

**ESTUDIO DEL SISTEMA POLINITROANILINA-OXIDO DE GRAFENO COMO
MATERIAL PARA ELECTRODOS DE SUPERCAPACITORES**

**YESENIA PINZÓN SIERRA
VIVIANA MARCELA SUAREZ LEAL**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2015

**ESTUDIO DEL SISTEMA POLINITROANILINA-OXIDO DE GRAFENO COMO
MATERIAL PARA ELECTRODOS DE SUPERCAPACITORES**

YESENIA PINZÓN SIERRA

VIVIANA MARCELA SUAREZ LEAL

**Trabajo de Grado para optar al título de
Ingeniero Químico**

Director:

MARTHA JULIANA BARAJAS MENESES
Ingeniera Química. PhD

Codirector:

GUSTAVO EMILIO RAMÍREZ CABALLERO
Ingeniero Químico. PhD

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

2015

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresamos sinceros agradecimientos:

A la universidad Industrial de Santander, por darnos el privilegio de formar parte de la familia universitaria.

A nuestra directora, Dra. Martha Juliana Barajas Meneses, su fe en nosotras, su comprensión, su esmero, su dedicación y su constante apoyo nos permiten después de mucho esfuerzo este gran logro.

Al Dr. Ángel Meléndez por la gestión realizada en el laboratorio de electroquímica del Parque Tecnológico Guatiguará, por su incondicional apoyo y aportes brindados a lo largo de esta investigación.

Al Laboratorio de Ambiental de la escuela de Ingeniería Química, por permitirnos un espacio para la realización de pruebas, especialmente al ingeniero Guillermo Acero por sus recomendaciones y aportes durante la realización de este trabajo.

A los técnicos del Laboratorio de Procesos de la escuela de Ingeniería Química, en especial a Eduardo y Wilson por su apoyo y colaboración para la realización de este proyecto.

Al Laboratorio de Microscopía, ubicado en el Parque Tecnológico de Guatiguará por permitirnos realizar los análisis morfológicos necesarios de este trabajo, en especial al Dr. Carlos Ríos.

Al técnico Ambrosio Carrillo, de la escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencias de Materiales por su colaboración a lo largo de la investigación.

Y a todas aquellas personas que de una u otra forma colaboraron desinteresadamente en la realización de este proyecto.

DEDICATORIA

A Dios primeramente por siempre acompañarme en cada uno de los caminos de mi vida, ser mi fuerza en los momentos difíciles y permitir que mis sueños se hagan realidad.

A mis maravillosos padres, Alfredo Pinzón y Martha Sierra, ellos son mi orgullo, mi apoyo, mi pilar, mi fuerza y mi motivo para seguir adelante. Siempre creyeron en mí, me han dado lo mejor de ellos, me han dado todo el amor y la confianza que un padre puede darle a su hijo y me han mostrado que el Amor de Padres es incondicional y nunca se agota.

A mis hermanas Danna y Yurani, esos angelitos que alegraron mi vida con su llegada, por su compañía, consejos y el gran amor que me brindan.

A mi familia en general y a todos mis amigos que estuvieron ahí apoyándome, me brindaron una palabra de aliento y compartieron tantos momentos conmigo.

Yesenia Pinzón Sierra

DEDICATORIA

A Dios por ser mi guía durante este proceso de formación personal y profesional, por darme la fortaleza de seguir luchando por mis metas y sueños, por regalarme la sabiduría y el entendimiento para cumplir mis compromisos, por la fuerza de levantarme cada vez que tropezaba y enseñarme una lección detrás de cada una de ellas y por haber enviado a mi vida ángeles que con su aportes, consejos y compañía colaboraron en la culminación de esta etapa de mi vida.

A mis maravillosos padres Martin Suarez e Irene Leal que gracias a su amor, apoyo incondicional, esfuerzo, consejos y por creer siempre en mí encontré la fortaleza para alcanzar este logro.

A mi hermano Héctor y demás familiares por su compañía y siempre alegrar mi vida con su presencia.

A mis amigos que estuvieron presentes en los fracasos y en las victorias quienes con sus oraciones, bromas, paseos y largas jornadas de estudio hicieron más agradable este camino.

Viviana Marcela Suárez Leal

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	18
1. CONCEPTOS TEÓRICOS.....	22
1.1. MATERIALES DE ELECTRODO	22
1.1.1. Materiales basados en carbono.....	22
1.1.2. Polímeros conductores (PC).....	23
1.2. MECANISMOS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA	24
1.2.1. Mecanismo de doble capa eléctrica.....	24
1.2.2. Mecanismo de pseudocapacitancia.....	24
1.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICAS Y ANALÍTICAS	25
1.3.1 Voltamperometría cíclica (VC).....	25
1.3.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM)	28
1.3.3 Espectroscopia de infrarrojo (IR).....	29
1.4. MATERIALES PARA ELABORACIÓN DE LOS ELECTRODOS DE ESTUDIO	30
1.4.1. Polinitroanilina (PNA)	30
1.4.2. Oxido de grafeno (GO).....	31
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	32
2.1. ETAPA DE SÍNTESIS	33
2.1.1. Síntesis del GO.	33
2.1.2. Síntesis de la PNA	34
2.1.3. Síntesis de la PNA dopada con GO.....	34
2.1.4. Preparación de los electrodos de pasta de grafito	34

2.2. ETAPA DE CARACTERIZACIÓN	35
2.2.1. Microscopia electrónica de barrido (SEM)	35
2.2.2. Espectroscopia de infrarrojo	35
2.2.3. Voltamperometría cíclica	36
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS	37
3.1. MATERIALES SINTETIZADOS	37
3.2. RESULTADOS POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	37
3.3. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS POR VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA	39
3.4. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA	42
4. CONCLUSIONES	45
CITAS	46
BIBLIOGRAFIA	4651
ANEXOS	53

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Hiperconjugación de las cadenas poliméricas y orbital π solapados	23
Figura 2. Configuración de los electrodos en una celda electroquímica para la voltamperometría.....	26
Figura 3. Voltamperograma cíclico típico en un proceso de óxido-reducción.	27
Figura 4. Ejemplos de curvas voltamperométricas de supercondensadores	28
Figura 5. Estructura de la PNA.....	30
Figura 6. Modelo estructural del óxido de grafeno.....	31
Figura 7. Metodología desarrollada.....	32
Figura 8. PNA sintetizada	37
Figura 9. SEM de los polímeros sintetizados	38
Figura 10. Voltamperograma para el electrodo de PNA	39
Figura 11. Voltamperograma para el electrodo del sistema PNA-GO.....	40
Figura 12. Voltamperograma de los diferentes electrodos de trabajo.....	41
Figura 13. Espectro infrarrojo del óxido de grafeno.....	42
Figura 14. Espectro infrarrojo de la PNA y el sistema PNA-GO	43

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Características de los mecanismos de almacenamiento de carga	25
--	----

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A. Frecuencias de absorción de algunos grupos funcionales	53
ANEXO B. Instrumentación para etapa de caracterización.....	54
ANEXO C. Microanálisis de la composición de la PNA.....	56
ANEXO D. Microanálisis de la composición del sistema PNA-GO	57

RESUMEN

TÍTULO: ESTUDIO DEL SISTEMA POLINITROANILINA-OXIDO DE GRAFENO COMO MATERIAL PARA ELECTRODOS DE SUPERCAPACITORES*

AUTORES: YESENIA PINZÓN SIERRA**
VIVIANA MARCELA SUAREZ LEAL

PALABRAS CLAVES: polinitroanilina, oxido de grafeno, electrodo, voltamperometría, capacitancia, supercapacitores.

DESCRIPCIÓN:

El objetivo del presente estudio es investigar la implementación de la polinitroanilina como sustituto de PANI y el uso de materiales conductores como el óxido de grafeno, en la fabricación de electrodos para supercapacitores. El polímero se sintetizó químicamente mediante polimerización oxidativa en medio ácido, utilizando cloruro de hierro como agente oxidante. Este polímero fue modificado por medio del dopaje con óxido de grafeno.

Los productos de síntesis fueron caracterizados utilizando microscopia electrónica de barrido (SEM), Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR), y voltamperometría Cíclica. Los resultados de este estudio indicaron que el óxido de grafeno interactúa químicamente con la polinitroanilina pero la capacitancia resultó levemente mayor al de la polinitroanilina pura debido a que el área encerrada por la curva del voltamperograma, resultó mayor para el material dopado en comparación al de la polinitroanilina pura. Este aumento es una evidencia del dopado de la PNA con oxido de grafeno. Pero este aumento no es suficiente para considerar el sistema polinitroanilina-oxido de grafeno como un buen material para electrodos de supercapacitores.

Con esto concluimos que a pesar de la interacción, el grupo nitro presente en la estructura del polímero conductor removió la densidad electrónica del material estudiado, disminuyendo su conductividad lo que resulta en pobres propiedades capacitivas para el sistema polinitroanilina y óxido de grafeno.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química: Director: Dra Martha Juliana Barajas Meneses

ABSTRACT

TITLE: STUDY POLINITROANILINA-GRAPHENE OXIDE SYSTEM AS ELECTRODE MATERIAL FOR SUPERCAPACITORS*

AUTHORS: YESENIA PINZÓN SIERRA**
VIVIANA MARCELA SUAREZ LEAL

KEYWORDS: polynitroaniline, graphene oxide, electrode, voltammetry, capacitance, supercapacitors.

DESCRIPTION:

The goal of this study is to investigate the implementation of Polinitroaniline as a substitute of polyaniline and the use of conductive materials such as graphene oxide in the manufacture of electrodes for supercapacitors. The polymer is chemically synthesized by oxidative polymerization in acidic medium, using ferric chloride as an oxidizing agent. This polymer was modified by the doping of graphene oxide.

Synthesized products were characterized using Scanning Electron Microscopy (SEM), Infrared Fourier Transform Spectroscopy (FTIR), and Cyclic Voltammetry. The results of this study indicated that there is a chemical interaction between the graphene oxide and the polinitroaniline but the capacitance resulted to be slightly higher to the observed pure polinitroaniline because the area enclosed by the curve of the voltammogram area was greater for the doped material compared to pure polinitroanilina. This increase is evidence of doping of the graphene oxide PNA. But this increase is not sufficient to consider polinitroanilina graphene-oxide system as a good material for electrodes of supercapacitors.

The authors conclude despite the chemical interaction, the nitro group present in the structure of the conductive polymer in the polymer removed the electronic density of the studied material, turning out to be a system with poor capacitive properties.

* Degree Work. Research Mode.

** Physical-Chemical Engineering Faculty. Chemical Engineering School. Director: Dra Martha Juliana Barajas Meneses

NOMENCLATURA

- i. (PNA) Polinitroanilina
- ii. (PANI) Polianilina
- iii. (GO) oxido de grafeno
- iv. (PTFE) politetrafluoroetileno
- v. (PC) Polímeros conductores
- vi. (VC) Voltamperometría cíclica
- vii. (IR) Infrarrojo
- viii. (SEM) Microscopia electrónica de barrido
- ix. (mL) Volumen en mililitros
- x. (°C) Temperatura en grados Celsius.
- xi. (CNT) Nanotubos de carbono
- xii. (IR) Espectroscopia de infrarrojo
- xiii. (mV/s) Milivoltios por segundo
- xiv. (μm) Micrómetros [10^{-6} m]
- xv. (g) Peso en gramos

INTRODUCCIÓN

En los últimos años, la amenaza de una terminación cada vez más cercana de los combustibles fósiles y la repercusión de estos en el ambiente, está obligando a la sociedad a mirar hacia energías alternativas. Los capacitores y las baterías forman parte de un amplio conjunto de energías alternativas. Mientras que los capacitores despliegan un alto almacenamiento de potencia y una baja densidad de energía, las baterías muestran un alto almacenamiento de energía pero un bajo almacenamiento de potencia. Estos equipos de almacenamiento no tienen buen funcionamiento cuando una alta demanda de energía y potencia es requerida. Pero una sinergia de las propiedades de los capacitores y las baterías, es lograda a través de los supercapacitores. Los supercapacitores son una alternativa de energía prometedora debido a su alto almacenamiento de potencia y energía que los hace atractivos para sistemas electrónicos que se hacen cada vez más necesarios para reemplazar las fuentes de energía no renovables.

La supercapacitancia de los electrodos se logra a través de dos mecanismos, siendo el primero basado en capacitancia de doble capa a través de la separación de cargas iónicas y electrónicas en la interface entre el electrodo y el electrolito. Este es logrado a través de materiales basados en carbón puesto que tienen propiedades excelentes como alta conductividad, alta área superficial, y buena resistencia a la corrosión. El segundo mecanismo es a través de una pseudocapacitancia, en el cual especies activas son reducidas u oxidadas rápida y reversiblemente en la superficie del electrodo. Aquí resultan muy útiles los óxidos metálicos y polímeros conductores (PC) como la polianilina (PANI), politiofeno y polipirrol y sus derivados.

Antiguamente se pensaba en polímeros, como materiales aislantes incapaces de llegar a conducir la electricidad y solo se estudiaban sus propiedades físicas y mecánicas. En 1975, un afortunado error estudiantil, que consistió en la adición de sustancias no convencionales al medio de reacción, permitió establecer un notable aumento en las propiedades eléctricas de los polímeros, además de proporcionar una nueva ruta de síntesis por vía química para la obtención de estos materiales [1].

El sistema de PANI en conjunto con materiales basados en carbón ha sido estudiado y se ha demostrado la sinergia que ocurre entre estos materiales dando como resultado altos valores de capacitancia en comparación a estos materiales cuando trabajan por separado. Por ejemplo, un electrodo preparado a partir de polvos de carbón poroso usando como adhesivo el polifluoruro de vinilideno en una solución de N-metilpirrolidinona y cargado con PANI electroquímicamente a través de una voltametría cíclica entre -0.2 y 0.8 V, resultó tener mejor capacitancia en comparación al del carbón poroso. El electrodo modificado con PANI resultó tener una capacitancia de 160F/g mientras que el electrodo sin PANI resultó con una capacitancia de 90F/g [2].

En otra investigación cinco clases de electrodos fueron preparados. El primero siendo preparado a partir de carbón activado y politetrafluoroetileno (PTFE) como adhesivo, el segundo correspondía a solo PANI, el tercero fue preparado mezclando anilina y carbón activado, y polimerizando la anilina en presencia de Persulfato de Amonio, mientras que el cuarto fue preparado mezclando PANI y carbón activado. Finalmente, el quinto fue preparado mezclando el tercer electrodo con más carbón activado. Las supercapacitancias medidas fueron 48F/g, 3.4 F/g, 136 F/g, 35 F/g, y 34F/g, respectivamente. Estos resultados muestran que el tercer electrodo donde la polimerización de la anilina ocurrió en presencia del

carbón activado presentó mejores propiedades capacitivas. Este comportamiento se puede explicar debido a una mayor interacción entre el carbón activado y PANI que es favorecida durante la reacción de polimerización [3].

En otro estudio, electrodos preparados mezclando grafito, PTFE como adhesivo y PANI dopada con hojas de óxido de grafeno (GO), a una razón de 0.1 de GO a PANI, exhibió una capacitancia de 531 F/g, mientras que la capacitancia para el electrodo de PANI pura fue de 216F/g. PANI dopada con GO fue preparada a través de la polimerización de la anilina en presencia de GO. La conductividad de este material fue de 10 S/cm y fue atribuida al intercalado laminar del GO y PANI [4]. En otro trabajo de los mismos autores, se estudió el efecto del tamaño del grafito para preparar el GO y la razón de GO a PANI. Se observó que cuando la razón de GO a PANI aumenta por encima de 0.015 las capacitancias disminuyen dramáticamente. Una máxima capacitancia de 746 F/g se obtuvo cuando se partió de un grafito de 12500 mesh y una máxima capacitancia de 627F/g cuando se partió de un grafito de 500 mesh [5]. Estos resultados demuestran que las variables de tamaño del grafito y la razón de GO a PANI interactúan afectando la capacitancia de los electrodos.

Finalmente, electrodos basados en negro de acetileno y PTFE como adhesivo y material activo basado en PANI polimerizada en presencia de grafeno fueron preparados mostrando una capacitancia de 1126 F/g. Los autores obtuvieron el electrodo polimerizando la anilina en una dispersión del óxido de grafeno en etilenglicol que fue ultrasonicada previamente por una hora. PANI así obtenida fue reducida con NaOH [6].

PANI ha sido ampliamente estudiada y reconocida por sus propiedades de pseudocapacitancia relacionada por la rápida y reversible oxidación-reducción entre sus estados: leucoemeraldina, emeraldina y pernigranilina. Desafortunadamente, PANI tiene algunas desventajas como la falta de estabilidad durante los ciclos de carga y descarga, su pobre solubilidad en solventes orgánicos comunes, es infusible y posee pobres propiedades mecánicas. Así que se hace importante modificar la estructura de la polianilina sin perder las propiedades electrónicas.

Se plantea entonces, como objetivo principal de este trabajo de investigación, estudiar la implementación de la polinitroanilina como sustituto de PANI y el uso de materiales conductores como el óxido de grafeno, en la fabricación de electrodos para supercapacitores. La polinitroanilina (PNA) presenta un grupo nitro, el cual es un grupo retirador de densidad electrónica, haciendo el polímero menos básico. De esta manera se espera que el átomo de nitrógeno se comporte de una forma más electropositiva y que pueda interactuar con los grupos electronegativos del óxido de grafeno. Con esta interacción electrostática se espera que incrementen las propiedades electrónicas del sistema polinitroanilina y GO. Aunque esta interacción podría mejorar la afinidad entre el GO y la PNA, se debe tener presente que esta ocurre a expensas de una disminución de la densidad electrónica en el polímero electrónico lo que podría desfavorecer la pseudocapacitancia de la PNA. Se hace necesaria la realización de experimentos para concluir cual factor: la basicidad del polímero ó la interacción del polímero con GO, juega un mayor papel en la capacitancia del sistema PNA-GO.

1. CONCEPTOS TEÓRICOS

1.1. MATERIALES DE ELECTRODO

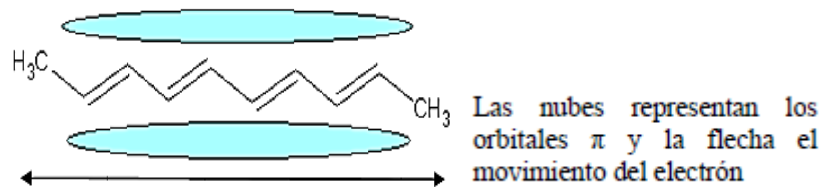
Las propiedades electroquímicas de un supercapacitor están fuertemente determinadas por la selección del material de electrodo ya que, generalmente, es el que determina el mecanismo de almacenamiento de energía del dispositivo global. En esta sección se ofrece una visión general de los materiales más empleados como electrodos para supercapacitores. Estos materiales básicamente corresponden a un sistema conformado por los materiales basados en carbón y polímeros conductores.

1.1.1. Materiales basados en carbono. Los materiales de carbono son los más empleados y de mayor implantación tecnológica en la fabricación de electrodos para capacitores electroquímicos como consecuencia de una excelente combinación de propiedades físicas y químicas: bajo coste, área superficial elevada, disponibilidad, fácil procesado, buena estabilidad térmica y química, elevada conductividad y gran variedad de formas (polvos, fibras, materiales compuestos, nanotubos, etc.) [7].

El almacenamiento de carga en este tipo de capacitores es predominantemente capacitivo aunque, en general, pueden existir contribuciones pseudocapacitivas adicionales debidas a grupos funcionales polares presentes en la superficie del material de carbono [8,9]. Entre los materiales de carbono más ampliamente empleados como electrodos de supercapacitores destacan los carbones activados, los materiales mesoporosos obtenidos a partir de láminas de grafito, los nanotubos de carbono, los aerogeles y xerogeles, y las fibras de carbono.

1.1.2. Polímeros conductores (PC). Los PC son materiales sintéticos capaces de conducir la corriente eléctrica, están formados por moléculas que repiten su estructura de forma periódica, dando como resultado cadenas largas. Los principales átomos que componen dichas moléculas son carbono e hidrógeno, además de otros elementos como el nitrógeno, el azufre y el oxígeno. Estos polímeros están conformados generalmente por unidades aromáticas con alta deslocalización electrónica ocasionada por la presencia de electrones π ubicados en orbitales p solapados, dispuestos en enlaces sencillos y dobles carbono-carbono alternados que presentan hiperconjugación. Ver Figura 1.

Figura 1. Hiperconjugación de las cadenas poliméricas y orbital π solapados



Fuente: HERNANDEZ, J; HERNANDEZ, M. Evaluación estructural y eléctrica de los polímeros conductores de anilina y pirrol dopados con cenizas volantes y Clinker.

Para que un polímero sea eléctricamente conductor, debe imitar a un metal, es decir, sus electrones tienen que tener libertad de movimiento y no estar enlazados a los átomos, por este motivo se hace necesario que el polímero posea enlaces conjugados como se ha mencionado anteriormente [10].

Los PC presentan ventajas como: son baratos, ligeros, y pueden ser dopados y desdopados fácilmente, lo que conlleva a cambios en su morfología. Sin embargo su desventaja es la reducida estabilidad durante el ciclado debido a que el material

electroactivo sufre de expansión y encogimiento. El mecanismo de almacenamiento de la carga en los electrodos de polímeros conductores no ha sido completamente entendido, se sabe que la pseudocapacitancia tiene lugar debido a los rápidos y reversible procesos de oxidación-reducción relacionadas a las cadenas de polímero con conjugaciones π [11].

1.2. MECANISMOS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

El mecanismo de almacenamiento de carga en los electrodos ocurre principalmente de las siguientes maneras:

1.2.1. Mecanismo de doble capa eléctrica. En la formación de la doble capa eléctrica, la energía almacenada es debido a la adsorción de los iones del electrolito sobre la superficie de los electrodos. La capacitancia está directamente relacionada con el área superficial del material. La capacitancia específica (carga almacenada por gramo de material) típica se encuentran entre los 10 y 100 F/g [12].

1.2.2. Mecanismo de pseudocapacitancia. En la promoción de pseudocapacitancia, la carga almacenada es debido a la transferencia de electrones produciendo un cambio en el estado de oxidación del material electroactivo (reacciones faradaicas reversibles). Sistemas que presentan pseudocapacitancia son los polímeros conductores y los óxidos de metales de transición, que pueden superar los 900 F/g [13].

El caso de los capacitores construidos con materiales de carbono, el mecanismo de doble capa eléctrica es el predominante, mientras que en el caso de los capacitores con electrodos de metales de transición o polímeros conductores, el mecanismo que predomina es la pseudocapacitancia. En la Tabla 1 se presenta una comparación entre los mecanismos de almacenamiento de carga en electrodos para capacitores electroquímicos [12].

Tabla 1. Características de los mecanismos de almacenamiento de carga.

DOBLE CAPA ELÉCTRICA	PSEUDOCAPACITANCIA
Electrostático (no farádico)	Involucra procesos faradáicos
Almacena 20-50 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$	Almacena 2000 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$
Carga-descarga altamente reversible	Carga-descarga reversible
Capacitancia casi constante con el potencial (excepción potencial de carga cero)	Capacitancia constante con el potencial
Intervalo de potencial restringido	Intervalo de potencial restringido
Los voltamperogramas exhiben imágenes en espejo	Los voltamperogramas exhiben imágenes en espejo

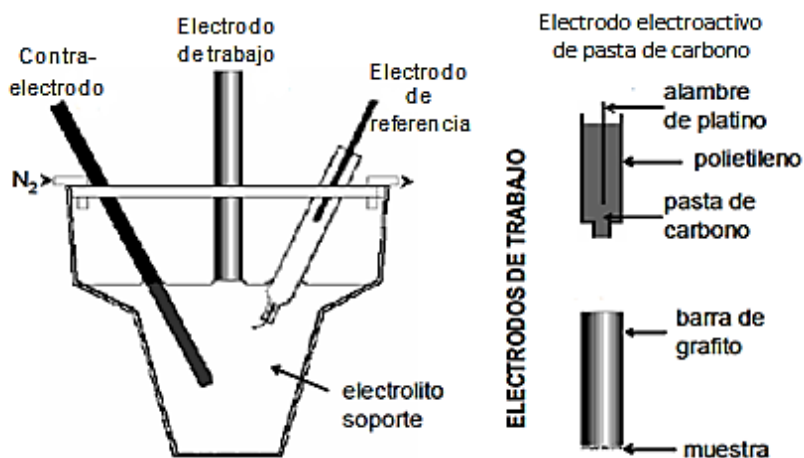
1.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICAS Y ANALÍTICAS

A continuación se describen las principales técnicas empleadas en este proyecto para caracterizar los polímeros sintetizados:

1.3.1 Voltamperometría cíclica (VC). Es una técnica instrumental analítica mediante la cual se consigue oxidar o reducir compuestos disueltos en un disolvente mediante la aplicación de un potencial positivo y negativo más conocidos como potenciales anódico y catódico [13]. En VC el potencial del electrodo de trabajo es cambiado linealmente con el tiempo desde un potencial

donde las reacciones electrónicas no ocurren, hasta las zonas de potencial donde ocurren las reacciones de reducción u oxidación del analito de interés. Generalmente los tiempos de ciclo oscilan desde 1 ms hasta 100 s o más.

Figura 2. Configuración de los electrodos en una celda electroquímica para la voltamperometría.



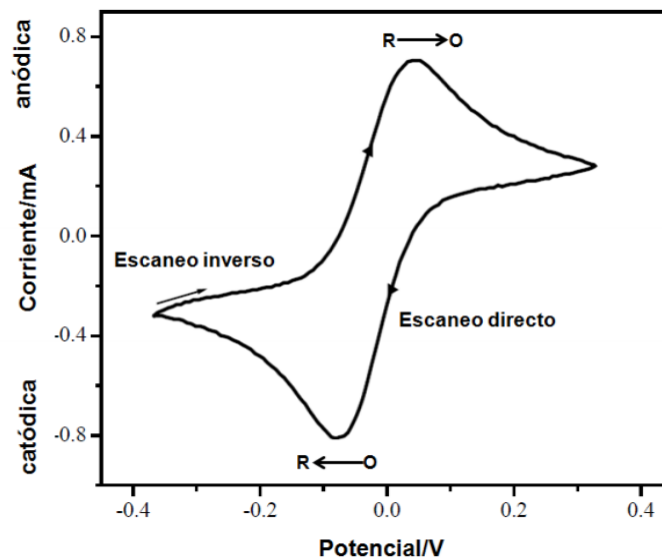
Fuente: MELÉNDEZ REYES, Ángel. Estudio fisicoquímico de las sulfosales isoestructurales Ag₃AsS₃ (proustita) y Ag₃SbS₃ (pirargirita) en soluciones de cianuro: extracción de plata.

La VC normalmente se realiza en una celda electroquímica de 3 electrodos (ver Figura 2): un electrodo de trabajo que contiene las muestras de estudio, un electrodo auxiliar de grafito o alambre de platino y un electrodo de referencia como calomel saturado (SCE) o plata/cloruro de plata (Ag/AgCl). La prueba se lleva desde potenciales entre -0.75 a 1.65 V a una temperatura de 25°C [15].

Durante el barrido de potencial, el potenciostato mide la corriente faradaica resultante del potencial aplicado al sistema. Los datos obtenidos son graficados y estos corresponden a la corriente en función del potencial. Este gráfico es llamado

voltamperograma cíclico, con el cual se pueden observar procesos de óxido-reducción de alguna sustancia específica, además de procesos difusionales [16]. La Figura 3 muestra un voltamperograma de una sustancia que empieza con un escaneo de potencial catódico en la primera parte del ciclo, donde se empieza a generar una corriente catódica hasta alcanzar un pico, luego de cruzar la región de potencial donde ocurre la reducción, el barrido del potencial se invierte y así las moléculas ya reducidas se oxidan nuevamente [17].

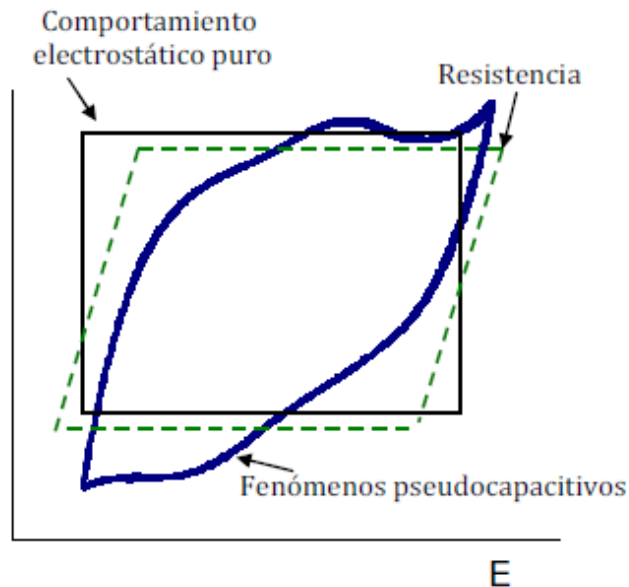
Figura 3. Voltamperograma cíclico típico en un proceso de óxido-reducción.



Fuente: WANG, Joseph. In Analytical electrochemistry. 3 ed.

En concreto, la VC desarrollada en una configuración de tres electrodos es especialmente útil en el estudio de las contribuciones pseudocapacitivas inherentes al material de electrodo, así como en el análisis de las reacciones de óxido-reducción generadas por una molécula electroquímicamente activa presente en el electrolito. En otras palabras, esta es la técnica más adecuada para el estudio de cualquier contribución de origen faradaico presente en el sistema [18].

Figura 4. Ejemplos de curvas voltamperométricas de supercondensadores



Fuente: S. Roldan, M. Granda, R. Menendez, R. Santamaria, C. Blanco, A Stable Polyaniline-Benzoquinone-Hydroquinone Supercapacitor.

En la Figura 4 aparecen diferentes características que pueden ser observadas en los voltamperogramas de los capacitores electroquímicos, tales como la presencia de fenómenos pseudocapacitivos, resistencia en la celda o un comportamiento puramente electrostático. Como se observa en dicha figura, los perfiles voltamperométricos cambian sustancialmente con las características concretas de la celda. Mientras un capacitor de doble capa eléctrica ideal se caracteriza por dar lugar a voltamperogramas cíclicos de forma rectangular perfecta, la presencia de reacciones faradaicas causa la aparición de picos capacitivos que provocan una distorsión de los perfiles voltamperométricos rectangulares.

1.3.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM). Esta técnica proporciona información morfológica y topográfica sobre la superficie de los sólidos. El acrónimo SEM viene del nombre que recibe la técnica en inglés, Scanning

Electronic Microscopy. En el análisis por SEM se barre la superficie del sólido con un haz de electrones de energía elevada y como consecuencia de ello se producen en la superficie diversos tipos de señales, tales como electrones retrodispersados, secundarios y Auger (fotones provenientes de la fluorescencia de Rayos X). En esta técnica se utiliza un cañón y un sistema de focalización de electrones, al igual que un sistema de lentes de condensador magnético y objetivos, para reducir el tamaño del haz sobre la muestra de 5 a 200 nm. La microscopia electrónica de barrido se realiza en un ambiente de vacío de 10^{-1} a 10^{-10} Torr y a una temperatura de 25°C con muestras sólidas inmovilizadas sobre un soporte de acero al carbono (láminas metálicas).

Los electrones producidos por la interacción con la muestra a pequeños lapsos de tiempo son recogidos por el detector y su señal multiplicada en el detector para generar un pixel en escala de grises. La suma de dichos puntos genera una imagen topográfica de la muestra. Cuanto menor es la superficie barrida en el mismo tiempo, mayor es la magnificación conseguida [19].

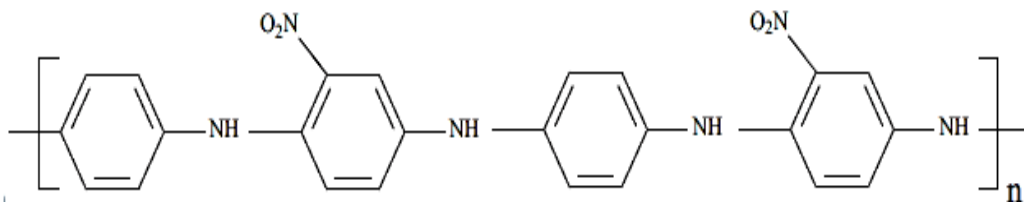
1.3.3 Espectroscopia de infrarrojo (IR). La espectroscopia molecular se basa en la interacción entre la radiación electromagnética y las moléculas. Esta técnica espectroscópica de absorción analiza la interacción de los niveles de energía vibracionales de los enlaces con la radiación infrarroja. Por tanto, detecta los enlaces de las moléculas, por lo que es muy útil en química orgánica ya que permite detectar la presencia o ausencia de grupos funcionales. Cuando la radiación infrarroja atraviesa una sustancia, parte de esta radiación se transmite, mientras el resto es absorbido en distinto grado, en función de la sustancia y la longitud de onda de la radiación [20,21].

La absorción de la radiación IR lleva las partículas de la muestra de su estado normal a temperatura ambiente a uno o varios estados excitados de energía más elevada, provocando cambios en el modo de vibración de las moléculas. Como la energía asociada a estos cambios es de la misma naturaleza que la radiación infrarroja, se puede hacer el estudio en esta región espectral. En el Anexo A se muestra un cuadro de las frecuencias de absorción de los grupos funcionales más comunes en el espectro infrarrojo medio.

1.4. MATERIALES PARA ELABORACIÓN DE LOS ELECTRODOS DE ESTUDIO

1.4.1. Polinitroanilina (PNA). La PNA y sus derivados se han estudiado intensamente, ya que proporcionan información acerca de la conjugación en sistemas aromáticos, enlace de hidrógeno o de asociación de transferencia de carga [22]. La estructura de la PNA se muestra en la Figura 5.

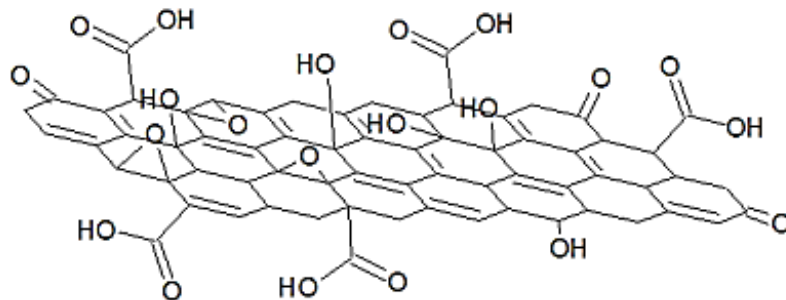
Figura 5. Estructura de la PNA.



Fuente: KUESTAN, A. Synthesis and characterization of polyaniline and poly(aniline-co-o-nitroaniline) using vibrational spectroscopy.

1.4.2. Óxido de grafeno (GO). El GO se puede considerar como óxido de grafito con alto grado de exfoliación, al punto en que sus láminas pueden estar totalmente separadas en suspensión líquida [26]. Generalmente se produce por tratamiento químico del grafito a través de la oxidación con posterior exfoliación y dispersión en agua o algún solvente adecuado [27]. Los grupos funcionales (carboxilo, epoxi, cetona e hidroxilo) presentes en las láminas le imparten una densidad de carga negativa, por lo cual se puede predecir que el óxido de grafeno podría ser un buen material adsorbente de especies catiónicas. La estructura GO se muestra en la Figura 6.

Figura 6. Modelo estructural del óxido de grafeno.

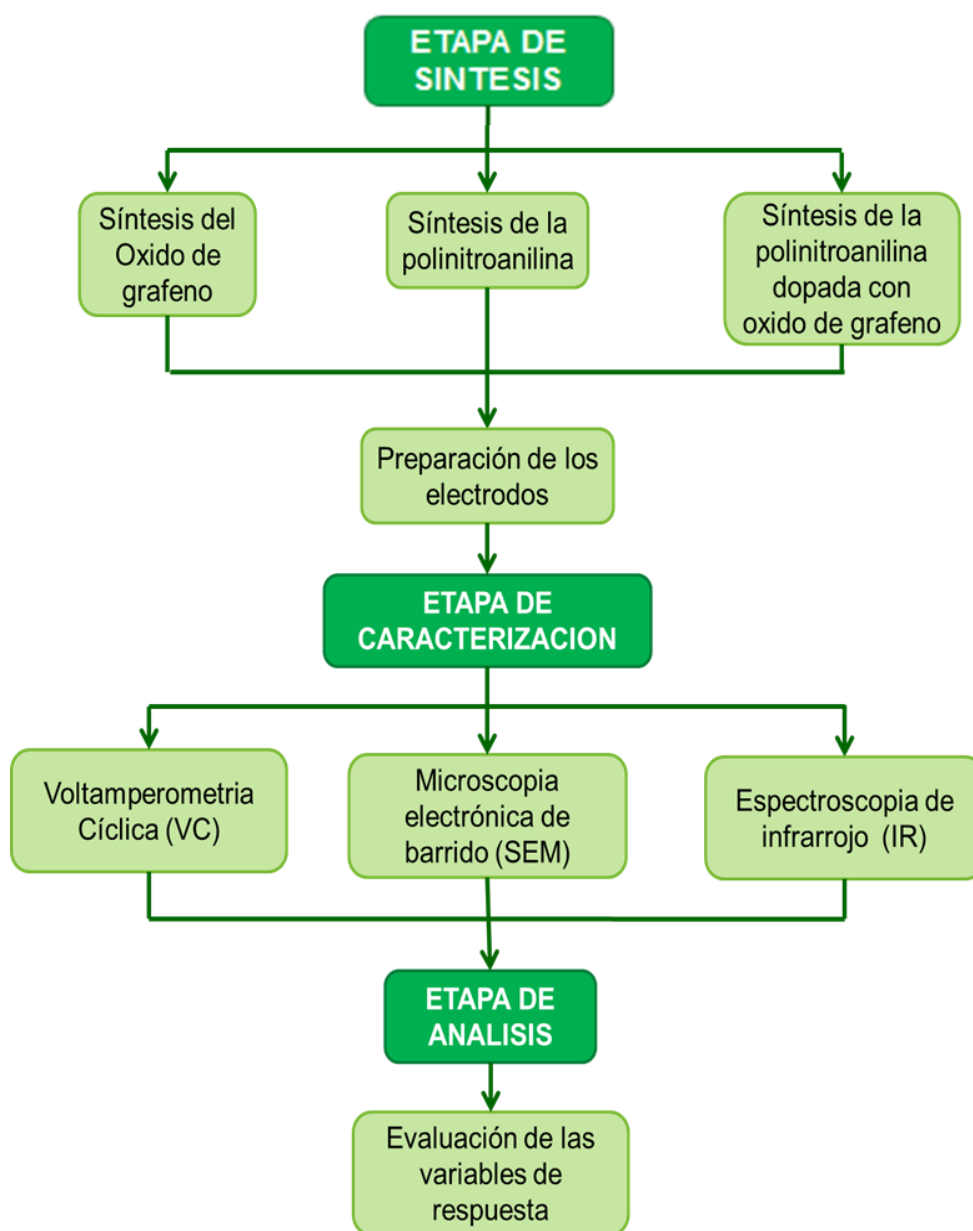


Fuente: CHEN, Da, Graphene Oxide: Preparation, Functionalization, and Electrochemical Applications

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

La metodología empleada en el desarrollo de este proyecto de investigación, se presenta en la Figura 7.

Figura 7. Metodología desarrollada



2.1. ETAPA DE SÍNTESIS

2.1.1. Síntesis del GO. Para la síntesis del GO se partió del grafito de ultra alta pureza (Alfa Aesar). Se utilizó el método reportado en la literatura [28, 29, 30], con ciertas modificaciones. Para empezar se tomaron 2 g. de grafito en polvo en un vaso de precipitado y se le adicionó 92 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4 , Merck, 98% de pureza), se agitó vigorosamente y se adicionó poco a poco 2 g. de Nitrato de Sodio. Esta mezcla se sometió a un baño de hielo constante para mantener la temperatura a 0 °C y se dejó reposar por 15 minutos y se mantuvo bajo agitación constante. Pasados los 15 minutos, se adicionó 12 g. de Permanganato de Potasio, ($KMnO_4$, grado comercial) lentamente, controlando que la temperatura no superara los 20 °C. La temperatura de la reacción se disminuyó a 0 °C y se dejó reposar por 10 minutos. Pasados los 10 minutos se retiró el baño de hielo y se agitó, dejando reaccionar por 30 minutos y controlando que la temperatura no aumentara sobre 35 °C. Después de los 30 minutos de reacción, se volvió una pasta de color verde oscuro.

Luego se procedió a adicionar lentamente 180 mL de agua destilada y se observó una efervescencia de la pasta ya formada, tomando un color marrón. Debido a la reacción la temperatura aumentó y se controló que no excediera a 98 °C. Esta temperatura fue mantenida por 15 minutos. Luego se agregó 350 mL de agua caliente (80 °C) y se adicionó cuidadosamente gota a gota 16 mL de Peróxido de Hidrógeno (H_2O_2 , Merck, 30% de pureza), tomando la solución un color amarillento. Para la recuperación del óxido de grafeno, la dispersión fue centrifugada a 5000 rpm durante 10 minutos por 5 veces consecutivas. Después de cada centrifugación, se desechó el líquido sobrenadante y se adiciono agua desionizada para eliminar impurezas. Seguidamente, el precipitado se sometió a un proceso de secado a 100 °C hasta obtener el óxido de grafeno en polvo. El rendimiento fue 68%.

2.1.2. Síntesis de la PNA. De acuerdo con lo reportado en la literatura [10] el procedimiento se llevó a cabo por medio de una polimerización oxidativa en medio ácido, utilizando como agente oxidante (iniciador de la polimerización) Cloruro Férrico ($FeCl_3$, grado comercial). Para el proceso se disolvió 0,77g de 4-nitroanilina en 30 mL de agua destilada y 3 mL de ácido clorhídrico HCl (Merck, 37% de pureza) a 1M. Esta mezcla se mantuvo en agitación constante durante una hora y a una temperatura de 40°C y se adicionó lentamente una solución acuosa preparada con 2.31 g de $FeCl_3$ y 30 mL de agua. Se dejó por 24 horas a temperatura ambiente hasta formar cristales de PNA. Posteriormente se filtró la solución y el precipitado fue lavado con agua destilada. Estos cristales se sometieron a una etapa de secado en el horno a 100°C durante 30 minutos. El rendimiento fue 79%.

2.1.3. Síntesis de la PNA dopada con GO

Para la preparación de la PNA dopada con GO, se siguió el mismo procedimiento para la preparación de la PNA con la diferencia que se agregaron 2 g de GO junto con la nitroanilina, HCl y el agua. El rendimiento fue 82%.

2.1.4. Preparación de los electrodos de pasta de grafito

El proceso para la preparación de los electrodos electroactivos de pasta de carbono inició con la pulverización de los compuestos sintetizados obtenidos. Las muestras pulverizadas fueron mezcladas con polvo de grafito de ultra alta pureza, en una proporción de 20% de muestra, y 80% de grafito. Esta mezcla se usó con el aceite de silicón (C_7H_8OSi , $\rho_{aceite25^\circ C}$ 0.963 g/cm³) para preparar el electrodo en una relación de mezcla a aceite de 70 a 30.

Un procedimiento detallado es el siguiente: Inicialmente se mezclaron 0,1410 g. de la muestra, con 0,5607 g. de grafito, y posteriormente se añadieron 0,312 mL de aceite de silicón. Una vez concluida la completa homogenización de la mezcla muestra/grafito/aceite, el compuesto preparado fue empacado en dos tubos cilíndricos de polietileno para elaborar los dos electrodos. El electrodo de pasta de carbono no modificado fue preparado de manera similar, pero sin añadir muestra a la mezcla. Los electrodos fueron usados 1 día después de su preparación para completar la homogenización de la mezcla. Antes de cada medida, la superficie del electrodo fue renovada, empujando un exceso de pasta fuera del tubo, y la superficie fue alisada frotándola sobre una hoja de papel. El área superficial geométrica es 0.0314 cm^2 . El contacto eléctrico del electrodo de trabajo fue establecido a través de un alambre de platino de 1 mm de diámetro [14].

2.2. ETAPA DE CARACTERIZACIÓN

2.2.1. Microscopia electrónica de barrido (SEM). El análisis morfológico de los polímeros sintetizados se realizó por microscopía electrónica de barrido (SEM) utilizando un microscopio electrónico QUANTA FEG 650, que utiliza cintas de carbono doble faz como soporte para el análisis microscópico. Las condiciones analíticas del equipo fueron HV= 10.00-20.00 kV, magnificación: 150x- 10000x y presión de vacío de 1.44 E-3 Pa . En el Anexo B1 se muestra fotografía del equipo.

2.2.2. Espectroscopia de infrarrojo. El estudio mediante esta técnica se llevó a cabo en un espectrómetro infrarrojo transformada de Fourier marca Shimadzu Modelo FTIR 8400S sobre pastillas, el cual se encuentra en la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Industrial de Santander. Los espectros se tomaron en el rango $400 \text{ y } 4000 \text{ cm}^{-1}$. En el Anexo B2 se muestra fotografía del equipo.

2.2.3. Voltamperometría cíclica. Esta se realizó en una celda que constaba de tres electrodos, el electrodo de trabajo, el electrodo auxiliar y un electrodo de referencia de Ag/AgCl, utilizando un potenciostato AUTOLAB con software NOVA 1.8. Las medidas electroquímicas (VC) se llevaron a cabo a temperatura ambiente usando 1 M solución acuosa de H₂SO₄ como electrolito. Esta se deja por 20 minutos con una agitación constante a 800 rpm. Se cierra el flujo de nitrógeno y siempre se deja el electrodo de referencia y de trabajo a la misma distancia. Se estableció un rango potencial de inicio en -0.05 V y un potencial de cierre en 0.6V en un proceso para 4 ciclos a diferentes velocidades de barrido entre 5 a 100 mV/S. En el Anexo B3 se muestra fotografía del equipo.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1. MATERIALES SINTETIZADOS

La PNA, se sintetizó de acuerdo a lo explicado en la metodología experimental. Esta se obtuvo en forma de cristales amarillos y la reacción tuvo un rendimiento del 79%. La polimerización de 4-nitroanilina en presencia de GO proporcionó el sistema PNA-GO con un rendimiento de 82%. El sistema PNA-GO se obtuvo en forma de cristales más pequeños con color verde oscuro. Este cambio de color evidencia el dopaje de PNA con GO. En la Figura 8 se muestran algunos cristales de la PNA.

Figura 8. PNA sintetizada

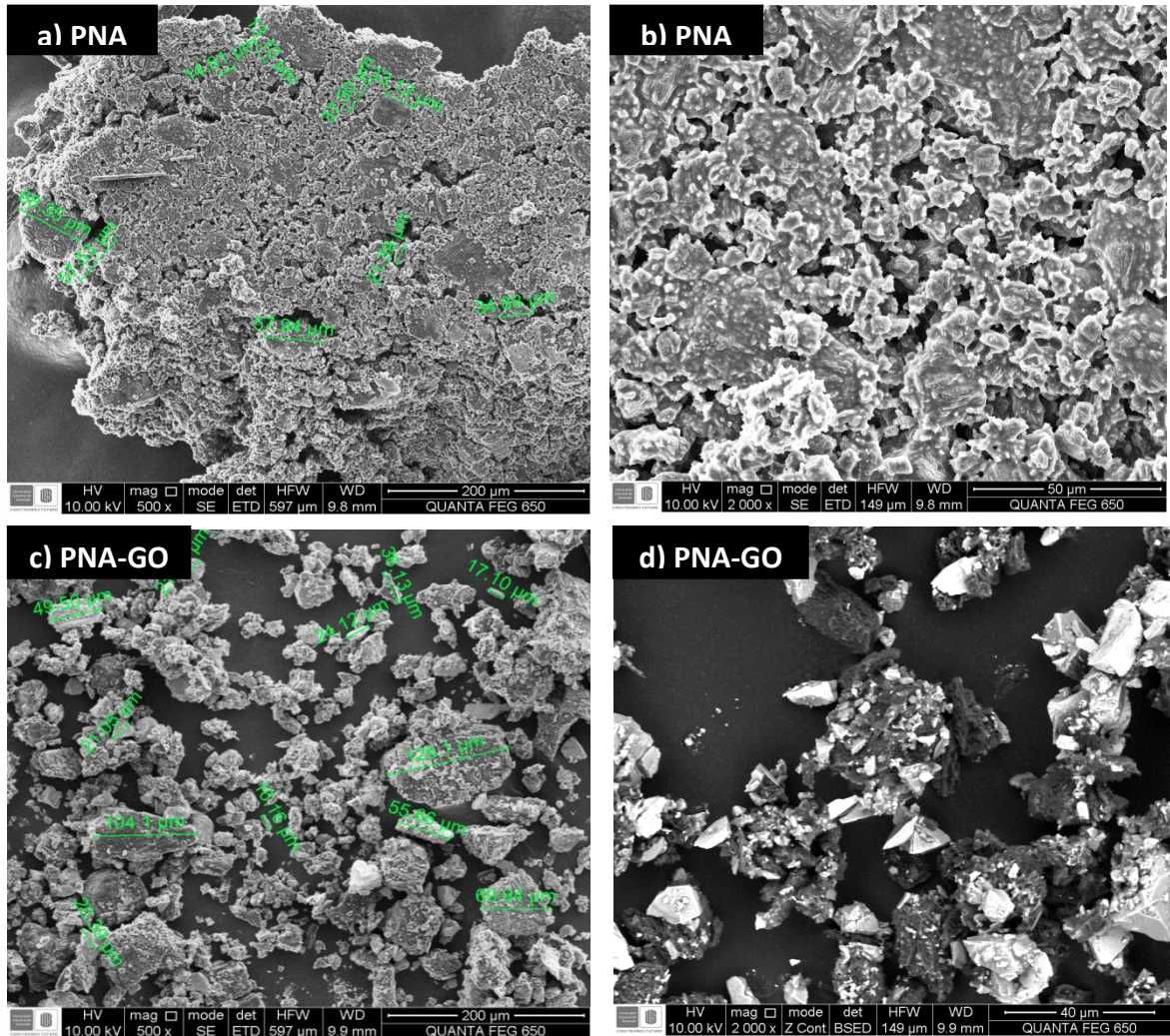


3.2. RESULTADOS POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

En la Figura 9a y 9b corresponden a imágenes SEM de la PNA sintetizada sin la adición de GO. Se observa una morfología principalmente correspondiente a aglomerados y algunas partículas entre 13,10 – 66,35 μm .

Figura 9. SEM de los polímeros sintetizados

a) PNA b) Zoom de la imagen a, C) PNA-GO y d) Zoom de la muestra c.



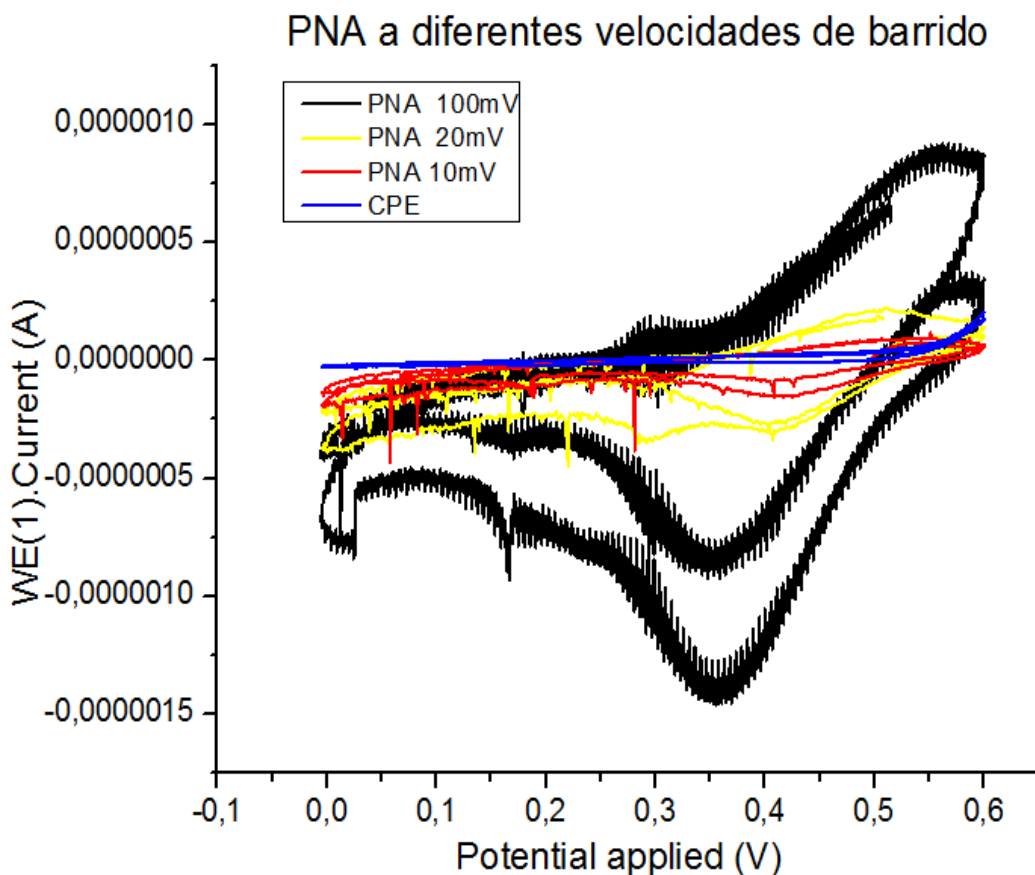
Fuente: Laboratorio de microscopia-Parque Tecnológico Guatiguará

En la figura 9c y 9d se muestran las imágenes de SEM para la PNA dopada con GO. Se pueden observar partículas de forma y tamaño irregular. La figura 9b permite observar superficies planas en las partículas. El tamaño de las partículas está entre 16,16– 126,1 μm . Estas diferencias en morfología antes y después del dopaje son atribuidas al dopaje de la PNA con el GO.

En los ANEXOS C y D se puede apreciar los microanálisis de la composición realizados para el polímero dopado y sin dopar. Se observa que la composición de átomos de carbono aumenta en el polímero dopado (PNA-GO) debido en gran medida a la adición de GO en el proceso de síntesis, lo que puede contribuir en gran medida al carácter electroquímico del material.

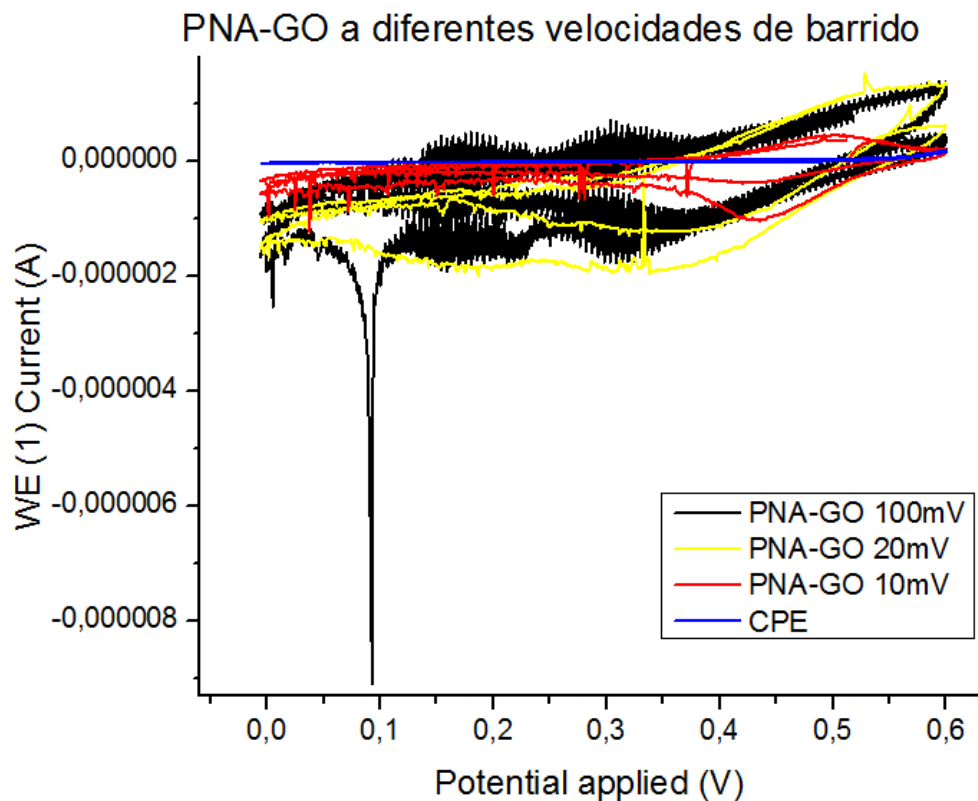
3.3. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS POR VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA

Figura 10. Voltamperograma para el electrodo de PNA



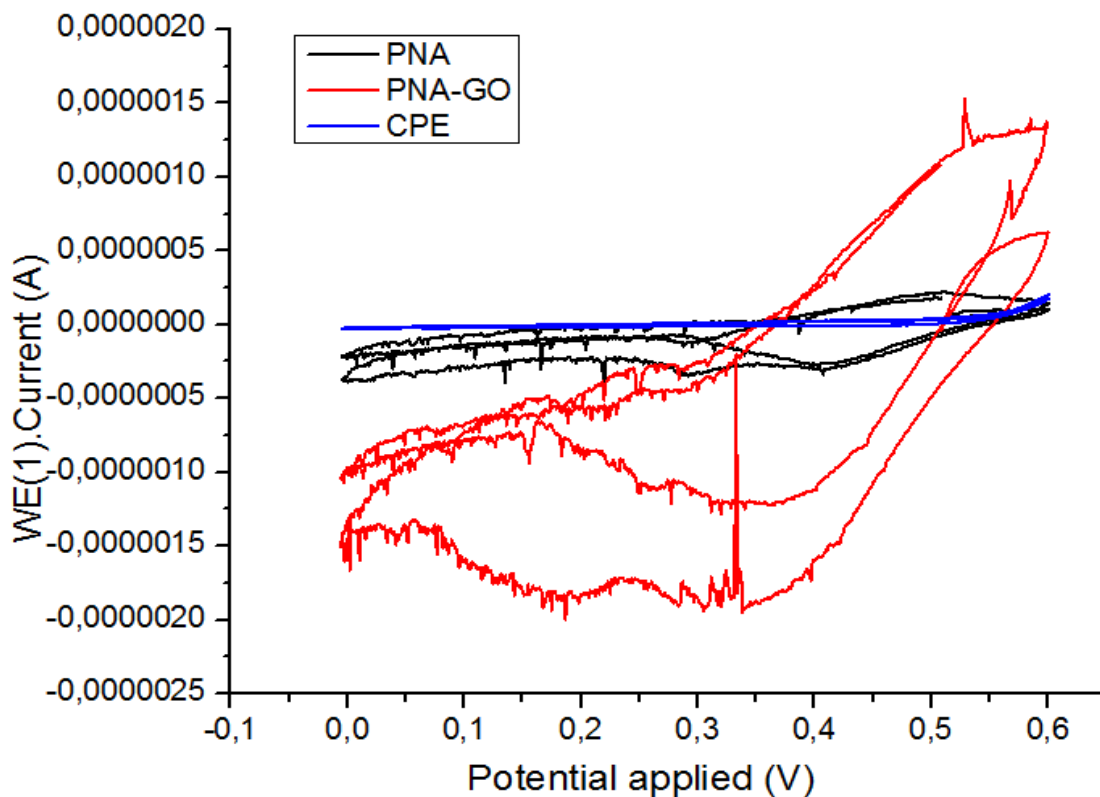
Los resultados de la prueba electroquímica de voltamperometría cíclica obtenidos cuando el electrodo de trabajo contenía PNA, se presentan en la Figura 10. En esta figura se presenta el comportamiento de la PNA frente a las diferentes velocidades de barrido. Se puede apreciar que a la velocidad de 100 mV/s se tienen dos picos bien definidos a los potenciales de 0.35V y 0.59V, los cuales indican fenómenos de oxidación-reducción, en estas zonas también se presentan más señales no tan bien definidos como los anteriores por lo que se puede decir que la reacción que ocurre en el electrodo es un proceso complicado (múltiples reacciones y especies químicas) dependientes de la velocidad de barrido. La PNA presenta un pobre comportamiento capacitivo cómo es posible observar en la Figura 10. Se espera que un dopaje con materiales a base de carbono pueda incrementar la capacitancia.

Figura 11. Voltamperograma para el electrodo del sistema PNA-GO.



En la Figura 11, se presenta el comportamiento del sistema PNA –GO frente a las diferentes velocidades de barrido. Se puede observar que al aumentar la velocidad de barrido, la forma simétrica rectangular, comienza a desaparecer a partir de los 10 mV/s.

Figura 12. Voltamperograma de los diferentes electrodos de trabajo

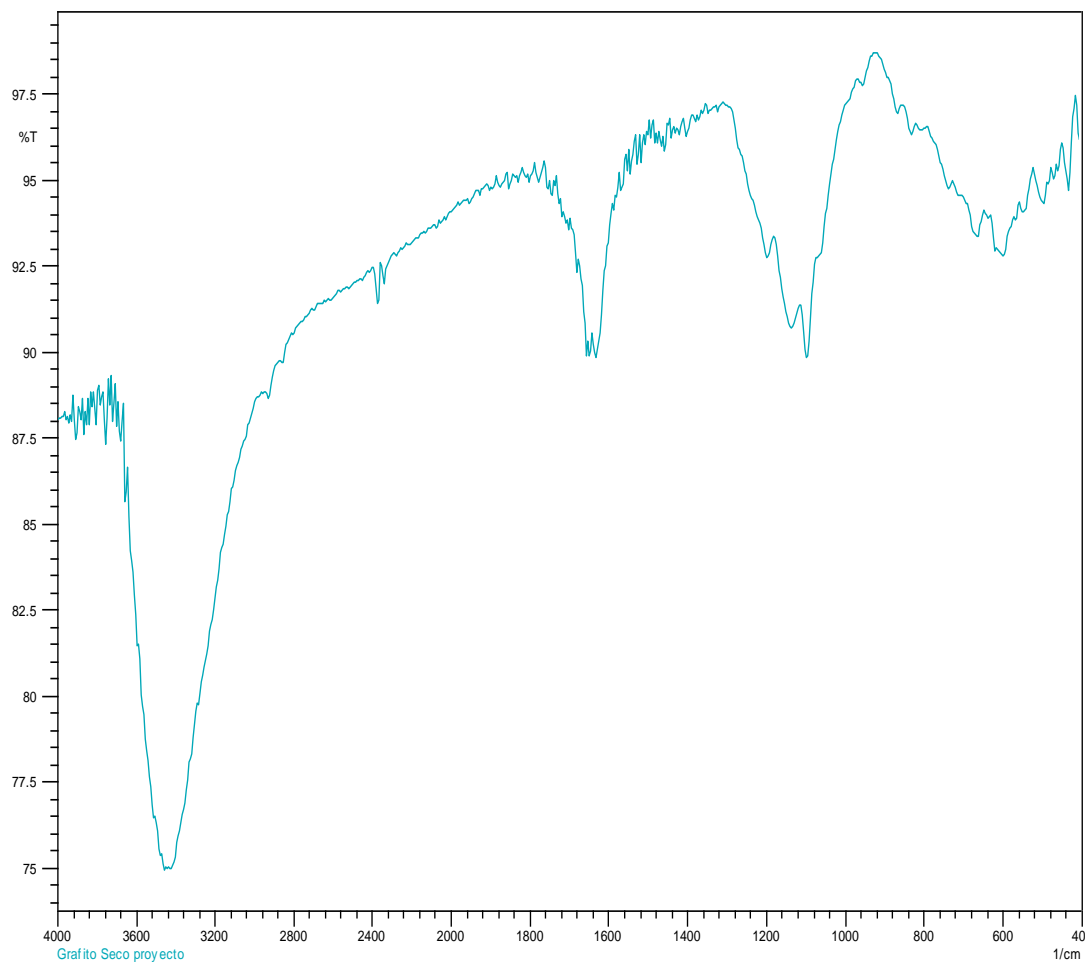


En la Figura 12, se observa el comportamiento de los diferentes materiales a una velocidad de barrido constante. Se puede apreciar que el efecto de dopaje mejora levemente las propiedades del sistema PNA-GO porque dicha curva presenta mayor área que la de PNA. Se debe notar que existen procesos de oxidación y reducción. Se concluye que el dopaje mejora levemente las propiedades electrónicas de PNA pero no es suficiente para categorizar el sistema PNA-GO como un material capacitivo.

De esta manera, se concluye que el grupo nitro presenta una alta tendencia a retirar electrones reduciendo la densidad de electrones en los anillos aromáticos del polímero y que este efecto domina sobre la interacción intermolecular observada entre los grupos amina de la PNA y los grupos cargados negativamente en el óxido de grafeno.

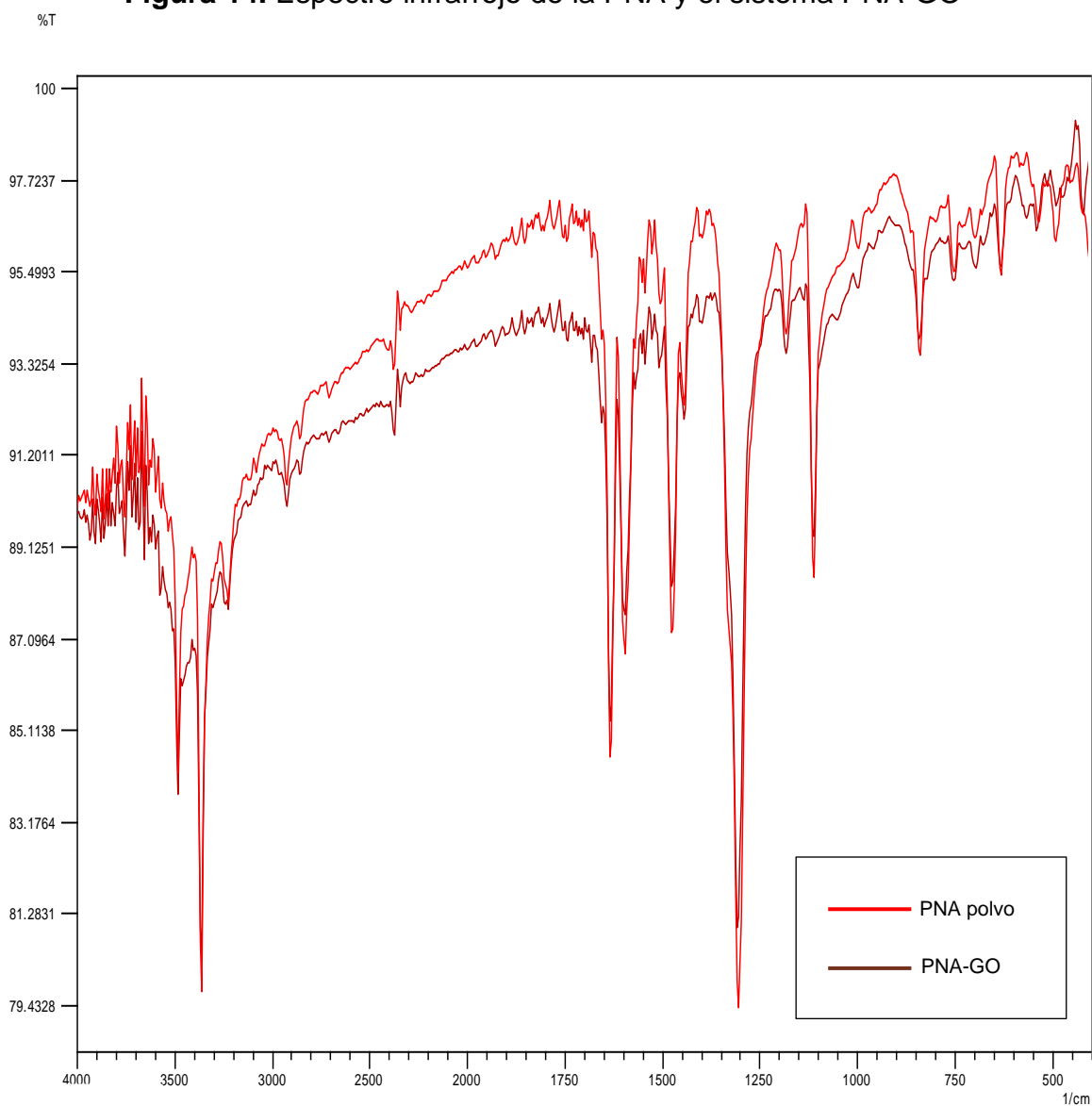
3.4. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Figura 13. Espectro infrarrojo del óxido de grafeno



En la figura 13 se muestra los espectros infrarrojos para el óxido de grafeno sintetizado químicamente. En el espectro FT-IR de óxido de grafeno se muestra los picos en 3390, 1729, and 1405–1057 cm^{-1} , estos se atribuyen a la presencia de los grupos funcionales OH, C=O en COOH y C–O en COH/COC (Epoxi), respectivamente.

Figura 14. Espectro infrarrojo de la PNA y el sistema PNA-GO



Los picos característicos observados en el espectro de PNA (ver Figura 14) corresponden a estiramientos asimétricos de compuestos CH del anillo aromático de la PNA con un valor teórico de 3400 a 2400 cm^{-1} , aunque a su vez en este rango suele ser observada la tensión N-H de anilina. El segundo grupo de señales, pertenece a los armónicos que presentan las posiciones de los sustituyentes en un grupo aromático, para este caso las posiciones analizadas corresponden a una orientación –meta donde se evidencian los estiramientos quinonoides y benzonoides que están presentes en 1586 y 1508 cm^{-1} .

En el Figura 14 no se evidencian cambios significativos en los espectros del polímero dopado y sin dopar, mostrando que las bandas de absorción se mantienen inalteradas. De esta manera no se observa interacciones de PNA con GO. Este resultado contradice las observaciones de voltamperometría cíclica, SEM y el cambio de color de PNA antes y después del dopado en las que se observa la interacción del grafeno, así que no damos por descartado la interacción.

4. CONCLUSIONES

El área encerrada por la curva del voltamperograma, resultó mayor para el material dopado en comparación al de la polinitroanilina pura. Este aumento es una evidencia del dopado de la PNA con óxido de grafeno. Pero este aumento no es suficiente para considerar el sistema polinitroanilina-óxido de grafeno como un buen material para electrodos de supercapacitores.

Aunque visiblemente se observó que el color amarillo de la polinitroanilina cambió a verde después del dopado y que la morfología de la polinitroanilina cambió de aglomerado a partículas, el espectro de infrarrojo no demuestra que haya una interacción entre el óxido de grafeno y la polinitroanilina. El espectro del sistema de materiales resultó ser muy similar al espectro de la polinitroanilina puesto que no se observó desplazamiento en las bandas.

Esta interacción debido al dopaje no fue suficiente para garantizar la supercapacitancia del material estudiado debido a la presencia del grupo nitro en la estructura del polímero conductor. Este grupo se caracteriza por ser altamente aceptador de electrones, removiendo la densidad electrónica del polímero y disminuyendo la conductividad, limitando así el uso del sistema como electrodos de supercapacitores.

CITAS

[1]. HEEGER, A. J., SHIRAKAWA, H. et al. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene En: Physical Review Letters 39 N°17. 1977. 23-27p.

[2] WEI-CHIH, Chen; TEN-CHIN, Wen. Electrochemical and capacitvie properties of polianiline implanted porous carbón electrode for supercapacitors. En: Journal of power sources 117. Taiwan, Janaury, 2003. 345p.

[3] DVOŘÁK, Petr. Polyaniline in supercapacitors. En: FEEC BUT.

[4] HUALAN, Wang; QINGLI, Hao; XUJIE, Yang; LUDE, Lu; XIN, Wang. Graphene oxide doped polyanilina for supercapacitors. En: Electrochemistry Communications 11. China, Abril, 2009. 201-213p.

[5]. HUALAN, Wang; QINGLI, Hao; XUJIE, Yang; LUDE, Lu; XIN, Wang. Effect of Graphene Oxide on the properties of its composite with polyaniline. En: Applied materials & interfaces. China, Abril, 2010. 164-169p.

[6] HUALAN, Wang; QINGLI, Hao; XUJIE, Yang; LUDE, Lu; XIN, Wang. A nanostructured graphene/polianiline hybrid material for supercapacitors En: The Royal Society of Chemistry -Nanoscale. Junio, 2010. 532p.

[7] E. Frackowik, F. Beguin, Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. En: Carbon 39. Julio, 2000. 937p.

[8] P. Simon, Y. Gogotsi. Materials for electrochemical capacitors. En: Nature Materials 7. 2008. 845p.

[9] P. H. Matter, E. Wang, J. M. Millet, U. S. Ozkan, Non-noble metal oxygen reduction electrocatalysts based on carbon nanotubes with controlled nitrogen contents. En: Journal of power sources 196. Octubre, 2010. 1795–1801p.

[10]. HERNANDEZ, J; HERNANDEZ, M. Evaluacion estructural y eléctrica de los polímeros conductores de anilina y pirrol dopados con cenizas volantes y Clinker. Trabajo de grado (Quimico). Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. 2009. 23 p.

[11] Kotz R., Carlen M. Principles and applications of electrochemical capacitors. En: Electrochim. Acta. December, 1999. 2483-2498 p.

[12] ROLDAN LUNA, Silvia María. Supercondensadores basados en electrolitos redox activos. Trabajo de grado (Doctor en Química). España. Universidad de Oviedo. Septiembre, 2013. 38-47 p.

[13] SVANHOLM, Ulla y PARKER, Vernon D. Relative diffusion coefficients of aromatic cations and aromatic compounds. Justification for directly equating voltammetric potentials to formal potentials. En: J. Chem. Soc. 1975. No. 7, 755-757p.

[14] MELÉNDEZ REYES, Ángel. Estudio fisicoquímico de las sulfosales isoestructurales Ag_3AsS_3 (proustita) y Ag_3SbS_3 (pirargirita) en soluciones de cianuro: extracción de plata. Trabajo de grado (Doctor en Química). México D.F. Universidad Autónoma Metropolitana. Junio, 2011. 23 p.

- [15] EVANS, Dennis H., et al. Cyclic Voltammetry. En: J. Chem. Educ. 60, No. 4. Abril, 1983. 290 p.
- [16] KISSINGER, Peter T. y HEINEMAN, William R. Cyclic Voltammetry. En: J. Chem. Educ. 60. Septiembre, 1983. 702 p.
- [17] WANG, Joseph. In Analytical electrochemistry. 3 ed. New Jersey: Wiley-VCH, 2006. 84 p.
- [18] S. Roldan, M. Granda, R. Menendez, R. Santamaria, C. Blanco, A Stable Polyaniline-Benzoquinone-Hydroquinone Supercapacitor. En: J. Phys. Chem. C 115. 2011. 17606p.
- [19] BARNES, P. R. F.; MULVANEY, R.; WOLFF, E. W.; ROBINSON, K. A. A technique for the examination of polar ice using the scanning electron microscope. En: Journal of Microscopy 205. Febrero, 2002. 118-124p.
- [20] GARCÍA FERRERAS, Esther. GUALBA GONZÁLEZ, Esther. Estudio electroquímico de polímeros conductores: polimerización del a-tetratiófenol. PFC. UPC (EUETIB). 2002. 24p.
- [21] Douglas A. Skoog, J.J. Leary. Análisis instrumental. Ed. McGraw Hill. 4ª edición (1994). 221-234p.
- [22]. BETERINGHE, A. QSPR study on pK_a values of N-Methoxy-Poynitroaniline derivatives. En: Central Europa science journals. Mayo, 2005. 98-105p.

[23]. KUESTAN, A. Synthesis and characterization of polyaniline and poly(aniline-co-o-nitroaniline) using vibrational spectroscopy. En: Arabian Journal of Chemistry Octubre, 2013. 54-65p.

[24] MERLINI, C; BARRA, G; SCHMITZ, D; SILVEIRA, A; PEGORETTI, A. Polyaniline-coated coconut fibers: Structure, properties and their use as conductive additives in matrix of polyurethane derived from castor oil. En: Polymer testing. June, 2014. 456-486p.

[25] SLOBODAN, J; LANINOVIC, V; GORDANA, N. Synthesis and electrochemical properties of polypyrrole, polyaniline and poly-3-methyl thiophene. En: Faculty of technology and metallurgy, university of Belgrade, Yugoslavia. October, 2000. 112-121p.

[26] GÓMEZ Iván, “Síntesis y caracterización de grafeno químicamente reducido (CRG), empleando técnicas espectroscópicas y microscopía electrónica de barrido”. Director: Enrique Mejía Ospino. Tesis de pregrado. Universidad Industrial de Santander, Escuela de Química, 2012. 48-51p.

[27] CHEN, Da, Graphene Oxide: Preparation, Functionalization, and Electrochemical Applications, Chem. Rev. 112. 2012. 6027-6053 p.

[28] CID H, E; ARGUELLO L, Romano; FLORES, C; PEREZ, M. Síntesis y caracterización de grafeno. En: CFATA-UNAM. Mexico, Diciembre, 2012. 256-267p.

[29] HUMMERS, William; OFFEMAN, Richard. Preparation of graphitic oxide. En: Contrubution from the baroid division, National Lead Company. Marzo, 1958. 132-142p.

[30] GULLIN, Shao; YONGGEN, Lu; FANGFANG, Wu. Graphene oxide: the mechanisms of oxidation and exfoliation. En: J Mater Sci. Febrero, 2012. 68-75p.

BIBLIOGRAFÍA

Douglas A. Skoog, J.J. Leary. Análisis instrumental. Ed. McGraw Hill. 4ª edición (1994). 221-234p.

GARCÍA FERRERAS, Esther. GUALBA GONZÁLEZ, Esther. Estudio electroquímico de polímeros conductores: polimerización del a-tetratiofeno”.. PFC. UPC (EUETIB). 2002. 24p.

GÓMEZ Iván, “Síntesis y caracterización de grafeno químicamente reducido (CRG), empleando técnicas espectroscópicas y microscopía electrónica de barrido”. Director: Enrique Mejía Ospino. Tesis de pregrado. Universidad Industrial de Santander, Escuela de Química, 2012. 48-51p.

HERNANDEZ, J; HERNANDEZ, M. Evaluacion estructural y eléctrica de los polímeros conductores de anilina y pirrol dopados con cenizas volantes y Clinker. Trabajo de grado (Quimico). Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. 2009. 23 p.

HUALAN, Wang; QINGLI, Hao; XUJIE, Yang; LUDE, Lu; XIN, Wang. A nanostructured graphene/polianiline hybrid material for supercapacitors En: The Royal Society of Chemistry -Nanoscale. Junio, 2010. 532p.

HUALAN, Wang; QINGLI, Hao; XUJIE, Yang; LUDE, Lu; XIN, Wang. Effect of Graphene Oxide on the properties of its composite with polyaniline. En: Applied materials & interfaces. China, Abril, 2010. 164-169p.

HUALAN, Wang; QINGLI, Hao; XUJIE, Yang; LUDE, Lu; XIN, Wang. Graphene oxide doped polyanilina for supercapacitors. En: Electrochemistry Communications 11. China, Abril, 2009. 201-213p.

KUESTAN, A. Synthesis and characterization of polyaniline and poly(aniline-co-o-nitroaniline) using vibrational spectroscopy. En: Arabian Journal of Chemistry Octubre, 2013. 54-65p.

SLOBODAN, J; LANINOVIC, V; GORDANA, N. Synthesis and electrochemical properties of polypyrrole, polyaniline and poly-3-methyl thiophene. En: Faculty of technology and metallurgy, university of Belgrade, Yugoslavia. October, 2000. 112-121p.

WEI-CHIH, Chen; TEN-CHIN, Wen. Electrochemical and capacitvie properties of polianiline implanted porous carbón electrode for supercapacitors. En: Journal of power sources 117. Taiwan, Janaury, 2003. 345p.

ANEXOS

ANEXO A. Frecuencias de absorción de algunos grupos funcionales [21].

ENLACE	TIPO DE COMPUESTO	INTERVALO DE FRECUENCIAS, cm^{-1}	INTENSIDAD
C – H	Alcanos	2.850 – 2.970	Fuerte
		1.340 – 1.470	Fuerte
C – H	Alquenos	3.010 – 3.095	Media
		675 – 995	Fuerte
C – H	Alquinos	330	Fuerte
C – H	Anillos aromáticos	3.010 – 3100	Media
		690 – 900	Fuerte
O – H	Alcoholes y fenoles (monómeros)	3.590 – 3.650	Variable
	Alcoholes y fenoles (unidos por puentes de H)	3.200 – 3.600	Variable
	Ácidos Carboxílicos (monómero)	3.500 – 3.650	Media
	Ácidos Carboxílicos (unidos por puentes de H)	2.500 – 2.700	Ancha
N – H	Aminas, amidas	3.300 – 3.500	Media
C = C	Alquenos	1.610 – 1.680	Variable
C = C	Anillos aromáticos	1.500 – 1.600	Variable
C \equiv C	Alquinos	2.100 – 2.260	Variable
C – N	Aminas y amidas	1.180 – 1.360	Fuerte
C \equiv N	Nitrilos	2.210 – 2.280	Fuerte
C – O	Alcoholes, éteres, A. carboxílicos, esterés	1.050 – 1.300	Fuerte
C = O	Aldehídos, cetonas, A. carboxílicos, esterés	1.690 – 1.760	Fuerte
		1.500 – 1.570	Fuerte
NO ₂	Nitroderivados	1.300 – 1.370	Fuerte

ANEXO B. Instrumentación para etapa de caracterización.



1. Fotografía del microscopio electrónico QUANTA FEG 650

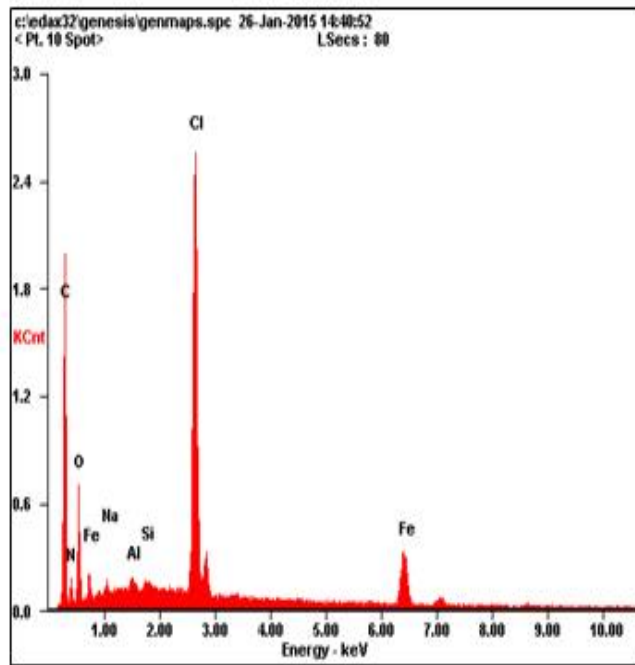


2. Fotografía del espectrómetro de infrarrojo Shimadzu Modelo FTIR 8400S

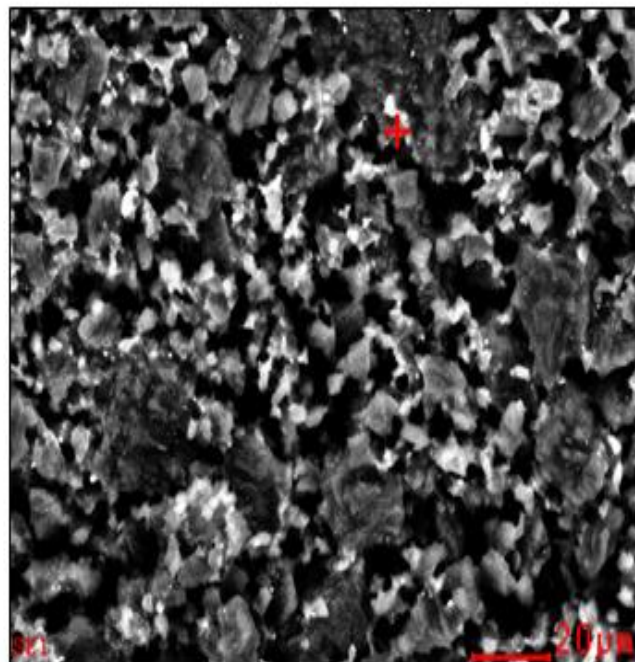


3. Fotografía del potenciostato AUTOLAB

ANEXO C. Microanálisis de la composición de la PNA

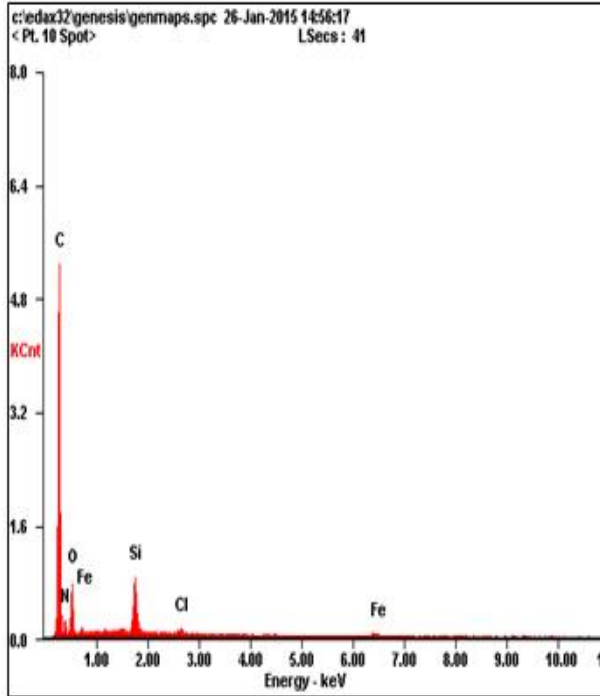


<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	52.62	68.15
<i>NK</i>	07.83	08.69
<i>OK</i>	13.01	12.65
<i>NaK</i>	00.54	00.37
<i>AlK</i>	00.47	00.27
<i>SiK</i>	00.32	00.18
<i>ClK</i>	16.63	07.30
<i>FeK</i>	08.58	02.39
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

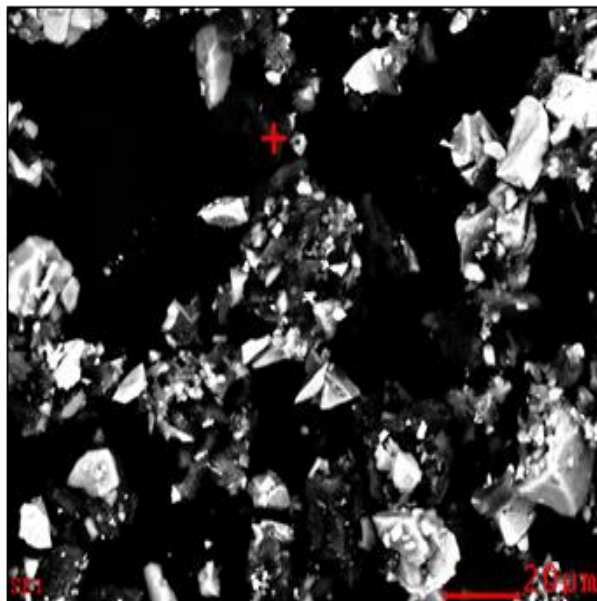


Fuente: Laboratorio de microscopia-Parque Tecnológico Guatiguara

ANEXO D. Microanálisis de la composición del sistema PNA-GO



<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	63.45	70.52
<i>NK</i>	12.43	11.84
<i>OK</i>	18.26	15.24
<i>SiK</i>	03.95	01.88
<i>ClK</i>	00.47	00.18
<i>FeK</i>	01.44	00.35
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF



Fuente: Laboratorio de microscopia-Parque Tecnológico Guatiguará