

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

DOCTORADO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA



TESIS

SÍNTESIS DE ELECTROCATALIZADORES (GRAFENO-PANI-NP'S) PARA USO COMO CÁTODO EN CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ETANOL DIRECTO

Que para obtener el grado de: Doctor en Ciencias de la Ingeniería

Presenta: M. C. Armando Balboa Palomino D10070782 CVU 740492

> Director de Tesis Dr. Ulises Páramo García CVU 37227

Co-director de Tesis Dr. José Aarón Melo Banda

Ciudad Madero, Tamaulipas

marzo 2025





Instituto Tecnológico de Ciudad Madero Subdirección Académica División de Estudios de Posgrado e Investigación

Ciudad Madero, Tamaulipas, 14/Marzo/2025

Oficio No. U10.012/2025 ASUNTO: Autorización de Impresión

C. ARMANDO BALBOA PALOMINO No. DE CONTROL D10070782 P R E S E N T E

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su Examen de Grado del Doctorado en Ciencias de la Ingeniería, el cual está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE :	DR.	ULISES PÁRAMO GARCÍA
SECRETARIO:	DR.	JOSÉ AARÓN MELO BANDA
VOCAL 1:	DRA.	MARÍA LUCILA MORALES RODRÍGUEZ
VOCAL 2:	DR.	PEDRO MARTÍN GARCÍA VITE
VOCAL 3:	DRA.	ANA LIDIA MARTÍNEZ SALAZAR
SUPLENTE:	DR.	JOSÉ YSMAEL VERDE GÓMEZ

Se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

"SÍNTESIS DE ELECTROCATALIZADORES (GRAFENO-PANI-NP'S) PARA USO COMO CÁTODO EN CELDAD DE COMBUSTIBLE DE ETANOL DIRECTO"

Es muy satisfactorio para esta División compartir con Usted el logro de esta meta. Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

A T E N T A M E N T E Excelencia en Educación Tecnológica-"Por Mi Patria y Por Mi Bien" ®

RAFAEL CASTILLO GUTIÉRREZ JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

EDUCACIÓN	D
INSTITUTO TECNOL DE CIUDAD MAD	ÓCICO ERO
DIVISIÓN DE ESTU	DIOS DE

ccp. Archivo RCG/NRV/jar



Av. 1° de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz S/N Col. Los Mangos C.P. 89440 Cd. Madero, Tam. Tel. (833) 3574820 ext. 3110 e-mail: depi_cdmadero@tecnm.mx www.tecnm.mx www.cdmadero.tecnm.mx



DEDICATORIA

A mis padres, estaré eternamente agradecido por todo su apoyo y amor, sin ustedes esto no sería realidad, gracias por ayudarme a ser el hombre que soy.

A mi esposa Sandy, eres el amor de mi vida, gracias por todo tu apoyo y todo tu amor, pero sobre todo gracias por darme el regalo más grande que un hombre puede pedir, a nuestra hija Valeria. Las amo con todo mi ser, siempre trataré de hacer lo mejor para ustedes y que se sientan orgullosas de mí.

AGRADECIMIENTOS

Al Instituto Tecnológico de Ciudad Madero por aceptarme como estudiante en el programa de Doctorado en Ciencia de la Ingeniería.

Al CONAHCYT por el apoyo con la beca de estudiante de doctorado #779424 con vigencia de septiembre de 2020 – agosto de 2024.

A mis asesores, Dr. Ulises Páramo García, Dr. José Aarón Melo Banda, Dra. María Lucila Morales Rodríguez, Dr. Pedro Martín García Vite, Dra. Ana Lidia Martínez Salazar y Dr. José Ysmael Verde Gómez, gracias por su apoyo y guía durante esta etapa, sin su ayuda esto habría sido mucho más difícil.

A la Dra. Adriana Isabel Reyes de la Torre por su apoyo para la síntesis de las nanopartículas metálicas.

A la Dra. Rebeca Silva Rodrigo por su apoyo facilitando material y equipo de laboratorio para este proyecto.

Al Dr. Ricardo García Alamilla por su apoyo resolviendo dudas y facilitando materiales y equipo para la realización del proyecto.

Al Dr. Felipe Caballero Briones por su apoyo en la síntesis del óxido de grafeno y su apoyo para los análisis Raman y Difracción de Rayos X.

A todos los compañeros que me brindaron su amistad y me apoyaron con sus conocimientos durante este proyecto, Bryseida, Genaro, Robert, Mayra, Elizabeth, por mencionar algunos.

SÍNTESIS DE ELECTROCATALIZADORES (GRAFENO-PANI-NP's) PARA USO COMO CÁTODO EN CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ETANOL DIRECTO

M. C. Armando Balboa Palomino

Resumen

En este estudio se realizó la síntesis de electrocatalizadores a base de un compósito de Polianilina combinado con Óxido de grafeno (PANI-GO) y combinados con nanopartículas de Ni y Pd. Los electrocatalizadores fueron sintetizados mediante el método electroquímico utilizando Voltamperometría Cíclica para dicho fin. Se realizaron varias pruebas para obtener las condiciones óptimas de Síntesis de la PANI pura, obteniendo como resultado las siguientes condiciones: H₂SO₄ 0.5 M como electrolito, ventana de potencial de -0.2 V a 1.0 V, velocidad de barrido de 50 mV/s y 20 ciclos. Simultáneamente se sintetizó el GO mediante el método de Hummers modificado. Posteriormente se realizaron pruebas variando la cantidad de GO añadido a la PANI, añadiendo 1 mg (PG1), 5 mg (PG5) y 10 mg (PG10). Estos compósitos fueron caracterizados mediante diversas técnicas, Espectroscopia IR, Uvvisible, Raman, Prueba de mojabilidad, Análisis SEM, Voltamperometría Cíclica y Pruebas de estabilidad. Con base en los resultados obtenidos se concluyó que el material PG10 presentaba mejores cualidades (mayor capacidad de carga, menor ángulo de contacto, mejor morfología) en comparación con los otros 2 compósitos, por lo cual se decidió utilizar el material PG10 para fabricar los electrocatalizadores. Las nanopartículas metálicas de Ni y Pd fueron sintetizadas mediante el método de reducción química de sales. Finalmente, se sintetizaron los materiales PANI-GO-Ni, PANI-GO-Pd y PANI-GO-Ni-Pd, los cuales fueron probados en la Reacción de Reducción de Oxígeno utilizando la técnica de Voltamperometría de Barrido Lineal en una solución de H₂SO₄ 0.5 M saturada con O₂ siendo el material PANI-GO-Ni quien obtuvo la mejor actividad catalítica mientras que el material PANI-GO-Pd presentó la mejor cinética de reacción. Los resultados obtenidos asemejan los reportados por el electrocatalizador comercial 20%Pt/Vulcan, lo cual es un resultado prometedor para un posible uso de los electrocatalizadores como cátodos en celdas de combustible.

SYNTHESIS OF ELECTROCATALIZERS (GRAPHENE-PANI-NP's) FOR USE AS CATHODE IN DIRECT ETHANOL FUEL CELLS

MSc Armando Balboa Palomino

Abstract

In this study, the synthesis of electrocatalysts based on a polyaniline composite combined with graphene oxide (PANI-GO) and combined with Ni and Pd nanoparticles was carried out. For this purpose, the electrocatalysts were synthesized using the electrochemical method of cyclic voltammetry. Several tests were carried out to obtain the optimum conditions for the synthesis of pure PANI, obtaining the following conditions as a result: $H_2SO_4 0.5 M$ as an electrolyte, -0.2 V to 1.0 V potential window, 50 mV/s sweeping speed and 20 cycles. Simultaneously, GO was synthesized using the modified Hummers method. Subsequently, tests were performed by varying the amount of GO added to the PANI, adding 1 mg (PG1), 5 mg (PG5) and 10 mg (PG10). These composites were characterized by various techniques, IR spectroscopy, UV-visible, Raman, wettability test and SEM analysis, cyclic voltammetry and stability tests. Based on the results obtained, it was concluded that the PG10 material presented better qualities (higher loading capacity, lower contact angle, better morphology) compared to the other two composites, so it was decided to use the PG10 material to manufacture the electrocatalysts. Ni and Pd metal nanoparticles were synthesized using the chemical salt reduction method. Finally, PANI-GO-Ni, PANI-GO-Pd and PANI-GO-Ni-Pd materials were synthesized and tested in the Oxygen Reduction Reaction using the Linear Scanning Voltammetry technique in a 0.5 M H₂SO₄ solution saturated with O₂, being the PANI-GO-Ni material the one that obtained the best catalytic activity while the PANI-GO-Pd material presented the best reaction kinetics. The results obtained resemble those reported for the commercial 20% Pt/Vulcan electrocatalyst, which is a promising result for a possible use of electrocatalysts as cathodes in fuel cells.

Índice General

Res	umenV
Abs	tractVI
Índi	ce TablasXI
Índi	ce de FigurasXII
Non	nenclaturaXV
1.	INTRODUCCIÓN1
1.1	Planteamiento del problema2
1.2	Objetivos
1.3	Hipótesis4
1.4	Justificación del estudio4
1.5	Organización de la tesis
2.	MARCO TEÓRICO
2.1	Celdas de combustible7
2.2	Celdas de combustible de etanol directo10
2.3	Reacción de Reducción de Oxígeno (RRO)12
2.4	Electrocatalizadores
2.5	Grafeno
2.6	Polímeros conductores
2.7	Polianilina
2.8	Nanopartículas metálicas
3.	ANTECEDENTES

4.	METOI	OOLOGÍA	.34
4.1	Síntesis de óxido de grafeno (GO)		
4.2	Síntesis	de Polianilina (PANI)	.35
4.3	Síntesis	de compósito PANI-GO	.37
4.4	Síntesis	de Nanopartículas metálicas de Ni	.39
4.5	Síntesis	de nanopartículas de Pd	.40
4.6	Síntesis	de películas PANI-GO-Ni, y PANI-GO-Pd	.41
4.7	Síntesis	de películas PANI-GO-Ni-Pd	.42
4.8	Reacciór	n de Reducción de Oxígeno	.43
4.9	Técnicas	de Caracterización	.43
	4.9.1	Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier	.44
	4.9.2	Difracción de Rayos X	.44
	4.9.3	Espectroscopía Raman	.45
	4.9.4	Espectroscopia Ultravioleta-visible (UV-vis)	.45
	4.9.5	Microscopía Óptica	.46
	4.9.6	Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)	.46
	4.9.7	Prueba mojabilidad (ángulo de contacto)	.47
	4.9.8	Dispersión Dinámica de la Luz	.47
	4.9.9	Voltamperometría cíclica	.48
	4.9.10	Prueba de estabilidad	.49
5.	RESUL	TADOS	.50
5.1	Óxido de	e grafeno	.50

	5.1.1	Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier	
	(FTIR)	51	
	5.1.2	Difracción de Rayos X (DRX)	54
	5.1.3	Espectroscopía RAMAN	58
	5.1.4	Microscopia electrónica de Barrido (SEM)	62
5.2	Síntesis	de PANI	63
	5.2.1	Espectroscopia UV-vis	66
	5.2.2	Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier	68
	5.2.3	Voltamperometría cíclica	69
5.3	Síntesis	de PANI-GO	70
	5.3.1	Microscopía óptica	72
	5.3.2	Espectroscopia UV-vis	73
	5.3.3	Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier	74
	5.3.4	Espectroscopia Raman	75
	5.3.5	Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)	77
	5.3.6	Prueba de mojabilidad (ángulo de contacto)	78
	5.3.7	Voltamperometría cíclica	78
	5.3.8	Prueba de estabilidad	80
5.4	Síntesis	nanopartículas de Níquel y Pd	82
	5.4.1	Dispersión dinámica de la luz	82
5.5	Síntesis	de electrocatalizadores PANI-GO-Ni, PANI-GO-Pd y PANI-	
	GO-Ni-F	Pd	84
	5.5.1	Voltamperometría cíclica PANI-GO-Ni, PANI-GO-Pd y	
		PANI-GO-Ni-Pd	85

BIB	LIOGRAI	FÍA	98
6.	CONCL	USIONES	95
	5.6.1	Gráficos de Tafel	90
5.6	Reacción	de reducción de Oxígeno.	87

Índice Tablas

No.	Descripción	pág.
2.1	Tipos de celdas de combustible	9
2.2	Breve historia de la obtención del grafeno.	16
2.3	Polímeros conductores más conocidos y sus propiedades	
5.1	Materiales de GO sintetizados	51
5.2	Resultados de ORB _{total} obtenidos de materiales GO	53
5.3	Distancias interplanares del plano GO (0 0 2) de los materiales GOA, GOB, GOC y GOD	57
5.4	Resultados tamaño de cristal (L _c) y espesor de cristal (L _c /d ₀₀₂) de materiales	
5.5	Tamaño de cristalito (La) de materiales GO	61
5.6	Claves de compósitos PANI-GO	70
5.7	Resultados de la prueba de mojabilidad	
5.8	Resultados de Capacitancia y Energía Especifica materiales PANI-GO	
5.9	Resultados de Capacitancia y Energía Especifica Materiales PANI-GO después de prueba estabilidad	82
5.10	O Resultados de Capacitancia y Energía Especifica electrocatalizadores	
5.11	l Desempeño catalítico de los electrocatalizadores en RRO	90
5.12	2 Resultados de pendiente de Tafel y coeficiente de transferencia de carga de electrocatalizadores sintetizados.	93

Índice de Figuras

No. Descripción	pág.
2.1 Principio de operación de una celda de combustible	8
2.2 Esquema de celda de combustible de etanol directo	12
2.3 Esquema de producción de óxido de grafeno	16
2.4 Métodos Top-down y Bottom-up para la síntesis de grafeno	17
 2.5 Estados de oxidación de la PANI, a) leucoemeraldina base, b) pernigranilina base, c) emeraldina base y d) emeraldina sal. 	21
en función de la fuerza de adsorción del oxígeno	24
4.1 Síntesis de óxido de grafeno (GO)	35
4.2 Celda electroquímica para síntesis de PANI	36
4.3 Procedimiento general de síntesis de PANI por método electroquímico	37
4.4 Procedimiento general de síntesis de PANI-GO por método electroquímico	38
4.5 Procedimiento general de síntesis de nanopartículas de Ni	39
4.6 Procedimiento general de síntesis de nanopartículas de Pd	40
4.7 Procedimiento general de síntesis de PANI-GO-X (X = Ni o Pd) por método electroquímico	41
4.8 Procedimiento general de síntesis de PANI-GO-Ni-Pd por método electroquímico	42
5.1 GO obtenido con precursor de grafito natural	50
5.2 GO obtenido con precursor de grafito sintético	51
5.3 Espectro FTIR de grafito (natural y sintético) y de materiales GO sintetizados	52
5.4 Difractograma característico del grafito	54

No. Descripción	pág.
5.5 Difractograma de materiales GOA y GOB	55
5.6 Difractograma de materiales GOC y GOD	56
5.7 Espectro Raman del grafito	59
5.8 Espectros Raman materiales GOA y GOB	60
5.9 Espectros Raman materiales GOC y GOD	60
5.10 Micrografías SEM de GO a 20,000 aumentos (A) y 40,000 aumentos (B)	62
5.11 Placas de FTO con PANI electrodepositada (de 0.7 V a 1.3 V en orden de izquierda a derecha).	63
5.12 Voltamperogramas ciclo 30 PANI sintetizada a 0.7 V y 0.8 V	64
5.13 Voltamperogramas ciclo 30 PANI sintetizada a 0.9 V y 1.0 V	65
5.14 Voltamperogramas ciclo 30 PANI sintetizada a 1.1 V, 1.2 V y 1.3 V	66
5.15 Espectros UV-vis de PANI sintetizada a diferentes potenciales.	67
5.16 Espectros FTIR materiales PANI sintetizados	68
5.17 Voltamperogramas de caracterización materiales PANI sintetizados	69
5.18 Voltamperogramas Ciclo 10 (A) y Ciclo (B) 20 de PANI-GO y PANI	71
5.19 Micrografías PANI, PG1, PG5 y PG10.	72
5.20 Espectros UV-vis de PANIGO sintetizado a diferentes potenciales	74
5.21 Espectros FTIR materiales PANI y PANI-GO	75
5.22 Espectros Raman materiales PANI y PANI-GO	76
5.23 Micrografías SEM a 10,000 aumentos de los materiales PANI (A), PG1 (B), PG5 (C) y G10 (D)	77
5.24 Voltamperogramas de caracterización PANI y PANI-GO	79

N T	D	•	• •
No	1000	rin	ción.
INU.	LICOU	1117	сюл
1.01		P	••••

5.25 Voltamperogramas después de prueba de rendimiento materiales PANI y	
PANI-GO	81
5.26 Distribución de tamaño de partícula de nanopartículas Ni.	83
5.27 Distribución de tamaño de partícula de nanopartículas Pd	84
5.28 Voltamperogramas de síntesis de electrocatalizadores monometálicos y bimetálico.	85
5.29 Voltamperogramas de síntesis de electrocatalizadores monometálicos	86
5.30 Voltamperogramas en una solución H ₂ SO ₄ 0.5 M saturada de O ₂ de electrocatalizadores monometálicos.	88
5.31 Voltamperometría de barrido lineal para la reacción de reducción de oxígeno en una solución H ₂ SO ₄ 0.5 M saturada de O ₂	89
5.32 Gráfico de Tafel de los electrocatalizadores sintetizados	91
5.33 Pendientes de Tafel A) PANI-GO, B) PANI-GO-Ni, C) PANI-GO-Pd y D) PANI-GO-Ni-Pd.	92

pág.

Nomenclatura

Símbolo	Descrinción
%	Porcentaie
/0	"menor que"
°C	Grados Calsius
	Micrómetro
μ ^	Ampor
	Colda da combustible alcolina
Arc.	Dista
Ag $A \alpha / A \alpha C I$	Flata Electrodo de Dista/Cloruro de plata
Ag/AgCI	Atmosfore
	Autiosicia Oro
Au Dr	OI0 Dromo
Br	Broino Carbán
CH ₃ CH ₂ OH	Etanol
cm	Centimetro
cm ²	Unidad de longitud de onda
	Cobalto
CO	Monoxido de carbono
CO_2	Dioxido de carbono
Cs	Capacitancia específica
Cu	Cobre
d	Distancia interplanar
DEFC	Celda de combustible de etanol directo
e	Electrón
E	Energía especifica
EB	Emeraldina base
ES	Emeraldina sal
FC	Ferrita de cobalto
Fe	Fierro
FTO	Vidrio de óxido de estaño dopado con fluorina
g	Gramo
GO	Óxido de grafeno
Н	Hidrógeno
h	Hora
H^+	Hidrógeno protonado
H_2O	Agua
H_2O_2	Peróxido de hidrógeno
H_2SO_4	Ácido sulfúrico
HCl	Ácido clorhídrico
HNO ₃	Ácido nítrico
Ir	Iridio

К	Grado Kelvin	
KClO ₃	Cloruro de potasio	
kø	Kilogramo	
KMnO ₄	Permanganato de potasio	
kW	Kilowatt	
L	Tamaño de cristal en dirección a	
	Leucoemeraldina base	
	Tamaño de cristal en dirección c	
m A	Miliamperio	
MCFC	Celda de combustible de carbonato fundido	
mg	Miligramo	
MIP	Membrana de intercambio protónico	
Mn	Manganeso	
MNC	wanganesu Carbono masonoroso nanoastructurado	
mV	Milivolt	
mW	Miliwett	
N	Nitrógeno	
N NoOH	Hidróxido de sodio	
NASA	Agancia Espacial de Agranáutica y del Espacio	
NASA Ni	Níquel	
nm	Nanémetro	
lilli Nn	Nanonartícula	
Np O	Ovigene	
	Grupe hidrovile	
	Grupo Indioxilo Crede de evigenceión del meteriol	
	Desseién de reducción de ovígene	
	Reaccion de reducción de oxigeno	
	Pascal Coldo do combustible do ácido foofárico	
PAFC	Delieniline	
PANI	Poliamiina	
PD	Plomo	
PCI	Polimeros conductores intrinsecos	
Pa		
PEM	Celda de combustible de intercambio protonico	
PGO	Oxido de grateno con paratenilendiamina	
pH	Potencial de hidrogeno	
PNB	Pernigranilina base	
Pt	Platino	
Pt	Platino	
PVA	Alcohol polivinilico	
r-GO	Oxido de grafeno reducido	
Rh	Rodio	
rpm	Revoluciones por minuto	
Ru	Rutenio	
S	Siemens	
SOFC	Celda de combustible de óxido solido	

Т	Transmitancia
Ti	Titanio
USC	Universidad del sur de California
V	Volt
W	Watt
Y	Yodo
β	Anchura a mitad de altura del pico de reflexión
θ	Ángulo de difracción

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad existen diversas áreas de oportunidad en variados temas que afectan o influyen en la calidad de vida y en el desarrollo de la humanidad, uno de ellos es la obtención de energía, ya que día a día la población mundial aumenta y por ende los requerimientos energéticos necesarios para dar suministro a los requerimientos de la población.

Durante décadas la producción de energía se ha basado principalmente en los combustibles fósiles y aunque estos han brindado incontables adelantos y comodidades en la vida diaria, también han provocado un deterioro en el medio ambiente debido a la contaminación que generan. Es por esto que, en años recientes, uno de los asuntos primordiales a resolver para la ciencia es la obtención de grandes cantidades energía de forma más "limpia", para lo cual se han desarrollado un sinfín de investigaciones en diversas ramas como lo son la energía solar, geotérmica, hidráulica, eólica, biomasa, entre otras [1].

Dentro de este abanico de tecnologías, una de las más prometedoras y de mayor interés actualmente son las celdas de combustible, las cuales son dispositivos electroquímicos en los que la energía química de una reacción se puede convertir en energía eléctrica sin la necesidad de una combustión, lo cual los hace procesos de una relativa elevada eficiencia y mínimo impacto ambiental (emisiones contaminantes mínimas).

Existen diferentes tipos de celdas de combustible dependiendo del fundamento bajo el que operen. Las celdas de combustible de alcohol directo han generado un gran interés debido a que presentan ciertas características favorables en comparación con otros tipos, una de las principales ventajas es la utilización de un alcohol de bajo peso molecular, cuyo manejo y almacenaje conllevan menos dificultades en comparación a las celdas que utilizan hidrogeno como combustible. Otra de las ventajas es su baja temperatura de operación (<100 °C) lo cual las hace bastante atractivas para distintas posibles aplicaciones.

Actualmente el etanol está siendo considerado una mejor opción en comparación con el metanol debido a que presenta menor toxicidad, una alta energía específica y una obtención más sencilla y renovable [2,3].

Los electrocatalizadores típicamente usados en este tipo de celdas generalmente están basados en Pt o Pt-modificado soportado en carbón, aunque este tipo de electrocatalizadores presentan algunas áreas de oportunidad en las reacciones de oxidación (ánodo) y reducción (cátodo) de dicha tecnología.

En este proyecto se pretende sintetizar un electrocatalizador a base de Grafeno-PANI-NP's (Pd y Ni) para su aplicación en el cátodo de una celda de combustible de etanol directo, el cual pueda contribuir en disminuir el problema de envenenamiento por especies oxigenadas y mejore la reacción de reducción de oxígeno. Para esto se utilizarán los metales Pd y Ni de manera individual y combinada, así como una baja carga de estos intentando obtener resultados favorables a los obtenidos con los electrocatalizadores típicos basados en Pt.

1.1 Planteamiento del problema

En las celdas de combustible de etanol directo, el etanol es electroquímicamente oxidado en el ánodo y el oxígeno es reducido en el cátodo. Comúnmente se acepta que la reacción de oxidación del etanol puede ocurrir en 2 distintas vías, la primera con una oxidación completa del etanol mediante una ruptura del enlace C-C entregando 12 electrones, y la segunda vía mediante una oxidación parcial produciendo acetatos o acetaldehídos (los cuales entregan 4 y 2 electrones respectivamente) y sin la ruptura del enlace C-C. Se busca que la vía de oxidación sea por la oxidación total, aunque generalmente se presenta la oxidación parcial, la cual genera mayores complicaciones en el mecanismo de reacción, así como mayor cantidad de intermediarios de reacción [4].

Por otra parte, enfocándose en la reacción de reducción de oxígeno que se lleva a cabo en el cátodo, el principal problema presentado es una cinética lenta de la reacción, lo cual se

atribuye mayoritariamente a la dificultad en la desorción de intermediarios oxigenados debido a la fuerte energía de adsorción de oxígeno que presenta el Pt monometálico (recordando que el Pt es el catalizador típicamente usado) [5].

Para mejorar el desempeño de las celdas de combustible de etanol directo, se deben desarrollar electrocatalizadores altamente eficientes, particularmente el interés se centrará en obtener una mejora en desempeño para la reacción de reducción de oxígeno que se lleva en el cátodo, para lo cual se necesita desarrollar un catalizador que sea resistente a los venenos (especies oxigenadas) para así poder mejorar la cinética de reacción. Es por esto por lo que se pretende sintetizar un electrocatalizador a base de óxido de grafeno reducido (buena conductividad y gran área específica), Polianilina (buen material conductor) y nanopartículas de metales (Pd y Ni) para tratar de conseguir una mejor resistencia al envenenamiento que la presentada por los catalizadores típicos basados en Pt.

1.2 Objetivos

Objetivo General

 Evaluar el efecto de la combinación de óxido de grafeno, polianilina y nanopartículas metálicas (Pd y Ni) en la cinética de la reacción de reducción de oxígeno para un posible uso como cátodo en celdas de combustible de etanol directo

Objetivos específicos

- Sintetizar el óxido de grafeno aplicando el método de Hummers modificado.
- Sintetizar la polianilina mediante deposición electroquímica.
- Sintetizar el material hibrido polianilina-óxido de grafeno reducido (PANI-GO) mediante codeposición electroquímica de un solo paso.
- Sintetizar la serie de electrocatalizadores PANI-GO-Ni, PANI-GO-Pd y PANI-GO-Ni-Pd.

- Caracterizar los materiales sintetizados mediante las técnicas de Fisisorción de Nitrógeno, Difracción de Rayos X, Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier, Espectroscopia Raman, Espectroscopia UV-visible, Microscopía Electrónica de Barrido, Prueba de mojabilidad (ángulo de contacto), Dispersión Dinámica de Luz (DLS).
- Caracterización electroquímica de los materiales (Voltametría Cíclica, Prueba de estabilidad).
- Evaluar el desempeño de los electrocatalizadores sintetizados en la reacción de Reducción de Oxígeno a nivel laboratorio.

1.3 Hipótesis

La combinación de óxido de grafeno con polianilina, así como la adición de nanopartículas metálicas Pd y Ni (en baja carga), mejorará la cinética de la reacción de reducción de oxígeno en comparación a los catalizadores típicos basados en Pt.

1.4 Justificación del estudio

Para lograr un buen desempeño electrocatalítico en la reacción de reducción del oxígeno en las celdas de combustible de etanol directo, es necesario cumplir con ciertos rubros.

El primero de ellos sería el contar con suficiente cantidad de sitios activos para poder llevar a cabo la reacción, para esto es de suma importancia contar con una elevada área específica del electrocatalizador para que los sitios activos puedan distribuirse adecuadamente y no existan aglomeraciones que comprometan la disponibilidad de sitios activos para llevar a cabo la reacción. Es por esto por lo que se considera utilizar óxido de grafeno reducido en nuestro material, ya que cuenta con un área específica relativamente elevada, además es un buen material conductor lo cual lo hace favorable para esta aplicación [6]. En diversos estudios se ha encontrado que el mezclar el óxido de grafeno u óxido de grafeno reducido con otros materiales puede generar una mejora en sus propiedades, es por esto que se pretende combinar con la polianilina, debido a que la mezcla de estos materiales provoca un mejor desempeño en pruebas electrocatalíticas en comparación con los resultados obtenidos individualmente [7,8]. La polianilina cuenta con átomos de N en su estructura, se ha reportado que esta especie genera un efecto favorable en el electrocatalizador, principalmente atribuido a su electronegatividad, lo cual favorece la atracción de electrones, lo cual puede ayudar a mejorar la actividad del electrocatalizador [9]. En este trabajo uno de los puntos de interés es evaluar el efecto del nitrógeno de la polianilina en el proceso electrocatalítico.

Por ultimo las nanopartículas metálicas a utilizar serán las encargadas de la reacción. Los catalizadores basados en Pt son los típicos utilizados en esta tecnología, en este proyecto se pretende utilizar otros metales para la reacción. El Pd es un metal de la familia del Pt, en recientes estudios se ha concluido que el Pd puede llegar a presentar mejores resultados en la reacción de reducción de oxígeno en medio alcalino como son mayor resistencia a envenenamiento de especies oxigenadas, así como favorecer la cinética de reacción de 4 electrones (evitando la formación de peróxido de hidrogeno), motivo por el cual se pretende utilizar en este proyecto [10]. A su vez, se pretenden utilizar Ni, metal de carácter oxofilico, el cual promueve la formación de OH adherido a la superficie del catalizador, lo cual contribuye a disminuir el envenenamiento con especies oxigenadas, lo cual puede contribuir a poder llevar a cabo de manera más rápida y eficiente la reacción de reducción de oxígeno [11]. A su vez, este metal (Ni) es de menor precio en comparación con el Pd y Pt, por lo que se espera intentar reducir costo tratando de igualar el desempeño presentado por los metales nobles. Los metales serán utilizados por separado y combinados, manteniendo una carga menor a la carga típica utilizada en electrocatalizadores comerciales (20%).

1.5 Organización de la tesis

Los conceptos básicos que servirán al lector para adentrarse y entender de mejor manera este trabajo se encuentran en el Capítulo 2, denominado Marco Teórico. Los conceptos de Polímero conductor, Celdas de combustible, Polianilina, Óxido de Grafeno, Nanopartículas metálicas entre otros son mencionados y ejemplificados.

En el Capítulo 3 de este documento se muestran los antecedentes relativos a este trabajo de investigación, realizados por distintos autores y descritos en orden cronológico. Esto con la intención de mostrar que se ha realizado o descubierto referente al tópico de interés y de esta manera poder utilizar dicho conocimiento en favorecimiento de este proyecto de investigación.

La metodología empleada a lo largo de este trabajo de investigación se muestra en el Capítulo 4 de este trabajo. En dicho capítulo se describe el procedimiento empleado para el cumplimiento de los objetivos. Asimismo, se describen las técnicas de caracterización empleadas en esta investigación.

El Capítulo 5 se conforma de los resultados obtenidos durante el trabajo de investigación, lo cual va desde la síntesis de materiales, hasta los resultados de las pruebas de caracterización. En esta sección se brinda un análisis de los resultados obtenidos, los cuales se basan generalmente en figuras y tablas.

Por último, el Capítulo 6 muestra las conclusiones obtenidas, las cuales tienen como principal función, corroborar si la hipótesis planteada en un inicio resulta correcta o si hay algunas modificaciones o consideraciones que deban tomarse en cuenta para futuras investigaciones.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Celdas de combustible

Una celda de combustible es un dispositivo que transforma la energía química de una reacción en energía eléctrica de manera directa. Por ejemplo, puede producir electricidad al combinar hidrógeno y oxígeno de forma electroquímica, sin necesidad de combustión. A diferencia de las baterías, estas celdas no se agotan ni requieren recarga, ya que seguirán generando electricidad y calor mientras se les suministre combustible. Sin embargo, en la práctica, la corrosión y el desgaste de los materiales y componentes pueden acortar su vida útil. Funcionan como una celda galvánica que consta de dos electrodos, un ánodo y un cátodo, separados por un electrolito.

A pesar de existir diferentes arreglos para las distintas celdas de combustible que existen, se puede generalizar que dichos aparatos constan de 4 componentes principales, los cuales se describen a continuación:

- Ánodo: Es el electrodo donde ocurre la oxidación del combustible. Retomando el ejemplo de la celda de hidrogeno, en esta parte de la celda el hidrógeno se divide en protones y electrones.
- Cátodo: Es el electrodo donde ocurre la reducción. Los electrones que han viajado a través de un circuito externo y los protones que han pasado a través del electrólito se combinan con oxígeno para formar agua.
- 3) Electrólito/Membrana de Intercambio de Protones: Es el medio que permite el paso de iones (protones en el caso de las celdas de hidrógeno) del ánodo al cátodo, pero bloquea el paso de electrones, forzándolos a viajar a través de un circuito externo, generando electricidad.

 Catalizadores: Facilitan las reacciones químicas en el ánodo y el cátodo. Generalmente, se utilizan metales preciosos como el platino o el paladio.

La operación de una celda de combustible se ejemplifica en la Fig. 2.1, en la cual se alimenta hidrógeno en forma gaseosa a través del ánodo, mientras que por el cátodo se introduce oxígeno, el cual puede ser tomado del aire. El hidrógeno es oxidado en el ánodo, lo cual genera un electrón y un protón en forma de hidrógeno oxidado (1). El electrón generado se moverá hacia un material conductor externo (2), generando una carga. Mientras que el hidrógeno oxidado se moverá a través del electrolito ubicado en la membrana de intercambio de protones (MIP) con dirección al cátodo (3). Finalmente, ambos se reúnen en el cátodo, donde el oxígeno gaseoso se reduce al ganar electrones, provocando la formación de agua al interaccionar con el hidrogeno oxidado (4). De esta manera en el proceso se logró la obtención de energía eléctrica y agua pura como subproducto, así como la generación de calor [12,13].



Figura 2.1 Principio de operación de una celda de combustible [14]

En la literatura existen diferentes formas de clasificar las celdas de combustible, ya que algunos autores las ordenan por su temperatura de operación, por su combustible, etc. En la Tabla 2.1 se enlistan algunos de los tipos de celdas más típicos, así como algunas de sus especificaciones.

Тіро	Combustible	Electrolito	Temperatura de operación (°C)	Características especiales
Celda de combustible alcalina (AFC)	Hidrógeno puro	Solución de hidróxido de potasio diluido	60 a 120	Elevada eficiencia eléctrica, alrededor del 60 % de eficiencia.
Celda de combustible de membrana de intercambio de protones (PEM)	Hidrógeno puro	Membrana polimérica conductora de protones	60 a 80	Operación flexible. Prominente densidad de potencia.
Celda de combustible de ácido fosfórico (PAFC)	Hidrógeno	Ácido fosfórico	150 a 200	Tolerantes a impurezas. Limitaciones de eficiencia.
Celda de combustible de carbonato fundido (MCFC)	Hidrógeno, gas natural, biogas	Carbonatos fundidos	600 a 700	Elevada eficiencia. Corrosión de componentes.
Celda de combustible de óxido solido (SOFC)	Hidrógeno, gas natural, biogas	Óxido sólido cerámico	800 a 1000	Alta eficiencia. Problemas por generación de altas temperaturas.

 Tabla 2.1 Tipos de celdas de combustible [15]

Una subclasificación que se da a las celdas es por el tipo de combustible que utilizan, tomando como premisa el tipo de combustible, a continuación, se mencionan las denominaciones de las diferentes celdas de combustible.

- Celdas de Combustible de Hidrógeno
- Celdas de Combustible de Metanol Directo (DMFC)
- Celdas de Combustible de Gas Natural
- Celdas de Combustible de Biogás
- Celdas de Combustible de Etanol
- Celdas de Combustible de Amoníaco

Cada una de estas celdas presenta ventajas y desventajas específicas, lo cual provoca la idoneidad de alguna de estas celdas para una aplicación en específico.

2.2 Celdas de combustible de etanol directo

Las celdas de combustible de etanol directo producen electricidad a través de reacciones electroquímicas que ocurren en el ánodo y el cátodo. La celda continuará generando energía de manera constante mientras se le proporcionen los reactivos necesarios. Esto representa una ventaja frente a las baterías, las cuales necesitan ser recargadas para funcionar. Para operar, la celda de etanol directo emplea una mezcla de agua y etanol que se introduce en el lado del ánodo, mientras que en el cátodo se alimenta oxígeno o aire del entorno.

El etanol ha sido considerado como un combustible para celdas debido a su elevada densidad energética de alrededor de 8 kWh/kg y su eficiente oxidación en el ánodo de la celda [16]. Se espera que su aplicación pueda cubrir las demandas energéticas en escenarios portátiles, estacionarios y en el sector del transporte automotriz.

La celda de etanol directo está conformada por dos electrodos los cuales son conductores eléctricos y se denominan:

Ánodo: Polo negativo de la celda. En este lugar se realiza la reacción electroquímica de oxidación del etanol, la cual se representa en la siguiente ecuación:

$$CH_3CH_2OH + 3H_2O \rightarrow 2CO_2 + 12H^+ + 12e^-$$

Cátodo: Polo positivo de la celda. En esta parte se lleva a cabo la reacción electroquímica de reducción del oxígeno, representada en la siguiente ecuación:

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$$

Tomando en cuenta el balance general de toda la celda, se puede obtener la siguiente reacción general para el proceso de una celda de combustible de etanol directo:

$$CH_3CH_2OH+3O_2 \rightarrow 2CO_2+3H_2O$$

Las reacciones planteadas son de carácter teórico e ideal, con la intención de brindar una explicación simplificada. En la vida real, la reacción de oxidación del etanol puede ocurrir mediante distintas rutas, lo cual genera una gran diversidad de especies intermediarias, provocando una gran cantidad de rutas distintas para la reacción.

Los electrodos de la celda se encuentran separados mediante un electrolito sólido, conocido como membrana de intercambio de protones. Dicha membrana tiene la propiedad de conducir iones y ser un aislante eléctrico a la vez.

El funcionamiento práctico de la celda de etanol directo se describe de la siguiente manera: una mezcla de agua y etanol se introduce en el compartimento del ánodo, donde llega al electrodo. Con la ayuda de un electrocatalizador, el etanol se oxida, generando dióxido de carbono y liberando simultáneamente 12 electrones y 12 protones. Los protones atraviesan la membrana de intercambio protónico hacia el cátodo, mientras que los electrones se dirigen al cátodo a través de un circuito eléctrico externo, donde se conecta la carga para utilizar la energía eléctrica producida por la reacción electroquímica. En el cátodo, el oxidante, que puede ser oxígeno puro o aire del entorno, reacciona con los protones y electrones provenientes del ánodo, formando agua (Figura 2.2).



Figura 2.2 Esquema de celda de combustible de etanol directo [17]

2.3 Reacción de Reducción de Oxígeno (RRO)

En la actualidad existe una gran cantidad de procesos electrocatalíticos de elevado interés tecnológico-comercial, en las cuales es imperante la utilización de electrodos que presenten actividad catalítica. Uno de esos procesos es la Reacción de Reducción de Oxígeno (RRO), considerada una de las reacciones electrocatalíticas de mayor relevancia debido a su presencia en diversos dispositivos tales como baterías, celdas de combustible, entre otras [18]. Esta reacción es una gran área de oportunidad para la electroquímica debido a su velocidad, ya que es una reacción muy lenta en comparación con la mayoría de las reacciones

electródicas. Aunado a esto, esta reacción presenta un mecanismo de reacción con una complejidad bastante elevada.

Las investigaciones sobre la RRO se iniciaron hace poco más de 60 años, impulsadas por el interés en las celdas de combustible. Uno de los principales desafíos es el elevado sobrepotencial de la RRO en todos los tipos de electrolitos, así como el desarrollo de electrocatalizadores que aceleren la velocidad de la reacción.

Se tiene conocimiento de varios modelos para la RRO, se ha concluido que la cinética y el mecanismo de reacción dependen de distintos factores, como pueden ser: material electrocatalítico, naturaleza del electrolito, tamaño de partícula, por mencionar algunos. No obstante, se plantean dos rutas para la RRO en medio acido:

- a) Ruta Directa $O_2 + 4H^+ + 4e^- \longrightarrow 2H_2O$ $E_0(O_2/H_2O) = 1.229 V$
- b) Ruta Indirecta
 - $\begin{array}{ll} O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2O_2 & E_0(O_2/H_2O_2) = 0.267 \ V \\ H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow 2H_2O & E_0(H_2O_2/H_2O) = 1.77 \ V \\ 2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2 & \end{array}$

Los valores a la derecha de cada reacción corresponden a los potenciales estándar de cada una, con excepción de la reacción de descomposición del peróxido de hidrógeno, que se lleva a cabo por un medio no-electroquímico.

La ruta indirecta presenta varias etapas para la reducción del O_2 a agua. Dichas etapas requieren un intermediario, el peróxido reducido, con el inconveniente de que esta especie no se aprecia en solución. Por otra parte, la ruta directa no presenta reacciones paralelas, por lo que la totalidad del potencial aplicado se utiliza en únicamente una reacción.

De las rutas mostradas, la ruta directa es la más relevante debido a cuestiones energéticas y es la buscada en aplicaciones para conversión de energía, como las celdas de combustible, esto debido a que el peróxido comúnmente disminuye el uso de los gases en el cátodo y la degradación de la membrana en el electrolito polimérico. Es por esto que los esfuerzos en el campo de la electroquímica se enfocan en realizar esta reacción con suficiente rapidez y con el menor sobrepotencial posible.

2.4 Electrocatalizadores

Un catalizador es un elemento o compuesto químico que permite que una reacción se lleve a cabo sin ser consumidos en el proceso. Esto se puede lograr ya que el catalizador provee un mecanismo de reacción en el cual los reactivos se convierten en productos con una mayor facilidad, en comparación al mecanismo sin catalizador, lo cual provoca una mayor velocidad de reacción. En las reacciones en donde se ven envueltas interacciones electroquímicas, los electrocatalizadores son aquellos que proveen este mecanismo de reacción.

Para que un electrocatalizador desempeñe su trabajo correctamente, este debe de cumplir con algunos requisitos principales, como son:

- Alta actividad
- Buena durabilidad
- Buena conductividad eléctrica
- Ser barato de fabricar
- Producción en vastas cantidades con elevada reproducibilidad

Al diseñar un electrocatalizador ideal, es importante considerar otras propiedades, como una adecuada interacción con el ionómero, un buen acceso para el reactante y estabilidad frente a los reactivos y productos [19].

Focalizando la atención en los electrocatalizadores utilizados en el cátodo para la reacción de reducción de oxígeno en celdas de combustible de etanol directo, el Pt o combinación de Pt con otros metales son los típicamente utilizados, aunque presentan ciertas áreas de oportunidad, siendo la principal el obtener una cinética de reacción más rápida para así poder obtener un mejor desempeño global de la reacción redox de la celda de combustible.

Esta lenta cinética se atribuye principalmente a la elevada tendencia de envenenamiento del electrocatalizador de Pt por especies oxigenadas (CO principalmente), por lo cual es necesario el desarrollo de un material resistente a este efecto.

En este proyecto se utilizarán distintos materiales para la creación del electrocatalizador, como lo son el grafeno, un polímero conductor (polianilina) y nanopartículas de metales, con la intención de lograr una buena sinergia entre ellos y obtener resultados favorables a los obtenidos por el Pt/C o la combinación de Pt-M/C (M=metal de transición).

2.5 Grafeno

El grafeno es un material descubierto a finales del siglo XXI, debido a esto ha despertado el interés de diversos investigadores debido a su gran potencial en un sinfín de aplicaciones.

El conocimiento obtenido sobre este material se remonta varios siglos atrás con el estudio de materiales derivados del grafito, los cuales conllevaron al descubrimiento del grafeno. En la tabla 2.2 se recopilan los principales trabajos sobre el grafito hasta llegar a la obtención del grafeno.

Año	Investigador	Descripción del experimento	
1860	Brodie	Oxidación del grafito con KClO ₃ y HNO ₃ [20].	
1898	Stadenmaier y col.	Oxidación del grafito con H ₂ SO ₄ , mejorando el tiempo de reacción [21].	
1957	Hummers y Offerman	Síntesis de óxido de grafito con KMnO ₄ y H ₂ SO ₄ , reduciendo a 2 horas el tiempo de síntesis [22].	
2004	Geim y Novaselov	Aislamiento de grafeno mediante la técnica de la cinta adhesiva [23]	
2006	Stankovich y col.	Oxidación de capas de grafeno mediante mezclado ultrasónico [24, 25].	

Tabla 2.2 Breve historia de la obtención del grafeno.

Desde de un punto de vista químico, existe una gran similitud entre el óxido de grafito y el óxido de grafeno, aunque presentan algunas diferencias las cuales son la clave para las propiedades de cada material. La principal diferencia es su estructura, ya que el grafito está compuesto de una elevada cantidad de monocapas de carbón, mientras que el óxido de grafeno consiste en el aislamiento o separación de dichas monocapas, lo cual puede lograrse por ejemplo mediante un proceso de exfoliación [26]. En la Figura 2.3 se ejemplifica lo anterior.



Figura 2.3 Esquema de producción de óxido de grafeno [25]

La producción de grafeno se puede dividir en dos categorías, basadas en el método de síntesis utilizado: Top-down (de arriba hacia abajo) y Bottom-up (de abajo hacia arriba). La figura 2.4 muestra los procesos correspondientes a cada una de estas rutas.



Figura 2.4 Métodos Top-down y Bottom-up para la síntesis de grafeno [28]

En la ruta Top-down, se comienza con grafito y se separan las capas de grafeno superando las fuerzas de Van der Waals que las mantienen unidas. El método más conocido para esta técnica es el desarrollado por Hummers, que implica una exfoliación en fase líquida del grafito, el cual primero se oxida para formar óxido de grafeno. Posteriormente, este óxido se reduce, ya sea mediante procesos químicos o térmicos, para obtener óxido de grafeno reducido (rGO). Sin embargo, este método presenta desventajas, como un bajo rendimiento y la presencia de impurezas.

En la ruta Bottom-up, el proceso generalmente se lleva a cabo mediante crecimiento epitaxial, utilizando metano como precursor. Se emplean precursores de carbono que, al ser sometidos

a altas temperaturas, producen una grafitización de alta calidad y pureza. Sin embargo, al igual que otros métodos, este también presenta un bajo rendimiento [27].

El éxito de los materiales grafenicos se debe a las promisorias propiedades que se le atribuyen, de entre las más relevantes destacan las siguientes: una buena movilidad de electrones, excelente conductividad eléctrica, gran área superficial, buena conductividad térmica, alta transmitancia óptica y un elevado módulo de Young [29].

Las destacadas propiedades del grafeno han captado el interés de los investigadores debido a sus posibles aplicaciones. Estas propiedades se deben a la estructura única de los materiales basados en grafeno, que presentan una hibridación sp² (C=C). Esta hibridación confiere a las moléculas una estructura muy rígida y una alta movilidad electrónica. Además, los enlaces C-C (carbono-carbono) en estos materiales son algunos de los más fuertes conocidos.

2.6 Polímeros conductores

Los primeros estudios sobre polímeros conductores surgieron alrededor de 1977, cuando MacDiarmid, Shirakawa y Heeger observaron un aumento de 11 órdenes de magnitud en la conductividad del poliacetileno tras doparlo con yodo. [30].

El término "polímero conductor" se refiere a materiales de naturaleza polimérica que pueden conducir electricidad. Una de sus características principales es que mantienen las propiedades mecánicas y la facilidad de procesamiento típicas de los polímeros convencionales [31].

El termino correcto para este tipo de materiales es el de polímeros conductores intrínsecos (PCI), debido que la conductividad eléctrica que presentan es una propiedad inherente de los mismos.

Los PCI cuentan con un arreglo de enlaces π altamente conjugados en toda la cadena polimérica. Debido a este arreglo, se le confiere al polímero propiedades eléctricas, transiciones ópticas de baja energía, bajo potencial de ionización [32].

Estas propiedades pueden modificarse a través de varias condiciones como lo son la electricidad, luz y cambios de pH [33].

Los PCI pueden ser biocompatibles y biodegradables, características que se pueden mejorar al integrar biomoléculas en su estructura [34]. Además, poseen algunas de las cualidades más deseadas para su uso en celdas de combustible. Estos materiales son inertes al entorno, soportan las condiciones corrosivas dentro de las celdas, son porosos y permiten el paso de iones (como los hidrogeniones), lo que incrementa significativamente el área de reacción. También pueden ser muy delgados en comparación con los metales, lo que facilita el montaje en serie de múltiples celdas en espacios reducidos, y son compatibles con diferentes tipos de combustibles.

Los polímeros conductores intrínsecos más comunes son el poliacetileno, polipirrol, politiofeno y polianilina.

El primer polímero conductor sintetizado fue el poliacetileno, lo cual lo convirtió en el más estudiado durante varios años, hasta que gracias a esos estudios se descubrió que presenta una elevada inestabilidad química al entrar en contacto con oxígeno, por este motivo el interés práctico para este material disminuyo considerablemente y provocó que los investigadores replantearan sus esfuerzos en el estudio de nuevos polímeros conductores que tuvieran una buena estabilidad química. En la Tabla 2.3 se muestran las propiedades generales de los PCI más estudiados.
PCI	Propiedades
	- Es el polímero conductor más simple
Poliacetileno	- Su conductividad mejora considerablemente al doparlo con Y, Br, Cl,
	etc.
	- Inestabilidad en presencia de oxígeno
	- Dificultad de procesamiento
	- Preparación sencilla
Polipirrol	- Buena estabilidad química y térmica
	- Conductividad elevada
	- Buenas propiedades mecánicas (flexible y dúctil)
	- Buena estabilidad térmica
Politiofeno	- Presenta interesantes propiedades magnéticas y ópticas
	- Poco soluble en disolventes orgánicos
	- Buena conductividad y comportamiento electroquímico
	- Facilidad de síntesis
Polianilina	- Buena estabilidad térmica y química
	- Baja solubilidad
	- Buena conductividad

 Tabla 2.3 Polímeros conductores más conocidos y sus propiedades

2.7 Polianilina

La polianilina (PANI), conocida en el pasado con el nombre de negro de anilina, es el segundo polímero conductor más investigado, solo por detrás del pirrol, esto debido a presentar una alta conductividad en su estado dopado, una preparación sencilla, bajo costo de elaboración y una elevada estabilidad química en circunstancias ambientales estándar [35].

Está compuesta por unidades repetitivas de anilina que crean una cadena de átomos de nitrógeno y anillos benzoicos alternados. La PANI se presenta en varias formas dependiendo de su nivel de oxidación (Figura 2.5). Cuando está completamente oxidada, se llama pernigranilina base (PNB); en su estado totalmente reducido, se conoce como leucoemeraldina base (LB); y en un estado de oxidación intermedio, se denomina emeraldina base (EB). Solo en la forma emeraldina base, el polímero puede adquirir propiedades de conductividad eléctrica a través de una etapa de dopaje, resultando en la forma protonada conocida como emeraldina sal (ES) [36].



Figura 2.5 Estados de oxidación de la PANI, a) leucoemeraldina base, b) pernigranilina base, c) emeraldina base y d) emeraldina sal [37].

En la actualidad existen 2 métodos diferentes para sintetizar la PANI, el primero es mediante el método químico y el segundo es por el método electroquímico.

En una investigación realizada por Hatchett, Josowicz y Janata [38] se realiza la comparación entre estos dos métodos de síntesis con la intención de aseverar cuál método produce el polímero de manera más uniforme y reproducible, para de esta manera poder utilizar ese método para fabricar el material para sensores químicos. En la investigación se concluyó que

el polímero obtenido mediante el método químico contenía una elevada porción de material soluble en agua, así como la formación de oligómeros en el polímero, lo cual se considera una impureza. Por otro lado, el material sintetizado mediante el método electroquímico presentó una mejor homogeneidad y sencillez de síntesis.

La electropolimerización puede realizarse de diferentes formas: algunos investigadores han informado sobre polímeros con alta conductividad electrónica, obtenidos al mantener un potencial constante, otros al mantener una corriente constante, y algunos más al variar el potencial durante el proceso de síntesis.

La PANI cuenta con distintas propiedades de interés, siendo una de las principales su buena estabilidad térmica, siendo esta superior a la que presentan los demás polímeros conductores [35]. En presencia de una atmósfera inerte, la PANI, en su forma de EB y ES, casi no muestra signos de degradación hasta casi cerca de los 400 °C, mientras que, en presencia de atmosferas oxidantes, la PANI muestra signos de degradación hasta después de los 300 °C.

Otra de las principales propiedades de la PANI es su elevada conductividad eléctrica. Esta propiedad puede atribuirse a su estructura polimérica, la cual cuenta con una alta movilidad de transportadores de carga a lo largo de la misma. Existe la posibilidad de cambiar entre el estado conductor y el estado aislante del polímero, esto mediante un proceso REDOX [39]. Los valores de conductividad que llega a presentar la PANI en su estado dopado se encuentran en el rango de 10⁻³ hasta 103 S/cm. Este rango va a depender en su mayoría de la naturaleza del agente dopante, la morfología del polímero, así como también de las condiciones de síntesis [40].

2.8 Nanopartículas metálicas

Durante las últimas décadas, as nanopartículas metálicas han sido objeto de diversas investigaciones. Sus características como tamaño, cristalinidad, forma y distribución espacial

son factores que delimitan sus propiedades. Generalmente se menciona que la dimensión de una nanopartícula se encuentra en el rango que va de 1 a 100 nm, si se excede esta dimensión se considerarían micropartículas.

La morfología de las nanopartículas se ve influenciada primordialmente por los parámetros de fabricación, como son la temperatura, método de fabricación, presencia de un sustrato, entre otros.

La investigación de nanopartículas es muy importante debido a que tiene una amplia gama de aplicaciones, que van desde la electrónica, óptica, medicina, catálisis, por mencionar algunas [41].

En el caso de la electroquímica (específicamente en las celdas de combustible), las nanopartículas metálicas son de una relevancia importante debido a que son utilizadas como los sitios activos para llevar a cabo la reacción. El metal típicamente usado para esta tecnología es el Pt, focalizándonos en el cátodo, existen diversos estudios en los que se han probado distintos metales o combinaciones de ellos, tratando de mejorar la cinética de la reacción de reducción de oxígeno.

Uno de los metales más prometedores es el Pd, el cual se considera de cierta manera como "el hermano menor" del Pt. Existen diversos estudios en donde se ha encontrado un mejor desempeño en celdas de etanol directo en medio alcalino utilizando el Pd en lugar del Pt [42], esta es una de las razones por las que se plantea utilizar Pd en nuestro material.

La elección de Ni está basada en los datos obtenidos previamente en distintos trabajos acerca del desempeño de varios metales para la reacción de reducción de oxígeno, como se puede apreciar en la Figura 2.6.



Figura 2.6 Representación tipo volcán de la actividad hacia la ORR de diferentes metales en función de la fuerza de adsorción del oxígeno [43]

Se puede observar que el Ni presenta una actividad "media" hacia la reacción de reducción de oxígeno, lo cual resulta prometedor ya que es un metal de bajo costo en comparación con Rh, Ir y Ag que presentan una ligera mayor actividad. Aunado a esto, el Ni es un metal oxofilico, el cual tiende a crear una capa de OH adherido a la superficie del electrodo, lo cual provoca una disminución en el envenenamiento con CO del catalizador y por ende una mejora en la cinética de la reacción [44].

3. ANTECEDENTES

En 2005, Sergei Patchovskii y col. [6] realizaron un estudio acerca del grafeno, en el cual realizaron varios experimentos y simulaciones comparando al grafeno con otros tipos de materiales carbonosos nanoestructurados (nanotubos de carbono y grafito) para validar su aplicación en almacenaje de energía (hidrógeno molecular) en celdas de combustible. En este estudio se concluye que debido a algunas de sus propiedades (material más ligero, menor costo, químicamente inerte y ambientalmente benigno), es una de las mejores alternativas para mejorar el almacenaje de energía en las celdas de combustibles (en comparación con otros materiales basados en carbono).

En 2006, Bashyam y col. [45] crearon un catalizador de cátodo sin metales nobles, utilizando un compósito de Co-Polipirrol en una celda de combustible de electrolito polimérico. El material fue probado en una pila de combustible de H²-O² y fue comparado con otros materiales como la aleación Pd-Co-Au y Pd-Ti. El material Co-Polipirrol generó 0.2 A/cm² a 0.5 V y una máxima densidad de poder de 0.14 W/cm², mientras que el material Pd-Co-Au y Pd-Ti generaron 0.18 A/cm² a 0.5 V y 0.1 a/cm² a 0.5 V respectivamente. A su vez, el tiempo de operación de la celda utilizando el material Co-Polipirrol alcanzó las 100 horas de operación sin presentar caída en el desempeño. Los resultados obtenidos en desempeño y tiempo de operación fueron muy prometedores y similares a aquellas celdas que utilizan Pt como catalizador, por lo cual esta combinación abre la puerta para probar distintas mezclas de materiales similares para probar su desempeño como catalizadores para celdas de combustible de electrolito polimérico.

En 2008 Lopes y col. [46] realizaron catalizadores Pt-Pd soportados sobre carbón, con un radio atómico de 77:23 respectivamente. Los materiales fueron preparados por reducción del precursor del metal con ácido fórmico. El material obtenido presento una carga de 20% en peso del metal (Pt + Pd) sobre el carbón. Los materiales fueron sometidos a varias pruebas electroquímicas para medir su desempeño. En la reacción de reducción de oxígeno en una

solución de ácido sulfúrico a temperatura ambiente el catalizador Pt-Pd/C presento una ligera mayor actividad que su contraparte (Pt/C), lo cual puede ser atribuido a diversos factores como cambios en la distancia interatómica Pt-Pt y en la configuración electrónica del Pt debido a la aleación con el Pd. También se realizaron la reacción de reducción de oxígeno, pero en presencia de etanol + ácido sulfúrico, los resultados mostraron que el material Pt-Pd/C presentó mayor actividad, lo cual indica una mayor tolerancia al etanol en comparación con el catalizador Pt/C.

En 2010, Yaojuan y col. [47] realizaron compósitos de grafeno y nanopartículas de Au mediante el método de deposición electroquímica, los cuales fueron probados en la reacción de oxidación del oxígeno. Los nanocompósitos de Au-grafeno fueron fabricados por electrodeposición de las nanoestructuras de Au en la superficie de grafeno, el cual se soportó en carbón vítreo (superficie del electrodo). En este estudio se pudo comprobar que el tiempo de electrodeposición, así como la cantidad de precursor de Au (AuCl⁴⁻) modifican la forma y el tamaño de las nanopartículas electrodepositadas. Se prepararon materiales de referencia, grafeno-carbón vítreo, AuNp-carbón vítreo, así como el material de interés AuNp-grafenocarbón vítreo con la intención de probar y comparar su desempeño en la reducción electroquímica del oxígeno. El material grafeno-carbón vítreo no presentó actividad electrocatalítica, el material AuNp-carbón vítreo presentó una ligera actividad electrocatalítica mientras que el material AuNp-grafeno-carbón vítreo presentó una buena actividad electrocatalítica alrededor de 4 veces mayor que el material AuNp-carbón vítreo, lo cual se puede atribuir a la sinergia que presenta el grafeno y las nanopartículas de Au. Los resultados obtenidos mostraron que el compósito de grafeno-Au, presentó buenas propiedades electrocatalíticas, lo cual es un indicio de un potencial uso en cedas de combustible y bioelectroanalitica química.

En 2013, Kamadurin y col. [42] publicaron una reseña acerca de las celdas de combustible de etanol directo, enfocándose en sus principales desafíos y las posibles soluciones a estos, con el fin de mejorar esta tecnología para que pueda ser aplicada de manera más usual y práctica. De entre los diversos resultados que en lista este trabajo, sugiere una temperatura

de operación de 90 °C la cual ayudará a mejorar la cinética de reacción de oxidación del etanol. También reportan que las celdas de etanol directo en medio alcalino presentan ciertas ventajas en comparación con el medio acido, debido a que las primeras pueden usar catalizadores distintos al Pt, lo cual puede reducir costos y obtener buenas eficiencias. El Pd resulta ser uno de los metales con mayor interés para este tipo de celdas, así como la combinación con metales de menos costo como el Ni, Co, Cu, Pb, entre otros.

En 2015, Mohanraju y col. [48] prepararon catalizadores de óxido de grafeno reducido (rGO) con polianilina (PANI) y ferrita de cobalto (FC). Usando el método de oxidación química prepararon el compósito de polianilina-ferrita de cobalto, el óxido de grafeno fue preparado por el método de Hummers modificado. Una vez obtenidos ambos materiales, se mezclaron en un matraz y se sonificaron para después añadir hidracina para poder reducir el grafeno y así obtener el material final, óxido de grafeno reducido con polianilina y ferrita de cobalto (PANI-FC-rGO). Se prepararon materiales rGO y PANI-rGO como referencia. Los análisis termogravimétricos mostraron una mejor estabilidad térmica en el compósito PANI-FC-rGO que en los materiales rGO y PANI-rGO esto debido a la buena unión de la polianilina y la ferrita de cobalto en la superficie del grafeno. La electroactividad catalítica de los materiales fue probada para la reacción de reducción de oxígeno. La adición de PANI contribuye significativamente en la reacción de reducción de oxígeno. El material rGO no presentó picos en los voltamogramas, mientras que los materiales con PANI (PANI-rGO y PANI-FC-rGO) mostraron 3 picos redox característicos de la PANI, lo cual confirma la presencia de una capa delgada en la superficie electroquímica activa de los materiales. Los estudios de durabilidad mostraron que el electrocatalizador sintetizado (PANI-FC-rGO) tiene mejor estabilidad y tolerancia al metanol que los materiales PANI-rGO y Pt/C comercial. Debido a los resultados se concluye que el método de preparación del material fue exitoso y la adición de la PANI en el óxido de grafeno mejoró considerablemente el desempeño en la reacción de reducción de oxígeno.

En el 2015, Akhairi y Kamarudin [10], realizaron un estudio acerca de los catalizadores en celdas de combustible de etanol directo (DEFC). En este artículo estudiaron los dos tipos de

celdas de combustible de etanol directo, la alcalina y la ácida. En ambas se encontró que el Pt es un excelente catalizador para la reacción. El Pd por su parte mostró superioridad en desempeño con respecto al Pt en la celda tipo alcalina ya que logró un pico máximo casi cuatro veces más alto que el pico máximo obtenido con Pt en los voltamogramas para pruebas en celdas de etanol utilizando las mismas condiciones alcalinas. También se observó una mejor selectividad por parte del Pd ya que se observó una mayor cantidad de producción de acetato y una muy pequeña cantidad de acetaldehído, en comparación con el Pt el cual genera una mayor cantidad de acetaldehído. Otra de las superioridades del Pd radica en la sencillez para poder realizar co-catalizadores con él, debido a que se utilizan ambientes menos corrosivos para su preparación (en comparación con los co-catalizadores de Pt). Estos cocatalizadores de Pd han reportado un mejor desempeño que el utilizar solamente Pd, ya que la adición de otro metal interviene principalmente disminuyendo el envenenamiento del Pd con CO, esto al debilitar la unión directa entre el veneno y el Pd y mejorando las velocidades de adsorción/desorción. La adición de un segundo metal también provoca la adición de superficies adicionales para la adsorción de especies de oxígeno que actúan como materiales de oxidación para las especies de etanol. Así mismo, el etanol presenta varias ventajas con respecto al metanol, como lo son menor toxicidad y más fácil obtención. Esto pudiera orientar a un futuro utilizar el Pd en celdas alcalinas de etanol como una fuente de energía muy prometedora.

En 2017, Zhao y col. [49] realizaron un estudio combinando diferentes fuentes de metales con polianilina (PANI) y óxido de grafeno funcionalizado con parafenilendiamina (PGO) con el propósito de modificar y mejorar la morfología y estructura del catalizador para lograr una mejora en la actividad de la reacción de reducción de oxígeno. Una de las conclusiones a las que llegaron fue que los catalizadores que contienen metales presentan mejor rendimiento (en comparación a los catalizadores que no usan metales) debido al posible efecto sinérgico entre el metal y los átomos de N de la polianilina. El material que presentó mejores resultados en su trabajo fue el Fe-PANI-PGO, entre los resultados prometedores se obtuvieron morfologías y estructuras ventajosas que incluyen una gran superficie electroquímicamente activa, alto grado de grafitización y la estructura gruesa de carbono con

más nitrógeno piridinico unido con átomos de metal pueden mejorar en gran medida la actividad de la reacción de reducción de oxígeno y estabilidad del catalizador.

En 2018 Macías [50] realizó la síntesis de electrocatalizadores anódicos formados por nanopartículas de Pt y aleaciones de PtCo y PtFe, soportados por carbono mesoporoso nanoestructurado (Pt/MNC, PtCo/MNC y PtFe/MNC) y soportados por óxido de grafeno reducido (Pt/rGO, PtCo/rGO y PtFe/rGO). Los materiales fueron probados en la descomposición de metanol en medio acido y los resultados fueron comparados con los catalizadores comerciales Pt/C y PtRu/C así como también una mejor estabilidad en el proceso, en comparación con los electrocatalizadores comerciales mencionados.

En 2019, Hassanzadeh y col. [51] realizaron un estudio acerca de la oxidación de etanol utilizando un electrocatalizador Ni-Co/RGO. Los materiales fueron sometidos a pruebas electroquímicas para conocer su desempeño. La prueba de voltametría cíclica se realizó en medio alcalino (NaOH), el material Ni-Co/RGO obtuvo mejor desempeño en la prueba en comparación con los electrocatalizadores monometálicos (Ni-RGO y Co/RGO). El uso de RGO resultó favorable debido a una mejor dispersión de las partículas metálicas, debido a las propiedades de buena área específica y buena conductividad del grafeno. También se realizó un barrido de pH con la finalidad de observar la afectación en la actividad de los metales (específicamente el Ni). El Ni perdió su actividad al utilizar pH menores a 10, mientras que presentó su mejor valor utilizando pH de 13.

En 2020 Pereyra [52] realizó la síntesis de materiales híbridos formados óxido de grafeno, polianilina y nanopartículas de oro. Dicho material fue utilizado para diseñar un electrodo al cual se le añadió la enzima Glucosa oxidasa para aplicaciones Bioenergéticas en una celda de combustible. Para la preparación del electrocatalizador, se añadieron los materiales en una proporción Para la obtención del material híbrido GO-PANI-NpAu, fueron mezclados en una proporción de 72:20:8 en peso respectivamente. Teflón fue utilizado como aglutinante y etanol como disolvente. Los resultados obtenidos en las caracterizaciones electroquímicas

del material mostraron que la incorporación de PANI al GO provocó un aumento en las propiedades conductoras, evidenciando la buena sinergia de ambos materiales.

En 2020, Barrios y col. [53] reportaron la elaboración de electrodos bifuncionales libres de aditivos compuestos por oxido de grafeno (GO), GO reducido (rGO), polianilina (PANI) y alcohol polivinílico (PVA) depositados sobre carbón, elaborados mediante una fácil e innovadora polimerización de anilina bajo condiciones moderadas. Los electrodos resultantes presentaron buenas propiedades para la reacción de reducción de oxígeno. Se realizaron pruebas de Voltametría cíclica a diferentes valores de pH para la reacción de reducción de oxígeno. Los nanocompuestos GO/PANI/PVA mostraron mejores propiedades de conductividad, así como redes bastante uniformes de PANI distribuidas, lo que ha sido directamente asociado con las interacciones sinérgicas únicas en PANI/GO entre la estructura polimérica rica en N y los grupos funcionales en las superficies GO. Se obtuvo valor potencial de inicio de la reacción de reducción de oxígeno excepcional de 0,93 V frente a un electrodo reversible de hidrogeno en medios básicos, además de excelentes propiedades de estabilidad a largo plazo en ambientes ácidos y básicos para las interfaces electroquímicas GO/PANI.

En 2020, Aquino y col. [54] llevaron a cabo un estudio acerca de la influencia del método de síntesis en nanocompósitos ternarios para uso en aplicaciones como electrodos electroquímicos. El nanocompósito utilizado fue un material combinando oxido de grafeno, nanotubos de óxido de tungsteno y polianilina (GO/WO₃NW/PANI), este material fue elaborado mediante síntesis química y electroquímica, fueron caracterizados y probados electroquímicamente para validar la afectación del método de síntesis. Los resultados obtenidos muestran que el material sintetizado por el método electroquímico presentó mejores resultados, como una mejor capacitancia, mejor nivel de dopaje, mejor efecto sinérgico entre los materiales, en comparación con el material sintetizado por el método químico.

En 2021, Tokgoz y col. [55] sintetizaron compósitos de polianilina/óxido de grafeno mediante deposición electroquímica de 1 paso para usarse como electrodos para supercapacitores en almacenamiento de energía. Realizaron una variación en la carga en peso del GO para evaluar su afectación en el desempeño electroquímico del compósito. Los resultados mostraron mejores valores en la capacitancia (295 F/g), energía especifica (34 Wh/kg) y poder especifico (126.9 W/kg) para el material PANI/GO, en comparación con el material de PANI pura (capacitancia 158 F/g, energía especifica 18.2 Wh/kg y poder especifico 118.8 W/kg). Debido a estos resultados se dedujo que la adición de GO en la PANI provocó un incremento el área específica electroactiva del electrodo, lo cual a su vez incrementa la capacidad de almacenamiento de energía del material.

En 2021, Wang y col. [44] fabricaron nanotubos ultradelgados de PtPdCu mediante una vía libre de surfactante. La superficie y las estructuras electrónicas se mejoraron mediante un tratamiento de grabado ácido. Los nanotubos PtPdCu resultantes con una óptima relación atómica Pt:Pd:Cu = 36:41:23, demostraron excelentes actividades específicas para la reacción de oxidación de etanol (4.38 mA/cm^2) y para la reacción de reducción de oxígeno(1.16 mA/cm^2), las cuales son 19.8 y 5.7 veces más grandes que las presentadas por Pt/C respectivamente. Se realizó una celda simple usando el catalizador PtPdCu como electrocatalizador tanto en el ánodo como en el cátodo con una carga de Pt de 1.2 mg/cm^2 . La densidad de poder obtenida a 80 °C fue de 21.7 mW/cm^2 la cual es 3.9 veces mayor en comparación al obtenido usando Pt/C (2 mg/cm^2). El rendimiento catalítico mejorado de los nanotubos de PtPdCu podría atribuirse al efecto sinérgico entre Pt, Pd y Cu que mejora la capacidad anti-envenenamiento por CO y promueve la escisión del enlace C – C.

En 2021, Kakaei y col. [56] realizaron óxido de grafeno reducido y óxido de grafeno reducido dopado con N mediante el método electroquímico para después decorar los materiales con nanopartículas de Pd mediante un método solvotermal para obtener Pd/RGO y Pd/NRGO. Los electrodos RGO y NRGO son muy activos para la reacción de reducción de oxígeno (ORR) y la tolerancia al etanol, proporcionando el mejor rendimiento en términos de

pendiente tafel y potencial de inicio. El electrocatalizador de Pd/NRGO resultante muestra un excelente rendimiento hacia la reacción de reducción de oxígeno y la reacción de oxidación de etanol, incluyendo un pico más alto de densidad de corriente y baja pendiente de tafel en comparación a lo obtenido por el catalizador Pd/RGO, lo cual puede estar relacionado con la alta superficie electroquímica activa de Pd/NRGO (53 m²/g) que la obtenida por Pd/RGO (41 m²/g). Este trabajo concluyó que los materiales sintetizados Pd/RGO y Pd/NRGO presentan mejores resultados que los típicos catalizadores Pt/C.

En 2021, Zamiri y col. [57] sintetizaron un compósito de Grafeno, nanopartículas de Ag y Polianilina (3DG-nAg-PANi). Este material fue utilizado como electrodo positivo, mientras que carbón activado fue usado como electrodo negativo, para fabricar un supercapacitor asimétrico. Los estudios electroquímicos de desempeño revelaron un sobresaliente desempeño del compósito 3DG-nAg-PANi en comparación con sus contrapartes 3DG, PANI y 3DG-PANI. La capacitancia especifica máxima del compósito 3DG-nAg-PANI fue de 115.6 C/g, en comparación con los valores de 3DG, PANI y 3DG-PANI (71.6 C/g, 32.2 C/g y 47.2 C/g respectivamente). Lo resultados obtenidos del compósito ternario revelan que es un buen candidato para usarse como electrodo en sistemas de almacenamiento de energía.

En 2021, Gandara y col. [58] realizaron un estudio con la finalidad de analizar los fenómenos químicos que ocurren en la interacción entre la polianilina (PANI) y el óxido de grafeno (GO). Los análisis realizados muestran que el GO tiende a estabilizar la estructura molecular de la PANI en sus procesos redox y de protonación/desprotonación. Mediante el uso de análisis térmicos les fue posible observar que el GO incrementa la estabilidad de la PANI a temperaturas elevadas, minimizando la velocidad de pérdida de masa. Al analizar la estructura del material bajo la influencia de la temperatura, el GO mantuvo su estructura prácticamente inalterada al llegar a temperaturas de poco más de 150 °C. Los resultados obtenidos de este estudio resaltan la importante estabilidad del material, lo cual permite considerar este tipo de compósitos para aplicaciones en sistemas de almacenamiento de energía.

En 2022, Gandara y col. [59] elaboraron electrodos de fibra de carbón/PANI/GO con el fin de utilizarlos para aplicaciones de almacenamiento de energía. Para la obtención de este material llevaron a cabo una deposición electroquímica de la PANI y GO en un electrodo de fibra de carbono (conteniendo 3000 cables). El material se analizó mediante Microscopia electrónica de Barrido y se realizaron pruebas de Impedancia y Voltametría cíclica para validar el comportamiento electroquímico del material. Los resultados mostraron que la adición del GO en la PANI provocó una mejora en la morfología del compósito en comparación al resultado obtenido de PANI de manera individual, esto debido a la buena interacción entre ambos materiales. Los resultados de la prueba de Impedancia desvelaron una mejor transferencia de carga (conductividad) en el material PANI/GO en comparación con el material de solo PANI. El compósito PANI/GO obtuvo mejores resultados de capacitancia y densidad de poder, asi como una buena estabilidad ya que sus resultados no se vieron mermados de manera considerable aún despues de 500 ciclos, lo cual indica la posibilidad de utilizar este compósito en aplicaciones de almacenamiento de energía.

En 2022, Altinci y Korbathi [60], elaboraron un compósito a base de óxido de grafeno y polianilina (GO-PANI), el cual fue depositado sobre un electrodo de Pt-Ir mediante polimerización electroquímica. Se corroboró la obtención del compósito PANI-GO mediante el uso de Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier, Espectroscopia Raman, Difracción de rayos X y Microscopia Electrónica de Barrido. El comportamiento electroquímico del material obtenido fue probado mediante Voltametría cíclica para validar su estabilidad y reusabilidad. El electrodo Pt-Ir modificado con el compósito PANI-GO fue probado en la degradación electroquímica de los colorantes Azul Reactivo 4 y Rojo Acido 97, llevando a cabo la reacción durante 120 minutos, tras los cuales se obtuvo una eficiencia en la degradación de los colorantes del 9.4 % y 15.2 % respectivamente. Estos resultados muestran un promisorio desempeño del compósito GO-PANI para usarse en diversas aplicaciones electroquímicas debido a buena estabilidad y reusabilidad.

4. METODOLOGÍA

4.1 Síntesis de óxido de grafeno (GO)

El óxido de grafeno se sintetizará a partir de polvo de grafito usando el método de Hummers modificado utilizado por J. Guerrero y F. Caballero [61] el cual es como sigue (Figura 4.1):

1 g de grafito (grafito natural escamas, 99 % base carbono, tamaño de partícula de malla - 325 marca Sigma Aldrich o grafito sintético polvo, <20 μ m, 99.99 % pureza marca Sigma Aldrich) y 0.5 g de NaNO₃ (marca Analytyka, CAS 7631-99-4) son mezclados en un matraz, seguido de la adición de 23 ml de H₂SO₄ (marca Fermont 98-99 % pureza, CAS 7664-93-9) concentrado bajo agitación constante y un baño de hielo a 5 °C, ambos durante 5 minutos; después 3 g de KMnO₄ (marca Fermont, CAS 7722-64-7) son añadidos gradualmente para prevenir sobrecalentamiento en puntos localizados, la mezcla es mantenida en 5 °C por 2 horas, después se eleva la temperatura hasta 35 °C y se mantiene durante 30 min bajo agitación, la temperatura aumenta a 98 °C. El baño se mantiene a esta temperatura por 30 minutos con agitamiento. La reacción es finalizada añadiendo agua desionizada (140 ml) y peróxido de hidrógeno (10 ml al 10 %).

El producto resultante presenta un color entre amarillo y café y es separado de la solución mediante centrifugación. El material resultante se lavó mediante centrifugación a 6000 rpm y 20 min, 3 veces con 200 ml de HCl diluido (5%) y con agua desionizada caliente (70 °C) con la finalidad de remover los iones remanentes de Mn y acido respectivamente. Por último, los polvos son secados en aire a 60 °C en una estufa durante 24 horas.



Figura 4.1 Síntesis de óxido de grafeno (GO)

Una vez obtenido el material de GO, la cantidad obtenida se separó en 2 mitades, la primera mitad se sometió a un baño de ultrasonido de intensidad moderada durante 12 horas, para lo cual se disolvió en agua con una relación de 2 % en peso de GO con respecto al agua. Después del ultrasonido se procedió a un secado por 24 horas a 60 °C.

La segunda mitad, no se introdujo en baño de ultrasonido. Esto se realizó con la finalidad de analizar si el someter al material obtenido a un baño de ultrasonido favorece de manera significativa en la exfoliación del material.

4.2 Síntesis de Polianilina (PANI)

La síntesis de la Polianilina se llevó a cabo mediante el método de polimerización electroquímica, tomando como referencia el procedimiento realizado por Maldonado [62]. Se mezclaron 0.30 ml de anilina pura (>99.5 % CAS 62533 marca Sigma Aldrich) con 19.7 ml de H₂SO₄ 0.5 M. Esta mezcla se coloca en una celda, en la cual se conecta un sistema

convencional de 3 electrodos, un electrodo de trabajo, un electrodo auxiliar y un electrodo de referencia.

El electrodo de trabajo utilizado consiste una placa de 1 x 3 cm de vidrio cubierto con óxido de estaño dopado con fluorina (FTO marca Sigma Aldrich, medidas originales 300 mm x 300 mm x 2.2 mm). Este electrodo fue lavado primero con etanol y después con agua desionizada durante 3 minutos bajo baño de ultrasonido para asegurar una superficie limpia y libre de suciedad. Se delimitó el área de la placa de FTO, utilizando teflón, a 1 cm², en dicha área es donde se depositará la PANI sintetizada. El electrodo auxiliar consiste en una placa de acero inoxidable y como electrodo de referencia se utilizó Ag/AgCl, en la Figura 4.2 se muestra el arreglo de la celda electroquímica mencionada.



Figura 4.2 Celda electroquímica para síntesis de PANI

Una vez armada la celda electroquímica, se procedió a realizar una voltametría cíclica bajo las siguientes condiciones: rango de potencial de -0.2 V a 0.9 V, 30 ciclos a 0.05 V/s. Pasado este tiempo, el electrodo de trabajo (FTO) con la PANI ya depositada se sometió a un secado a 60 °C durante 24 horas.

Con la intención de observar el efecto del potencial de oxidación en la síntesis electroquímica de la PANI, se decidieron realizar 7 materiales distintos variando el potencial de oxidación de 0.7 V hasta 1.3 V (con incrementos de 0.1 V entre cada experimento). Las electropolimerizaciones fueron llevadas a cabo en un potenciostato/galvanostato AUTOLAB-302N. En la Figura 4.3 se muestra el esquema general del proceso de síntesis de PANI mediante el método electroquímico.



Figura 4.3 Procedimiento general de síntesis de PANI por método electroquímico.

4.3 Síntesis de compósito PANI-GO

Para la obtención del compósito PANI-GO se utilizó el mismo procedimiento descrito para la síntesis de PANI con la única diferencia en la adición de una solución de 5 ml conteniendo 1 mg de GO, la cual fue añadida a la celda electroquímica junto con el monómero y el electrolito. Una vez añadidos, la solución se llevó a baño ultrasónico durante 15 minutos para asegurar una buena homogenización de los componentes. Para la síntesis electroquímica del compósito, se usaron las mismas condiciones empleadas para la obtención de PANI, 30 ciclos, velocidad de escaneo de 0.05V/s y un potencial de -0.2 V a 0.7 V - 1.3 V (con

incrementos de 0.1 V entre cada experimento). En la Figura 4.4 se muestra el procedimiento general a utilizar del proceso de síntesis del compósito PANI-GO.



Figura 4.4 Procedimiento general de síntesis de PANI-GO por método electroquímico

Una vez realizados estos materiales, se contó con la información necesaria acerca de las condiciones de síntesis (ventana de potencial y ciclos) para poder elegir las más adecuadas para continuar replicándolas en las síntesis posteriores, tomando como base los resultados obtenidos en las técnicas de caracterización realizadas.

Con la intención de observar el efecto de la cantidad de GO añadido en el compósito, se realizaron una serie de materiales PANI-GO en los cuales se realizó una variación en la cantidad del GO añadido a la celda electroquímica. Las condiciones de estas síntesis fueron las siguientes: ventana de potencial de -0.2 V a 1.0 V, 20 ciclos y velocidad de barrido de 0.05 V/s. Se probaron 3 diferentes cantidades de GO, 1 mg, 5 mg y 10 mg. También se elaboró un material de PANI pura bajo estas mismas condiciones, el cual servirá como referencia. Estas condiciones pudieron obtenerse debido a la síntesis de los materiales de PANI pura a diferente potencial, al observar los resultados obtenidos para cada potencial probado.

4.4 Síntesis de Nanopartículas metálicas de Ni

Se realizó la síntesis de nanopartículas metálicas de Ni mediante el método de reducción química de sales metálicas, se eligió este método por ser de bajo costo y de sencilla realización [63, 64]. En la Figura 4.5 se muestra el procedimiento realizado, el cual es como sigue: se disuelven 50 mg de nitrato de níquel hexahidratado (Ni(NO₃)₂.6H₂O) en 75 ml de etanol. Posteriormente se añadió polivinilpirrolidona (PVP) a la solución anterior, en una relación másica de 1:2.5 con referencia el metal (Ni), la adición de dicho polímero se realizó para evitar la aglomeración de las nanopartículas. Finalmente se añadió borohidruro de sodio (NaBH₄) como agente reductor a la mezcla utilizando una relación másica de 1:12 con referencia al metal. La mezcla final se colocó en baño de ultrasonido a 50 °C por 60 minutos. Una vez transcurrido este tiempo, la solución obtenida se purificó para obtener las nanopartículas de Ni, para lo cual se realizaron 3 lavados con una mezcla etanol/agua (50/50) en una centrifuga a 5000 rpm por 10 minutos. Finalmente, las nanopartículas de Ni se secaron en una estufa a 80 °C por 24 horas.



Figura 4.5 Procedimiento general de síntesis de nanopartículas de Ni

4.5 Síntesis de nanopartículas de Pd

Se realizó la síntesis de nanopartículas metálicas de Pd mediante el método de reducción química de sales metálicas, se eligió este método por ser de bajo costo y de sencilla realización [63, 64]. En la Figura 4.6 se muestra el procedimiento realizado, el cual es como sigue: se disuelven 50 mg de cloruro de paladio PdCl₂ en 75 ml de etanol. Posteriormente se añadió polivinilpirrolidona (PVP) a la solución anterior, en una relación másica de 1:2.5 con referencia el metal (Pd), la adición de dicho polímero se realizó para evitar la aglomeración de las nanopartículas. Finalmente se añadió borohidruro de sodio (NaBH₄) como agente reductor a la mezcla utilizando una relación másica de 1:12 con referencia al metal. La mezcla final se colocó en baño de ultrasonido a 50 °C por 60 minutos. Una vez transcurrido este tiempo, la solución obtenida se purificó para obtener las nanopartículas de Cu, para lo cual se realizaron 3 lavados con una mezcla etanol/agua (50/50) en una centrifuga a 5000 rpm por 10 minutos. Finalmente, las nanopartículas de Pd se secaron en una estufa a 80 °C por 24 horas.



Figura 4.6 Procedimiento general de síntesis de nanopartículas de Pd

4.6 Síntesis de películas PANI-GO-Ni, y PANI-GO-Pd

Para la obtención de los electrocatalizadores monometálicos PANI-GO-Ni y PANI-GO-Pd, se utilizó el mismo procedimiento descrito para la síntesis del compósito PANI-GO, con la única diferencia en la adición de 5 mg de las nanopartículas del metal en cuestión, los cuales fueron añadidos a la celda electroquímica junto con 0.3 ml de anilina, 19.7 ml de H₂SO₄ 0.5 M y 10 mg de GO/5 ml de agua desionizada. Una vez añadidos, la solución se llevó a baño ultrasónico durante 10 minutos para asegurar una buena homogenización de los componentes. Las condiciones de síntesis fueron las siguientes: 20 ciclos, velocidad de escaneo de 0.05 V/s y un potencial de -0.2 V a 01.0 V. Posteriormente, el material obtenido se secó en una estufa a 60 ° C por 24 horas. En la Figura 4.7 se muestra el procedimiento general a utilizar del proceso de síntesis del compósito PANI-GO.



Figura 4.7 Procedimiento general de síntesis de PANI-GO-X (X = Ni o Pd) por método electroquímico

4.7 Síntesis de películas PANI-GO-Ni-Pd

Para la obtención de los electrocatalizadores bimetálicos PANI-GO-Ni y PANI-GO-Pd, se utilizó el mismo procedimiento descrito para la síntesis de los electrocatalizadores monometálicos, adicionando 2.5 mg de las nanopartículas de cada metal (Ni y Pd) para mantener la misma cantidad de metal en los electrocatalizadores monometálicos y bimetálicos, los cuales fueron añadidos a la celda electroquímica junto con 0.3 ml de anilina, 19.7 ml de H₂SO₄ 0.5 M y 10 mg de GO/5 ml de agua desionizada. Una vez añadidos, la solución se llevó a baño ultrasónico durante 10 minutos para asegurar una buena homogenización de los componentes. Las condiciones de síntesis fueron las siguientes: 20 ciclos, velocidad de escaneo de 0.05 V/s y un potencial de -0.2 V a 01.0 V. Posteriormente, el material obtenido se secó en una estufa a 60 ° C por 24 horas. En la Figura 4.8 se muestra el procedimiento general a utilizar del proceso de síntesis del compósito PANI-GO.



Figura 4.8 Procedimiento general de síntesis de PANI-GO-Ni-Pd por método electroquímico

4.8 Reacción de Reducción de Oxígeno

Con la finalidad de observar el desempeño de los catalizadores en la reducción electroquímica de oxígeno, se utilizó la técnica de Voltamperometría de barrido lineal en estado estacionario, la cual consiste en registrar la corriente eléctrica generada en función del potencial eléctrico aplicado. Para esta prueba se utilizó una celda electroquímica con arreglo de 3 electrodos, los electrocatalizadores sintetizados en este proyecto actuaron como electrodos de trabajo, es decir, se utilizaron las placas de FTO con las películas de los electrocatalizadores sintetizados, cada electrocatalizador probado se limpió con agua desionizada y se llevó a secar a una estufa a 60°C previo a cada medición. Se empleó acero inoxidable como electrodito, el cual fue saturado con O₂ (99.5 % de pureza) mediante 10 minutos de burbujeo previos a cada medición. La ventana de potencial utilizada fue de 0.2 a 1 V vs Ag/AgCl y se utilizó un barrido de 10 mV/s. Los análisis fueron llevados a cabo en un potenciostato/galvanostato modelo AUTOLAB marca Metrohm.

4.9 Técnicas de Caracterización

Debido a que en este trabajo se utilizaron distintos materiales (GO, PANI, nanopartículas metálicas y a combinación de estos), a continuación, se presenta un pequeño listado de las diferentes técnicas de caracterización que se realizarán para cada material, ya que en algunos es importante realizar ciertos análisis que tal vez sean de menor relevancia para los demás materiales y viceversa.

GO: Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier, Difracción de Rayos X, Espectroscopía Raman. Microscopia Electrónica de Barrido.

PANI: Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier, Difracción de Rayos X, Espectroscopía UV-visible, Espectroscopia Raman, Microscopia Óptica, Prueba de mojabilidad, Microscopia Electrónica de Barrido, Voltamperometría Cíclica, Prueba de estabilidad.

Capítulo 4 Metodología

Nanopartículas metálicas: Dispersión Dinámica de Luz

Compósitos (PANI-GO y PANI-GO-NP's): Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier, Espectroscopia UV-visible, Microscopía Óptica, Prueba de mojabilidad (ángulo de contacto), Espectroscopía Raman, Microscopia Electrónica de Barrido, Voltamperometría Cíclica, Prueba de estabilidad, Voltamperometría de Barrido lineal (Reacción de Reducción de Oxígeno).

4.9.1 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier

Esta técnica se basa en la absorción de la radiación IR que presentan las moléculas cuando vibran. Cuando se hace incidir un haz de luz infrarroja sobre una molécula, para que esta última pueda absorber esa radiación, dicha radiación debe ser igual a la necesaria para provocar una transición vibracional. La molécula en cuestión iniciará a vibras debido a la energía que le fupe suministrada. Esta técnica de análisis tiene su campo de aplicación primordial en el análisis cualitativo, ya que permite obtener información de las moléculas que se encuentran en el material de interés.

Este análisis se realizó a las muestras obtenidas con la finalidad de validar la correcta síntesis del GO, ya que gracias a este análisis se puede analizar la presencia de los grupos oxigenados típicos del GO.

El estudio se llevó a cabo en un espectrómetro marca Perkin Elmer® modelo Spectrum 100, con módulo de reflectancia total atenuada incluido, usando una radiación laser en el rango de numero de onda de (4000-600) cm⁻¹ y con salida en porcentaje de transmitancia (%T).

4.9.2 Difracción de Rayos X

El fundamento de esta técnica implica dirigir un haz de rayos X a través de un cristal. Los rayos X interactúan con las nubes electrónicas de los átomos en el cristal, y su estructura

atómica regular y repetitiva genera un patrón complejo de haces difractados. Un detector captura este patrón como puntos (patrón de difracción), y dentro de este patrón se encuentra codificada la información sobre las posiciones de los átomos en el cristal.

La técnica de difracción de rayos X se llevó a cabo en un equipo D8 Advance marca Bruker con una radiación CuK α de longitud de onda $\lambda = 0.15406$ nm, equipado con detector Lynx Eye. Las muestras se analizaron en la configuración de Bragg-Brentano con un paso de 0.02 grados a 40 mA y 40 kV, en el intervalo 5° $\leq 2\theta \leq 80^{\circ}$. Con esta técnica se pretende corroborar la correcta formación del GO al validar la existencia de las señales características de este material.

4.9.3 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una de las técnicas de caracterización más utilizadas debido a que tiene la bondad de ser una prueba no destructiva, lo cual permite obtener información valiosa sobre la composición molecular, sin tener una pérdida del material analizado. En esta técnica se estudia la luz dispersada por un material al que se le hizo incidir un haz monocromático. La luz que se dispersa inelásticamente se le conoce como espectro Raman, la cual consiste en patrones característicos vibracionales, los cuales se obtienen al excitar las moléculas con radiación laser.

Esta técnica es utilizada para obtener un mapeo químico de la muestra analizada, en este caso se usará para determinar el grado de desorden de los materiales de carbono preparados (GO). Esta técnica se llevó a cabo en un equipo i-Raman Plus, marca BWTek, usando una radiación laser de 532 nm, con una potencia nominal de 35 mW, en un rango de 60 a 4000 cm⁻¹.

4.9.4 Espectroscopia Ultravioleta-visible (UV-vis)

La espectroscopía UV-vis se basa en la absorción de radiación ultravioleta-visible que presenta una molécula. Cuando una molécula absorbe esta radiación, esta ultima provoca la

promoción de un electrón de su estado basal a su estado excitado. Los electrones excitados debido a la radiación se les denomina electrones de enlace. Los picos que se obtienen de este análisis muestran los tipos de enlace presentes en una muestra problema. Es por esto por lo que la espectroscopia Uv-visible sirve para identificar los grupos funcionales de una molécula.

La espectroscopia UV-visible se utiliza ampliamente en la determinación cuantitativa de los componentes de soluciones de iones de metales de transición y compuestos orgánicos altamente conjugados. Este análisis se llevó a cabo es un espectrofotómetro modelo Cintral303, de la marca GBC, en un rango de 250-800 nm⁻¹.

4.9.5 Microscopía Óptica

La microscopía óptica es una técnica relativamente sencilla, la cual nos permite observas las características macroscópicas de nuestro objeto de estudio, de una manera más detallada en comparación con el uso de la simple vista. Esto se puede lograr debido a que el microscopio nos brinda una imagen amplificada de una muestra (mediante el uso de lentes y un haz de luz). Entre las principales características que se pueden apreciar mediante esta técnica, destacan la homogeneidad, fracturas, y aglomeraciones en un material, lo cual sirve de indicio para poder comparar los diferentes tipos de muestra analizados.

Los análisis se realizaron en un microscopio óptico modelo WR851 marca Maxlapter, haciendo uso de iluminación fría desde la parte inferior y superior simultáneamente con la finalidad de apreciar la textura de las muestras.

4.9.6 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

La Microscopía Electrónica de barrido (SEM, Scanning Electron Microscope) es una técnica capaz de analizar una gran diversidad de materiales, los cuales van desde metales, polímeros, biomateriales, entre otros. Gracias a este instrumento es posible observar y caracterizar la superficie de materiales tanto orgánicos como inorgánicos, permitiendo así obtener información de la morfología y composición química de manera sencilla, veloz y eficiente.

El microscopio electrónico de barrido cuenta con un generador de haz de electrones, dicho haz es dirigido hacia la muestra mediante lentes electromagnéticos. Una vez que el haz incide en la muestra haciendo un barrido superficial, lo cual produce distintas señales (rayos secundarios, rayos retro-dispersados, rayos X, entre otros) debido a la interacción del haz con la muestra. Estas señales son recogidas por distintos detectores, cada uno de estos detectores brinda información específica del material analizado.

Este análisis se realizó en un equipo marca TESCAN, modelo Vega 3SEM, utilizando un voltaje de 20 kV.

4.9.7 Prueba mojabilidad (ángulo de contacto)

La mojabilidad puede definirse como la disposición de un fluido a adherirse o adsorberse en la superficie de un sólido. El conocer la mojabilidad de los materiales, es de suma importancia para los procesos en los que la difusión juega un rol relevante. Existen diversos factores que pueden afectar la mojabilidad de un sustrato, como lo son la porosidad, permeabilidad, tensión superficial, entre otros. Se pueden emplear diferentes técnicas de medir la mojabilidad de un sólido, en esta ocasión se utilizará el método de gota basada, el cual nos permitirá medir el ángulo de contacto generado entre el material de interés y una gota de un fluido. El ángulo de contacto generado puede variar desde 0 ° (poca/nula mojabilidad) hasta 180 ° (mojabilidad total). Este análisis se llevó a cabo en un Tensiómetro THETA LITE 101, utilizando agua desionizada como gota y 10 segundos de medición.

4.9.8 Dispersión Dinámica de la Luz

Esta técnica es utilizada para obtener el perfil de distribución de tamaño en partículas pequeñas en suspensión o también de polímeros en solución. Para lograrlo, se necesita un haz de luz monocromática (típicamente un láser), el cual pasa a través de un polarizador y la muestra a analizar, la luz que se logra dispersar pasa posteriormente por un segundo polarizador, para después ser recogida por un fotomultiplicador, después se esto se logra

obtener una imagen, la cual es proyectada sobre una pantalla. Analizando esta información, se obtiene la velocidad de movimiento browniano, lo cual permite a su vez obtener el tamaño de partícula al utilizar la relación Stokes-Einstein. El análisis fue llevado a cabo en el equipo ZETASIZER Nano series (Nano – ZS), a temperatura ambiente, con corridas de 3 minutos cada una, por triplicado.

4.9.9 Voltamperometría cíclica

Esta técnica es uno de los más importantes análisis electroquímicos que se pueden realizar a un material. La información que arroja es de carácter esencial ya que arroja información muy valiosa que permite a los investigadores conocer más sobre las características del material analizado. El fundamento de este estudio consiste en realizar un barrido de potencial (voltaje) a un material, partiendo de un punto y llegando a un máximo, para después disminuir el voltaje (dirección opuesta) para regresar al potencial inicial. De esta manera se obtiene una respuesta, una corriente eléctrica, la cual se grafica contra el potencial aplicado y así obtener el voltamperograma cíclico. Esta técnica se utiliza principalmente para obtener información sobre los procesos de oxidación-reducción en una muestra. También se puede obtener información relevante como la Capacitancia especifica (Cs) y la Energía especifica (E). En este estudio se realizaron pruebas de Voltamperometría cíclica a los materiales sintetizados, utilizando una celda convencional de 3 electrodos, siendo el electrodo de trabajo la placa de FTO con la película de electrocatalizador sintetizada, acero inoxidable como electrodo auxiliar y Ag/AgCl como electrodo de referencia. H₂SO₄ 0.5 M como electrolito, ventana de potencial de -0.2 V a 1.0 V vs Ag/AgCl y velocidad de escaneo de 50 mV/s. Los análisis fueron llevados a cabo en un potenciostato/galvanostato modelo AUTOLAB marca Metrohm.

Capítulo 4 Metodología

4.9.10 Prueba de estabilidad

Generalmente, los materiales usados en procesos electroquímicos sufren de ciclos de carga y descarga durante el proceso en el que participan. Conforme aumenta la cantidad de ciclos a los que son sometidos, sus propiedades se van perdiendo poco a poco, lo cual es algo esperado. Para poder conocer que tan estable será un material a este desgaste natural, se realiza una prueba de estabilidad, la cual consiste en simular un ciclo de vida de cargas y descargas, esto se consigue sometiendo al material a analizar a grandes cantidades de ciclos de carga y descarga, mediante Voltamperometría cíclica, utilizando también una velocidad de barrido elevada para reducir el tiempo del análisis y no tener que esperar todo el tiempo que llevaría el ciclo de vida nominal del material. La prueba de estabilidad se realizó en los materiales sintetizados de PANI y PANI-GO, sometiéndolos a 500 ciclos de carga y descarga, ventana de potencial de -0.2 a 1.0 V vs Ag/AgCl con una velocidad de barrido de 800 mV/S. Los análisis fueron llevados a cabo en un potenciostato/galvanostato modelo AUTOLAB marca Metrohm.

5. RESULTADOS

5.1 Óxido de grafeno

La consistencia obtenida del material realizado con el grafito natural se presenta en la Figura 5.1, en la cual se puede apreciar que el material obtenido tiene una consistencia peculiar, ligeramente húmeda, aglomerada y parecida a una pasta. Se intentó moler el material en un mortero de ágata sin obtener los resultados esperados debido a que no se pudo moler debido a su consistencia.



Figura 5.1 GO obtenido con precursor de grafito natural

El GO obtenido usando el precursor de grafito sintético se observa en la Figura 5.2, en la cual se puede apreciar la consistencia esperada de polvo (al finalizar la síntesis del material, este tomó forma similar a una roca, se procedió a moler en un mortero ágata y se obtuvo el polvo mostrado).



Figura 5.2 GO obtenido con precursor de grafito sintético

En la Tabla 5.1 se muestran las claves de los materiales obtenidos junto con su descripción. A partir de este punto se utilizarán las claves para identificar a los materiales en los resultados por mostrar.

Clave material	Descripción
GOA	Óxido de grafeno de grafito natural con ultrasonido
GOB	Óxido de grafeno de grafito natural sin ultrasonido
GOC	Óxido de grafeno de grafito sintético con ultrasonido
GOD	Óxido de grafeno de grafito sintético sin ultrasonido

 Tabla 5.1 Materiales de GO sintetizados

5.1.1 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

Los 4 materiales obtenidos de GO fueron analizados por esta técnica, con la intención de verificar la correcta oxidación del grafito mediante las señales de los grupos funcionales oxigenados presentes. En la Figura 5.3 se muestran los resultados de los materiales GOA,

Capítulo 5 Resultados

GOB, GOC, GOD, grafito natural (GN) y grafito sintético (GS). La región que se muestra en dicha figura abarca de 2200 a 600 cm⁻¹, debido a que, a longitudes de onda mayores, solo se logran apreciar señales correspondientes a agua intercalada en el material (OH/H₂O).



Figura 5.3 Espectro FTIR de grafito (natural y sintético) y de materiales GO sintetizados

El espectro muestra la presencia de una banda localizada a 1040 cm⁻¹ correspondiente al modo de estiramiento epoxi (C-O-C) ubicado sobre el plano basal del óxido de grafeno. Las bandas a 1220 cm⁻¹ y 1380 cm⁻¹ corresponden al modo de flexión de los grupos hidroxilo (C-OH) sobre el plano basal. Alrededor de 1720 cm⁻¹ se observa una señal correspondiente a grupos funcionales carbonilos ubicados en el borde de las láminas de óxido de grafeno (COOH/C=O). Por último, a 1570 cm⁻¹ y 1610 cm⁻¹ aparecen bandas correspondientes a vibraciones C=C del esqueleto del grafeno [61, 65].

Los espectros de FTIR de cada muestra de GO fueron tratados ya analizados bajo el siguiente procedimiento [57]:

- 1. Se calculó una línea base polinomial del espectro (puro) y se sustrajo del mismo.
- El espectro resultante se multiplicó por (-1) y el origen se estableció en y=0 para obtener bandas positivas.
- 3. Las bandas obtenidas fueron deconvolucionadas con picos gaussianos y se procedió a obtener las áreas de cada pico (señal).
- 4. Se realizó la suma de las áreas de todas las bandas y se sustrajo el valor del área de la señal C=C aromáticos a 1560 cm⁻¹, este término es conocido como ORB (bandas relacionas a oxígeno), este mismo se divide entre el área total de todas las vibraciones, Ecuación 1:

$$\frac{A_{ORB}}{A_{total}} = \frac{A_{total} - A_{C=C}}{A_{total}} = ORB_{total} \qquad Ecuación 1$$

Donde ORB_{total} es la relación entre las bandas de grupos conteniendo oxígeno al área total del espectro, A_{total} es el área correspondiente a las vibraciones entre 600 cm⁻¹ a 1800 cm⁻¹ y $A_{C=C}$ es el área de las vibraciones carbono-carbono entre 1500-1700 cm⁻¹.

El valor de ORB_{total} equivale al grado de oxidación del material. En la Tabla 5.2 se muestran los valores de ORB_{total} obtenidos para los materiales de GO sintetizados.

Material	Atotal	Ac=c	ORB _{total}
GOA	613.91	185.46	0.69
GOB	2062.57	561.49	0.72
GOC	1182.60	356.00	0.69
GOD	1767.43	633.37	0.64

Tabla 5.2 Resultados de ORB_{total} obtenidos de materiales GO

Los resultados obtenidos muestran un buen nivel de grado de oxidación de los materiales y concuerdan con los obtenidos por Guerrero [61].

Los resultados obtenidos por FTIR indican la presencia de grupos funcionales oxigenados y el cálculo de ORB_{total} confirma una correcta oxidación del grafito lo cual da un fuerte indicio de la obtención de óxido de grafeno, lo cual se corroborará con las siguientes técnicas de caracterización realizadas a los materiales de GO.

5.1.2 Difracción de Rayos X (DRX)

En la figura 5.4 se muestra el difractograma característico del grafito, en el cual se pueden observar los picos característicos de este material ubicados en $2\theta = 26^{\circ}$ y 54 ° correspondientes a los planos (0 0 2) y (0 0 4) respectivamente.



Figura 5.4 Difractograma característico del grafito [50]

A su vez, en la Figura 5.5 se muestran los difractogramas de los materiales GOA y GOB, en los cuales se aprecia la presencia de un pico alrededor de los 10° (11.8° y 12.6° para GOA y GOB respectivamente), el cual es el pico característico del plano ($0\ 0\ 2$) del óxido de grafeno, así como la presencia de un pico alrededor de los 43° , asignado al plano ($1\ 0\ 0$). El ligero corrimiento que existe entre el material GOA y GOB en el plano ($0\ 0\ 2$) puede deberse al efecto del tratamiento de ultrasonido, ya que el material GOB presenta una señal a menor

ángulo lo cual puede deberse a una tensión residual atribuida al baño de ultrasonido efectuado antes del análisis [66]. También se puede apreciar la disminución de la intensidad del pico alrededor de 26 ° en comparación con el difractograma del grafito, lo cual es un indicio del cambio en la estructura del material al oxidar el grafito y obtener el óxido de grafeno.



Figura 5.5 Difractograma de materiales GOA y GOB

Los difractogramas de los materiales GOC y GOD se muestran en la Figura 5.6, en la cual se observan las señales características del óxido de grafeno, el pico a 11.8 $^{\circ}$ (GOC) y 12 $^{\circ}$ (GOD) atribuido al plano (0 0 2) y el pico a 42.4 $^{\circ}$ (GOC y GOD) asignado al plano (1 0 0). Al igual que en la figura anterior, se observa una disminución del pico característico del grafito correspondiente al plano (0 0 2) en ambos materiales.


Figura 5.6 Difractograma de materiales GOC y GOD

En los 4 difractogramas se obtuvo el pico característico del óxido de grafeno (alrededor de 10° en la escala 2θ), con un leve corrimiento lo cual depende del grado de exfoliación de los materiales. Para poder analizar el grado de exfoliación de estos, se calcularon las distancias interplanares mediante la ley de Bragg, Ecuación 2:

$$n\lambda = 2dsen(\theta)$$
 Ecuación 2

Donde n es un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia entre los planos de la red cristalina y θ es el ángulo de incidencia de los rayos X y los planos de dispersión. En la Tabla 5.3 se muestran los resultados de distancia interplanar para el pico asignado a GO (0 0 2) de los distintos materiales de GO sintetizados.

Material	θ	d002 (nm)	Desviación estándar
GOA	6.3	0.70	0.0468
GOB	5.9	0.74	0.0466
GOC	5.85	0.75	0.0768
GOD	6	0.73	0.0686

Tabla 5.3 Distancias interplanares del plano GO (0 0 2) de los materiales GOA, GOB, GOC y GOD

La distancia interplanar típica del grafito tomando como base su pico característico a 26 ° es de 0.34 nm. Si se comparan los resultados de la distancia interplanar del grafito y los materiales sintetizados de GO, se puede apreciar que prácticamente se duplican, lo cual se puede atribuir a la introducción de grupos funcionales oxigenados durante el proceso de síntesis. Los resultados de desviación estándar del cálculo de distancia interplanar son favorables al ser valores muy pequeños cercanos al cero, lo cual indica un buen ajuste de los datos.

Con los datos obtenidos por esta técnica se puede calcular un valor aproximado del tamaño del cristal en la dirección c (L_c), perpendicular al plano basal a. Para calcularlo se utilizó la expresión de Scherrer, Ecuación 3:

$$L_c(nm) = \frac{K\lambda}{\beta cos\theta} \qquad \qquad Ecuación 3$$

Donde K es una constante que depende de la forma de los cristales (0.9), λ es la longitud de onda empleada, β es la anchura a mitad de altura del pico para la reflexión (0 0 2), en radianes, θ es el ángulo de difracción. El valor de L_c representa el espesor aproximado del cristal, el cual se puede relacionar con las distancias interplanares antes calculadas, permitiendo estimar el número de capas o láminas (L_c/d₀₀₂) que posee dicho cristal. En la Tabla 5.4 se

Capítulo 5 Resultados

muestran los resultados obtenidos del tamaño de cristal L_c así como el espesor aproximado del cristal (L_c/d_{002}) para los distintos materiales de GO sintetizados.

Material	L _c (nm)	d 002	(Lc/d002)
GOA	4.96	0.70	7.08
GOB	3.77	0.74	5.09
GOC	1.49	0.75	1.98
GOD	1.41	0.73	1.93

Tabla 5.4 Resultados tamaño de cristal (L_c) y espesor de cristal (L_c/d_{002}) de materiales GO

Los resultados obtenidos muestran que los materiales sintetizados con grafito sintético presentan un menor número de capas en comparación con los materiales preparados a partir de grafito natural (todos los materiales cumplen con la premisa de tener menos de 10 capas o láminas para considerarse como óxido de grafeno). Esto puede atribuirse principalmente al estado físico del precursor (grafito) utilizado para la obtención del GO, ya que el grafito natural presenta una consistencia más aglomerada presentación en hojuelas) en comparación con el grafito sintético cuya presentación es en polvo. La oxidación y exfoliación del GO a partir de grafito natural es más complicada y menos eficiente que la del material sintético, motivo por el cual se cree que el tamaño de cristal resultó mayor.

El uso de ultrasonido en los materiales después de la síntesis (bajo las condiciones realizadas), no mostró algún tipo de variación o relación significativa en los resultados obtenidos.

5.1.3 Espectroscopía RAMAN

En la Figura 5.7 se muestra el espectro Raman típico del grafito. Generalmente los materiales de carbono presentan un espectro Raman muy característico, en el cual se aprecian 2 señales bien definidas. La primera de dichas bandas es típicamente nombrada banda G, ubicada cerca

Capítulo 5 Resultados

de 1574 cm⁻¹, se vincula a vibraciones de estiramiento de los átomos de carbono en el plano. La segunda señal, ubicada alrededor de 1334 cm⁻¹, se conoce como banda D, la cual se asocia a imperfecciones de las capas de grafeno en los límites de las partículas de éste, así como a la descomposición de los anillos hexagonales aromáticos debido a la existencia de hibridaciones sp³. Alrededor de 2700 cm⁻¹ se encuentra la banda 2D o también denominada G' que se debe a procesos de fonón de segundo orden [67].



Figura 5.7 Espectro Raman del grafito [50]

En la Figura 5.8 se muestran los espectros Raman de los materiales GOA y GOB en el rango de 1000-2000 cm⁻¹. La banda D aparece en ambos espectros a 1344 cm⁻¹, mientras que la banda G se encuentra a 1598 cm⁻¹ (GOA) y 1595 cm⁻¹ (GOB).

Los espectros Raman de los materiales GOC y GOD se muestran en la Figura 5.9. La banda D aparece en 1342 cm⁻¹ y 1347 cm⁻¹ para GOC y GOD respectivamente. Por su parte, la banda G aparece a 1588 cm⁻¹ para GOC y 1598 cm⁻¹ para GOD.



Figura 5.8 Espectros Raman materiales GOA y GOB



Figura 5.9 Espectros Raman materiales GOC y GOD

Comparando las bandas de los 4 espectros de los materiales sintetizados contra el espectro típico de grafito, se puede apreciar un considerable incremento de la banda D, lo cual demuestra la existencia de imperfecciones en la malla hexagonal del grafeno debido al proceso de oxidación y exfoliación realizado durante la síntesis.

Con los datos obtenidos de los espectros Raman, se procedió a calcular el tamaño de cristalito en la dirección paralela a los planos basales (L_a), el cual proporciona indicios de la estructura de las capas de grafeno en el material de carbono. Para esto, se utilizó la fórmula Tuinstra-Koenig [68], Ecuación 4:

$$L_a(nm) = (2.4 x \ 10^{-10})\lambda^4 \ (\frac{I_D}{I_G})^{-1} \qquad Ecuación \ 4$$

Donde λ es la longitud de onda de excitación del láser, I_D e I_G son la intensidad de la señal de la banda D y de la banda G respectivamente. En la Tabla 5.5 se muestran los resultados obtenidos para tamaño de cristalito (L_a).

Material	ID	IG	Id/IG	L _a (nm)	Desviación estándar
GOA	1687	1598	1.05	18.21	0.6835
GOB	12465	13767	0.90	21.23	0.8989
GOC	3978	4294	0.92	20.75	0.7740
GOD	3004	3157	0.95	20.20	0.9058

Tabla 5.5 Tamaño de cristalito (La) de materiales GO

El cociente de las intensidades de las señales I_D/I_G es un indicador del grado de desorden estructural que presentan los materiales, un valor bajo de este cociente está relacionado con la presencia de una estructura grafítica dominante, mientras que un valor alto indica la presencia de estructuras más desordenadas y menos grafíticas. Los valores obtenidos de ID/IG son bastante similares en los 4 materiales, aunque existe una ligera variación lo cual puede atribuirse a 3 posibles factores, el primero sería el tipo de precursor de grafito, el segundo sería la aplicación de exfoliación por ultrasonido y la ultima posible causa sería el error/variación de medición del equipo donde se realizó el análisis. Considerando esto, se cree que las 3 opciones mencionadas provocan una afectación en los resultados obtenidos, ya que no se aprecia una tendencia clara atribuible a un solo factor.

Los valores obtenidos de L_a para los materiales sintetizados se encuentran dentro del rango establecido en bibliografía [69]. La desviación estándar del cálculo se encuentra en valores aceptables cercanos a cero, lo cual indica una buena precisión en los resultados obtenidos.

5.1.4 Microscopia electrónica de Barrido (SEM)

Las micrografías SEM del GO se muestran en la Figura 5.10. En esta se puede a preciar la morfología típica del GO a 20,000 aumentos (A) y 40,000 aumentos (B), la cual consiste en una estructura similar a hojas o capas arrugadas, delgadas y agregadas aleatoriamente, lo cual corrobora la oxidación de las múltiples capas bien orientadas del grafito. Esta morfología coincide con lo reportado en la literatura para este tipo de material [70, 71].



Figura 5.10 Micrografías SEM de GO a 20,000 aumentos (A) y 40,000 aumentos (B)

Los resultados obtenidos de las técnicas de caracterización realizadas al GO, indican la correcta oxidación del grafito durante la síntesis y la obtención correcta del GO.

5.2 Síntesis de PANI

La síntesis de la PANI se realizó satisfactoriamente utilizando los 7 potenciales de oxidación propuestos. En la Figura 5.11 se muestran las placas obtenidas durante las diferentes polimerizaciones. En esta imagen se puede apreciar como a bajos potenciales de oxidación, no se logra apreciar la película color verde oscuro característica de la PANI, esto debido a que el potencial usado no es suficiente para llegar al estado oxidado del polímero y no se logra obtener multicapas de este. Por otra parta a potenciales elevados se aprecia un oscurecimiento gradual de la película del polímero debido a la sobre oxidación del material.



Figura 5.11 Placas de FTO con PANI electrodepositada (de 0.7 V a 1.3 V en orden de izquierda a derecha).

Los voltamperogramas obtenidos durante la síntesis de los materiales a 0.7, 0.8 V se presentan en la Figura 5.12, en la cual se muestra el 30° ciclo de electropolimerización de la PANI. Existen diferencias en la intensidad de las señales de los 2 materiales debido a que se

realizaron a diferente potencial, al utilizar un potencial mayor, la oxidación del material incrementa, provocando una mayor taza de polimerización, lo cual se puede apreciar en la intensidad de los picos. Se puede observar que la síntesis realizada a 0.7 V presenta picos muy discretos tanto en la parte anódica como catódica, por lo que la formación del polímero no se concreta de manera adecuada. Por otra parte, las señales obtenidas por el material sintetizado a 0.8 V son características de la PANI. En la parte anódica, se observan tres picos, el primero aproximadamente en 0.2 V asignado a la oxidación del polímero para formar el estado de dicatión, el segundo pico alrededor de 0.55 V corresponde a la oxidación de la anilina, al pasar de la forma leucoemeraldina a la forma emeraldina, por último, el tercer pico aproximadamente en 0.80 V se asigna la oxidación de la emeraldina a la forma pernigranilina. En la parte catódica, se observan los picos alrededor de 0.4 V y 0.1 V los cuales corresponden a la reducción de la PANI, así como de la reducción de productos de degradación como (p-benzoquinona / hidroquinona y p-aminofenol) respectivamente. [72, 73, 74]



Figura 5.12 Voltamperogramas ciclo 30 PANI sintetizada a 0.7 V y 0.8 V

En la Figura 5.13 se presentan los voltamperogramas del ciclo 30 de la síntesis de PANI a 0.9 V, 1.0 V. Las señales obtenidas presentan el mismo comportamiento descrito anteriormente, en el que a un mayor potencial de síntesis, mayor será la oxidación del material, provocando una mayor formación del polímero lo cual se ve reflejado en el aumento en la intensidad de las señales. El material sintetizado a 0.9 V presenta picos mejor definidos, en la parte anódica alrededor de 0.2-0.4 V y 0.8 V, correspondientes al cambio en el estado de la polianilina, de leucoemeraldina a emeraldina y de emeraldina a pernigranilina respectivamente. En la parte catódica se observa una señal a 0.4 V correspondiente a la reducción de la PANI. Por su parte el polímero preparado a 1.0 V presenta una mayor intensidad en la señal de corriente del Voltamperograma en comparación con el material de 0.9 V, lo cual indicaría un mayor crecimiento de la película del polímero en el sustrato (FTO). Las señales características de la obtención de PANI se comienzan a volver un poco difusas y con un ligero corrimiento en comparación con el material de 0.9 V.



Figura 5.13 Voltamperogramas ciclo 30 PANI sintetizada a 0.9 V y 1.0 V

Los voltamperogramas del ciclo 30 de los materiales sintetizados a 1.1 V, 1.2 V y 1.3 V se muestran en la Figura 5.14. Se puede apreciar que en la síntesis de PANI a estos voltajes y con dicha cantidad de ciclos, es muy complicado apreciar las señales características de la PANI observadas en síntesis a menores potenciales de oxidación, esto debido a que las señales de corriente presentan un aumento relativamente considerable en comparación con los demás materiales sintetizados. Esto ocurre debido a la sobre oxidación del polímero, lo cual provoca un aumento en la deposición del polímero en el electrodo FTO, provocando dicho aumento en la capacidad de conducción de energía, pero a su vez puede provocar una menor estabilidad mecánica de la película, lo cual se planea corroborar con pruebas futuras.



Figura 5.14 Voltamperogramas ciclo 30 PANI sintetizada a 1.1 V, 1.2 V y 1.3 V.

5.2.1 Espectroscopia UV-vis

Se realizaron análisis UV-vis a los distintos materiales de PANI obtenidos. El análisis se llevó a cabo sin despegar la película de PANI de la placa de FTO debido a que este último tiene la propiedad de permitir el paso de la radiación UV-visible, por lo tanto, se introdujo

primeramente una placa de FTO limpia como blanco (línea base) para posteriormente realizar los análisis de los distintos materiales sintetizados.

En la Figura 5.15 se muestran los espectros tanto del FTO como de los distintos materiales de PANI. En el espectro obtenido para el FTO se puede apreciar una única señal alrededor de 300 nm⁻¹, la cual es característica del FTO de acuerdo a la bibliografía [75]. Los análisis realizados a los materiales de 0.7 y 0.8 V presentan un perfil muy parecido al FTO, debido a la pobre formación de la película de PANI. Los materiales a 0.9 V y 1.0 V presentan 2 señales bastante notorias, alrededor de 395 y 790 nm⁻¹, la primera banda de absorción se atribuye a la transición de banda π – π *, la segunda banda de absorción se debe a la formación del polarón o estados bipolarón para defectos cargados en la polianilina [76, 77]. Los materiales de 1.1, 1.2 y 1.3 V presentan una películas más gruesa y definida en comparación con los de menor voltaje de síntesis, motivo por el cual no se logró realizar una buena medición ya que el material pierde su propiedad traslucida y las lecturas no son adecuadas, lo cual se puede apreciar en la figura al presentar un espectro con perfil lineal en toda su longitud.



Figura 5.15 Espectros UV-vis de PANI sintetizada a diferentes potenciales.

5.2.2 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier

En la Figura 5.16 se presentan los espectros infrarrojos de los materiales PANI sintetizados. Se puede apreciar que sin importar el potencial al cual fueron sintetizados, todos presentan señales bastante similares y con las mismas intensidades y localizaciones. La señal alrededor de 825 cm⁻¹ y 950 cm⁻¹se identifica como una vibración de enlace C-H fuera del plano, es decir un cambio en el ángulo de uno de los enlaces C-H característicos de la PANI. La señal a 1120 cm⁻¹ se atribuye a la vibración de flexión en el plano del anillo de benceno, mientras que en 1265 cm⁻¹ se encuentra un pico representativo del estiramiento del enlace C-N. En 1380 cm⁻¹ aparece el estiramiento simétrico característico del grupo C=N. Las señales en 1470 y 1570 cm⁻¹ son características de la vibración de estiramiento C-C y C=N del anillo quinoide respectivamente, revelando las cadenas de PANI en su forma emeraldina. Alrededor de 3000-2950 cm⁻¹ se aprecia una señal correspondiente a vibraciones de estiramiento entre los enlaces C-H [78, 79, 80]. La aparición de estas señales nos confirma la presencia de PANI y corrobora su obtención durante la síntesis.



Figura 5.16 Espectros FTIR materiales PANI sintetizados

5.2.3 Voltamperometría cíclica

Una vez obtenidos los materiales, estos se sometieron a una prueba de Voltamperometría cíclica con la intención de analizar los diferentes resultados de capacidad de carga de los materiales (dependiendo su potencial de síntesis). En la Figura 5.17 se muestran los voltamperogramas de los 7 materiales preparados, los cuales se realizaron en una ventana de potencial de -0.2 V a 1.1. V y una velocidad de escaneo de 0.05 V/s.



Figura 5.17 Voltamperogramas de caracterización materiales PANI sintetizados

Se puede apreciar como a mayor potencial de síntesis, mayor es el área integrada máxima en las curvas obtenidas en cada análisis (potenciales positivos y negativos), lo cual se relaciona directamente con la capacidad de recoger o almacenar carga eléctrica de los materiales, es decir, a mayor área obtenida por el análisis, mayor capacidad de carga, mientras que, a menor área obtenida, menor capacidad de carga [55]. Las curvas de las síntesis a bajos potenciales (0.7, 0.8 y 0.9 mV) presentan un área muy pequeña debido al menor crecimiento del

polímero. La curva de la síntesis a 1.0 y 1.1 V presentan un aumento del área, indicando una mejor condición de síntesis para el material. Mientras que, por el otro lado, las curvas de los potenciales más elevados (1.3 y 1.2 V) presentan una disminución en el área, esto debido a que al aumentar el potencial se produce una sobre oxidación del material, lo cual provoca un desgaste y un decremento en las propiedades.

5.3 Síntesis de PANI-GO

De acuerdo con los resultados obtenidos en las diversas síntesis de PANI (variando el potencial), se tomó la decisión de elegir la ventana de potencial -0.2 V a 1.0 V, velocidad de barrido 0.05 V/s y 20 ciclos debido a que dichas condiciones mostraron ser las más eficientes en comparación de las demás que fueron probadas.Estas condiciones se utilizaron para la síntesis del compósito PANI-GO. Se realizó una serie de materiales realizando la variación de GO con el fin de validar la carga óptima entre las cantidades evaluadas. En la Tabla 5.6 se muestran las claves y descripciones de los compósitos elaborados.

Clave material	Descripción	
PG1	Compósito PANI-GO (1 mg de GO durante la síntesis)	
PG5	Compósito PANI-GO (5 mg de GO durante la síntesis)	
PG10	Compósito PANI-GO (10 mg de GO durante la síntesis)	

Tabla 5.6 Claves de compósitos PANI-GO

En la Figura 5.18 (A) se muestra el ciclo 10 de la síntesis de los materiales PANI-GO y PANI pura mientras que en la Figura 5.18 (B) se muestra el último ciclo de la síntesis. En la Figura 5.17 (A) se pueden apreciar las señales características de la formación de PANI. En la parte anódica, se observan 2 picos, el primero aproximadamente en 0.35 V corresponde a la oxidación de la anilina, al pasar de la forma leucoemeraldina a la forma emeraldina, el segundo pico alrededor de 0.90 V se asigna la oxidación de la emeraldina a la forma pernigranilina. En la parte catódica, se observan los picos alrededor de 0.4 V y -0.1 V los

cuales corresponden a la reducción de la PANI, así como de la reducción de productos de degradación como (p-benzoquinona / hidroquinona y p-aminofenol) respectivamente [72, 73]. Las señales de los materiales PG5 y PG10 presentan un ligero corrimiento hacia la izquierda en comparación con la PANI, lo cual puede atribuirse al efecto de la adición de GO en el sistema. Por su parte, la Figura 5.18 (B) muestra el ciclo final de la síntesis de los materiales, pudiéndose observar un perfil bastante similar entre ellos, con un crecimiento del área bajo la curva (crecimiento de la película de polímero) en comparación con el ciclo 10.



Figura 5.18 Voltamperogramas Ciclo 10 (A) y Ciclo (B) 20 de PANI-GO y PANI

5.3.1 Microscopía óptica

En la Figura 5.19 se presentan las micrografías obtenidas de los 4 materiales sintetizados, así como un análisis de perfil transversal en tres dimensiones, con la intención de obtener un mejor análisis de la uniformidad de las películas sintetizadas.



Figura 5.19 Micrografías PANI, PG1, PG5 y PG10.

El material PANI presenta una mejor uniformidad en comparación a los materiales PANI-GO, ya que los materiales con GO muestran ligeras distorsiones en la uniformidad, las cuales pueden apreciarse con mayor facilidad en los análisis transversales. Este resultado es congruente con el obtenido en el análisis de Voltamperometría Cíclica, ya que la existencia de GO en la solución durante la síntesis de la película provoca una disminución de la concentración de anilina disponible cerca de la superficie del electrodo de trabajo, lo que conlleva una reducción de la uniformidad de crecimiento del polímero. A pesar de lo mencionado, la variación en la uniformidad de la película de los materiales que contienen GO es muy leve; no se generan aglomeraciones apreciables, y todas las películas muestran un crecimiento muy similar, por lo que el crecimiento de la película es satisfactorio.

5.3.2 Espectroscopia UV-vis

En la Figura 5.20 se muestran los espectros UV-vis de los materiales PANI y PANI-GO. En esta se presentan 2 señales características de la PANI, alrededor de 450 y 700 nm⁻¹, la primera banda de absorción se atribuye a la transición de banda π – π *, la segunda banda de absorción se debe a la formación del polarón o estados bipolarón para defectos cargados en la polianilina [76]. El material PG10 presentó mayor intensidad en el estudio, lo cual puede indicar una mejor conductividad y estabilidad en comparación con los materiales PG1 y PG5 [77]. El espectro del GO muestra dos señales típicas en torno a 235 y 310 nm⁻¹, correspondientes a las transiciones π - π * de C=C y n- π * de C=O respectivamente [81]. La señal típica de GO a 235 nm⁻¹ no aparece en el material PG1, lo que se atribuye a la baja carga de GO, mientras que en el material PG5 se aprecia una pequeña señal a esa longitud de onda. En el material PG10, la aparición de la señal es más notable (material con mayor carga de GO). Esto es un indicio de la formación del compósito PANI-GO.



Figura 5.20 Espectros UV-vis de PANIGO sintetizado a diferentes potenciales.

5.3.3 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier

En la Figura 5.21 se puede apreciar que todos los espectros FTIR cuentan con un perfil muy similar lo cual indica la buena reproducibilidad de las síntesis. Analizando el espectro de la PANI, la señal obtenida alrededor de 880 cm⁻¹ corresponde a una vibración de enlace C-H fuera del plano, es decir un cambio en el ángulo de uno de los enlaces C-H característicos de la PANI, la señal cercana a 1040 cm⁻¹ identifica un estiramiento el enlace N-H⁺, mientras que en 1285 cm⁻¹ se encuentra un pico representativo del estiramiento del enlace C-N. Las señales en 1480 y 1560 cm⁻¹ son características de la vibración de estiramiento C-C y C=N del anillo quinoide respectivamente, revelando las cadenas de PANI en su forma emeraldina base [76, 77]. Los espectros de los materiales modificados con GO muestran pequeños desplazamientos y ensanchamientos en las señales típicas de PANI, lo que se atribuye a la presencia de GO. La disminución de la intensidad de las señales típicas del PANI en los

Capítulo 5 Resultados

materiales PANI-GO indica la desaparición de los grupos funcionales debido a la reducción química causada por la unión del PANI al GO. La aparición de la señal alrededor de 1740 cm⁻¹ en los materiales PG1, PG5 y PG10 es también un indicativo de la unión del grupo carboxilo del GO con el nitrógeno de la cadena principal de PANI [74].



Figura 5.21 Espectros FTIR materiales PANI y PANI-GO

5.3.4 Espectroscopia Raman

Los espectros Raman de los materiales PANI, PG1, PG5 y PG10 se muestran en la Figura 5.22. Enfocándose en el espectro del material PANI, se pueden apreciar 4 señales, la primera a 1160 cm⁻¹ correspondiente a la flexión C-H del anillo quinoide de la PANI, el segundo a 1329 cm⁻¹ indica el estiramiento C-N⁺ del bipolarón, la tercera señal a 1500 cm⁻¹ corresponde a la flexión N-H de la estructura del bipolarón y la cuarta señal en 1585 cm⁻¹ indica el estiramiento C-C del anillo benzenoide. Estas 4 señales corroboran la formación de la PANI

y son acordes a lo reportado en literatura [82]. Los espectros de los materiales con GO presentan perfiles bastantes similares al de PANI pura, aunque presentan un ligero corrimiento en las señales, así mismo, conforme se aumenta la cantidad de GO en los materiales, la intensidad obtenida aumenta, en el material PG10 se puede apreciar un aumento sustancial de la intensidad lo cual puede deberse a las señales D y G típicas del GO, las cuales se encuentran alrededor de 1340 y 1590 cm⁻¹ respectivamente. Este comportamiento evidencia la presencia del GO y su interacción con el PANI, lo cual es consistente con los resultados del FTIR. Lo anterior mencionado sería un indicio más de la presencia de GO en los materiales [83].



Figura 5.22 Espectros Raman materiales PANI y PANI-GO

5.3.5 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Las micrografías SEM de los materiales PANI, PG1, PG y PG10 se muestran en la Figura 5.23. La morfología del material PANI se muestra Figura 5.23 (A), en la cual se observa el arreglo desordenado y poroso típico de la PANI, conformada por gránulos y fibras, lo cual comprueba que el crecimiento del polímero sucede de forma aleatoria [84]. En las imágenes de los materiales PG1, PG5 y PG10, Figuras 5.23 (B), (C) y (D) respectivamente, se puede apreciar una morfología bastante similar a la de PANI, con la diferencia en la formación de arrugas o aglomeraciones atribuidas a la presencia del GO (partes más claras de las imágenes). A pesar de la adición de GO, los materiales siguen manteniendo una morfología porosa, lo cual es de gran relevancia ya que este tipo de estructura facilita la penetración de iones de electrolito y cargas en la superficie del material activo, lo cual mejora la transferencia de electrones lo cual es de suma relevancia cuando estos materiales son utilizados como electrodos ya sea en capacitores o celdas de combustible [55]. Este resultado coincide con lo mostrado por los análisis previos de FTIR y Raman.



Figura 5.23 Micrografías SEM a 10,000 aumentos de los materiales PANI (A), PG1 (B), PG5 (C) y PG10 (D).

5.3.6 Prueba de mojabilidad (ángulo de contacto)

Los resultados obtenidos de las mediciones de mojabilidad de los materiales elaborados se presentan en la Tabla 5.7. Este análisis proporciona información valiosa debido a que muestra la afinidad de un sustrato con un líquido (en este caso con el agua), lo cual en procesos de difusión es de suma relevancia. Se puede apreciar que conforme se aumentó la cantidad de GO en el material, el ángulo de contacto disminuyó, lo cual significa una mejor afinidad con el líquido, lo cual provocaría una mejora en la difusión cuando se utilicen dichos materiales. La disminución del ángulo de contacto puede atribuirse al hecho de que la PANI es un polímero conductor formado por anillos de benceno y átomos de nitrógeno alternados, que tienen una carga positiva en su estado dopado. El GO tiene diferentes tipos de especies oxigenadas en su superficie. Estos grupos funcionales pueden interactuar formando puentes de hidrógeno, interacciones electrostáticas o incluso el potencial de formar enlaces covalentes con otras moléculas. Debido a esto, el compósito PANI-GO se vuelve más hidrófilo que el material PANI puro. De acuerdo con la literatura, si el ángulo de contacto es encuentra entre 10 ° y 90 °, el material en cuestión se considera hidrofílico, mientras que un valor arriba de los 90 ° significaría la obtención de un material de carácter hidrofóbico [85]. Existe evidencia asociada a que los materiales que presenten un ángulo de contacto menor tendrán un mejor valor de capacitancia y viceversa [86].

	PANI	PG1	PG5	PG10
Angulo de contacto	36.4 °	19.8 °	18.9 °	18.2 °
Naturaleza	Hidrofílica			

Tabla 5.7 Resultados de la prueba de mojabilidad

5.3.7 Voltamperometría cíclica

En la Figura 5.24 se muestran los voltamperogramas de los materiales PANI y PANI-GO, se puede apreciar que el área bajo la curva de los materiales va disminuyendo ligeramente conforme se aumenta la cantidad de GO adicionado, existe una relación entre esta área y la

capacidad de carga de los materiales, a mayor área, mejor capacidad de carga, por lo cual el material PG10 el que presenta menor área (menor capacidad de carga), los materiales PG1 y PG5 presentan un área bastante similar aunque ligeramente menor que la PANI, lo cual indica que a mayor cantidad de GO añadido en la síntesis, menor capacidad de carga de la película PANI-GO [72].



Figura 5.24 Voltamperogramas de caracterización PANI y PANI-GO

Para corroborar lo mencionado anteriormente, se realizó el cálculo de la Capacitancia especifica (Cs) [F/g] utilizando la siguiente ecuación:

$$Cs = \frac{\int idV}{m\Delta VS} \qquad Ecuación 5$$

Donde $\int i dV$ corresponde al área bajo la curva del voltamperograma, *m* es la masa activa del electrodo [g], ΔV es la ventana de potencial utilizada, es decir el V_{final} - V_{inicial} [V] y *S* corresponde a la velocidad de escaneo [V/s].

Una vez conocido el valor de la Capacitancia especifica, se calculó la Energía especifica (E) [Wh/kg] de los materiales mediante la siguiente ecuación:

$$E = \frac{1}{2} * Cs * (\Delta V * 2) \qquad Ecuación 6$$

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5.8, en la cual podemos corroborar que el material con menos Cs es el PG10 mientras que el material PG5 es el más cercano al valor de la PANI pura. Este resultado es esperado debido a que generalmente un material puro presentará una mejor capacidad de carga debido a que presenta menos imperfecciones o impurezas estructurales, las cuales interfieren con el proceso de conducción eléctrica. Es por esto por lo que los materiales PANI-GO, al ser materiales compuestos, presentan mas defectos en su estructura, dificultando de esta manera la conductividad y por ende la capacidad de carga del material. A pesar de esto, la diferencia entre los valores es relativamente pequeña, al existir variación de solo unas cuantas unidades.

Material	Capacitancia especifica (Cs) [F/g]	Energía especifica (E) [Wh/kg]
PANI	127.79	153.35
PG1	123.17	147.80
PG5	126.06	151.27
PG10	120.79	144.95

Tabla 5.8 Resultados de Capacitancia y Energía Especifica materiales PANI-GO

5.3.8 Prueba de estabilidad

Se sometieron los 4 materiales a 500 ciclos de carga y descarga utilizando una velocidad de barrido muy elevada, mediante Voltamperometría cíclica con la finalidad de simular el desgaste que tendrían durante su vida útil y poder ver que tantas propiedades lograron retener o perder. Después de estos ciclos se volvieron a realizar Voltamperometrías cíclicas a las

Capítulo 5 Resultados

mismas condiciones utilizadas después de la síntesis. Los voltamperogramas obtenidos se muestran en la Figura 5.25, en la cual se puede apreciar una disminución en las intensidades de las señales y en el área bajo la curva de estas, lo cual es normal debido al desgaste al que fueron sometidas. En esta imagen se observa que el material PG10 presenta una señal bastante similar a la de la PANI, lo cual indica que su desgaste fue menor en comparación con los materiales PG1 y PG5.



Figura 5.25 Voltamperogramas después de prueba de rendimiento materiales PANI y PANI-GO

En la Tabla 5.9 se muestran los resultados de capacitancia y energía específica, así como el % de perdida después de la prueba de estabilidad. Este resultado se relaciona con lo mencionado anteriormente en los resultados previos a la prueba de estabilidad, ya que una de las principales razones para sintetizar materiales combinados es la de mejorar propiedades como la estabilidad o ciclabilidad, aunque para ello se obtenga un decremento en otras propiedades como por ejemplo la capacidad de carga. En esta tabla podemos corroborar que el material PG10 fue el que menos perdida tuvo, lo cual es un indicio de su buena estabilidad y del posible efecto del GO en la PANI debido a que este es el material con mayor carga de

GO de los sintetizados. Los resultados obtenidos de esta prueba son congruentes con lo reportado en la literatura para este tipo de compositos (PANI-GO) y de acuerdo con el diagrama de Ragone, los materiales obtenidos caerían dentro de la clasificación para un posible uso como baterías o celdas de combustible [58, 59].

 Tabla 5.9 Resultados de Capacitancia y Energía Especifica Materiales PANI-GO después

 de prueba estabilidad

Material	Capacitancia especifica	Energía especifica (E)	Perdida (%)
	(Cs) [F/g]	[Wh/kg]	
PANI	68.10	81.72	46.7
PG1	47.00	56.41	61.8
PG5	56.08	67.30	55.5
PG10	65.62	78.74	45.6

De acuerdo con los resultados obtenidos de las caracterizaciones de los compósitos PG1, PG5 y PG10, se optó por utilizar el material PG10 para la síntesis de los electrocatalizadores, debido a que este material fue el que presentó mejores resultados en las pruebas de mojabilidad y estabilidad, por lo que se considera que su desempeño podría ser mejor en comparación con los demás materiales PANI-GO sintetizados.

5.4 Síntesis nanopartículas de Níquel y Pd.

5.4.1 Dispersión dinámica de la luz

En la Figura 5.26 se muestran las distribuciones de tamaño de partículas de las pruebas realizadas a las nanopartículas de Ni sintetizadas mediante el método de reducción química de sales metálicas. Obteniendo un promedio de las 3 mediciones, se puede concluir que se cuenta con un tamaño de partícula promedio de 87.12 nm. Este resultado es bueno ya que

cae por debajo de los 100 nm, lo cual es una mejora en comparación con lo reportado anteriormente de cerca de 130 nm.



Figura 5.26 Distribución de tamaño de partícula de nanopartículas Ni.

En la Figura 5.27 se muestran las distribuciones de tamaño de partículas de las pruebas realizadas a las nanopartículas de Pd sintetizadas mediante el método de reducción química de sales metálicas. Al realizar un promedio de las 3 mediciones, se puede concluir que se cuenta con un tamaño de partícula promedio de 100.89 nm. Este resultado es aceptable ya que es muy cercano a 100 nm, medida máxima para poder ser considerada como nanopartículas.



Figura 5.27 Distribución de tamaño de partícula de nanopartículas Pd.

5.5 Síntesis de electrocatalizadores PANI-GO-Ni, PANI-GO-Pd y PANI-GO-Ni-Pd.

En la Figura 5.28 se muestran los voltamperogramas del ciclo 10 de la síntesis de los electrocatalizadores monometálicos y bimetálicos, así como el de PANI-GO el cual servirá de referencia. En la imagen se pueden apreciar las señales típicas de la formación de la PANI, alrededor de 0.3 V y 0.9 V en la parte anódica y 0.4 V y -.01 V en la parte catódica, así como el ligero corrimiento de las señales debido a la presencia del GO. El electrocatalizador de Ni presenta un crecimiento de la película bastante similar al material de PANI-GO mientras que los materiales que contienen Pd presentan un aumento en la intensidad de las señales, lo cual se puede atribuir a la presencia de las nanopartículas de Pd en la solución de síntesis, debido a las propiedades conductoras del Pd, se mejora la transferencia de energía entre el electrodo y la solución, provocando un crecimiento más eficiente del polímero (en comparación con el material PANI-GO) [87].



Figura 5.28 Voltamperogramas de síntesis de electrocatalizadores monometálicos y bimetálico.

5.5.1 Voltamperometría cíclica PANI-GO-Ni, PANI-GO-Pd y PANI-GO-Ni-Pd.

Una vez sintetizados los electrocatalizadores, se realizó una prueba de Voltamperometría Cíclica para visualizar el efecto de la adición de las nanopartículas metálicas en las propiedades del material. En la Figura 5.29 se muestran los voltamperogramas obtenidos, en los cuales se puede apreciar de manera más clara el efecto de la adición de las nanopartículas metálicas.

Los electrocatalizadores monometálicos y bimetálicos presentan un perfil diferente al del compósito PANI-GO, lo cual se considera un indicativo de la presencia de Ni y Pd en los materiales. El material PANI-GO-Ni presentó la mayor área bajo la curva, mientras que el material bimetálico fue el que presentó menor área. El material PANI-GO-Pd presentó un perfil bastante similar al del compósito PANI-GO. Como se mencionó anteriormente en esta

sección, el área bajo la curva es indicativo de la capacidad de carga del material, a mayor área, mayor capacidad de carga y viceversa.

El material PANI-GO-Ni presenta una mayor capacidad de carga mientras que el material PANI-GO-Ni-Pd es el que presenta la menor capacidad de carga de los electrocatalizadores sintetizados. Este resultado puede ser un indicio de cuál de los electrocatalizadores presentará mayor actividad catalítica, ya que un material más activo catalíticamente hablando presenta una mejor transferencia de carga, y a su vez una mejor transferencia de carga puede verse reflejada en una mayor capacidad de carga.



Figura 5.29 Voltamperogramas de síntesis de electrocatalizadores monometálicos.

Se realizó el cálculo de la Capacitancia especifica (Cs) [F/g] y Energía especifica (E) [Wh/kg] de los materiales mediante las ecuaciones 5 y 6 presentadas anteriormente en este capítulo.

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5.10, en la cual podemos corroborar que el material con menos Cs es el catalizador bimetálico mientras que el material PANI-GO-Ni es el que mayor Cs presenta, siendo inclusive superior a los resultados obtenidos para el composito PG10 mostrados anteriormente. Esto puede atribuirse a la presencia del metal (Ni) el cual provoca una mejora en la actividad catalítica lo que se ve reflejado en una mejor transferencia de carga en comparación con el compósito PANI-GO [88]. Los resultados de los catalizadores que contienen Pd (PANI-GO-Pd y PANI-GO-Ni-Pd) fueron bajos en comparación con el material PANI-GO-Ni, debido posiblemente a una mala dispersión de las nanopartículas de Pd durante la síntesis, lo cual provocaría una disminución de la actividad catalítica del material. Esto último debe corroborarse realizado un estudio morfológico de los electrocatalizadores.

Material	Capacitancia especifica	Energía especifica (E)
	(Cs) [F/g]	[Wh/kg]
PANI-GO-Ni	137.73	165.27
PANI-GO-Pd	105.09	126.11
PANI-GO-Ni-Pd	94.74	113.69

Tabla 5.10 Resultados de Capacitancia y Energía Especifica electrocatalizadores

5.6 Reacción de reducción de Oxígeno.

Con la intención de explorar la actividad de los electrocatalizadores en la reacción de reducción de oxígeno, se realizó primeramente una Voltamperometría cíclica utilizando una solución H₂SO₄ 0.5 M saturada de O₂. Los resultados de este análisis se muestran en la Figura 5.30, en la cual podemos observar que los materiales muestran respuestas electroquímicas, lo cual indica que los materiales presentan actividad en la reacción de reducción de oxígeno [53].



Figura 5.30 Voltamperogramas en una solución H₂SO₄ 0.5 M saturada de O₂ de electrocatalizadores monometálicos.

Se realizó un análisis de Voltamperometría de Barrido Lineal probando los 4 materiales, PANI-GO, PANI-GO-Ni, PANI-GO-Pd y PANI-GO-Ni-Pd; dicho análisis se llevó a cabo también en una solución H₂SO₄ 0.5 M saturada de O₂ y utilizando un electrodo de referencia de Ag/AgCl. Con la intención de poder comparar los resultados obtenidos en el análisis con aquellos reportados en la literatura, se realizó el ajuste para poder presentar los resultados vs electrodo de hidrogeno reversible (RHE por sus siglas en ingles). Las curvas de polarización de la reacción de reducción de oxígeno obtenidas se muestran en la Figura 5.31. Cabe recordar que una curva a un potencial más positivo es indicativa de una mejor actividad catalítica, debido a que la barrera que el sistema debe de romper para iniciar la reducción de oxígeno será menor. El material con mejor desempeño fue el electrocatalizador PANI-GO-Ni, al presentar un potencial de inicio de reducción de 0.96 V vs RHE, mientras que el material con peor resultado es el PANI-GO-Ni-Pd al presentar un potencial de inicio de reducción de 0.82 V vs RHE. La mejora en la actividad catalítica del catalizador PANI-GO- Ni se atribuye a que el Ni tiene una mayor afinidad química hacia el oxígeno en comparación con el Pd, debido a esto se vuelve más sencillo la interacción entre el electrocatalizador y el oxígeno en el medio, provocando una mejora en la adsorción del Oxígeno, lo cual ayuda a disminuir la cantidad de energía necesaria para iniciar la reacción [89]. Por el otro lado, se cree que el catalizador con Pd, al ser menos afín al oxígeno, requiere de mayor energía eléctrica para poder iniciar la reacción, es decir, es menos activo catalíticamente hablando. El electrocatalizador PANI-GO presentó valores bastante aceptables con respecto a la RRO, lo cual puede atribuirse a la presencia del N en la cadena polimérica (formación de puentes de hidrogeno), así como a la presencia de grupos oxigenados debido al GO (interacción entre compuestos oxigenados y el oxígeno de la reacción) [90]. El material PANI-GO-Ni-Pd presenta la menor actividad catalítica, esto se puede atribuir a la presencia de ambos metales, lo cual puede provocar interacciones desfavorables o una dilución de sitios activos del material más activo electroquímicamente hablando. De acuerdo con la literatura, el resultado obtenido típicamente para electrodos de Pt/C es de alrededor de 0.9 a 0.95 V vs RHE, por lo que los resultados obtenidos son muy cercanos al material comercial [53, 91, 92].



Figura 5.31 Voltamperometría de barrido lineal para la reacción de reducción de oxígeno en una solución H₂SO₄ 0.5 M saturada de O₂.

Otro factor que sirve pare valuar el desempeño del catalizador en la reacción de reducción de oxígeno es el valor de potencial de media onda $E_{1/2}$, el cual es el potencial necesario para alcanzar la mitad de la densidad de corriente límite [93, 94]. En la tabla 5.11 se muestran los resultados del desempeño catalítico de los electrocatalizadores probados en la reacción de reducción de oxígeno.

Material	Potencial de inicio	Potencial de media onda
	(V)	E _{1/2} (V)
PANI-GO	0.89	0.78
PANI-GO-Ni	0.96	0.88
PANI-GO-Pd	0.85	0.74
PANI-GO-Ni-Pd	0.82	0.67

Tabla 5.11 Desempeño catalítico de los electrocatalizadores en RRO

De acuerdo con los resultados, el material PANI-GO-Ni presenta la mejor actividad catalítica para la RRO. Este resultado confirma lo mencionado en la sección de voltamperometría cíclica de los electrocatalizadores en la cual se mencionó que se esperaba que el material PANI-GO-Ni presentara mayor actividad debido a la curva obtenida. Estos valores son bastante similares a los reportados para el electrocatalizador comercial 20% Pt/Vulcan, cuyo valor de potencial de inicio de reducción ronda los 0.9 - 0.95 V y un potencial de media onda de 0.84 V \pm 0.03 V [95, 96].

5.6.1 Gráficos de Tafel

Con los datos obtenidos de la reacción de reducción de oxígeno se realizaron los gráficos de Tafel de cada material. La gráfica de Tafel es una representación gráfica logarítmica que se utiliza para analizar la cinética de las reacciones electroquímicas, especialmente en el contexto de la reacción de reducción de oxígeno (RRO). Para realizar este análisis se graficó el logaritmo de la intensidad de corriente contra el potencial vs RHE. En la figura 5.32 se puede apreciar el perfil de los 4 materiales probados en la reacción de reducción de oxígeno, debido a que la RRO sucede en el cátodo, los valores tomados para la obtención de la pendiente de Tafel serán aquellos que se encuentren en el rango de 1 a 0.75 V (área sombreada en el gráfico).



Figura 5.32 Gráfico de Tafel de los electrocatalizadores sintetizados.

En la Figura 5. 33 se muestran las gráficas de Tafel con la pendiente de Tafel de los 4 electrocatalizadores probados en la RRO. El valor de la pendiente de Tafel es un indicio de la cinética de la reacción electroquímica, ya que, valores de pendientes altos se traducen en una cinética de transferencia de carga más lenta o ineficiente, mientras que un valor de pendiente bajo significa una mejor cinética química. De la Figura 5. 33 se puede apreciar que el material con mayor pendiente de Tafel es el material PANI-GO-Ni (-134 mV/dec), lo cual indica que el mecanismo de reacción llevado a cabo por este material es más lento en comparación a los demás. Por otra parte, el material con menor pendiente de Tafel fue el catalizador PANI-GO-Pd (-64 mV/dec), lo cual indica que el Pd provoca una cinética más rápida, es decir, una vez que se inicia la RRO, la evolución de la reacción es más rápida en
comparación con los demás materiales [97]. Esto puede atribuirse a una mejor interacción del Pd con los intermediarios de reacción, en comparación con el Ni. Por su parte, el material PANI-GO-Ni-Pd presentó un valor intermedio de -88 mV/dec en comparación con los valores de los electrocatalizadores monometálicos. El material PANI-GO obtuvo un valor de -78 mV/dec, el cual en el papel es un buen resultado, indicando una buena cinética de reacción del material para la RRO. Lo anterior puede atribuirse a la buena estabilidad y sinergia del compósito, debido a que una buena estructura favorece la transferencia de carga, mejorando así la evolución de la reacción [98, 99]. Los valores negativos de las pendientes hacen referencia a un proceso de reducción.



Figura 5.33 Pendientes de Tafel A) PANI-GO, B) PANI-GO-Ni, C) PANI-GO-Pd y D) PANI-GO-Ni-Pd.

El coeficiente de transferencia de carga permite conocer la simetría de la barrera de energía, lo cual sirve para conocer la facilidad que tienen los reactivos para pasar a productos durante una reacción química. Un valor alto de este coeficiente indica una formación de productos favorable, mientras que un valor bajo indicaría lo contrario. Con los datos obtenidos del grafico de Tafel se realizó el cálculo de este coeficiente. En la tabla 5.12 se muestran tanto las pendientes de Tafel como los coeficientes de transferencia de los 4 electrocatalizadores sintetizados, así como también los valores de referencia para el material 20 % Pt/Vulcan, con la intención de comparar los resultados obtenidos.

 Tabla 5.12 Resultados de pendiente de Tafel y coeficiente de transferencia de carga de electrocatalizadores sintetizados.

Material	Pendiente de Tafel (mV/dec)	Coeficiente de transferencia de carga (na)
PANI-GO	-78	0.758
PANI-GO-Ni	-134	0.441
PANI-GO-Pd	-64	0.924
PANI-GO-Ni-Pd	-88	0.672
20% Pt/Vulcan [96, 100]	-70 a -60	0.844 - 0.985

Se puede apreciar que el material PANI-GO-Pd presentó el mejor resultado en este análisis, lo cual indica una mejor cinética de reacción en comparación con los demás materiales, inclusive presentó un resultado dentro del rango a lo reportado para el catalizador comercial 20% Pt/Vulcan, lo cual es un resultado prometedor, que necesita ser validado con más pruebas y técnicas de caracterización, para un posible uso en cátodos de celdas de combustible. Por otro lado, el material PANI-GO-Ni presentó el peor resultado, evidenciando una cinética más lenta. Este resultado contrasta con lo mostrado anteriormente ya que el material PANI-GO-Ni había resultado el más activo catalíticamente hablando y el material PANI-GO-Pd el menos activo. Esto puede explicarse de la siguiente manera, el material

PANI-GO-Ni requiere menos energía para poder iniciar la RRO, en comparación con el material PANI-GO-Pd, lo cual hace más activo catalíticamente hablando al material PANI-GO-Ni, pero una vez iniciada la reacción, el material PANI-GO-Ni presenta una cinética más lenta, mientras que el material PANI-GO-Pd presenta una cinética más rápida lo cual se traduce en una menor transferencia de carga y por ende una evolución más eficiente de la RRO [101]. El material bimetálico, PANI-GO-Ni-Pd presentó resultados intermedios en comparación con los materiales bimetálicos, lo cual requiere ser estudiado más a fondo para poder discernir si es favorable el uso de Ni y Pd combinados.

6. CONCLUSIONES

La síntesis del GO fue corroborada con los resultados de las diversas técnicas de caracterización que se le realizaron. El análisis FTIR evidenció la presencia de grupos funcionales oxigenados en los materiales GO sintetizado. Los difractogramas de los materiales GO muestran las señales típicas, distancia interplanar y tamaño de cristalito correspondientes a materiales de óxido de grafeno. Los resultados de espectroscopía Raman mostraron la existencia de imperfecciones en el material, siendo un indicio de la buena oxidación del grafito y la inserción de grupos oxigenados. Las micrografías SEM del GO mostraron la morfología típica de láminas para este material.

La síntesis de PANI mediante el método electroquímico se realizó satisfactoriamente. Los voltamperogramas obtenidos durante la síntesis muestran los picos característicos correspondientes a la PANI. Los resultados de Espectroscopía UV-vis mostraron que los materiales sintetizados presentan las señales típicas de la PANI, siendo los materiales preparados a 0.9 V y 1.0 V los que muestran señales más nítidas. El análisis FTIR de los materiales de PANI muestran las señales características de la PANI, lo cual corrobora la formación del polímero durante la síntesis. Se concluyó el utilizar 1.0 V como potencial de síntesis por ser uno de los mejores en cuanto a los resultados mostrados, además, se decidió bajar el número de ciclos de 30 a 20 ya que se consideró suficiente el crecimiento de la película con 20 ciclos.

La síntesis del compósito PANI-GO se realizó de manera satisfactoria utilizando la voltametría cíclica con los siguientes parámetros: 20 ciclos, -0.2 V a 1.0 V de ventana de potencial y 0.05 V/s como velocidad de escaneo. A su vez, se realizaron diferentes materiales PANI-GO variando la carga de GO (PG1, PG5 y PG10). Las micrografías ópticas de los compósitos PANI-GO mostraron que los materiales cuentan con una superficie uniforme y no logra verse alguna afectación significativa que se pueda atribuir a la presencia del GO. Los espectros UV-vis de los compósitos mostraron las señales características de la PANI.

Los espectros FTIR de los compósitos muestran las señales típicas de la PANI. La existencia de la señal a 1740 cm⁻¹ en los materiales PG1, PG5 y PG10 es indicativo de la unión del grupo carboxilo del GO con el nitrógeno de la cadena principal de PANI. El análisis Raman de los materiales PANI y PANI-GO evidenció la presencia de PANI y GO al presentarse señales típicas de ambos compuestos en los materiales. Las Micrografías SEM de los materiales PANI-GO materiales presentaron una morfología porosa y mostraron evidencia de la adición del GO en la PANI. La prueba de mojabilidad mostró que a mayor cantidad de GO, la mojabilidad del material mejoraba, lo cual se espera favorezca la difusión de los reactivos durante la reacción de reducción de oxígeno. Los voltamperogramas de los compósitos PANI-GO mostraron una buena área bajo la curva, se realizó el cálculo de la capacitancia obteniéndose que todos los materiales presentan valores similares o acordes a lo reportado en literatura el material PANI. Los materiales PANI y PANI-GO fueron sometidos a una prueba de estabilidad, para validar la perdida de propiedades al someter los materiales a 500 ciclos de carga y descarga, el material PG10 presentó la mejor estabilidad al presentar la menor perdida (45 %) de todos los materiales. De acuerdo con los resultados obtenidos, el material PG10 fue el seleccionado para usarse para la producción de los electrocatalizadores con -nanopartículas de metal.

Se realizó la síntesis de nanopartículas de Ni y Pd mediante reducción química de sales. Los resultados de la distribución del tamaño de partícula fueron de 87 nm y 100 nm respectivamente, lo cual es un resultado satisfactorio.

Se realizó la síntesis de los electrocatalizadores monometálicos obteniéndose los perfiles esperados. No se percibió afectación significativa por la adición de las nanopartículas metálicas en el crecimiento de la película. Se realizaron voltamperometrías cíclicas para evaluar la capacidad de carga de los materiales, el material PANI-GO-Ni presentó la mayor cantidad de carga especifica mientras que el material PANI-GO-Ni-Pd obtuvo la menor carga especifica.

Para probar el desempeño de los catalizadores en la reacción de reducción de oxígeno, los materiales fueron sometidos a una Voltamperometría cíclica en presencia de O₂, obteniéndose evidencia de que todos los electrocatalizadores presentan actividad para la reducción de oxígeno. Se realizaron pruebas de Voltamperometría de barrido lineal en la cual se comprobó que el material PANI-GO-Ni presenta la mayor actividad catalítica en la reacción de reducción de oxígeno, al obtener un desempeño muy similar al material comercial 20% Pt/Vulcan, mientras que el material PANI-GO-Pd presentó la actividad más baja. Se realizó el cálculo de las pendientes de Tafel para poder obtener información sobre la cinética de la reacción, los resultados revelaron que el material PANI-GO-Ni presentó la cinética más taja. Comparando los resultados de la pendiente de Tafel y el coeficiente de transferencia de carga, el material PANI-GO-Ni presentó un desempeño bastante similar a lo reportado en literatura para el catalizador comercial 20% Pt/Vulcan, lo cual es un resultado prometedor para un posible uso como cátodo en celdas de combustible.

Se recomienda realizar más técnicas de caracterización a los electrocatalizadores obtenidos para sustentar lo expuesto en este trabajo, entre las cuales se encuentra Microscopia Electrónica de Barrido y análisis elemental EDX para poder validar la morfología y la cantidad de metal en el material. Análisis de estabilidad de los electrocatalizadores para validar si la presencia del metal tiene algún efecto en eta propiedad. Espectroscopia de Impedancia para poder obtener mas información electroquímica de los electrocatalizadores.

También se sugiere (para futuros proyectos) el probar los materiales en un arreglo de celda de etanol directo y utilizar los electrocatalizadores tanto en el ánodo como en el cátodo para evaluar su desempeño en la reacción de oxidación del alcohol y en la reacción de reducción de oxígeno.

BIBLIOGRAFÍA

[1] R. Sheldon, "Metrics of green chemistry and sustainability: past, present, and future", *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, vol. 6, no. 1, pp. 32-48, Nov. 2017. [Online]. Disponible doi:10.1021/acssuschemeng.7b03505

[2] C. Xu, P. Shen, D. Yuan, S. Wang, "Direct alcohol fuel cell", *International Journal of Electrochemistry*, vol. 2011, art. 736594, Feb. 2012. [Online]. Disponible doi.org/10.4061/2011/736594.

[3] H. Corti, E. Gonzalez, *Direct alcohol fuel cells: Materials, performance, durability and applications*, Springer Netherlands, 2014, accesado el 12 Dic. 2020. [Online]. Disponible doi: 10.1007/978-94-007-7708-8.

[4] Y. Wang, S. Zou, W. Cai, "Recent Advances on Electro-Oxidation of Ethanol on Pt- and Pd-Based Catalysts: From Reaction Mechanisms to Catalytic Materials", *Catalysts*, vol 5, no. 3, pp. 1507-1534, Sep. 2015. [Online]. Disponible doi: 10.3390/catal5031507.

[5] Y. Wang, G.-F. Long, J.-H. Piao, Z.-Y. Fu, Z.-X. Liang, "Facile synthesis strategy of Ni core Pt shell electrocatalyst for oxygen reduction reaction", *Journal of Energy Chemistry*, vol. 37, Mar. 2019, pp. 192–196. [Online]. Disponible doi: 10.1016/j.jechem.2019.03.015.

[6] S. Patchkovskii, J. S. Tse, S. N. Yurchenko, L. Zhechkov, T. Heine & G. Seifert, "From the cover: Graphene nanostructures as tunable storage media for molecular hydrogen", *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 102, no. 30, pp. 10439–10444, Jul. 2005. [Online]. Disponible doi: 10.1073/pnas.0501030102

[7] E. Bayram, G. Yilmaz, S. Mukerjee, "A solution-based procedure for synthesis of nitrogen-doped graphene as an efficient electrocatalyst for oxygen reduction reactions in

acidic and alkaline electrolytes", *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 192, pp. 26-34, Sep. 2016. [Online]. Disponible doi: 10.1016/j.apcatb.2016.03.043

[8] K. Kakaei, H. Gharibi, "Palladium nanoparticle catalysts synthesis on grapheme in sodium dodecyl sulfate for oxygen reduction reaction", *Energy*, vol. 65, pp. 166-171, Feb. 2014, [Online]. Disponible doi: 10.1016/j.energy.2013.12.005.

[9] C. Deming, R. Mercado, J. Lu, V. Gadiraju, M. Khan, S. Chen, "Oxygen electroreduction catalyzed by palladium nanoparticles supported on nitrogen doped graphene quantum dots: impacts of nitrogen dopants", *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, vol. 4, pp. 6580-6589, Oct. 2016. [Online]. Disponible doi: 10.1021/acssuschemeng.6b01476.

[10] M. A. F. Akhairi & S. K. Kamarudin, "Catalysts in direct ethanol fuel cell (DEFC): An overview", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 7, pp. 4214–4228, Feb. 2016. [Online]. Disponible doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.12.145.

[11] B. Urhan, H. Doğan, E. Çepni, M. Eryiğit, Ü. Demir, T. Özer, "Ni(OH)₂electrochemically reduced graphene oxide nanocomposites as anode electrocatalyst for direct ethanol fuel cell in alkaline media", *Chemical Physics Letters*, vol. 763, art. 138208, Ene. 2021. [Online]. Disponible doi: 10.1016/j.cplett.2020.138208.

[12] M. Calderón, L. Mesa, "Principios de funcionamiento y construcción de una celda de combustible de ácido fosfórico (PAFC)", Scientia et Technica, vol. 2, no. 25, Ago. 2004.
[Online]. Disponible doi: 10.22517/23447214.7209.

[13] R. Whitwam, "Ceramic fuel cells could be the future of green, at-home power and heat generation", 4 de Junio 2014, accesado el 15 Dic. 2020. [Figura]. Disponible en: https://www.extremetech.com/extreme/183690-ceramic-fuel-cells-could-be-the-future-of-green-at-home-power-and-heat-generation

[14] C. Otero, (2010). Fuel-cell, 15 de Agosto 2010, accesado el 10 Ene. 2021. [Figura].Disponible en: http://tecnociencia-tecnopedia.blogspot.com/2010/08/fuel-cells-o-celdas-de-combustible.html

[15] J. B. Jones, R. E. Dugan, Ingeniería termodinámica, México, Prentice Hall Hispanoamericana, 1997, pp. 132-156.

[16] S. Sen Gupta, J. Datta, "An investigation into the electro-oxidation of ethanol and 2propanol for application in direct alcohol fuel cells (DAFC's)", Journal of Chemical Sciences, vol. 117, pp. 337-344, Jul. 2005. [Online]. Disponible doi: 10.1007/BF02708448

[17] W. J. Pech, "Desarrollo de una celda de etanol directo (DEFC)", tesis de maestría, CONACYT, Centro de Investigación Científica de Yucatán, Mérida, May. 2011, Yucatán, accesado 12 Enero 2021. [Online]. Disponible en: https://cicy.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1003/1732/1/PCER_M_Tesis_2011 _Wilian_Pech.pdf

[18] F. Ross, J. Lipkowski, J. Wiley, *Electrocatalysis*, New York, Ed. Wiley-VCH, 1998.

[19] G. Hoogers, Fuel Cell Technology Handbook. CRC Press, Sep. 2002.

[20] B.C. Brodie, "Sur le poids atomique du graphite", *Annales de Chimie et de Physique.*, vol. 59, pp. 466–472, 1860.

[21] L. Staudenmaier, "Verfahren zur darstellung der graphitsaure", *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.*, vol. 31, no. 2, pp. 1481–99, Ago 1898. [Online]. Disponible doi: 10.1002/cber.18980310237

[22] W. Hummers, R. Offeman, "Preparation of graphitic oxide", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 80, no. 6, pp. 1339, Mar. 1958. [Online]. Disponible doi: 10.1021/ja01539a017

[23] K. Novaselov, A. Geim, S. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. Dubonos, I. Grigorieva, A.
Firsov, "Electric field effect in atomically thin carbon films", *Science*, vol. 306, no. 5696, pp. 666-669, Oct. 2004. [Online]. Disponible doi: 10.1126/science.11028

[24] S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney & E. A. Stach, "Graphene-based composite materials", *Nature*, vol. 442, pp. 282–286, Jul. 2006.
[Online]. Disponible doi: 10.1038/nature04969

[25] J. Osorio, "Preparación de materiales grafénicos para su uso como electrodos en sistemas electroquímicos de almacenamiento de energía", tesis de maestría, Instituto Nacional del Carbón, Universidad de Oviedo, Oviedo, 2016. [Online]. Disponible en: http://digibuo.uniovi.es/dspace/bitstream/10651/39066/6/TFM_JM%20Osorio%20Mancilla .pdf

[26] D.R. Dreyer, S. Park, Ch. W. Bielawski, R. S. Ruoff, "The chemistry of graphene Oxide", *Chemical Society Reviews*. vol. 39, no. 1, pp. 228–240, Ene. 2010. [Online]. Disponible doi: 10.1039/B917103G

[27] M. Anju, N. K. Renuka, "Graphene-dye hybrid optical sensors", *Nano-Structures and Nano-Objects*, vol. 17, pp. 194-217, Feb. 2019. [Online]. Disponible doi: 10.1016/j.nanoso.2019.01.003

[28] X.-Y. Wang, A. Narita, K. Müllen, "Precision synthesis versus bulk-scale fabrication of graphenes", *Nature Reviews Chemistry*, vol. 2, no. 1, art 0100, pp. 1-10, Dic. 2017. [Online]. Disponible doi: 10.1038/s41570-017-0100

[29] M. Raji, N. Zari, R. Bouhfid, A. Kacem, (2019). Chemical preparation and functionalization techniques of graphene and graphene oxide, in *Functionalized Graphene Nanocomposites and Their Derivatives*, Elsevier, 2018, ch. 1, pp. 1-20. [Online]. Disponible doi: 10.1016/C2017-0-00309-9

[30] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau & G. Alan, "Electrical-conductivity in doped polyacetylene", *Physical Review Letter*, vol. 39, no. 17, pp. 1098-1101, Oct. 1977. [Online]. Disponible doi: 10.1103/PhysRevLett.39.1098

[31] A.G. MacDiarmid, "Synthetic metals: A novel role for organic polymers (Nobel lecture)", *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 40, pp. 2581–2590, Jul. 2001.
[Online]. Disponible doi: 10.1002/1521-3773(20010716)40:14<2581::AID-ANIE2581>3.0.CO;2-2

[32] A. Guiseppi-Elie, "Electroconductive hydrogels: Synthesis, characterization and biomedical applications", *Biomaterials*, vol. 31, no. 10, pp. 2701–2716, Abr. 2010. [Online]. Disponible doi: 10.1016/j.biomaterials.2009.12.052

[33] L. Huang, L. O. T. Gainkam, V. Caveliers, C. Vanhove, M. Keyaerts, P. Baetselier, A. Bossuyt, H. Revets & T. Lahoutte, "SPECT imaging with 99mTc-labeled EGFR-specific nanobody for in vivo monitoring of EGFR expression", *Molecular Imaging and Biology*, vol. 10, pp. 167-175, Jun. 2008. [Online]. Disponible doi: 10.1007/s11307-008-0133-8

[34] B. Lakard, L. Ploux, K. Anselme, F. Lallemand, S. Lakard & M. Nardin, "Effect of ultrasounds on the electrochemical synthesis of polypyrrole, application to the adhesion and growth of biological cells", *Bioelectrochemistry*, vol. 75, no. 2, pp. 148–157, Jun. 2009.
[Online]. Disponible doi: 10.1016/j.bioelechem.2009.03.010

 [35] M. Josefowicz, L. T. Yu, J. Perichon, R. Buvet, "Recently Discovered Properties of Semiconducting Polymers", *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, no. 22, pp. 1187-1195. 1969. [Online]. Disponible doi: 10.1002/polc.5070220251

[36] R. Balint, N. J. Cassidy, S. H. Cartmell, "Conductive polymers: Towards a smart biomaterial for tissue engineering", *Acta Biomaterial*, vol. 10, no. 6, pp. 2341–2353, Jun. 2014. [Online]. Disponible doi: 10.1016/j.actbio.2014.02.015

[37] T. H. Qazi, R. Rai, A. R. Boccaccini, "Tissue engineering of electrically responsive tissues using polyaniline-based polymers: A review", *Biomaterials*, vol. 35, no. 33, pp. 9068-9086, Nov. 2014. [Online]. Disponible doi: 10.1016/j.biomaterials.2014.07.020

[38] D. W. Hatchett, M. Josowicz, J. Janata, "Comparison of chemically and electrochemically synthesized polyaniline films", *Journal of Electrochemical Society*, vol. 146, no. 12, pp. 4535-4538, 1999. [Online]. Disponible doi: 10.1149/1.1392670

[39] A. Borriello, V. Guarino, L. Schiavo, M. A. Alvarez-Perez, L. Ambrosio, "Optimizing PANI doped electroactive substrates as patches for the regeneration of cardiac muscle", *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, vol. 22, no. 4, pp. 1053–1062, Mar. 2011. [Online]. Disponible doi: 10.1007/s10856-011-4259-x

[40] L. Zhang, H. Peng, Z. D. Zujovic, P. A. Kilmartin, J. Travas-Sejdic, "Characterization of polyaniline nanotubes formed in the presence of aminoacids", *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 208, pp. 1210-1217, May. 2007. [Online]. Disponible doi: 10.1002/macp.200700013

[41] M. Garduño, "Fabricación de nanopartículas metálicas para aplicaciones fotovoltaicas", tesis de maestría, Esc. Sup. Ing. Mec. Elec., Instituto Politécnico Nacional, México, Ciudad de México, May. 2011, accesado el 23 Dic. 2020. [Online]. Disponible en:

https://www.virtualpro.co/biblioteca/fabricacion-de-nanoparticulas-metalicas-para-aplicaciones-fotovoltaicas

[42] M.Z.F. Kamarudin, S.K. Kamarudin, M.S. Masdar, W.R.W. Daud, "Review: Direct ethanol fuel cells", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 22, pp. 9438-9453, Jul. 2013. [Online]. Disponible doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.07.059.

[43] J.K. Nørskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, J.R. Kitchin, T. Bligaard, H. Jónsson, "Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode", *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, no. 46, pp. 17886–17892, Nov. 2004. [Online]. Disponible doi: 10.1021/jp047349j.

[44] K. Wang, F. Wang, Y. Zhao, W. Zhang, "Surface-tailored PtPdCu ultrathin nanowires as advanced electrocatalysts for ethanol oxidation and oxygen reduction reaction in direct ethanol fuel cell", *Journal of Energy Chemistry*, vol. 52, pp. 251-261, Ene. 2021. [Online]. Disponible doi: 10.1016/j.jechem.2020.04.056.

[45] R. Bashyam & P. Zelenay, "A class of non-precious metal composite catalysts for fuel cells", *Nature*, vol. 443, no.7107, pp. 63–66, Sep. 2006. [Online]. Disponible doi: 10.1038/nature05118.

[46] T. Lopes, E. Antolinia, E.R. Gonzalez, "Carbon supported Pt–Pd alloy as an ethanol tolerant oxygen reduction electrocatalyst for direct ethanol fuel cells", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 20, pp. 5563-5570, Oct. 2008. [Online]. Disponible doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.05.030.

[47] Y. Hu, J. Jin, P. Wu, H. Zhang & C. Cai, "Graphene–gold nanostructure composites fabricated by electrodeposition and their electrocatalytic activity toward the oxygen reduction and glucose oxidation", *Electrochemical Acta*, vol. 56, no. 1, pp. 491–500, Dic. 2010. [Online]. Disponible doi: 10.1016/j.electacta.2010.09.021

[48] K. Mohanraju, V. Sreejith, R. Ananth & L. Cindrella, "Enhanced electrocatalytic activity of PANI and CoFe₂O₄ /PANI composite supported on graphene for fuel cell applications", *Journal of Power Sources*, vol. 284, pp. 383–391, Jun. 2015. [Online]. Disponible doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.03.025

[49] Y. Zhao, R. Fan, Z. Chen, Q. Zhao, J. Li1, L. Yang, J. Xue1, "Engineering beneficial structures and morphologies of M-N-C oxygen-reduction catalysts derived from different metal-containing precursors", *Ionics*, vol. 24, pp. 1733-1744, Nov. 2017. [Online]. Disponible doi: 10.1007/s11581-017-2346-9.

[50] D. Macías Ferrer, "Diseño de electrocatalizadores bimetálicos sobre materiales de carbono nanoestructurado para celdas de combustible", tesis doctoral, Dep. Est. Pos. Inv, Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, Madero, Tamps., 2018, accesado 20 Nov. 2020. [Impresión física].

[51] V. Hassanzadeha, M. A. Sheikh-Mohsenib, B. Habibia, "Catalytic oxidation of ethanol by a nanostructured Ni-Co/RGO composite: Electrochemical construction and investigation", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 847, pp. art. 113200, Ago. 2019. [Online]. Disponible doi:

[52] E. Pereyra Laguna, "Materiales híbridos a base de grafeno, polianilina y nanopartículas de oro para bioceldas de combustible", tesis doctoral, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Cuernavaca, Mor., 2020, accesado el 21 Nov. 2020. [Online]. Disponible en: http://riaa.uaem.mx/xmlui/bitstream/handle/20.500.12055/1152/PELEGL09T.pdf?sequence =1&isAllowed=y

[53] J. Barrios, P. Peña, A. Hernández-Gordillo, L. Desdín, A. Puente, L. Echegoyen, E. Reguera, "In situ aniline-polymerized interfaces on GO–PVA nanoplatforms as bifunctional supercapacitors and pH-universal ORR electrodes", *ACS Applied Energy Materials*, vol. 3, no. 5, pp. 4727-4737, Abr. 2020. [Online]. Disponible doi: 10.1021/acsaem.0c00361.

[54] Aquino, C., Nagaoka, D., Machado, M., Cândido, E., da Silva, A., Camargo, P., Domingues, S. "Chemical versus Electrochemical: what is the best synthesis method to ternary GO/WO₃NW/PAni nanocomposites to improve performance as supercapacitor?" *Electrochimica Acta*, vol 356, pp. 136786, Oct. 2020. [Online]. Disponible doi:10.1016/j.electacta.2020.1367

[55] Tokgoz, S., Firat, Y., Akkurt, N., Pat, S., Peksoz, A. "Energy storage and semiconducting properties of polyaniline/graphene oxide hybrid electrodes synthesized by one-pot electrochemical method". *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 135, pp. 106077, Nov. 2021. [Online] Disponible doi:10.1016/j.mssp.2021.106077

[56] K. Kakaei, M. Rahnavardi, "Synthesis of nitrogen-doped reduced graphene oxide and its decoration with high efficiency palladium nanoparticles for direct ethanol fuel cell", *Renewable Energy*, vol. 163, pp. 1277-1286, Ene. 2021. [Online]. Disponible doi: 10.1016/j.renene.2020.09.043

[57] G. Zamiri, A.S.M.A. Haseeb, S. G. Krishnan, A. Numan, P. Jagadish, M. Khalid, "Ternary nanocomposite cathodes based on 3D graphene-Ag nanoparticle-polyaniline for hybrid electrochemical energy device", *Synthetic Metals*, vol. 282, pp. 116932, Oct. 2021. [Online]. Disponible doi: 10.1016/j.synthmet.2021.116932

[58] M. Gandara, E. S. Gonçalves, "Electrochemical performance of carbon fiber / PANI / GO. Electrodes for energy storage devices: Supercapacitors", *ECS Meeting Abstracts*, vol. MA2021-02, pp. 507, Oct. 2021. [Online] Disponible doi: 10.1149/MA2021-024507mtgabs

[59] M. Gandara, C. Dalmolin, E.S. Gonçalves, "Physicochemical interactions between polyaniline and graphene oxide: the reasons for the stability of their chemical structure and thermal properties", *Materials Today Chemistry*, vol. 22, pp. 100627, Dic. 2021. [Online]. Disponible doi: 10.1016/j.mtchem.2021.100627

[60] O. C. Altıncı, B. K. Körbahti, "Graphene oxide-polyaniline conducting composite film deposited on platinum-iridium electrode by electrochemical polymerization of aniline: Synthesis and environmental electrochemistry application", *Applied Surface Science Advances*, vol. 7, pp. 100212, Feb. 2022. [Online]. Disponible doi: 10.1016/j.apsadv.2022.100212

[61] J. Guerrero, F, Caballero, "Graphene oxide powders with different oxidation degree, prepared by synthesis variations of the Hummers method", *Materials Chemistry and Physics*, vol. 153, pp. 209-220, Mar. 2015. [Online]. Disponible doi: 10.1016/j.matchemphys.2015.01.005

[62] L. Maldonado Larios, "Electrodeposito de Polianilina en sustratos semiconductores y su aplicación en proceso de remediación de colorantes", tesis de maestría, DeP. Est. Pos. Inv. Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, Madero, Tamps., 2018, accesado 10 Sep. 2021.[Impresión física].

[63] N. R. N. Roselina, A. Azizan, "Ni nanoparticles: Study of particles formation and agglomeration", *Procedia Engineering*, vol. 41, pp. 1620-1626. Ago. 2012. [Online]. Disponible doi: 10.1016/j.proeng.2012.07.359

[64] O. Morelos Santos, "Síntesis y caracterización de nanopartículas de Ni-Fe a partir de surfactantes poliméricos", tesis de maestría. Div. Est. Pos. Inv. Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, Madero, Tamps., 2015, accesado 10 Ago. 2022. [Impresión física].

[65] Fuente, E., Menéndez, J., Díez, M., Suárez, D., Montes-Morán, M. "Infrared Spectroscopy of Carbon Materials: A Quantum Chemical Study of Model Compounds". *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, no. 26, pp. 6350–6359, Jun. 2003. [Online] Disponible doi:10.1021/jp027482g

[66] Sun, S., Wang, P., Wang, S., Wu, Q., Fang, S. "Fabrication of MnO₂/nanoporous 3D graphene for supercapacitor electrodes", *Materials Letters*, vol. 145, pp. 141–144, Abr. 2015. Disponible doi: 10.1016/j.matlet.2015.01.061

[67] Malard, L., Pimenta, M., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M. "Raman spectroscopy in graphene", *Physics Reports*, vol. 473, no. (5-6), pp. 51–87, Abr. 2009. Disponible doi: 10.1016/j.physrep.2009.02.003

[68] Tuinstra, F., Koenig, J. "Raman Spectrum of Graphite", *The Journal of Chemical Physics*, vol. 53, no. 3, pp. 1126–1130. Nov. 1969. Disponible doi:10.1063/1.1674108

[69] Brownson, D., Kampouris, D., Banks, C. "Graphene electrochemistry: fundamental concepts through to prominent applications", *Chemical Society Reviews*, vol. 41, no. 21, pp. 6944-6976, Ago. 2012. Disponible doi: 10.1039/c2cs35105f

[70] W. Gul, S. R. Akbar Shah, A. Khan, N. Ahmad, S. Ahmed, N. Ain, A. Mehmood, B. Salah, S. S. Ullah, R. Khan, "Synthesis of graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (rGO) and their application as nano-fillers to improve the physical and mechanical properties of medium density fiberboard". *Frontiers in Materials*, vol. 10, 1206918, Jun. 2023. [Online]. Disponible doi: 10.3389/fmats.2023.1206918

[71] H. Saleem, M. Haneef, H. Y. Abbasi, Synthesis route of reduced graphene oxide via thermal reduction of chemically exfoliated graphene oxide. *Materials Chemistry and Physics*, vol. 204, pp. 1–7, Ene. 2018. [Online]. Disponible doi: 10.1016/j.matchemphys.2017.10.020

[72] Masters, J., Sun, Y., MacDiarmid, A., Epstein, A. "Polyaniline: Allowed oxidation states", *Synthetic Metals*, vol. 41, no. 1-2, pp. 715–718. Abr. 1991. [Online]. Disponible doi:10.1016/0379-6779(91)91166-8

[73] Yang, H., Bard, A. "The application of fast scan cyclic voltammetry. Mechanistic study of the initial stage of electropolymerization of aniline in aqueous solutions", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 339, no. 1-2, pp. 423–449, Nov. 1992. [Onljne]. Disponible doi:10.1016/0022-0728(92)80466-h

[74] Planes, G., Rodríguez, J., Miras, M., García, G., Pastor, E., Barbero, C. "Spectroscopic evidence for intermediate species formed during aniline polymerization and polyaniline degradation", *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 12, no. 35, pp. 10584, Jul. 2010. [Online]. Disponible doi: 10.1039/c002920c

[75] I. Su-II, L. Hyeon-Seok, "Low Temperature Synthesis of Transparent, Vertically Aligned Anatase TiO₂ Nanowire Arrays: Application to Dye Sensitized Solar Cells,", *Bulletin of the Korean Chemical Society*, vol. 33, no. 6, pp. 1989–1992, Jun. 2012. [Online]. Disponible doi: 10.5012/bkcs.2012.33.6.1989

[76] D. Saini, T. Basu, "Synthesis and characterization of nanocomposites based on polyaniline-gold/graphene nanosheets", *Applied Nanoscience*, vol. 2, pp. 467-479, Feb. 2012. [Online]. Disponible doi: 10.1007/s13204-012-0059-y

[77] A. Sayah, F. Habelhames, A. Bahloul, B. Nessark, Y. Bonnassieux, D. Tendelier, "Electrochemical synthesis of polyaniline-exfoliated graphene composite films and their capacitance properties", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 818, pp. 26-34, Abr. 2018. [Online]. Disponible doi: 10.1016/j.jelechem.2018.04.016

[78] M. Trchova, I. Sedenkova, E. Tobolkova, J. Stejskala. "FTIR spectroscopic and conductivity study of the thermal degradation of polyaniline films", *Polymer Degradation and Stability*, vol. 86, pp. 179-185, Oct. 2004. [Online]. Disponible doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2004.04.011

[79] S. Dhibar, C. K. Das, "Electrochemical performances of silver nanoparticles decorated polyaniline/graphene nanocomposite in different electrolytes", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 635, pp. 486-497, Dic. 2015. [Online]. Disponible doi: 10.1016/j.jallcom.2015.08.158

[80] B. Li, W. Tang, D. Sun, B. Li, Y. Ge, X. Ye, W. Fang, "Electrochemical manufacture of graphene oxide/polyaniline conductive membrane for antibacterial application and electrically enhanced water permeability", *Journal of Membrane Science*, vol. 640, pp. 119844, Sep. 2021. [Online]. Disponible doi: 10.1016/j.memsci.2021.119844

[81] G. Sangiliyandi, H. Jae, A. Dayem, P. Vasu, K. Jin-Hoy, "Oxidative stress-mediated antibacterial activity of graphene oxide and reduced graphene oxide in Pseudomonas aeruginosa", *International Journal of Nanomedicine*, vol. 7, pp. 5901-5914, Oct. 2012. [Online]. Disponible doi: 10.2147/IJN.S37397

[82] M. Baibarac, I. Baltog, S. Lefrant, J.Y. Mevellec, O. Chauvet, "Polyaniline and carbon nanotubes-based composites containing whole units and fragments of nanotubes", *Chemistry of Materials*, vol. 15, no. 21, pp. 4149-4156, Sep. 2003. [Online]. Disponible doi: 10.1021/cm021287x

[83] S. Wang, T. Gao, Y. Li, S. Li, G. Zhow, "Fabrication of vesicular polyaniline using hard templates and composites with graphene for supercapacitor", *Journal of Solid-State Electrochemistry*, vol. 21, pp. 705-714, Mar. 2016. [Online]. Disponible doi: doi.org/10.1007/s10008-016-3410-5

[84] Q. Chen, X. Miao, Y. Liu, X. Zhang, S. Chen, Z. Chen, Y. Chen, J. Lin, Y. Zhang, "Polyaniline electropolymerized within template of vertically ordered polyvinyl alcohol as electrodes of flexible supercapacitors with long cycle life", *Electrochimica Acta*, vol. 390, 138819, Sep. 2021. [Online]. Disponible doi: 10.1016/j.electacta.2021.138819 [85] C. W. Peng, K. C. Chang, C. J. Weng, M. C. Lai, C. H. Hsu, S. C. Hsu, J. M. Yeh, "Nano-casting technique to prepare polyaniline surface with biomimetic superhydrophobic structures for anticorrosion application", *Electrochimica Acta*, vol. 95, pp. 192–199, Abr. 2013. [Online]. Disponible doi: 10.1016/j.electacta.2013.02.016

[86] S. Shaikh, F. Shaikh, A. Shaikh, M. Ubaidullah, A. Al-Enizi, H. Pathan, "Electrodeposited more-hydrophilic nano-nest polyaniline electrodes for supercapacitor application", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 149, 109774, Feb. 2021. [Online]. Disponible doi: 10.1016/j.jpcs.2020.109774

[87] A. Balboa, U. Páramo, J. Melo, J. Verde, N. Gallardo, "Effect of Graphene Oxide Addition on the Properties of Electrochemically Synthesized Polyaniline–Graphene Oxide Films", *Polymers*, vol. 16, no. 12, 1677, Jun. 2024. Disponible doi: doi.org/10.3390/polym16121677

[88] G. Fortunato, F. de Lima, G. Maia, "Oxygen-reduction reaction strongly electrocatalyzed by Pt electrodeposited onto graphene or graphene nanoribbons", *Journal of Power Sources*, vol. 302, pp. 247–258, Nov. 2015. [Online]. Disponible doi:10.1016/j.jpowsour.2015.10.069.

[89] X. Ge, A. Sumboja, D. Wuu, T. An, B. Li, F. W. T. Goh, T. S. A. Hor, Y. Zong and Z. Liu, (2015), Oxygen Reduction in Alkaline Media: From Mechanisms to Recent Advances of Catalysts. *ACS Catalysis.*, vol. 5, no. 8, pp. 4643–4667, Ago. 2015. [Online]. Disponible doi: 10.1021/acscatal.5b00524

[90] N. Roy, S. Yasmin, A. K. Mohiuddin, S. Jeon, "Pyridinic and Pyrrolic-N induced carbon nanotubes support bimetallic oxide nanoparticles as high-performance electrocatalysts for oxygen reduction reaction", *Applied Surface Science Advances*, vol. 19. 100517, Dic. 2023. [Online]. Disponible doi: 10.1016/j.apsadv.2023.100517

[91] X. Yang, M. Wang, M. J. Zachman, H. Zhou, Y. He, S. Liu, H.-Y. Zang, Z. Feng, G. Wu, "Binary Atomically Dispersed Metal-Site Catalysts with Core–Shell Nanostructures for O₂ and CO₂ Reduction Reactions", *Small Science*, vol. 1, 2100046, Ago. 2021. [Online]. Disponible doi: 10.1002/smsc.202100046

[92] K. Wang, F. Wang, Y. Zhao, W. Zhang, "Surface-tailored PtPdCu ultrathin nanowires as advanced electrocatalysts for ethanol oxidation and oxygen reduction reaction in direct ethanol fuel cell", *Journal of Energy Chemistry*, vol. 5, pp. 251-261, Ene. 2021. [Online]. Disponible doi: 10.1016/j.jechem.2020.04.056

[93] J. Wang, C.-X. Zhao, J.-N. Liu, D. Ren, B.-Q. Li, J.-Q. Huang, Q. Zhang, "PtZn nanoparticles supported on porous nitrogen-doped carbon nanofibers as highly stable electrocatalysts for oxygen reduction reaction", *Nano Materials Science*, vol. 5, no. 3, pp. 313–318, Sep. 2023. [Online]. Disponible doi: 10.1016/j.nanoms.2022.04.001

[94] A. Brouzgou, S. Song, Z.-X. Liang, P. Tsiakaras, "Non-Precious Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Media: Latest Achievements on Novel Carbon Materials", *Catalysts*, vol. 6, no. 10, 159, Oct. 2016. [Online]. Disponible doi: 10.3390/catal6100159

[95] J. Quílez-Bermejo, C. González-Gaitán, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós, "Effect of carbonization conditions of polyaniline on its catalytic activity towards ORR. Some insights about the nature of the active sites," *Carbon*, vol. 119, pp. 62–71, Ago. 2017. [Online]. Disponible doi: 10.1016/j.carbon.2017.04.015

[96] M. Ruan, J. Liu, P. Song, W. Xu, "Meta-analysis of commercial Pt/C measurements for oxygen reduction reactions via data mining", *Chinese Journal of Catalysis*, vol. 43, no. 1, pp. 116-121, Ene. 2022. [Online]. Disponible doi: 10.1016/S1872-2067(21)63854-8

[97] H. Shen, E. Gracia-Espino, J. Ma, K. Zang, J. Luo, L. Wang, S. Guo, "Synergistic Effects between Atomically Dispersed Fe–N–C and C–S–C for the Oxygen Reduction Reaction in Acidic Media", *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 56, no. 44, pp. 13800–13804, Oct. 2017. [Online]. Disponible doi:10.1002/anie.201706602

[98] E. Borja Arco, "Estudios electrocinéticos de nuevos electrocatalizadores de metales de transición para la reacción de reducción de oxígeno y su aplicación como cátodo en una celda de combustible de membrana electrolítica polimérica", tesis de maestría, Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, Querétaro, Querétaro, 2004, accesado el 20 de Junio de 2024. [Online]. Disponible en: https://cideteq.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1021/56/1/Estudios%20electrocin %C3%A9ticos%20de%20nuevos%20electrocatalizadores%20de%20metales%20de%20tra nsici%C3%B3n%20para%20la%20reacci%C3%B3n%20de%20reducci%C3%B3n%20de %20ox%C3%ADgeno%20y%20su%20aplicaci%C3%B3n%20como%20c%C3%A1todo% 20en%20una%20celd.pdf

[99] I. A. Pasti, N. M. Gavrilov, S.V. Mentus, "Potentiodynamic Investigation of Oxygen Reduction Reaction on Polycrystalline Platinum Surface in Acidic Solutions: The Effect of the Polarization Rate on the Kinetic Parameters", *International Journal of Electrochemical Science*, vol, 7, pp. 11076 – 11090, Nov. 2012. [Online]. Disponible doi: 10.1016/S1452-3981(23)16928-8

[100] B. Ruiz-Camacho, J. A. Palafox-Segoviano, P. J. Pérez Díaz, A. Medina-Ramírez,
"Synthesis of supported Pt nanoparticles by sonication for ORR: Effect of the graphene oxide-carbon composite", Hydrogen Energy, vol. 45, no. 51, pp. 26027-26039, Jul. 2021.
[Online]. Disponible doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.03.143

[101] O. van der Heijden, S. Park, R. E. Vos, J. J. J. Eggebeen, M. T. M. Koper, "Tafel Slope Plot as a Tool to Analyze Electrocatalytic Reactions", ACS Energy Letters, vol. 9, no. 4, pp. 1871–1879, Abr. 2024. [Online]. Disponible doi: 10.1021/acsenergylett.4c00266