos X de grafito, rGO y GO [23]

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 \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.

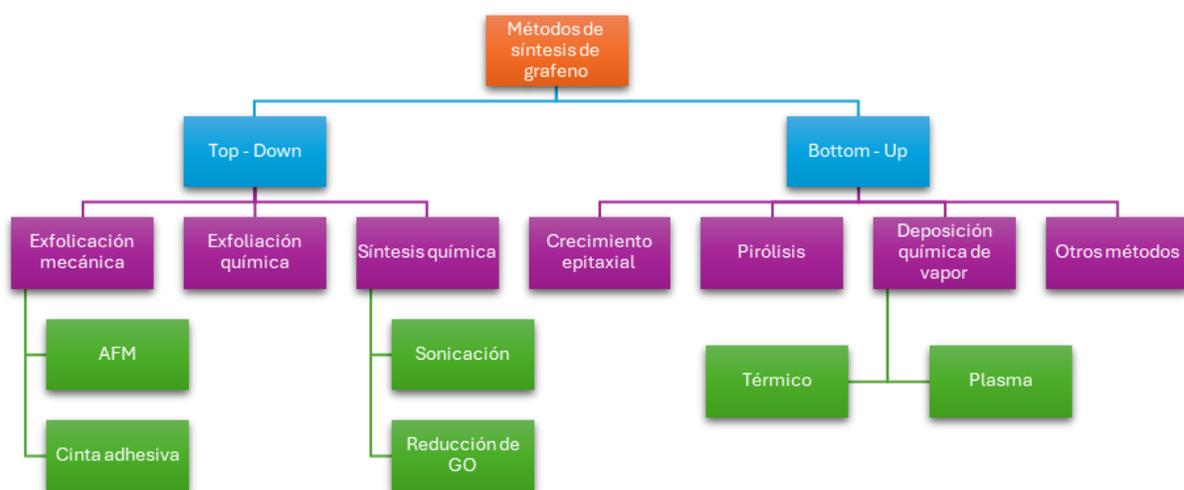


Figura 1.8. Principales métodos actuales para la síntesis de grafeno [3].

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.

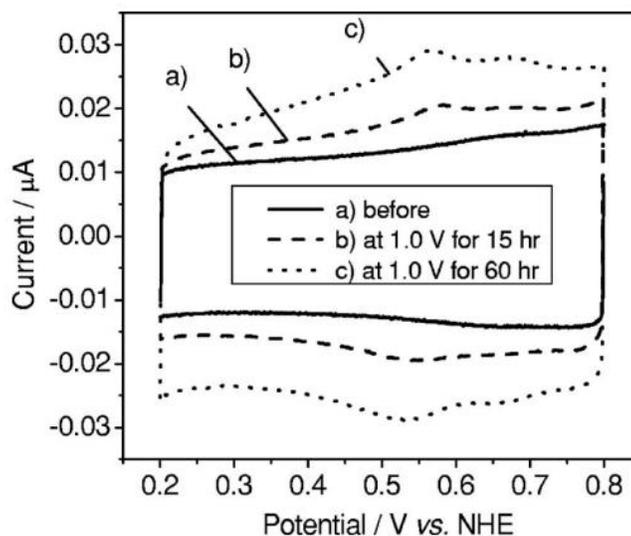


Figura 1.9. Voltamperograma que muestra la oxidación de la superficie electrodoica aplicando potencial constante en medio de H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} a diferentes tiempos [27]

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.

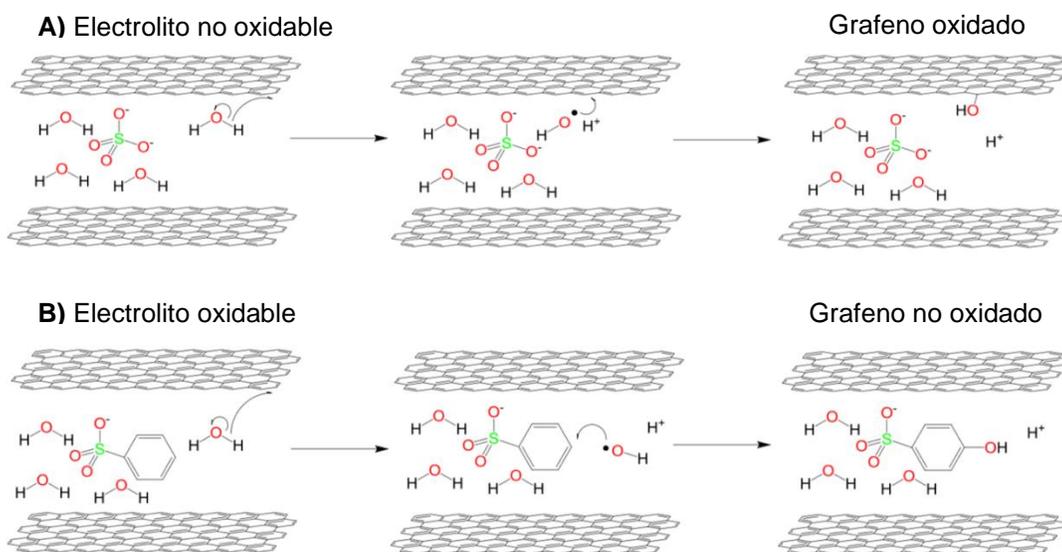


Figura 1.10. Esquema de la oxidación de productos utilizando láminas de grafito en electrolitos (a) que no se oxidan fácilmente y (b) fácilmente oxidables [7]

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].

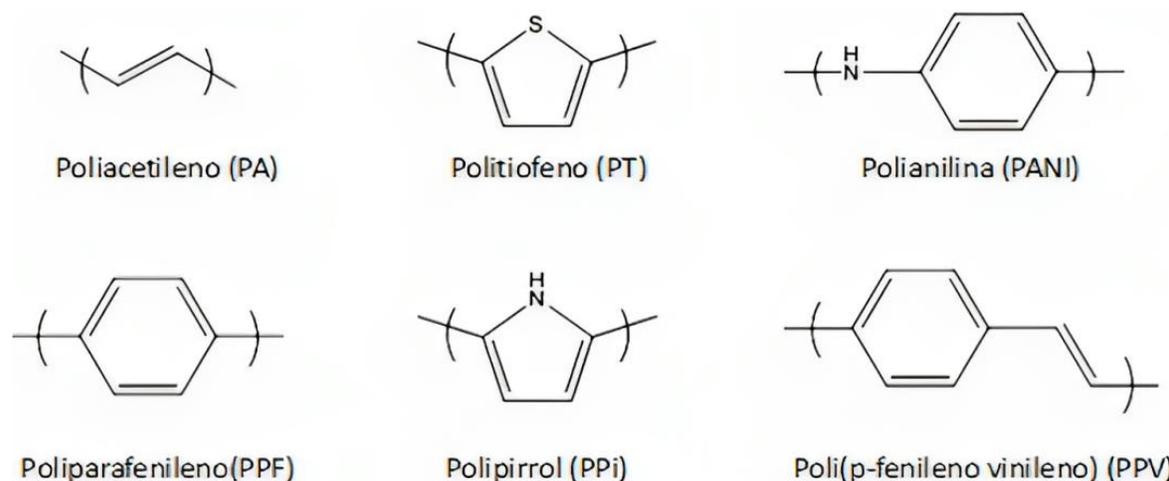


Figura 1.11. Estructura química de las unidades de los polímeros conductores más comunes en su estado neutral [32]

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*.

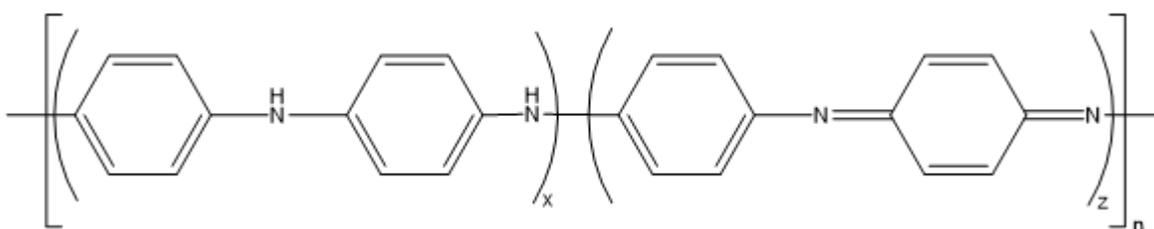


Figura 1.12. Fórmula general de las PANIs

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.

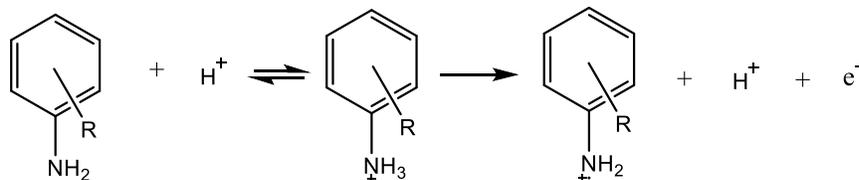


Figura 1.13. Formación electroquímica de un catión radical de una anilina sustituida en medio ácido

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].

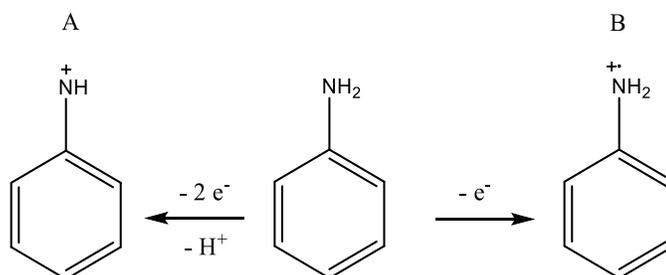


Figura 1.14. Posibles productos de la oxidación de la anilina a) catión nitrenio y b) catión-radical anilino

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].

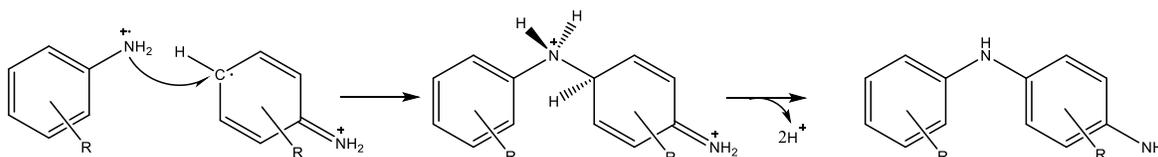


Figura 1.15. Formación de un dímero por cationes radicales de anilinas sustituidas

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.

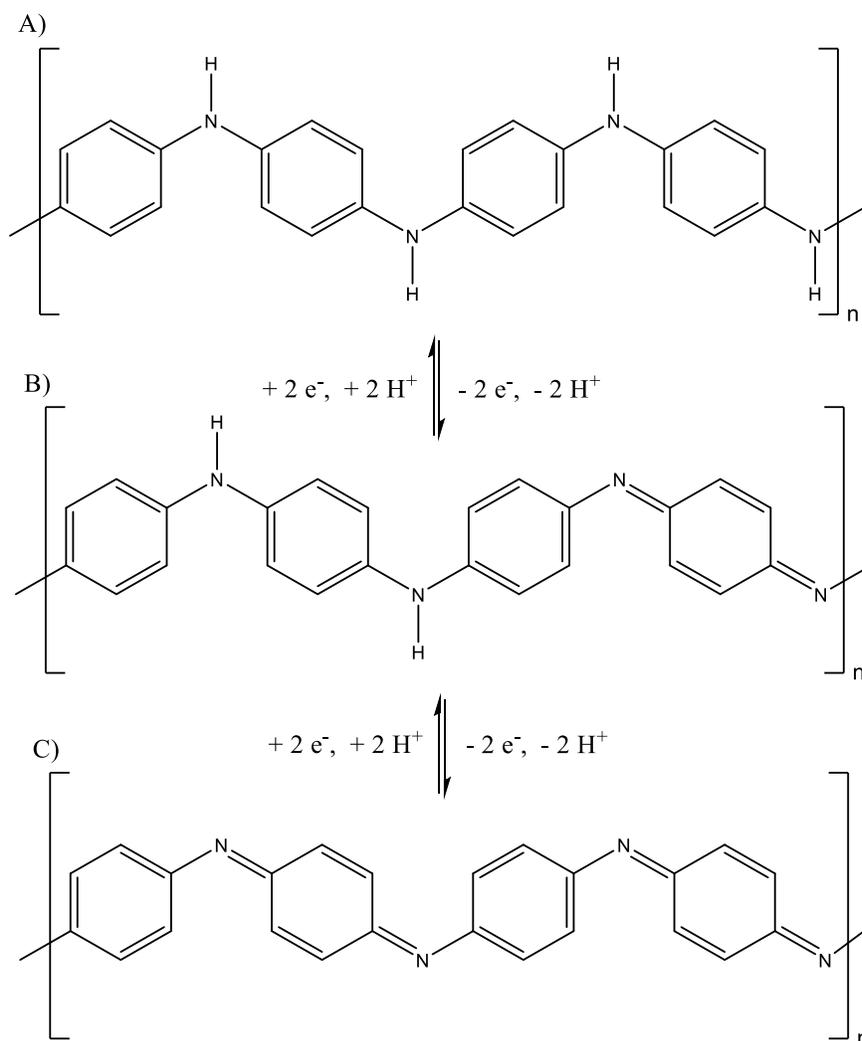


Figura 1.16. Reacciones electroquímicas y distintos estados de oxidación de la PANI: (a) leucoemeraldina, (b) emeraldina y (c) pernigranilina

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.

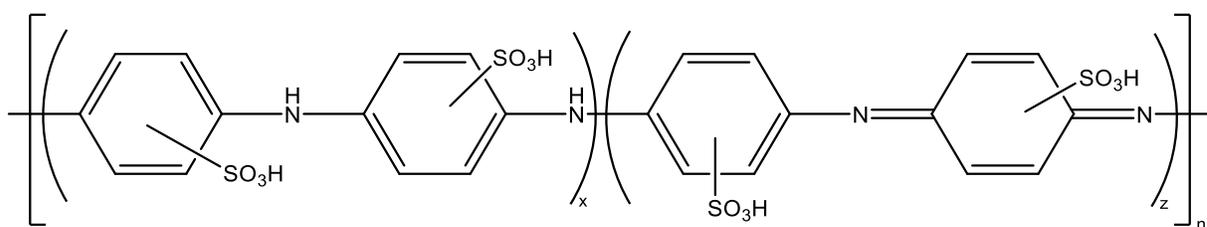


Figura 1.17. Fórmula general de las SPAN

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

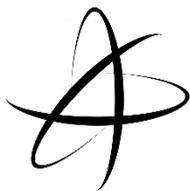
utilizado surfactantes que mejoran la dispersión del grafeno, como se ha mencionado anteriormente. Sin embargo, se han reportado casos en los que se aprovechan las características únicas de las SPAN, especialmente por su gran solubilidad en medios acuosos, para facilitar la dispersión de las láminas 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

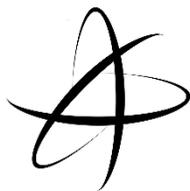
El empleo de técnicas electroquímicas para la síntesis de derivados de grafeno, combinado con la incorporación de polianilina sulfonada como especie intercalante, permitirá obtener grafeno multicapa con un bajo grado de oxidación. Esto se logrará mediante la formación de compuestos de intercalación que resultan de la interacción electrostática entre la polianilina sulfonada y una superficie gráfica 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 $\text{M}\Omega \text{ cm}$. 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 ($C_6H_4(OH)_2$) 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 y la modificación electroquímica que se hizo de manera exhaustiva utilizando 200 ciclos de barridos de potencial.

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 ferricianuro 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.

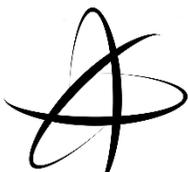
3.3.2.6. Espectrofotometría UV-Vis

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

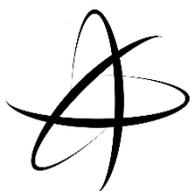
casos con un punto de 5.0. Además, a las muestras se les realizó un análisis de Energía dispersiva de rayos X (EDS por sus siglas en inglés) a un aumento de 5000x.



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 electroxidación 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).



CAPÍTULO 5

Conclusiones

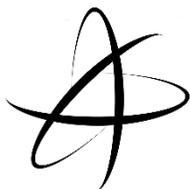
En este trabajo, se logró demostrar que la exfoliación electroquímica del grafito en presencia de polianilina sulfonada permite obtener láminas de grafeno de alta calidad, tal como lo evidencian las caracterizaciones realizadas por UV-Vis, Raman, FTIR, XRD y MEB. Estas láminas de grafeno destacan por 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 electroxidación simultánea 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 niterium 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>

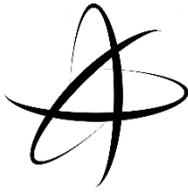
- [56] Wang, R.-X., et al. (2012). Understanding the Protonation of Polyaniline and Polyaniline–Graphene Interaction. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(24), 13120–13126. <https://doi.org/10.1021/jp3017612>
- [57] Zhang, W., et al. (2014). Insight into the Capacitive Properties of Reduced Graphene 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] Zagrodni, 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 $\text{Ag/AgCl KCl 3 mol L}^{-1}$, 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.

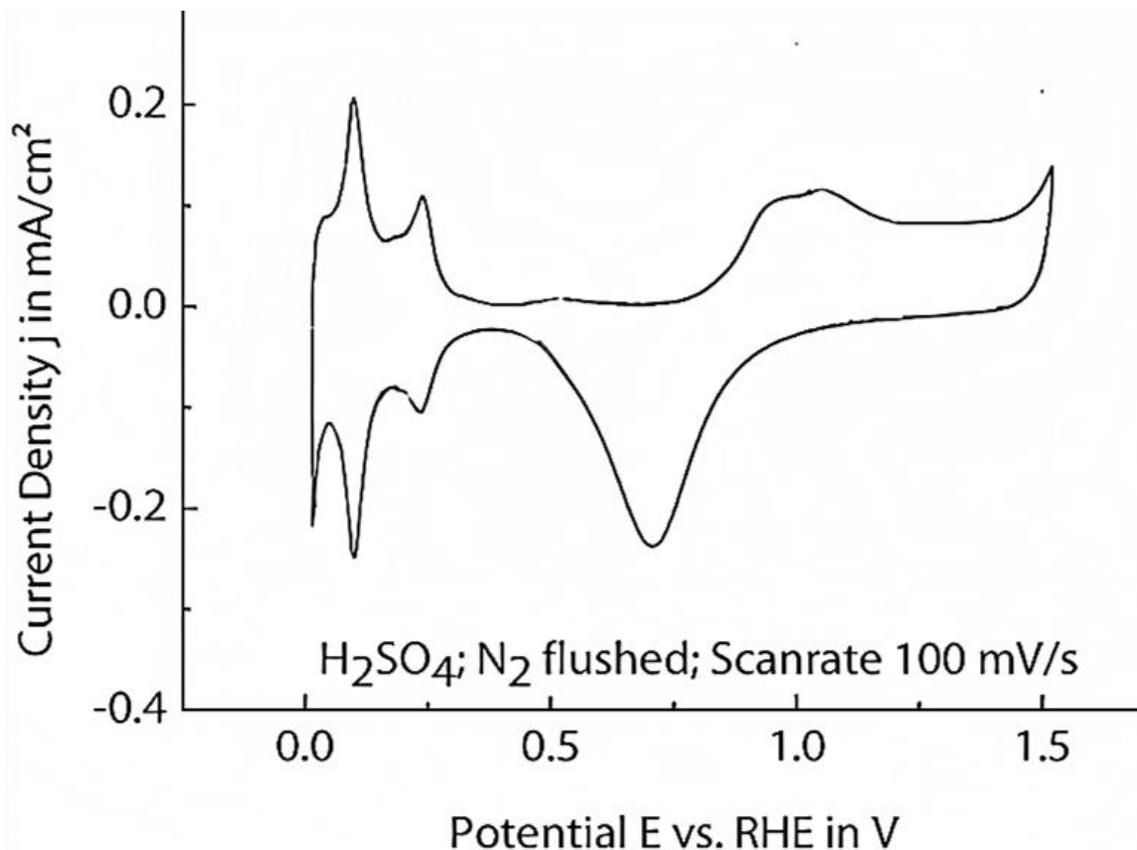


Figura I.1. Respuesta típica de un electrodo de platino limpio sobre aplicando barrido de potencial en H_2SO_4 1.0 mol L^{-1} a 100 mV s^{-1} [1]

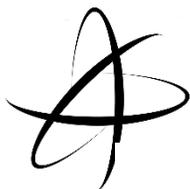
I.2. Bibliografía

- [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>

ANEXO II



Obtención de las condiciones para la intercalación de la SPAN



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.

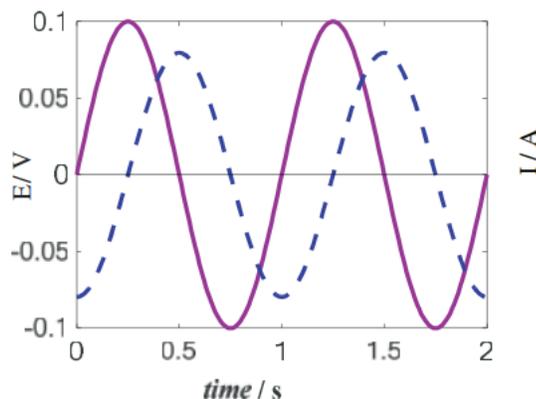


Figura III.1. Gráfico de potencial vs tiempo (línea continua) y corriente vs tiempo (línea punteada) para un inductor a 1 Hz [1]

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.

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

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.

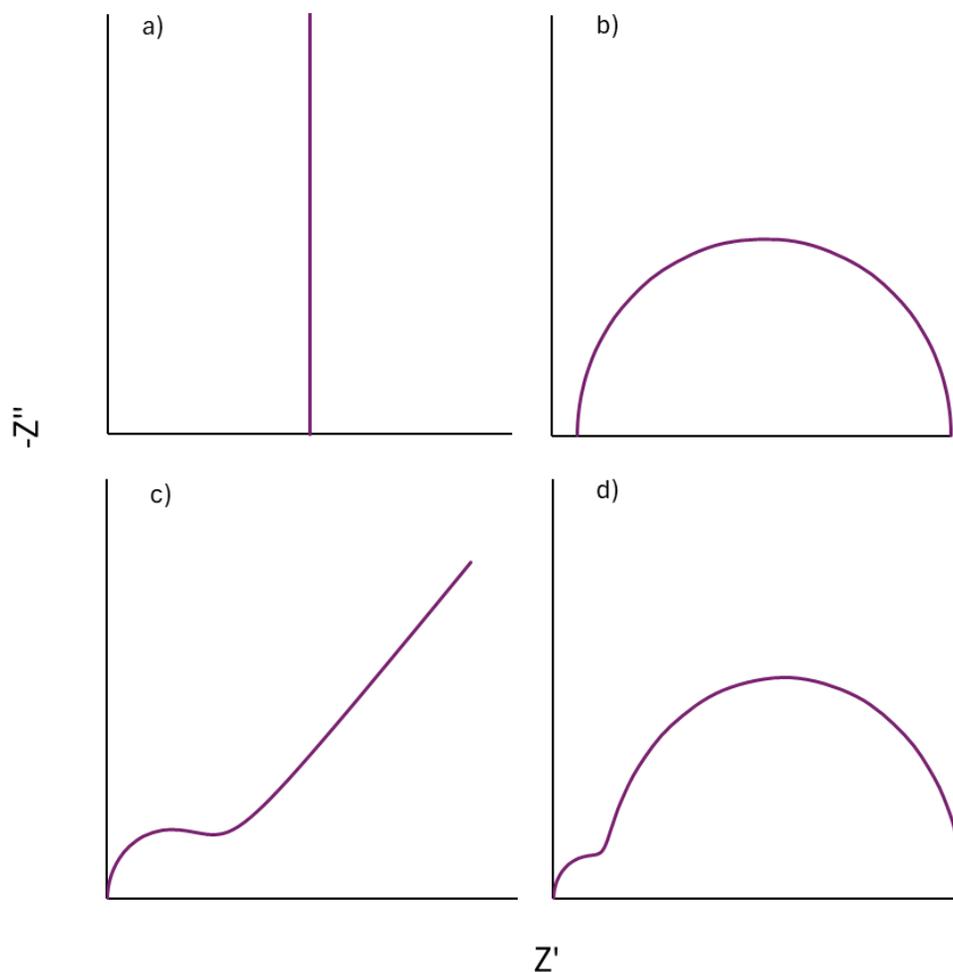


Figura III.2. Diagramas de Nyquist de circuitos ideales simulados: a) circuito serie de una resistencia con un capacitor ideal, b) circuito de Randles, c) circuito de Randles modificado con difusión, d) circuito de Randles modificado con un proceso electroquímico adicional.

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.

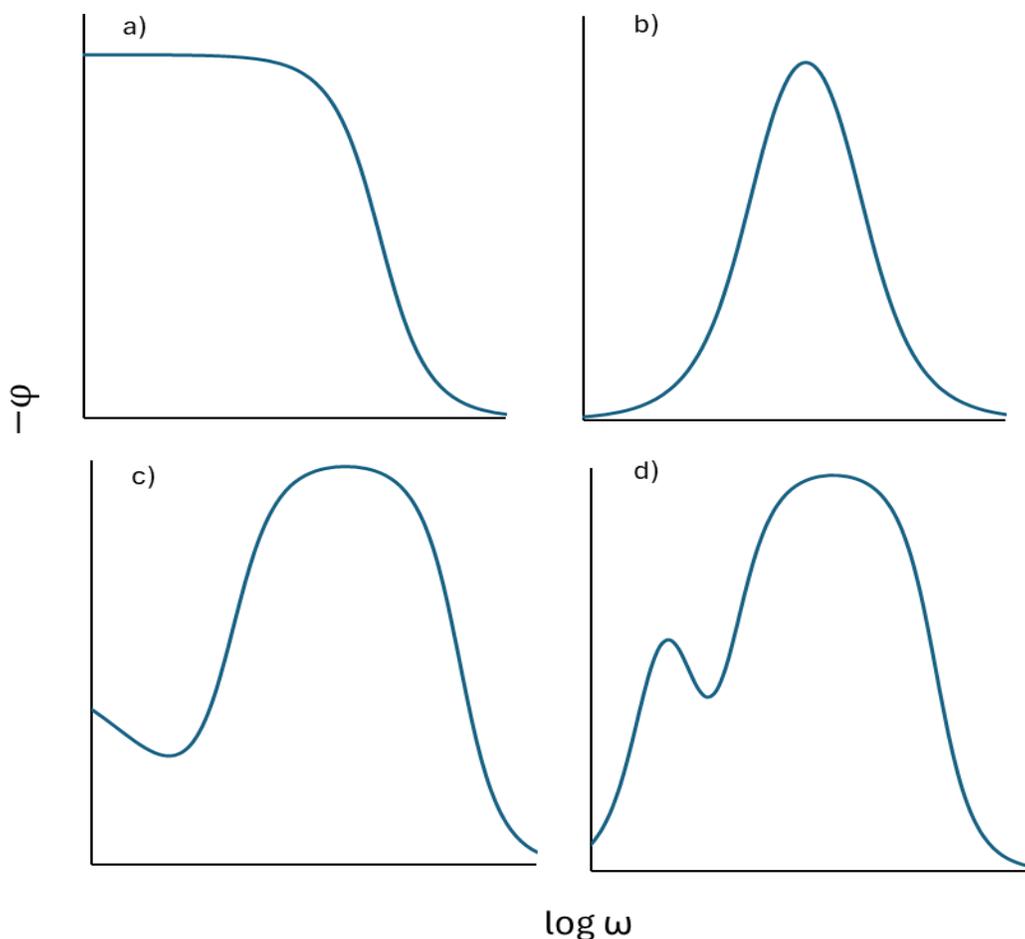


Figura III.3. Diagramas de Bode fase de los circuitos ideales simulados en la Figura III.2

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/acsmearsciau.2c00070>
- [5] Orazem, M. E., & Tribollet, B. (2008). *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. Wiley. <https://doi.org/10.1002/9780470381588>

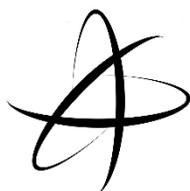


ANEXO IV

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}	Coefficiente 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