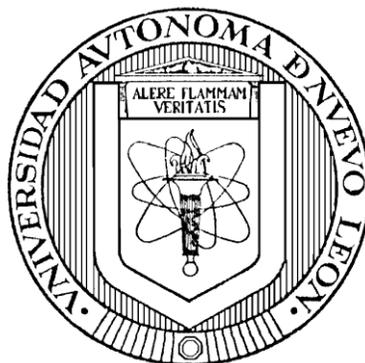


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**OBTENCIÓN DEL COMPÓSITO AFG/TiO<sub>2</sub>/Au PARA SU USO COMO  
ELECTROCATALIZADOR EN LA REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO  
EN MEDIO ALCALINO**

**Por**

**FRANCISCO JAQUELINE ACOSTA ARREAZOLA**

**Como requisito parcial para obtener el Grado de MAESTRO EN CIENCIAS  
con Orientación en Química de los Materiales**

**Monterrey, N. L.**

**Mes, 2018**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**

Comité de aprobación de tesis:

**OBTENCIÓN DEL COMPÓSITO AFG/TiO<sub>2</sub>/Au PARA SU USO COMO  
ELECTROCATALIZADOR EN LA REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO  
EN MEDIO ALCALINO**



---

**Dra. Nora Aleyda García Gómez**

Presidente



---

**Dra. Yolanda Peña Méndez**

Vocal



---

**Dr. Alejandro Vázquez Dimas**

Secretario



---

**Dra. Ma. Aracely Hernández Ramírez**

Subdirectora de Posgrado en Ciencias

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

**OBTENCIÓN DEL COMPÓSITO AFG/TiO<sub>2</sub>/Au PARA SU USO COMO  
ELECTROCATALIZADOR EN LA REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO  
EN MEDIO ALCALINO**



---

**Dra. Nora Aleyda García Gómez**

Directora

---

**Dr. Eduardo Maximiano Sánchez Cervantes**

Co-Director Interno

---

**Dra. Selene Sepúlveda Guzmán**

Co-Directora Externa

## **A mi familia**

**Dedicado con especial cariño a mis padres, quienes nunca me abandonaron en la realización de este sueño y siempre me han mostrado su apoyo y amor incondicional.**

**A Dios, por darme la oportunidad de tener a los mejores padres por acompañarme en cada paso del camino.**

## **AGRADECIMIENTOS**

El presente trabajo se realizó gracias al apoyo del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) mediante el proyecto SEP-CONACYT CB 2014236812 y la beca económica otorgada a mi persona (número de becario: 606774), además del proyecto UANL-PAICYT-852. Agradezco a la Facultad de Ciencias Químicas (FCQ) por la infraestructura facilitada para la realización de este proyecto, así como a la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (FIME), a la Facultad de Ingeniería de la UAQ y al CIDETEQ.

Me gustaría comenzar agradeciendo a mi directora de tesis, la Dra. Nora A. García Gómez por la confianza hacia mi persona al permitirme ser parte de su grupo de trabajo y brindarme la oportunidad de conocer e involucrarme en diferentes aspectos de la investigación científica. Por apoyarme en los momentos en que lo necesité y brindarme consejos y experiencias que me sirvieron en mi desarrollo tanto profesional como personal.

A mis codirectores de tesis, Dra. Selene Sepúlveda Guzmán por recibirme en su laboratorio, brindarme apoyo al resolver las dudas que iban surgiendo y por sus invaluable consejos. Así como al Dr. Eduardo Sánchez C. por permitirme hacer uso de las instalaciones y equipos del laboratorio de materiales II para la realización del trabajo experimental de la tesis.

A mi comité tutorial, por acompañarme en este camino con sus invaluable aportaciones a mi proyecto de tesis, siempre con el objetivo de enriquecerlo, Dr. Luis Carlos Torres, Dra. Yolanda Peña y Dr. Alejandro Vázquez.

Un agradecimiento enorme a la Dra. Minerva Guerra Balcázar de la Universidad Autónoma de Querétaro por recibirme durante los meses que duró mi estancia. Tiempo en el que aprendí mucho, tanto en el aspecto académico como personal. Para usted, mi eterno agradecimiento. También agradezco a las personas del grupo de trabajo, Dr. Walter, MC Luis Torres, Mariana y Oscar.

Quiero agradecer a mis amigos y colegas, LQI Gustavo Ochoa, LQI Juany Nava, LQI Brandon Parga, LQI Gaby Amor y LQI Susana Hinojosa que estuvieron

a mi lado estos dos años en el posgrado y lo hicieron una etapa muy bonita de mi vida.

A mi hermana de tesis y una de mis mejores amigas, LQI Aimeé Zamora, agradezco todos tus consejos y apoyo incondicional.

Un agradecimiento especial a todo el equipo del laboratorio de materiales II: Cisco, Pato, Mario Arturo, Roberto, Mike, Issy, Fanny, Monster y Moisés, ya que sin ustedes no sé qué habría sido de mi estado anímico.

Agradezco muy especialmente a Ariadna, Williams, Aarón y José por seguirme aguantando y compartir conmigo momentos inolvidables, así como enseñarme que las diferencias es lo que nos hace únicos.

Mi mayor y más grande agradecimiento es para mi familia, ya que siempre han estado junto a mí, me han acompañado a lo largo de este camino y jamás me han soltado de la mano, a pesar de las dificultades. Por su amor, paciencia y por todos los sacrificios que han hecho por mí.

A mi señor padre, de quien he aprendido más de la vida, mi mejor maestro, un ejemplo a seguir. Gracias por todos tus consejos y lecciones, gracias por haberme hecho la persona que soy, gracias por inculcarme tus valores. Te quiero papá.

Madre, sabes que eres la persona más importante para mí y doy gracias a Dios por haberme dado un ángel tan especial como mamá. Gracias por estar siempre para mí y brindarme tu apoyo incondicional en cada paso del camino. Eres el motor que le da sentido a mi vida. Gracias por enseñarme cómo es el amor verdadero.

Gracias a Dios por haberme dado un regalo tan preciado como lo es la vida y enseñarme que no importa qué tan difícil sea el camino, si nos acompañamos por tu infinita misericordia, todo es mejor.

## RESUMEN

Francisco Jaqueline Acosta Arreazola

Fecha de graduación: julio 2018

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

**Título de estudio: OBTENCIÓN DEL COMPÓSITO AFG/TiO<sub>2</sub>/Au PARA SU USO COMO ELECTROCATALIZADOR EN LA REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO EN MEDIO ALCALINO**

Número de páginas: 94

Candidato para el grado de Maestro en Ciencias con Orientación en Química de los Materiales

**Área de estudio: Química de los Materiales**

**Propósito y Método del estudio:** Para mejorar la transferencia de electrones en la reacción de reducción de oxígeno es necesario el uso de electrocatalizadores catódicos. Atendiendo a esta necesidad, en el presente trabajo se abordó la síntesis y caracterización de un compuesto a base de grafeno funcionalizado con grupos amino, dióxido de titanio y oro. El sistema catalítico TiO<sub>2</sub>/Au se obtuvo mediante fotodeposición. El grafeno funcionalizado con grupos amino fue sintetizado mediante la oxidación de grafito y su posterior tratamiento hidrotermal en presencia de hidróxido de amonio. Las propiedades ópticas, estructurales, morfológicas, químicas y electroquímicas fueron determinadas mediante espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa, difracción de rayos X en polvos, microscopia electrónica de barrido de emisión de campo, espectroscopia de energías dispersivas de rayos X, espectroscopia Raman, fluorescencia de rayos X, espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier, voltamperometría cíclica y voltamperometría lineal con disco rotatorio.

**Contribuciones y Conclusiones:** Se logró sintetizar TiO<sub>2</sub>/Au mediante fotodeposición y AFG por la oxidación química de grafito y su posterior funcionalización por el método hidrotermal en presencia de hidróxido de amonio. Se demostró que la presencia de oro modifica las propiedades electroquímicas y electrocatalíticas del TiO<sub>2</sub> al favorecer el potencial de inicio para la reacción de reducción de oxígeno. Dicho valor fue de 0.788 V vs RHE para el TiO<sub>2</sub>, mientras que para los compósitos TiO<sub>2</sub>/Au con un contenido de oro de 0.072 y 0.845 % se obtuvieron valores de 0.794 y 0.862 V vs RHE respectivamente. Estos resultados son mejores a los reportados previamente para compósitos de Au/TiO<sub>2</sub>, debido a que con menor contenido de oro en el compuesto, se alcanzaron los mismos valores. El AFG tuvo un potencial de inicio de 0.919 V vs RHE, un poco menos positivo para un material similar; sin embargo, en este trabajo no se le dio un tratamiento de exfoliación extra al grafeno sintetizado. Todos los compósitos de AFG:TiO<sub>2</sub>/Au presentaron potenciales de inicio más positivos comparados a los TiO<sub>2</sub>/Au, indicando que la presencia del AFG favorece la termodinámica de la reacción. Finalmente, los materiales de AFG:TiO<sub>2</sub>/Au con proporciones de 75:25 mostraron los mejores potenciales de inicio e intensidades de corriente, demostrando un efecto sinérgico que favorece tanto la termodinámica como la cinética de la reacción.

FIRMA DEL ASESOR: \_\_\_\_\_



## TABLA DE CONTENIDO

<b>CAPÍTULO</b>	<b>Página</b>
1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES	1
1.1 Introducción	1
1.2 Antecedentes	5
1.3 Justificación	15
1.4 Aportación científica	16
1.5 Hipótesis	17
1.6 Objetivos	17
1.6.1 Objetivo general	17
1.6.2 Objetivos específicos	17
2. FUNDAMENTO TEÓRICO	19
2.1 Métodos de síntesis	19
2.1.1 Fotodeposición	19
2.1.2 Oxidación química de grafito	21
2.1.3 Funcionalización de óxido de grafeno	23
2.2 Técnicas de caracterización	24
2.2.1 Difracción de rayos X en polvos	24
2.2.2 Espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa	26
2.2.3 Espectroscopia Raman	28
2.2.4 Espectroscopia infrarroja	29

2.2.5	Teoría de Brunauer-Emmett-Teller	31
2.2.6	Microscopia electrónica de barrido	33
2.2.7	Espectroscopia de energías dispersivas de rayos X	35
2.2.8	Voltamperometría cíclica	36
2.2.9	Voltamperometría lineal con disco rotatorio	39
2.2.10	Fluorescencia de rayos X	42
3.	MATERIALES Y MÉTODOS	44
	Ubicación del desarrollo del proyecto	44
3.1	Materiales y métodos	45
3.1.1	Reactivos	45
3.1.2	Síntesis del sistema catalítico TiO <sub>2</sub> /Au	45
3.1.3	Obtención de grafeno funcionalizado con grupos amino (AFG)	47
3.1.4	Ensamble del compósito AFG/TiO <sub>2</sub> /Au	49
3.1.5	Caracterización óptica, estructural morfológica y química de los compuestos sintetizados	49
3.1.5.1	Espectroscopia ultravioleta-visible con reflectancia difusa	49
3.1.5.2	Difracción de rayos X en polvos	50
3.1.5.3	Microscopia electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) y espectroscopía de energías dispersivas de rayos X (EDSX)	50
3.1.5.4	Fluorescencia de rayos	51
3.1.5.5	Espectroscopía Raman	51
3.1.5.6	Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier	51

3.1.6	Caracterización electroquímica de los compuestos AFG, TiO <sub>2</sub> /Au y AFG/TiO <sub>2</sub> /Au	52
3.1.7	Evaluación de los compuestos AFG, TiO <sub>2</sub> /Au y AFG/TiO <sub>2</sub> /Au como electrocatalizadores de la reacción de reducción de oxígeno en medio alcalino	53
3.1.8	Disposición de los residuos generados	54
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	55
4.1	Caracterización óptica, morfológica, química y estructural de los materiales obtenidos	56
4.1.1	Caracterización óptica	56
4.1.2	Caracterización estructural	59
4.1.3	Caracterización morfológica	66
4.1.4	Caracterización química	67
4.2	Caracterización electroquímica de los compuestos TiO <sub>2</sub> /Au y AFG	72
4.3	Evaluación de la actividad catalítica de los compuestos AFG, TiO <sub>2</sub> /Au y AFG/TiO <sub>2</sub> /Au para la reacción de reducción de oxígeno	75
5.	CONCLUSIONES	84
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85
	Anexo A	92
	Resumen autobiográfico	93

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura</b>	<b>Página</b>
1. Descripción esquemática del proceso de fotodeposición reductiva de una solución de $\text{HAuCl}_4$ /Etanol en presencia de $\text{TiO}_2$	20
2. Descripción esquemática de las posiciones de las bandas en el $\text{TiO}_2$ como lo propuso Gratzel y potenciales estándar de reducción del oro y del etanol de acuerdo con lo propuesto por Nakamatsu.	21
3. Oxidación de una lámina de grafito para formar óxido de grafeno.	22
4. Ilustración esquemática del grafeno funcionalizado con grupos nitrógeno (AG)	24
5. Difracción de rayos X por los planos atómicos (A-A' y B-B').	25
6. Ilustración esquemática de la reflectancia difusa.	27
7. Diagrama de nivel de energía mostrando los estados implicados en la señal de Raman.	29
8. Esquema para la adsorción de moléculas gaseosas sobre una superficie sólida.	31
9. Construcción básica de un microscopio electrónico de barrido (SEM).	34
10. Ilustración esquemática de los principales resultados de la interacción de un haz de electrones con una muestra.	35

11. Señal de excitación en voltamperometría cíclica.	37
12. Voltamperograma cíclico característico de una reacción redox reversible.	38
13. Electrodo de disco rotatorio. (A) Vista lateral, (B) Vista inferior. a) disco, b) aislante, c) eje, d) contacto eléctrico	39
14. Gráfica de Koutecky-Levich. La pendiente es $\frac{1}{I_{lev}}$ y la ordenada al origen corresponde a $\frac{1}{I_k}$	42
15. Producción de radiación característica.	43
16. Sistema de fotodeposición montado en el laboratorio.	45
17. Espectro UV-Vis por reflectancia difusa para las muestras fotodepositadas.	56
18. Función de Kubelka-Munk a los 550 nm para las muestras fotodepositadas.	57
19. Gráficas de efectos principales A) Tiempo, B) Concentración de la solución precursora de oro.	58
20. Difracción de rayos X para las muestras fotodepositadas.	59
21. a) PDF 00-056-0159 Grafito, difracción de rayos X de b) grafito y c) óxido de grafeno.	60
22. Difracción de rayos X del AFG sintetizado a diferentes horas de reacción.	62
23. Difracción de rayos X de compósitos AFG:TiO <sub>2</sub> /Au (Au 0.845 %) con diferentes proporciones	63
24. Micrografía por FESEM para la muestra con concentración teórica de oro de 0.1 %.	64
25. a) Espectro EDXS y b) mapeo elemental del compuesto TiO <sub>2</sub> /Au 0.1 %.	65
26. Micrográficas por FESEM de a) óxido de grafeno y b) AFG sintetizado a 15 h.	66

<b>27.</b> Espectros Raman del grafito, GO y AFG.	<b>68</b>
<b>28.</b> Espectros Raman de los compósitos AFG:TiO <sub>2</sub> /Au (Au 0.845 %)	<b>70</b>
<b>29.</b> Espectros FTIR del GO y AFG sintetizados.	<b>71</b>
<b>30.</b> Voltamperogramas cíclicos para los diferentes materiales sintetizados, a una velocidad de barrido de 50 mV/s.	<b>73</b>
<b>31.</b> Voltamperograma cíclico del AFG, a una velocidad de barrido de 50 mV/s.	<b>74</b>
<b>32.</b> Voltamperogramas lineales con disco rotatorio para los compósitos TiO <sub>2</sub> /Au con oro de : a) 0 %, b) 0.072 %, c) 0.124 %, d) 0.517 %, e) 0.845 % y f) 5.15 %.	<b>76</b>
<b>33.</b> Curvas de Koutecky-Levich para los compósitos TiO <sub>2</sub> /Au con un contenido de oro: a) 0 %, b) 0.072 %, c) 0.124 %, d) 0.517 %, e) 0.845 % y f) 5.15 %	<b>79</b>
<b>34.</b> Voltamperogramas lineales con disco rotatorio para el grafeno funcionalizado con grupos amino.	<b>80</b>
<b>35.</b> Voltamperogramas cíclicos para los compósitos AFG:TiO <sub>2</sub> /Au a las proporciones 25:75. 50:50 y 75:25 con un contenido de oro 0.845 %.	<b>81</b>
<b>36.</b> Voltamperogramas lineales con disco rotatorio para los compósitos AFG:TiO <sub>2</sub> /Au (0.072 % de oro) a composiciones: a) 25:75, b) 50:50 y c) 75:25.	<b>82</b>
<b>37.</b> Isotermas de adsorción de los compósitos TiO <sub>2</sub> /Au con contenidos de oro de 0.072 y 0.845 %.	<b>91</b>

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla</b>		<b>Página</b>
<b>I.</b>	Matriz experimental del diseño factorial 2 <sup>2</sup> utilizado.	<b>47</b>
<b>II.</b>	Valores de concentración de Au y Ti obtenidos por fluorescencia de rayos X.	<b>67</b>
<b>III.</b>	Valores de R de los materiales funcionalizados.	<b>69</b>
<b>IV.</b>	Resumen de los valores del potencial de inicio para la ORR en los diferentes compósitos, con respecto al electrodo reversible de hidrógeno (RHE).	<b>77</b>
<b>V.</b>	Corrientes cinéticas ( $I_k$ ), en mA/cm <sup>2</sup> , de la ecuación de Koutecky-Levich.	<b>79</b>
<b>VI.</b>	Resumen de los valores del potencial de inicio para la ORR en los diferentes compósitos AFG:TiO <sub>2</sub> /Au 0.845 %, con respecto al electrodo reversible de hidrógeno (RHE).	<b>82</b>

## LISTA DE ECUACIONES

<b>Ecuación</b>	<b>Página</b>
1. Reacción de reducción de oxígeno vía 4 electrones.	5
2. Reacción de reducción de oxígeno vía 2 electrones.	5
3. Reacción de reducción del ion hidroperóxido.	5
4. Reducción general de un metal.	19
5. Reacción entre el permanganato y el ácido sulfúrico.	22
6. Formación del heptaóxido de diamanganeso.	22
7. Ley de Bragg.	25
8. Función de Kubelka-Munk.	27
9. Ecuación general para calcular la superficie específica a partir de datos de adsorción.	32
10. Ecuación de Brunauer-Emmett-Teller.	33
11. Ecuación general de Koutecky-Levich.	40
12. Ecuación de Levich para la corriente límite limitada por el transporte de masa.	40
13. Ecuación de Koutecky para la corriente cinética.	41
14. Ecuación de Koutecky-Levich desarrollada.	41

## CAPITULO 1

### INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES

#### 1.1 Introducción

De acuerdo con las estimaciones del *Population Reference Bureau*, se espera que para el año 2050 la población mundial ascienda hasta los 9.7 billones de habitantes<sup>1</sup>, trayendo como consecuencia un incremento en el consumo global de energía para las próximas décadas<sup>2</sup>. El incremento en la necesidad energética requerirá un enorme crecimiento en la capacidad de generación de energía, que a su vez sea más seguro y diversificado que las fuentes existentes.

El consumo mundial de combustibles de origen fósil (carbón, petróleo y gas) se ha incrementado desde 1850 hasta la fecha. De tal manera que se ha convertido en el suministro predominante de energía, situación que ha dado lugar a un rápido aumento de las emisiones del dióxido de carbono al ambiente<sup>3</sup>. En el año 2014, en México los combustibles fósiles aportaron el 87.9 % a la producción nacional de energía primaria<sup>4</sup>. Sin embargo, todos estos combustibles son finitos y no renovables, por ello, están limitados desde un punto de vista físico<sup>5</sup>.

Actualmente, las energías renovables se han establecido en todo el mundo como una importante fuente de energía. Su rápido crecimiento, particularmente

en el sector eléctrico, es impulsado por diversos factores, entre ellos el aumento de la rentabilidad de las tecnologías renovables; iniciativas de política aplicada; un mejor acceso al financiamiento; seguridad energética y cuestiones de medio ambiente; demanda creciente de energía en economías en desarrollo y emergentes; y la necesidad de acceso a una energía modernizada<sup>6</sup>. Para finales del 2015, el 23.7 % de la energía eléctrica producida a nivel mundial provenía de fuentes renovables.

Dentro de las diferentes fuentes de energía renovables existentes se encuentran las celdas de combustible, estos son dispositivos electroquímicos que utilizan hidrógeno como combustible para producir electrones, agua y calor<sup>7</sup>. La arquitectura del dispositivo consiste en dos electrodos separados por un electrolito que permite el paso de iones. El hidrógeno es suministrado al ánodo (terminal negativa), en donde tiene lugar la reacción de oxidación del combustible. Por otra parte, el oxígeno es alimentado en el cátodo (terminal positiva) en donde se lleva a cabo su reducción.

Las celdas de combustible se clasifican principalmente por el tipo de electrolito que utilizan. Esta clasificación determina las reacciones electroquímicas que tienen lugar en la celda, el tipo de catalizadores necesarios, el rango de temperatura en el que opera el dispositivo, el combustible requerido, entre otros<sup>8</sup>. Se han desarrollado un gran número de celdas de combustible, a continuación se citarán algunas de ellas. Las celdas de combustible de membrana electrolítica polimérica (también llamadas celdas de combustible de membrana de intercambio protónico) o PEM por sus siglas en inglés, utilizan un polímero sólido

como electrolito y operan a temperaturas alrededor de los 80 °C. En las celdas de combustible de carbonatos fundidos se usan compuestos como los carbonatos de metales alcalinos para el electrolito y trabajan a temperaturas que oscilan desde los 600 hasta los 1000 °C. Las celdas de óxido sólido usan como electrolito un material cerámico a base de óxidos metálicos y funcionan a temperaturas alrededor de los 1000 °C. Las celdas de combustible de ácido fosfórico utilizan  $H_3PO_4$  como electrolito y operan a temperaturas que oscilan de 150 a 220°C. Las celdas de combustible alcalinas contienen KOH acuoso como electrolito y trabajan a temperaturas alrededor de los 100-250 °C. Las celdas de combustible de alcohol directo (DAFC por sus siglas en inglés) funcionan alrededor de los 70 °C y utilizan como electrolito una membrana de intercambio iónico<sup>9</sup>.

Aunque ha sido grande el progreso, aún hay objetivos que se deben conseguir para hacer a estos dispositivos económicamente más atractivos. La principal limitante es la lenta cinética en la reacción de reducción de oxígeno, tanto en medio ácido como alcalino. Hasta la fecha, el principal electrocatalizador utilizado para acelerar dicha reacción es el platino, sin embargo, está disponible a un precio muy elevado<sup>10</sup>. Para alcanzar una alta eficiencia energética, es deseable que la reacción de reducción de oxígeno sea llevada a cabo lo más cerca posible de las condiciones reversibles, es decir, con un sobrepotencial próximo a cero. Debido a la naturaleza altamente irreversible de las reacciones electródicas del oxígeno, el uso de electrocatalizadores es de suma importancia para minimizar este sobrepotencial<sup>11</sup>.

El mecanismo de la reacción electroquímica de reducción de  $O_2$  es bastante complicado e implica muchos productos intermedios, principalmente en función de la naturaleza del electrodo, el electrocatalizador y el electrolito<sup>12</sup>. Comparado con el medio ácido, cuando la reacción de reducción de oxígeno se lleva a cabo en uno alcalino, este representa un entorno menos corrosivo para los electrocatalizadores y la cinética de la ORR es más rápida. Además, la adsorción de iones espectadores, que inhiben muchos procesos electrocatalíticos, es menor en medio básico. Esto arroja luz sobre el uso de una amplia gama de catalizadores compuestos tanto de metales preciosos como no preciosos.

Con el fin de promover la reacción de reducción de oxígeno, una estrategia es el desarrollo de electrocatalizadores multifuncionales que combinen las propiedades electroquímicas y electrocatalíticas de sus componentes. Para este fin, los óxidos de metales de transición están atrayendo especial atención debido a su bajo costo, abundancia, estabilidad química y alta actividad catalítica. Para mejorar la actividad catalítica de estos compuestos, se pueden mezclar con metales de transición, ya que la presencia de múltiples estados de oxidación favorece la transferencia de carga.

Bajo este esquema, resulta importante la investigación sobre la síntesis y aplicación de nuevos electrocatalizadores para la reacción de reducción de oxígeno. Es por ello que en este trabajo se plantea la síntesis de un nuevo material compuesto por AFG/ $TiO_2$ /Au, así como su caracterización completa para evaluar su potencial aplicación como catalizador para la reacción de reducción de oxígeno en medio alcalino.

## 1.2 Antecedentes

La reacción de reducción de oxígeno en medio acuoso alcalino ocurre principalmente por dos vías<sup>13-14</sup>:

1) La reducción directa, que involucra la transferencia de 4 electrones y tiene como producto agua y un potencial termodinámico de 0.401 V (vs SHE), se presenta en la ecuación 1.



2) La reducción indirecta se lleva a cabo en dos pasos. El primero, esquematizado en la ecuación 2, involucra la transferencia de dos electrones para la formación del ion hidroperóxido como primer producto de reacción. En el segundo paso, el ion hidroperóxido continúa reduciéndose aceptando dos electrones más hasta producir agua, como se observa en la ecuación 3.



Los potenciales termodinámicos de las ecuaciones 2 y 3 son -0.076 y 0.878 V (vs SHE) respectivamente. Existen algunas consecuencias que pueden resultar de la reducción indirecta, como lo son la baja densidad de energía y que el hidroperóxido puede degradar el catalizador, entre otras.

En la actualidad, los materiales a base de platino son los electrocatalizadores más comúnmente utilizados para llevar a cabo la reacción de reducción de oxígeno, ya que promueven la reducción vía cuatro electrones, ya que las vacancias en las bandas d producen interacciones entre metal-O<sub>2</sub> que debilita el enlace O-O<sup>15,16</sup>. Sin embargo, debido a que estos catalizadores basados en Pt son demasiado caros para la fabricación de celdas de combustible y en muchas ocasiones sufren envenenamiento por el CO desprendido en la celda, en la última década se ha desarrollado una amplia investigación en el desarrollo de electrocatalizadores alternativos, incluidos aquellos compuestos de metales de transición, metales nobles, aleaciones metálicas, óxidos metálicos, diversos compuestos carbonáceos, entre otros.

Se han utilizado diversos materiales a base de carbón en la construcción de los electrodos para llevar a cabo la reacción de reducción de oxígeno. Una de las principales características que debe poseer este carbón es alta porosidad, ya que de esta manera se minimiza la resistencia a la transferencia de masa de los reactivos desde el flujo de entrada hasta la capa catalítica, lo que mejora el desempeño de la celda<sup>17</sup>. En la literatura relacionada, está reportado que los mesoporos y microporos actúan como canales de transferencia de masa y proveen un espacio para que se lleve a cabo la reacción de reducción de oxígeno<sup>18</sup>. De los diferentes alótropos que presenta el carbón, recientemente el grafeno y sus derivados han atraído considerable atención gracias a sus características estructurales y eléctricas, lo que los sitúa como buenos

candidatos para aplicación en materiales de almacenamiento y conversión de energía<sup>19</sup>.

El óxido de grafeno (GO por sus siglas en inglés) corresponde a una sola capa de óxido de grafito y se produce generalmente por la oxidación química de este, con posterior dispersión y exfoliación en agua o disolventes adecuados<sup>20</sup>. A pesar de todo lo anterior, una estructura basada únicamente en carbono no cuenta con la actividad catalítica necesaria para reemplazar a los materiales basados en platino, por lo que el desarrollo de las aplicaciones electroquímicas del grafeno y el óxido de grafeno está basado en el diseño de rutas para la preparación y funcionalización de estos materiales con el fin de incrementar sus propiedades eléctricas, estructurales y texturales, para ser utilizados como electrodos<sup>21</sup>.

Una ruta para incrementar las aplicaciones del grafeno a través de su funcionalización consiste en realizar un dopaje químico. En el año 2010, Rak Lee y colaboradores encontraron que el grafeno dopado con nitrógeno exhibe una actividad para la reacción de reducción de oxígeno relativamente más elevada que el grafeno puro, además, también se incrementó su conductividad eléctrica y área superficial, aunque la corriente producida fue inferior comparada con un electrodo comercial de Pt/C<sup>22</sup>. No obstante, la mayoría de los métodos para realizar el dopaje con nitrógeno son complicados y se llevan a cabo en condiciones agresivas<sup>23</sup>. Con esta idea en mente, y dado que las estructuras de grafeno que contienen nitrógeno son un candidato prometedor para la reacción de reducción de oxígeno, en el año 2013, Chenzhen y colaboradores reportaron la síntesis de grafeno funcionalizado con grupos amino (AFG)<sup>24</sup>. La síntesis partió

de grafito, el cual fue oxidado para producir óxido de grafeno, posteriormente este GO fue funcionalizado en un proceso solvotermal. Teniendo una cantidad significativa de grupos amino y un contenido atómico de nitrógeno del 10.6 %, se concluyó que el material resultante puede actuar un catalizador eficiente para la ORR, ya que el valor del potencial de inicio fue similar comparado con un compósito de Pt/C. Sin embargo, la intensidad de corriente generada en el electrodo con AFG fue menor en comparación con el electrodo de Pt/C.

Con el fin de mejorar la actividad catalítica de este tipo de materiales, en el año 2014, Zhongqing y colaboradores reportaron la síntesis de un material compuesto por grafeno hueco funcionalizado con grupos amino (AFHG), con potencial aplicación como catalizador libre de metales para la reacción de reducción de oxígeno<sup>25</sup>. Los resultados obtenidos por el grupo de investigación demostraron que el AFHG exhibe una mejor actividad electrocatalítica que el grafeno, el grafeno dopado con nitrógeno (NG) y el grafeno funcionalizado con grupos amino (AFG), lo que se demostró gracias a su mayor densidad de corriente y menor sobrepotencial de inicio para la ORR, respecto a esos diferentes materiales carbonáceos. Este comportamiento se puede atribuir a la presencia de grupos donadores de electrones (grupos amino), lo que incrementa su conductividad; así como al gran número de huecos y poros en la estructura, que proporciona más sitios activos y un área específica de 1,061.42 m<sup>2</sup>/g. Sin embargo, al igual que en el reporte anterior, el potencial de inicio para la ORR fue menor con respecto a un electrodo de Pt/C. Si bien, la modificación química del grafeno produce materiales con potencial aplicación como

electrocatalizadores de la ORR, aún no se alcanza el nivel requerido para reemplazar al platino.

Los compósitos carbón/electrocatalizador son considerados los más efectivos hasta la fecha, ya que los soportes de carbón son indispensables para lograr una buena distribución de las partículas catalíticas, que es uno de los principales requisitos para trabajar con un electrodo de alta eficiencia<sup>26,27</sup> Entre los electrocatalizadores estudiados para reemplazar al Pt se encuentran aquellos basados en Ag<sup>28</sup>, Au<sup>29</sup>, Pd<sup>30</sup>, óxidos de manganeso<sup>31</sup>, entre otros.

De las alternativas anteriores, el oro se considera uno de los electrocatalizadores más prometedores, ya que muestra buena actividad hacia la reacción de reducción de oxígeno y es estable químicamente en medio alcalino. De acuerdo con lo reportado por Feifei en 2005, se sabe que, dependiendo de la metodología de síntesis, los materiales adoptan diferente morfología, lo que influencia sus propiedades texturales y cristalográficas<sup>32</sup>. En el año 2006, Mohamed y colaboradores estudiaron la reacción de reducción de oxígeno en nanopartículas de oro electrodepositado sobre diferentes sustratos de carbón. Se encontró que la actividad electrocatalítica de los electrodos basados en nanopartículas de Au está íntimamente relacionada con sus condiciones de síntesis, así como con la naturaleza del sustrato<sup>33</sup>. Sin embargo, la caracterización electroquímica de los materiales mostró que el potencial de inicio para la ORR es considerablemente más negativo que el teórico. Existen en la literatura diversos reportes acerca de la utilización de electrodos áureos y se ha encontrado que, al disminuir su tamaño de partícula, el potencial de inicio para la

catálisis de la reacción de reducción de oxígeno se vuelve más positivo, tal como lo demostró Youngmin y colaboradores en 2009<sup>34</sup>.

En 2017, Sathiya y colaboradores reportaron la síntesis de nanocables de oro y su desempeño como electrocatalizador en la reacción de reducción de oxígeno, así como la influencia de diferentes morfologías de oro<sup>35</sup>. De la caracterización electroquímica se concluyó que los nanocables de oro presentaron mejor actividad electrocatalítica que nanotriángulos y nanoesferas de oro ya que los potenciales de inicio para la ORR fueron 0.96, 0.77 y 0.71 V vs RHE, respectivamente. Esta eficiencia es atribuida a la presencia de los planos (100) y múltiples defectos como bordes y esquinas.

Como se mencionó anteriormente, los óxidos metálicos pueden ser utilizados como electrocatalizadores para llevar a cabo la reacción de reducción de oxígeno. En el año 2012, Wu y colaboradores llevaron a cabo la síntesis de un material compuesto por nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  soportadas sobre un aerogel de grafeno dopado con nitrógeno<sup>36</sup>. Los resultados obtenidos demuestran que este compuesto sí es electroactivo para la ORR y presenta mejores propiedades electrocatalíticas que sus análogos con carbón negro dopado con nitrógeno o láminas de grafeno dopado con nitrógeno, lo que se demuestra con sus potenciales de inicio los cuales fueron 0.7841, 0.7341 y 0.7141 V VS RHE, respectivamente. No obstante, el potencial de inicio para la ORR sigue siendo considerablemente menos positivo que el termodinámico teórico.

Por otro lado, Wang y colaboradores en el año 2013 reportaron la síntesis de un electrocatalizador para la ORR compuesto por nanobarras de  $\text{Co}_3\text{O}_4$

depositadas sobre óxido de grafeno reducido (rGO). Al realizar los ensayos electroquímicos, se comprobó que el compuesto de  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{rGO}$  tiene una mejor actividad catalítica con respecto a sus componentes puros; a pesar de que el potencial de inicio para la ORR fue inferior al del Pt/C comercial, éste fue tres y seis veces más positivo comparado con el potencial de inicio del rGO y del  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , respectivamente. Por lo anterior, la densidad de corriente para el compuesto fue relativamente inferior a la del electrodo de platino.

Además de los óxidos previamente mencionados, el óxido de titanio se ha utilizado ampliamente como catalizadores para un gran número de aplicaciones como la fotocatalisis y la ORR en medio alcalino<sup>37</sup>. No sólo es barato, estable y seguro, sino que también tiene un par de electrones y valencias que son capaces de iniciar la reacción de reducción de  $\text{O}_2$ . Asimismo, se sabe que el  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa muestra una actividad catalítica mayor que el rutilo. Sin embargo, cuando se encuentran ambas fases mezcladas, esta actividad es aún superior debido a la transferencia de carga que se da entre estas<sup>38</sup>.

Del trabajo hecho por Mentus<sup>39</sup> en el año 2004 acerca de la obtención de  $\text{TiO}_2$  en medios ácido y alcalino mediante anodización, se encontró que dicho compuesto tiene la capacidad de llevar a cabo la ORR en ambos medios. De igual manera, se demostró que en condiciones básicas la reducción sigue la ruta de 4 electrones, a diferencia del medio ácido en el que procede vía 2 electrones. Empero, el sobrepotencial al cual se llevó a cabo la catálisis fue significativamente más negativo que el obtenido al utilizar un electrodo de platino,

por ejemplo, cuando la reacción se llevó a cabo en medio ácido, los potenciales de inicio fueron de -1.3 V y -0.7 V vs SCE para el TiO<sub>2</sub> y el Pt, respectivamente.

Recientemente, en el año 2017 Sacco y colaboradores reportaron la síntesis anódica de nanotubos de TiO<sub>2</sub> y la relación que existe entre la cristalización del material con su actividad catalítica en la ORR<sup>40</sup>. Encontraron que la cristalinidad tiene un mayor efecto que el tamaño de partícula, esto debido a una mayor conductividad y a una menor acumulación de carga en la interfaz nanotubo/electrolito. El mejor resultado que obtuvieron fue para nanotubos con tratamiento térmico a 450 °C en atmósfera de aire, dando un potencial de inicio de -0.25 V vs Ag/AgCl y una vía predominante por 4 electrones.

A pesar de que el dióxido de titanio es barato, no tóxico y estable en medios ácido y básico, su principal limitante es la baja conductividad eléctrica. Con la intención de atenuar el problema antes mencionado, el TiO<sub>2</sub> suele ser anclado en estructuras conductoras. Siguiendo esta tendencia, en el año 2018 Grewal y colaboradores reportaron la síntesis de materiales híbridos con TiO<sub>2</sub>/grafeno y la relación que existe entre los grupos funcionales del grafeno y la reacción de reducción de oxígeno<sup>41</sup>. Las caracterizaciones revelaron que un anclaje estable de nanopartículas en el grafeno se da por un tipo específico de grupos funcionales, además este anclaje es muy importante para evitar el apilado de las capas de grafeno. El mejor resultado obtenido por los investigadores fue un potencial de inicio de 0.92 V vs RHE para el dióxido de titanio soportado en óxido de grafeno enriquecido con grupos carboxilados.

De manera general, se conoce que los materiales compuestos por metal/óxido metálico exhiben fuertes interacciones del tipo metal-soporte (SMSIs), que provocan un cambio en la actividad de la ORR<sup>42</sup>, por lo que lograr una sinergia entre estos compuestos es un desafío clave para el desarrollo de electrocatalizadores altamente activos y económicos.

De acuerdo con lo anterior, se han estudiado diversos sistemas compuestos de  $\text{Ag/MnO}_x/\text{C}$ <sup>43</sup>,  $\text{Ag/Mn}_3\text{O}_4/\text{C}$ <sup>44</sup>, entre otros. Sin embargo, mediante voltamperometría cíclica se detectó la formación de especies oxidadas de plata ( $\text{Ag}_2\text{O}$  y  $\text{AgOH}$ ), lo que puede comprometer la integridad del electrodo.

Además de plata, se ha trabajado en decoración de electrodos de  $\text{TiO}_2$  con diferentes metales. Prueba de ello es, que en el año 2015 Ke Liu<sup>45</sup> y colaboradores reportaron la síntesis hidrotérmica de compuestos basados en nanopartículas de cobre soportadas sobre  $\text{TiO}_2$  como catalizador para la reacción de reducción de oxígeno, la caracterización electroquímica demostró una ligera mejoría en la actividad catalítica para el compuesto con respecto al  $\text{TiO}_2$  puro, ya que los potenciales de inicio para la ORR fueron de 0.75 V y 0.74 V vs RHE, respectivamente. No obstante, en los estudios por voltamperometría cíclica se observan picos anódicos correspondientes a la formación de especies oxidadas del cobre ( $\text{Cu}_2\text{O}$  y  $\text{CuO}$ ), hecho que pone en manifiesto que el cobre no es completamente estable en el medio de reacción.

Otro ejemplo de esta tendencia se presentó en el año 2013, cuando Chan Lin<sup>46</sup> y colaboradores prepararon compósitos mediante la deposición de oro sobre nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  mediante hidrotérmica, los resultados demuestran

un incremento en la actividad electrocatalítica de la ORR al depositar oro sobre el TiO<sub>2</sub>, lo que quedó demostrado con el número de electrones transferidos (dos para TiO<sub>2</sub> y cuatro para TiO<sub>2</sub>/Au) y una mayor densidad de corriente (hasta diez veces mayor). Además de lo anterior el potencial de inicio para la reducción de oxígeno se volvió más positivo al incrementar la cantidad de oro, yendo de 0.74 V vs RHE para el dióxido de titanio puro a 0.88 V vs RHE para el compuesto con un contenido de oro del 12.82 %. El inconveniente de esta síntesis es que los tamaños obtenidos de las partículas de oro oscilan entre los 10-50 nm, y se sabe que las partículas de oro de alrededor de los 2 nm tienen mucho mejor actividad catalítica que aquellas con tamaño superior.

Para llevar a cabo la deposición de partículas de oro metálico se han utilizado diversos métodos que van desde la reducción química<sup>47,48</sup>, electroquímica<sup>49</sup>. Sin embargo, estas técnicas necesitan la adición de agentes reductores o la aplicación de un potencial eléctrico. La fotodeposición del metal sobre la estructura del semiconductor es otra manera de lograr la unión de estos dos componentes. Para llevar a cabo este proceso, la luz es absorbida por el semiconductor y genera electrones de alta energía que son capaces de reducir la solución de una sal metálica en la interface semiconductor-solución<sup>50</sup>, eliminando de esta manera la adición de agentes reductores adicionales.

Existen en la literatura diversos reportes acerca de la síntesis de compósitos mediante la fotodeposición de nanopartículas de oro sobre semiconductores como ZnO<sup>40</sup> y TiO<sub>2</sub><sup>51,52,53</sup> con potencial aplicación en fotocatalisis heterogénea. En estos artículos se observa que el tamaño y distribución de las nanopartículas

de oro depositadas depende en gran medida de la intensidad y tiempo de irradiación, además, la morfología de las nanopartículas fotodepositadas sobre los óxidos es del tipo esférica en todos los casos. Sin embargo, no se encontraron informes en los que se intente acoplar un material de este tipo, con un soporte a base de grafeno modificado que también favorezca la transferencia electrónica y pueda ser aprovechado como electrocatalizador para la ORR.

### **1.3 Justificación**

Como se ha observado hasta aquí, la reacción de reducción de oxígeno tiene una cinética de reacción relativamente lenta, y con el fin de acelerar dicha reacción se han sintetizado numerosos catalizadores. No obstante, la mayoría de estos materiales están hechos a base platino, lo que eleva el costo de los dispositivos. Por lo anterior, existe un gran interés científico en el desarrollo de nuevos materiales que sirvan como electrocatalizadores para la ORR. Los materiales funcionales han ganado especial atención ya que combinan las propiedades que ofrecen sus componentes. Generalmente, estos materiales funcionales están constituidos por un soporte sobre el que se deposita un electrocatalizador. El material que va a ser utilizado como soporte debe cumplir con ciertos requisitos, como son: alta área superficial, porosidad, conductividad eléctrica y resistencia mecánica. El grafeno y sus derivados han llamado la atención ya que, aparte de fungir como soportes para el electrocatalizador, estos también presentan actividad catalítica a la ORR, gracias a ello se ha trabajado

en la funcionalización de estos derivados del grafeno con el fin de incrementar sus propiedades catalíticas. Por otra parte, el electrocatalizador que ha de ser depositado sobre el soporte también debe de cumplir con requisitos específicos, entre ellos destacan: electroquímicamente activo para catalizar la reacción de reducción de oxígeno, estable químicamente y se prefiere que presenten un tamaño de partícula del rango nanométrico. Se ha planteado la utilización de compuestos a base de óxidos metálicos/metales como dichas partículas electrocatalíticas, ya que las interacciones electrónicas entre estos compuestos favorecen la transferencia de portadores de carga, hecho que se ve reflejado en la mejora de la actividad electrocatalítica.

Debido a todo lo anterior, en este trabajo de investigación se propone la síntesis y caracterización de un nuevo material compuesto por AFG/TiO<sub>2</sub>/Au nunca antes reportado como material electrocatalizador de la ORR.

#### **1.4 Aportación científica**

Obtención de un compósito de AFG/TiO<sub>2</sub>/Au y su caracterización electroquímica como electrocatalizador de la ORR en medio alcalino.

## 1.5 Hipótesis

El compósito de AFG/TiO<sub>2</sub>/Au cataliza la reacción de reducción de oxígeno en medio alcalino a menor sobrepotencial que sus componentes por separado.

## 1.6 OBJETIVOS

### 1.6.1 Objetivo general

Sintetizar y caracterizar el compósito de AFG/TiO<sub>2</sub>/Au, así como evaluar su actividad electrocatalítica en la ORR en medio alcalino.

### 1.6.2 Objetivos específicos

- ✓ Obtener del sistema catalítico TiO<sub>2</sub>/Au mediante fotodeposición.
- ✓ Caracterizar óptica, cristalográfica, química y morfológicamente el sistema catalítico TiO<sub>2</sub>/Au por espectroscopia ultravioleta-visible con reflectancia difusa, difracción de rayos X en polvo (XRD), fluorescencia de rayos X y microscopia electrónica de barrido (FESEM).
- ✓ Obtener grafeno funcionalizado con grupos amino (AFG) como soporte catalítico.
- ✓ Caracterizar cristalográfica, morfológica y químicamente el AFG mediante difracción de rayos X en polvos (XRD), microscopia electrónica de barrido (FESEM), espectroscopia Raman y espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).

- ✓ Acoplar el compuesto de AFG/TiO<sub>2</sub>/Au mediante ultrasonido.
- ✓ Caracterizar cristalográfica y químicamente el compuesto AFG/TiO<sub>2</sub>/Au por difracción de rayos X en polvos (XRD) y espectroscopia Raman.
- ✓ Evaluar electroquímicamente la actividad electrocatalítica del sistema catalítico TiO<sub>2</sub>/Au, el soporte catalítico AFG y el compuesto AFG/TiO<sub>2</sub>/Au mediante voltamperometría cíclica y lineal con disco rotatorio.

## CAPITULO 2

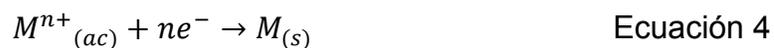
### FUNDAMENTO TEÓRICO

#### 2.1 Métodos de síntesis

##### 2.1.1 Fotodeposición

Irradiando con energía luminosa una suspensión de partículas semiconductoras en una solución de una sal metálica, a menudo da como resultado la deposición de nanopartículas del metal sobre la superficie del semiconductor, este fenómeno es conocido como fotodeposición<sup>54</sup>, tal como se esquematiza en la figura 1.

La fotodeposición se basa, por lo tanto, en reacciones electroquímicas inducidas por la luz. La ecuación 4 generaliza la fotorreducción de un metal M:



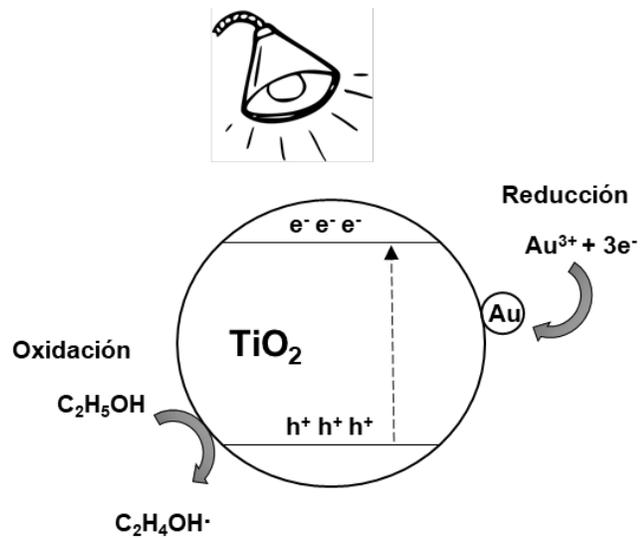


Figura 1. Descripción esquemática del proceso de fotodeposición reductiva de una solución de HAuCl<sub>4</sub>/Etanol en presencia de TiO<sub>2</sub>

Para que la fotodeposición reductiva pueda llevarse a cabo, el potencial de reducción del metal a ser depositado debe estar en una posición favorecida con respecto a las posiciones de las bandas de energía del semiconductor. Esto es:

- 1) La banda de conducción del semiconductor debe ser más negativa que el potencial de reducción del metal.
- 2) La banda de valencia del semiconductor debe ser más positiva que el potencial de reducción de la especie sacrificio a oxidar (agua, etanol, etc.).

Otras condiciones que también se deben cumplir son:

- a) La energía del fotón de la luz incidente debe superar la energía de banda prohibida del semiconductor.
- b) El semiconductor necesita proporcionar suficientes sitios superficiales activos para que ocurra la fotodeposición.

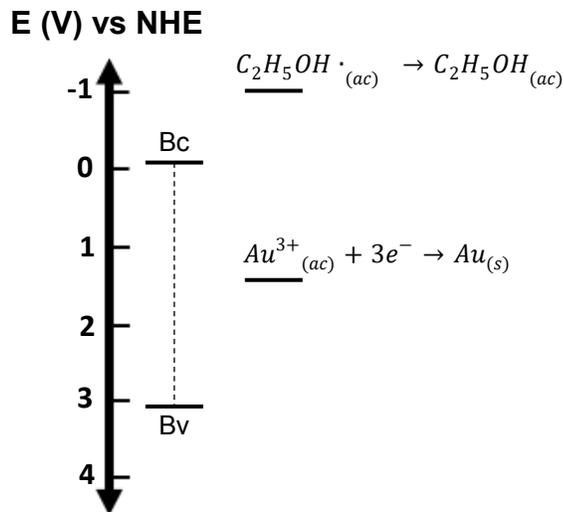


Figura 2. Descripción esquemática de las posiciones de las bandas en el  $TiO_2$  como lo propuso Gratzel<sup>55</sup> y potenciales estándar de reducción del oro y del etanol de acuerdo con lo propuesto por Nakamatsu<sup>56</sup>.

En la figura 2 se observa que teóricamente es posible llevar a cabo la fotodeposición de oro sobre  $TiO_2$  utilizando una solución de  $HAuCl_4$ /Etanol, ya que se cumplen las primeras dos condiciones antes mencionadas.

### 2.1.2 Oxidación química de grafito

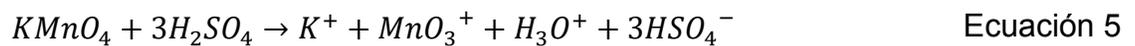
La ruta más común para la exfoliación de grafito es el uso de agentes oxidantes fuertes para producir óxido de grafeno (GO), un compuesto de carbono, oxígeno e hidrógeno en proporciones variables. Se trata de un material hidrófilo y no conductor<sup>57</sup>.



Figura 3. Oxidación de una lámina de grafito para formar óxido de grafeno<sup>19</sup>

Brodie demostró por primera vez la síntesis de GO en 1859 mediante la adición de clorato de potasio a una suspensión de grafito en ácido nítrico fumante<sup>58</sup>. En 1898, Staudenmaier mejoró esta ruta al incorporar ácido sulfúrico concentrado y agregar el clorato en múltiples alícuotas a lo largo de la reacción<sup>59</sup>.

En 1958, Hummers reportó el método más utilizado actualmente, en el cual, el grafito se oxida por tratamiento con  $KMnO_4$  y  $NaNO_3$  en  $H_2SO_4$  concentrado<sup>60</sup>. Aunque el permanganato es un oxidante ampliamente empleado, la especie activa es el heptaóxido de diamanganeso que se forma de acuerdo a las ecuaciones 5 y 6:



A pesar de que determinar la estructura exacta del óxido de grafeno es difícil, está demostrado que la red aromática del grafito está interrumpida por grupos funcionales como epóxidos, alcoholes y carbonilos<sup>61</sup>, similar a lo representado en la figura 3.

### 2.1.3 Funcionalización de óxido de grafeno

En la mayoría de los casos, la funcionalización del grafeno y el óxido de grafeno es la mejor alternativa para intensificar las propiedades de interés. En la literatura se encuentra una gran cantidad de reportes relacionados con materiales grafiticos modificados a través de interacciones tanto covalentes como no covalentes<sup>19</sup>.

La funcionalización covalente involucra la ruptura parcial de la estructura  $sp^2$  de la red grafitica, dando como resultado un alto número de defectos. Por el contrario, en la funcionalización no covalente se introducen grupos químicos en la superficie y no destruye el arreglo hexagonal. El grafeno dopado con nitrógeno (NG) tiene propiedades electrónicas y catalíticas mejores comparado con el grafeno<sup>62</sup>. Sin embargo, la mayoría de las rutas para realizar este dopaje son complejas y se realizan en condiciones violentas como temperatura alta en fase gaseosa, plasma y descarga de arco<sup>63</sup>.

Recientemente se propuso que estos materiales grafiticos dopados con nitrógeno podrían ser preparados vía húmeda por la reacción de compuestos grafiticos reactivos (GO) y moléculas que contienen nitrógeno<sup>64</sup> (diciandiamida, hidróxido de amonio, etc.) a temperaturas alrededor de los 180 °C. Bajo las condiciones de presión y temperatura que se generan en el reactor, predominan las reacciones de sustitución nucleofílica, en la que los alcoholes, epóxidos y carbonilos pueden ser sustituidos por diferentes grupos con nitrógeno como

aminas, piridinas y pirroles, principalmente. Lo anterior se esquematiza en la figura 4.

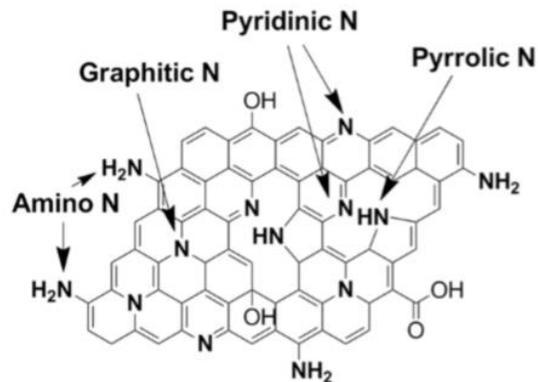


Figura 4. Ilustración esquemática del grafeno funcionalizado con grupos nitrógeno (AG)<sup>24</sup>

## 2.2 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN

### 2.2.1 Difracción de rayos X en polvos

Ocurre difracción cuando una onda encuentra una serie de obstáculos separados regularmente, que:

1. Son capaces de dispersar la onda
2. Están separados por distancias comparables en magnitud a la longitud de onda.

Los rayos X son una forma de radiación electromagnética que tiene elevada energía y corta longitud de onda (del orden de los espacios interatómicos de los sólidos). Cuando un haz de rayos X incide en un material sólido, parte de este

haz se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que se encuentra en el trayecto<sup>65</sup>. En la figura 5 se examinan las condiciones necesarias para la difracción de rayos X por una disposición ordenada de átomos.

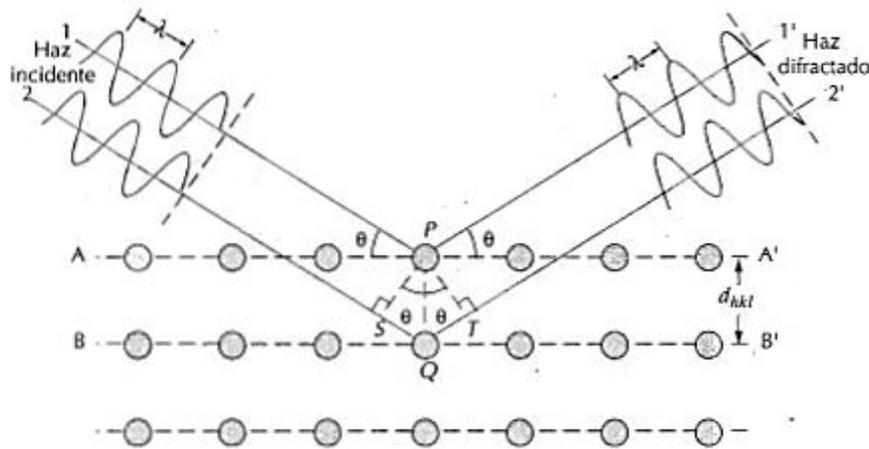


Figura 5. Difracción de rayos X por los planos atómicos (A-A' y B-B')

Se consideran dos planos paralelos de átomos A-A' y B-B' que tienen los mismos índices de Miller  $h, k, l$  y están separados por una distancia interplanar  $d_{hkl}$ . Se supone que un haz paralelo, monocromático y coherente (en fase) de rayos X de longitud de onda  $\lambda$  incide en estos dos planos según el ángulo ( $\theta$ ). Dos rayos de este haz, señalados como 1 y 2, son dispersados por los átomos P y Q. Según el ángulo  $\theta$  con los planos, ocurre una interferencia constructiva de los rayos dispersados 1' y 2', siempre que las diferencias de recorrido entre 1-P-1' y 2-Q-2' equivalgan a un número entero,  $n$ , de longitud de onda. Es decir, la condición para la difracción está dada por la ecuación 7:

$$n\lambda = d_{hkl} \sin \theta + d_{hkl} \sin \theta = 2d_{hkl} \sin \theta \quad \text{Ecuación 7}$$

La ecuación 7 es conocida como **Ley de Bragg**; donde  $n$  es el orden de difracción, que puede ser cualquier número entero (1, 2, 3...) siempre que  $\theta$  no exceda la unidad. Así, se obtiene una expresión simple que relaciona la longitud de onda de los rayos X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado.

La técnica de difracción más común utiliza una muestra pulverizada o policristalina, misma que consiste en muchas partículas diminutas y orientadas al azar, que se exponen a radiación de rayos X monocromática.

### **2.2.2 Espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa**

La espectroscopia de reflectancia estudia la radiación reflejada por una muestra, la cual puede ser de dos maneras

1. Especular
2. Difusa

Siendo la especular descrita por las leyes de Fresnel y predomina cuando el material sobre el que se realiza la reflexión tiene valores bajos de los coeficientes de absorción para la longitud de onda incidente y cuando las dimensiones de la superficie reflectante son mucho mayores que la longitud de onda.

La reflectancia difusa tiene lugar en todas las direcciones de la superficie como consecuencia de los procesos de absorción y dispersión. Y predomina

cuando los materiales de la superficie reflectante son normalmente absorbentes a la longitud de onda incidente<sup>66</sup>. En la figura 6 se esquematiza dicho fenómeno.

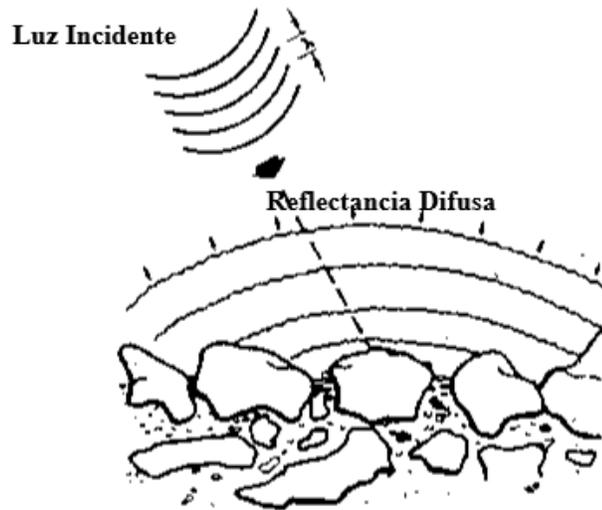


Figura 6. Ilustración esquemática de la reflectancia difusa<sup>67</sup>

La reflectancia difusa se desarrolló para facilitar el análisis de materiales tales como papeles y polvos en estado puro. La característica común de estos materiales son sus inhomogeneidades internas<sup>68</sup>.

La reflectancia difusa es explicada por la teoría de Kubelka-Munk. Esta teoría asume que la radiación que incide en un medio dispersante sufre simultáneamente procesos de absorción y dispersión, de forma que la radiación reflejada puede describirse en función de las constantes de absorción  $k$  y de dispersión  $s$ . En el caso de muestras opacas y de espesor infinito, la función de Kubelka-Munk se describe mediante la ecuación 8:

$$f(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s} \quad \text{Ecuación 8}$$

donde  $R_{\infty}$  es la reflectancia absoluta de una muestra.

En la práctica, en lugar de usar la reflectancia absoluta ( $R_{\infty}$ ) se utiliza la reflectancia relativa  $R$ , que es la relación entre las intensidades de luz reflejadas por la muestra y un estándar, el cual debe ser un material estable, con una elevada reflectancia absoluta y constante en el espectro UV-Vis (200-790 nm) como el teflón, etc.

### **2.2.3 Espectroscopia Raman**

Se trata de una técnica espectroscópica basada en fenómenos de dispersión inelástica o dispersión Raman, llamada así en honor al físico hindú Chandrasekhara Raman, descubridor de dicho fenómeno.

En la espectroscopia Raman, una muestra es irradiada con un haz de luz monocromático el cual interactúa con las moléculas de la muestra y origina la dispersión de dicha luz. La luz dispersada tiene una frecuencia diferente a la del haz incidente (dispersión inelástica), la cual se usa para construir el espectro Raman.

Cuando un haz de luz monocromática golpea la muestra, este se dispersa en todas direcciones después de su interacción con la nube electrónica de las moléculas de dicha muestra. Mucha de esta radiación dispersada tiene una frecuencia igual a la de la luz incidente, esto constituye la dispersión Rayleigh.

Solamente una fracción pequeña de dicha radiación tiene una frecuencia diferente a la del haz incidente y constituye la dispersión Raman<sup>69</sup>. Es por ello que en la figura 7 las señales líneas de las dispersiones Raman son menos intensas que las de la dispersión Rayleigh.

Cuando la frecuencia del haz incidente es mayor que la del haz dispersado, aparecen las líneas Stokes en el espectro Raman. Caso contrario, cuando la frecuencia de la radiación dispersada es mayor que la de la radiación incidente aparecen las llamadas líneas anti-Stokes.

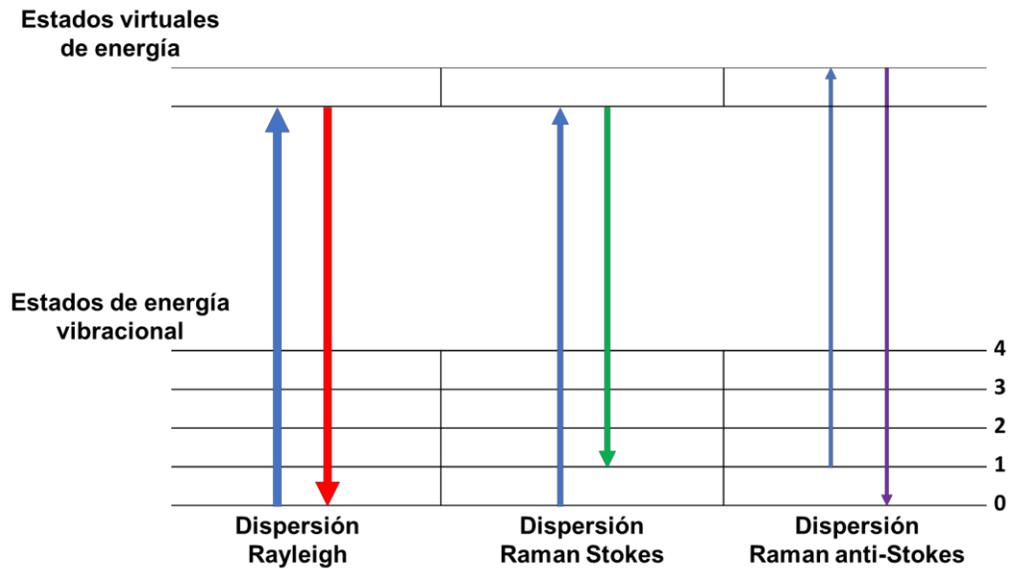


Figura 7. Diagrama de nivel de energía mostrando los estados implicados en la señal de Raman

## 2.2.4 Espectroscopia infrarroja

La radiación infrarroja se refiere a la región del espectro electromagnético comprendida entre el visible y las microondas.

Cuando los compuestos orgánicos absorben radiación infrarroja en el rango  $10,000 - 100 \text{ cm}^{-1}$ , esta energía es convertida en vibraciones moleculares. Dicha absorción está cuantizada, sin embargo, los espectros vibracionales aparecen como bandas en lugar de líneas ya que un único cambio de estado de vibración va acompañado de varios cambios de energía rotacional. La frecuencia de la absorción depende de la masa relativa de los átomos, la fuerza de los enlaces y la geometría de los átomos<sup>70</sup>.

Existen dos tipos de vibraciones moleculares:

1. Estiramiento
2. Flexión

El estiramiento se refiere a un movimiento rítmico a lo largo del eje de enlace, de manera que la distancia interatómica está aumentando o disminuyendo. La flexión puede consistir en el cambio del ángulo de enlace con un átomo común o el movimiento de los átomos con respecto el uno del otro. Solamente aquellas vibraciones que resulten en un cambio rítmico en el momento dipolar de la molécula son observadas en el IR.

Las posiciones de las bandas en el espectro IR están presentadas como números de onda  $\bar{\nu}$  cuya unidad es el centímetro recíproco ( $\text{cm}^{-1}$ ); esta unidad es proporcional a la energía vibracional. La intensidad de las bandas puede ser expresada como transmitancia o absorbancia.

Dado que las absorciones de energía están cuantizadas, la espectroscopia infrarroja puede brindar información acerca de los grupos funcionales presentes en la molécula.

### 2.2.5 Teoría de Brunauer-Emmett-Teller

La determinación de la superficie específica por medio de la teoría BET está basada en el fenómeno físico de adsorción de gases en las superficies externas e internas de un material poroso, similar a lo que se muestra en la figura 8. Tal material, que está rodeado y en equilibrio con un cierto gas que tiene cierta temperatura,  $T$ , y presión de vapor relativa,  $p/p_0$ , adsorbe físicamente una cierta cantidad de gas. La cantidad de gas adsorbido es independiente de su presión de vapor relativa y es proporcional a la superficie externa e interna total del material. La conexión entre la presión de vapor relativa y cantidad de gas adsorbido a temperatura constante es la llamada isoterma de adsorción.

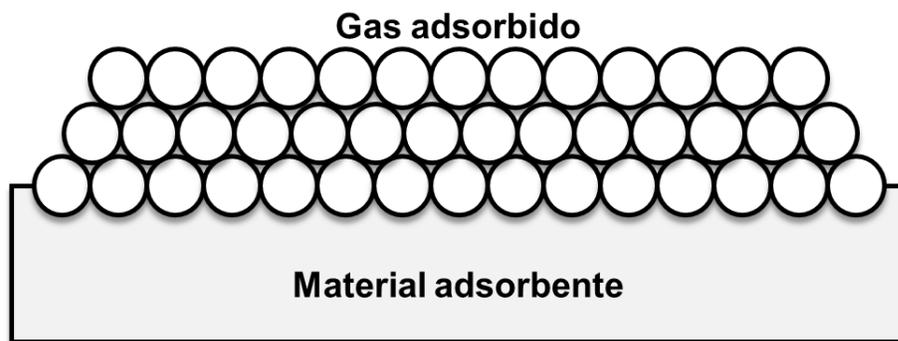


Figura 8. Esquema para la adsorción de moléculas gaseosas sobre una superficie sólida

La ecuación básica para calcular la superficie específica a partir de datos de adsorción está representada en la ecuación 9:

$$S = \frac{\chi_m}{M} N A_m \quad \text{Ecuación 9}$$

donde,  $\chi_m$  es la masa de adsorbato formando una monocapa,  $M$  es la masa molecular del adsorbato,  $A_m$  es el área ocupada por una molécula del adsorbato en la monocapa y  $N$  es el número de Avogadro.

El principal obstáculo para usar la ecuación 9 radica en la estimación de  $\chi_m$ . Es en la determinación de este valor donde la teoría BET ha demostrado ser completamente exitosa. Brunauer, Emmett y Teller basaron su teoría en los siguientes supuestos:

- La superficie del material contiene un gran número de sitios discretos de adsorción equivalentes (superficie homogénea).
- A una cierta presión de vapor, se adsorbe un número variable de moléculas en cualquier sitio. Se apilan uno encima del otro para formar varias capas.
- El calor de adsorción y la constante de condensación en todas las capas por encima de la primera son iguales, e iguales a las del líquido en bulto.
- En la saturación, el número de capas se vuelve infinito. Como consecuencia, desde un punto de vista teórico, esta suposición solamente es válida para materiales no porosos.
- Una molécula cubierta por otra molécula no se puede evaporar.

- No existe interacción horizontal entre moléculas en diferentes sitios.
- Al equilibrio dinámico, el número de moléculas evaporadas de una capa es igual al número de moléculas condensadas en la capa inferior.

El tratamiento conduce a ecuación 10:

$$\frac{\chi}{\chi_m} = \frac{C \left(\frac{p}{p_0}\right)}{\left(1 - \frac{p}{p_0}\right) \left[1 + (C - 1) \left(\frac{p}{p_0}\right)\right]} \quad \text{Ecuación 10}$$

donde  $\chi$  es la masa adsorbida a la presión de vapor relativa  $\frac{p}{p_0}$  y  $C$  es una constante que expresa el tiempo de vida relativo de las moléculas en estado condensado en la primera capa y en la segunda o más capas. Este último a su vez se aproxima a la vida útil de las moléculas en líquido.

### 2.2.6 Microscopía electrónica de barrido

El microscopio electrónico de barrido (SEM) se usa para observar la morfología de muestras. Cuando la muestra es irradiada con un haz de electrones fino, electrones secundarios son emitidos desde la superficie de esta. Se puede observar la topografía de la superficie mediante un barrido bidimensional de la sonda electrónica sobre la superficie y se adquiere de una imagen de los electrones secundarios detectados<sup>71</sup>.

En la figura 9 se muestra la arquitectura básica de un microscopio electrónico de barrido. Requiere un sistema óptico de electrones para producir la sonda de electrones, una plataforma para colocar la muestra, un detector de electrones secundarios, una unidad para visualizar la imagen y un sistema de operación.

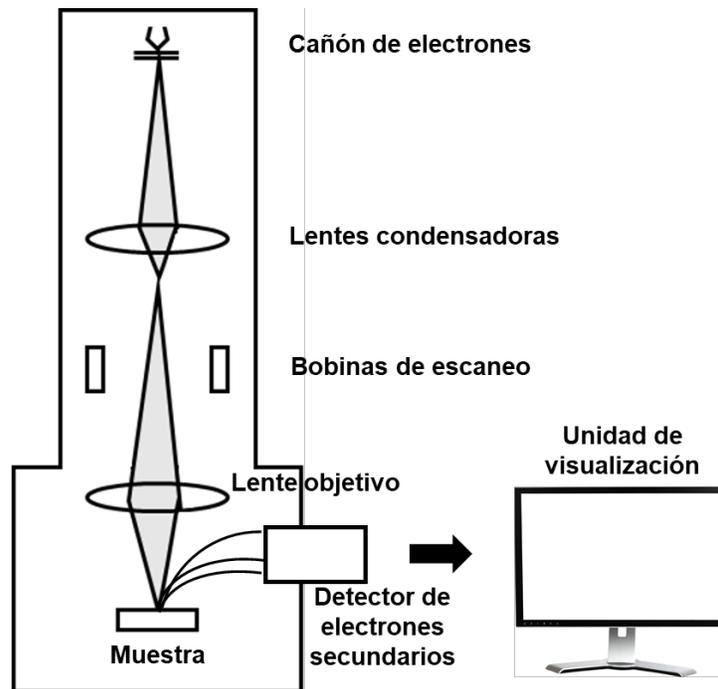


Figura 9. Construcción básica de un microscopio electrónico de barrido (SEM)

El sistema óptico de electrones (dentro de la columna del equipo) y el espacio que rodea a la muestra se mantienen en vacío.

El cañón de electrones más comúnmente utilizado es del tipo termoiónico, aquí los electrones son emitidos al calentar un filamento metálico (cátodo) hecho de Tungsteno. Cuando se quieren obtener imágenes de alta resolución se utiliza un cañón de electrones de emisión de campo; esta fuente utiliza el efecto de

emisión de campo, en el cual, los electrones son emitidos al aplicar un potencial positivo a una superficie metálica generando el efecto túnel.

### 2.2.7 Espectroscopia de energías dispersivas de rayos X

La espectroscopia de energías dispersivas de rayos X es una herramienta poderosa para realizar microanálisis cualitativos de rayos X<sup>72</sup>.

En la columna del SEM, los electrones se aceleran a través de un campo eléctrico, adquiriendo así energía cinética. Al chocar con la muestra, esta energía se deposita en la superficie de esta y su disipación produce una variedad de señales útiles para diferentes análisis como se representa en la figura 10.

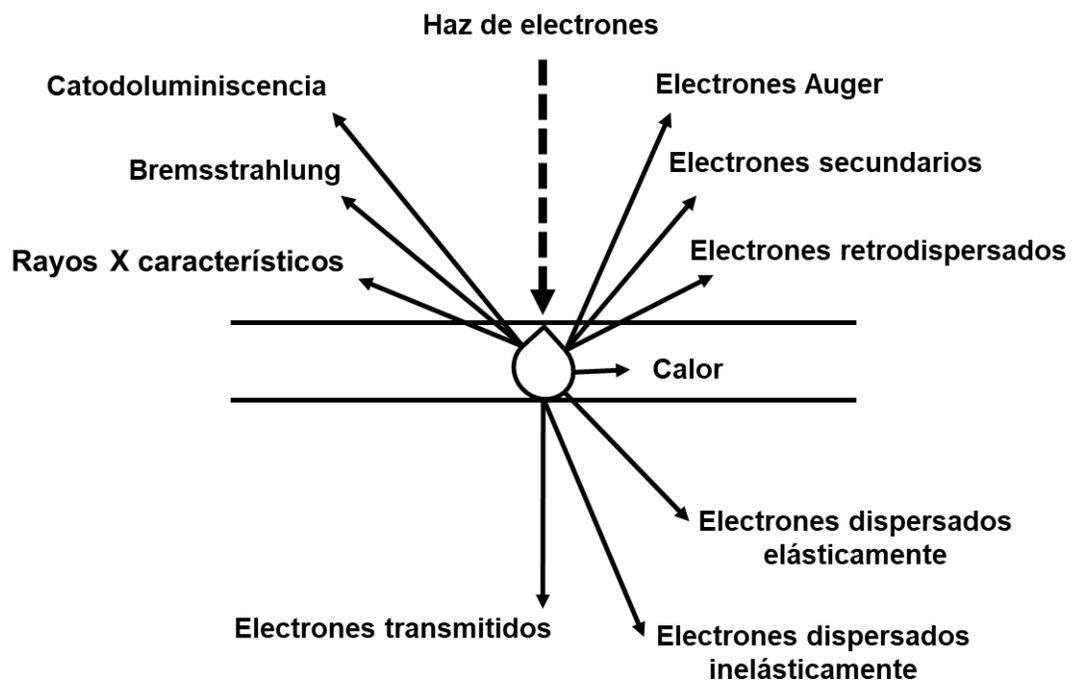


Figura 10. Ilustración esquemática de los principales resultados de la interacción de un haz de electrones con una muestra

Cuando se expulsa un electrón de una capa atómica interna por interacción con el haz de electrones de alta energía, el resultado es un ion en estado excitado. A través de un proceso de relajación este ion excitado abandona la energía para volver a un estado fundamental normal. El proceso más probable, en la mayoría de los casos, es una serie de transformaciones en las cuales un electrón de una capa exterior "cae" en una vacante de una capa interna. Cada caída da como resultado la pérdida de una cantidad específica de energía, es decir, la diferencia de energía entre la capa vacante y la capa que contribuye con el electrón. Esta energía es expulsada en forma de rayos X. La energía de dicha radiación electromagnética indica de forma única el elemento del que procede, de ahí el nombre *rayos X característicos*<sup>73</sup>.

### **2.2.8 Voltamperometría cíclica**

En voltamperometría, se aplica a una celda electroquímica, que contiene un electrodo, una señal de excitación que es un potencial variable. Esta señal de excitación provoca una respuesta de intensidad de corriente característica en la que se basa el método<sup>74</sup>.

La celda consta de tres electrodos sumergidos en una disolución que contiene el analito y también un exceso de un electrolito no reactivo llamado electrolito soporte. Uno de los electrodos es el *electrodo de trabajo*, cuyo potencial se varía con el tiempo. El segundo electrodo es un *electrodo de referencia* cuyo potencial permanece constante durante el experimento. El tercer electrodo es un *electrodo*

*auxiliar* que sirve para conducir la electricidad desde la fuente a través de la disolución al electrodo de trabajo.

La voltamperometría cíclica implica la variación de corriente en un electrodo estacionario colocado en una disolución no agitada, provocada por una señal de potencial de forma triangular con el tiempo, como se observa en la figura 11.

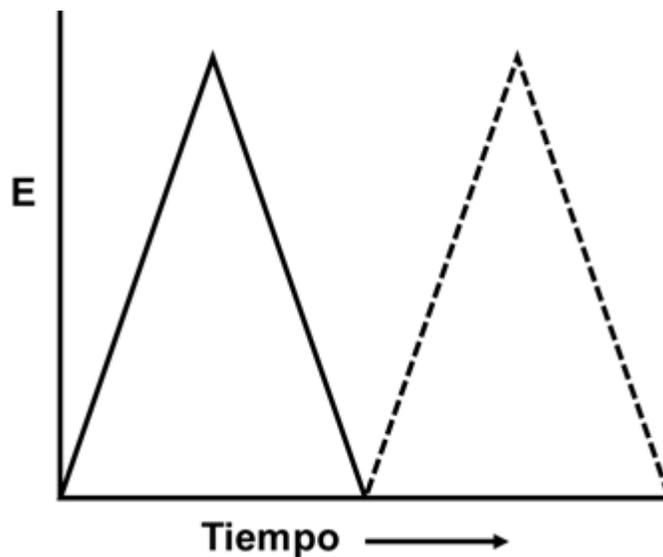


Figura 11. Señal de excitación en voltamperometría cíclica

En este caso, el potencial se varía linealmente primero de potenciales menores a potenciales mayores, a una cierta velocidad de barrido. Cuando se llega al valor máximo, el sentido del barrido se invierte y el potencial vuelve a su valor original. Los ciclos de excitación se repiten varias veces y los potenciales a los que tiene lugar la inversión se llaman *potenciales de inversión*. El intervalo de potenciales de inversión elegido para un experimento dado es aquel en el que

tiene lugar la oxidación o la reducción controladas por difusión de uno o más analitos, además, el electrolito soporte no debe sufrir reacciones redox.

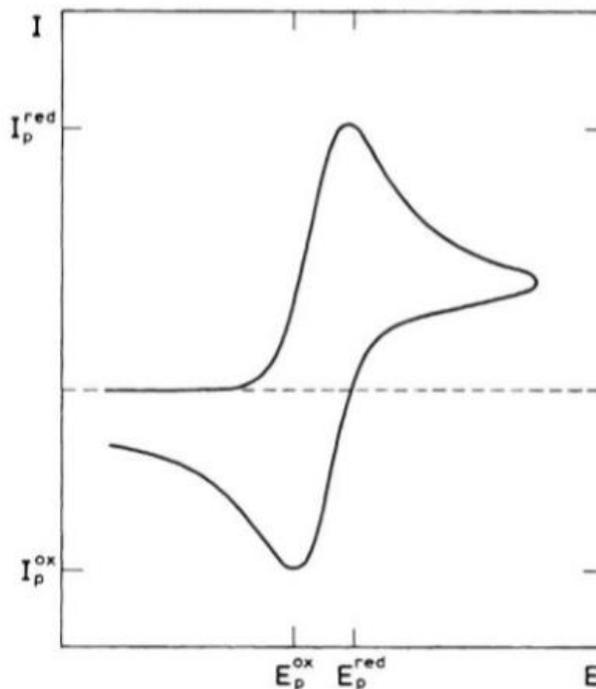


Figura 12. Voltamperograma cíclico característico de una reacción redox reversible

En la figura 12 se presenta un voltamperograma cíclico característico para una reacción de transferencia de carga reversible. Los parámetros importantes son el potencial de pico catódico  $E_p^{red}$ , el potencial de pico anódico  $E_p^{ox}$ , la corriente de pico catódica  $I_p^{red}$  y la corriente de pico anódica  $I_p^{ox}$ . Para una reacción de electrodo reversible, las corrientes de pico catódica y anódica son aproximadamente iguales, pero de signo contrario, y la diferencia entre los potenciales de pico es de  $0.059/n$ , donde  $n$  es el número de electrones transferidos en la reacción.

### 2.2.9 Voltamperometría lineal con disco rotatorio

La voltamperometría en disco rotatorio es un método ampliamente utilizado para el estudio de los procesos electroquímicos en electrodos sólidos. Los beneficios de utilizar esta técnica son:

- Se crea una capa de difusión con un grosor que no cambia con el tiempo.
- El cargado de la doble capa tiene un efecto mínimo en la medición.
- Se pueden relacionar los parámetros experimentales con la transferencia de masa de reactivos a la superficie del electrodo.

El electrodo de disco rotatorio (RDE, por sus siglas en inglés), como se muestra en la figura 13, está construido de un disco de material electroquímico (carbón vítreo o platino) incrustado en un material aislante (teflón). El electrodo está unido a un motor y gira a una cierta frecuencia<sup>75</sup>.

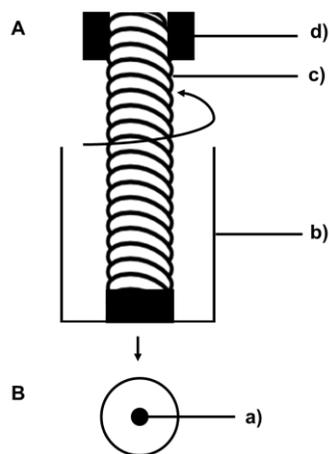


Figura 13. Electrodo de disco rotatorio. (A) Vista lateral, (B) Vista inferior. a) disco, b) aislante, c) eje, d) contacto eléctrico

Cuando el electrodo gira, la transferencia de masa de los reactivos y productos procede por los mecanismos de convección y difusión. La teoría del flujo convectivo en el RDE es idéntica a la teoría de un fluido, por lo que el método es llamado también, voltametría hidrodinámica.

En esta técnica, el patrón del flujo hidrodinámico resulta de fuerzas centrífugas que mueven el líquido horizontalmente hacia fuera y lejos del centro del disco mientras que solución nueva lo reemplaza continuamente por un flujo normal a la superficie del electrodo.

La ecuación 11 es usada en el electrodo de disco rotatorio y se conoce como ecuación de Koutecky-Levich<sup>12</sup>:

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I_k} + \frac{1}{I_{lev}} \quad \text{Ecuación 11}$$

donde,  $I$  es la intensidad de corriente medida en el disco,  $I_k$  es la corriente cinética e  $I_{lev}$  es la corriente limitada por el transporte de masa.

La ecuación 12 se utiliza para calcular la corriente límite, derivada del trabajo de Levich para una reacción controlada por el transporte de masa es<sup>76</sup>:

$$I_{lev} = 0.620nFAC^oD^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2} \quad \text{Ecuación 12}$$

donde,  $I_{lev}$  es la corriente límite (A),  $n$  el número de electrones transferidos (eqmol<sup>-1</sup>),  $A$  es el área del electrodo (cm<sup>2</sup>),  $C^o$  la concentración de la solución (mol cm<sup>-3</sup>),  $D$  es el coeficiente de difusión (para el agua,  $D \approx 10^5$  cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>),  $F$  la

constante de Faraday (96,485 C eq<sup>-1</sup>),  $\nu$  es la viscosidad cinemática del fluido (para el agua  $\nu = 0.01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  a 20 °C) y  $\omega$  la tasa de rotación (s<sup>-1</sup>).

En la ecuación 13 se muestra la corriente cinética, la cual representa la corriente en ausencia de cualquier efecto de transferencia de masa, es decir, la corriente que fluiría bajo la limitación cinética si la transferencia de masa fuera lo suficientemente eficiente como para mantener iguales la concentración en la superficie del electrodo y en el seno de la disolución, independientemente de la reacción del electrodo:

$$I_k = nFAkC^o \quad \text{Ecuación 13}$$

donde,  $I_k$  es la corriente cinética (A),  $n$  el número de electrones transferidos (eqmol<sup>-1</sup>),  $A$  es el área del electrodo (cm<sup>2</sup>),  $C^o$  la concentración de la solución (mol cm<sup>-3</sup>),  $F$  la constante de Faraday (96,485 C eq<sup>-1</sup>) y  $k$  es la constante de velocidad de la transferencia de electrones.

Sustituyendo las ecuaciones 12 y 13 en la 11, se obtiene la ecuación 14:

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{FAkC^o} + \frac{1}{0.620nFAC^o D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2}} \quad \text{Ecuación 14}$$

Un gráfico de  $I$  vs  $\omega^{1/2}$  será curvo y tenderá hacia el límite  $I = I_k$  como  $\omega^{1/2} \rightarrow \infty$ . Por otro lado, una gráfica de  $1/I$  vs  $1/\omega^{1/2}$ , como en la figura 14, debería ser una línea recta y podría ser extrapolada a  $\omega^{1/2} = 0$  para obtener el valor de  $1/I_k$ .

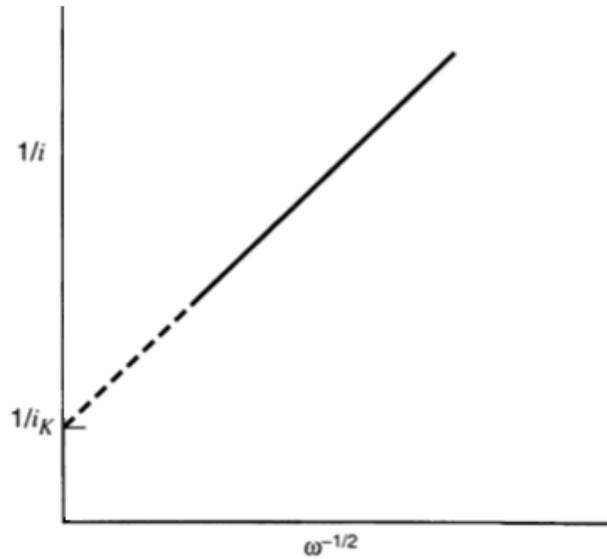


Figura 14. Gráfica de Koutecky-Levich. La pendiente es  $\frac{1}{I_{lev}}$  y la ordenada al origen corresponde a  $\frac{1}{I_k}$ .

### 2.2.10 Fluorescencia de rayos X

La fluorescencia de rayos X (XRF por sus siglas en inglés) es un método analítico para determinar la composición química de todo tipo de materiales.

La técnica está basada en la interacción de los rayos X con una muestra. Cuando el haz de energía golpea dicha muestra, los elementos presentes en el material emitirán radiación de rayos X fluorescente de energía discreta que es característica para cada elemento. Midiendo la energía de la radiación emitida por la muestra es posible determinar qué elemento está presente (análisis cualitativo). Si se mide la intensidad de dicha radiación, se puede determinar cuándo de cada elemento existe en la muestra (análisis cuantitativo)<sup>77</sup>.

El modelo clásico del átomo contempla un núcleo con protones cargados positivamente y neutrones con carga neutra, rodeado por electrones dispuestos en capas u orbitales. La capa interna es llamada K, seguida por las L, M, etc. conforme se alejan del núcleo. La energía de un electrón depende de la capa en la que se encuentra y el elemento al que pertenece. Cuando un átomo es irradiado con partículas como rayos X, fotones y electrones con la suficiente energía, se puede expulsar un electrón, como se observa en la figura 15.

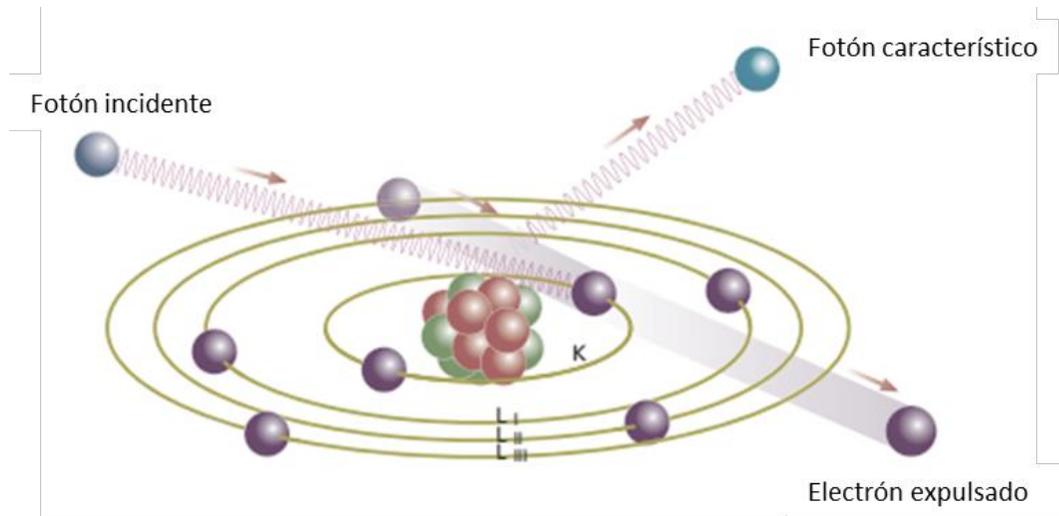


Figura 15. Producción de radiación característica

Lo anterior produce un “hueco” dentro de la capa, lo que deja al átomo en un estado inestable de energía, por lo que, para recuperar su estado basal, un electrón de una capa externa es transferido a la vacancia que dejó el electrón expulsado. Como el electrón de la capa externa tiene una mayor energía que el electrón expulsado, esta diferencia energética es emitida como un fotón de rayos X característico. En un espectro, esto se ve como una línea.

## **CAPÍTULO 3**

### **MATERIALES Y MÉTODOS**

#### **Ubicación del desarrollo del proyecto**

Este proyecto se realizó en la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL) y en la Universidad Autónoma de Querétaro (UAQ). La parte experimental se desarrolló principalmente en el Laboratorio de Materiales II de la Facultad de Ciencias Químicas (FCQ), UANL. Adicionalmente se trabajó en el Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería, CIIDIIT, FIME, UANL y en el Laboratorio Nacional de Micro y Nano Fluídica con sede en la UAQ campus aeropuerto.

La descripción de los reactivos utilizados, así como el equipo, los procedimientos analíticos y experimentales seguidos en esta investigación se detallan en esta sección con la finalidad de describir claramente las condiciones experimentales y propósitos que se obtuvieron en cada etapa.

## 3.1 Materiales y métodos

### 3.1.1 Reactivos

Los reactivos utilizados en este proyecto fueron utilizados sin purificación previa, siendo todos éstos de calidad reactivo. Las especificaciones de cada sustancia utilizada son detalladas en su apartado correspondiente.

### 3.1.2 Síntesis del sistema catalítico TiO<sub>2</sub>/Au

Para la síntesis del compuesto TiO<sub>2</sub>/Au se utilizó la técnica de fotodeposición con la configuración de equipo mostrado en la figura 16:



Figura 16. Sistema de fotodeposición montado en el laboratorio

A continuación, se indican los componentes del sistema:

- Lámpara germicida (UVP Mineralight® UVL-225 D, 365 nm).
- Caja de acrílico para aislar el sistema con dimensiones 50 x 30 x 50 cm.

Por limitaciones del equipo, potencia de la lámpara fue de 50 W y la distancia de separación entre esta y el vial fue de 13 cm.

La reacción partió de una solución  $1 \times 10^{-3}$  M de  $\text{HAuCl}_4$  en etanol, para ello, 0.0303 g de  $\text{AuCl}_3$  (Sigma-Aldrich) se disolvieron en 1.5 mL de HCl 0.1 M (CTR Scientific) y posteriormente se aforaron a 100 mL con etanol (CTR Scientific). Para la solución con concentración  $1 \times 10^{-4}$  M de  $\text{HAuCl}_4$ /Etanol, se tomaron 10 mL de la solución anterior y se aforaron a 100 mL.

Con el fin de obtener compósitos  $\text{TiO}_2/\text{Au}$  con contenidos de oro del 5 y 0.5 %, se pesaron 0.0394 g de  $\text{TiO}_2$  (Sigma-Aldrich, Degussa-P25) y se suspendieron en 10 mL de las soluciones  $1 \times 10^{-3}$  y  $1 \times 10^{-4}$  M de  $\text{HAuCl}_4$ , respectivamente. Todas las dispersiones fueron llevadas a baño de ultrasonido (Bransonic, 1510R-MT) por un tiempo de 20 minutos para homogeneizar.

Con el fin de llevar a cabo la reacción de fotodeposición reductiva lo más completa posible, y de acuerdo con lo observado en la revisión bibliográfica, se utilizó un diseño de experimentos factorial completo  $2^2$ , en la tabla I se indican los factores y niveles utilizados.

Tabla I Matriz experimental del diseño factorial 2<sup>2</sup> utilizado

<b>Factor</b>	Tiempo (min)	Concentración solución H <sub>Au</sub> Cl <sub>4</sub> (M)
<b>Nivel</b>	15	1x10 <sup>-4</sup>
	30	1x10 <sup>-4</sup>
	15	1x10 <sup>-3</sup>
	30	1x10 <sup>-3</sup>

Terminado el tiempo de reacción, el sólido obtenido se separó del licor madre por centrifugación, posteriormente se lavó repetidas ocasiones con agua y etanol. Finalmente, se dejó secar en una estufa (Quincy lab, 20GC) a 60 °C durante 12 h para su posterior caracterización.

### 3.1.3 Obtención de grafeno funcionalizado con grupos amino (AFG)

La síntesis del grafeno funcionalizado se dividió en dos etapas:

1. Oxidación química del grafito para obtener óxido de grafeno.
2. Funcionalización del óxido de grafeno por hidrotérmal.

La primera etapa se llevó a cabo siguiendo una metodología de Hummers modificada. Para ello, se colocó un matraz Erlenmeyer dentro de un baño de hielo, posteriormente se mezclaron 2.5 g de grafito (Sigma-Aldrich) y 95.83 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (CTR Scientific, 95-98 %). Enseguida se adicionaron lentamente 12.5 g de KMnO<sub>4</sub> (Sigma-Aldrich) evitando que la temperatura se elevara por encima

de 10 °C. Posteriormente, la solución se retiró del baño de hielo y se mantuvo en por 24 h en un baño de agua. Pasado el tiempo, el matraz se colocó nuevamente en un baño de hielo y lentamente se adicionaron 191.67 mL de agua desionizada (evitando que la temperatura se elevara por encima de 50 °C). Enseguida se añadieron 1.2 L más de agua y se mantuvo en agitación constante por 1 h. Finalmente, se adicionaron 21.143 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Sigma-Aldrich, 30 %v/v en agua). En todos los pasos de la metodología anterior se mantuvo la agitación constante. La dispersión resultante se dejó en reposo toda la noche. Se decantó y lavó repetidas ocasiones con agua destilada hasta alcanzar el pH del agua de lavado. Por gravimetría se determinó que la concentración de GO en la dispersión acuosa fue de 3.5 mg/mL.

La funcionalización del óxido de grafeno se realizó por el método hidrotermal. De acuerdo con lo reportado en la literatura, la reacción del GO con una fuente de nitrógeno como el hidróxido de amonio, bajo condiciones hidrotermales, puede llevar a cabo la incorporación de grupos funcionales con nitrógeno en la estructura grafitica. Para llevar a cabo la síntesis del AFG se mezclaron 5.6 mL de la dispersión acuosa de GO con 16 mL de NH<sub>4</sub>OH (CTR Scientific, 25 %) y 8.6 mL de agua destilada. La solución anterior fue transferida a un reactor de teflón con capacidad de 45 mL. Dicho reactor se introdujo dentro de una chaqueta de acero inoxidable y se calentó hasta 180 °C (Quincy lab, 20GC) durante 15, 24 y 48 h. Pasado el tiempo de reacción, el sólido obtenido se filtró en un embudo de filtración rápida, se lavó en repetidas ocasiones con agua y etanol. Finalmente, se dejó secar a 60 °C por 12 h.

### **3.1.4 Ensamble del compuesto AFG/TiO<sub>2</sub>/Au**

El ensamblaje del compuesto final de AFG/TiO<sub>2</sub>/Au se llevó a cabo con la ayuda de un baño de ultrasonido (Branson, 1800). Para esto, se pesaron las cantidades de grafeno funcionalizado y TiO<sub>2</sub>/Au necesarios para obtener los siguientes porcentajes (AFG:TiO<sub>2</sub>/Au), en peso, de ambos materiales: 25:75, 50:50 y 75:25 %.

Ambos materiales, por separado, se dispersaron en 10 mL de agua y se dejaron en baño de ultrasonido durante 4 h para homogeneizar. Transcurrido el tiempo, ambas dispersiones se mezclaron y dejaron en ultrasonido por otras 4 h. Al finalizar el tiempo, el sólido resultante se filtró y lavó con agua y etanol por repetidas ocasiones. Por último, se dejó secar en un horno (MTI VA) a 60 °C durante toda la noche para su posterior caracterización.

### **3.1.5 Caracterización óptica, estructural, morfológica y química de los compuestos obtenidos**

#### **3.1.5.1 Espectroscopia ultravioleta-visible con reflectancia difusa**

La caracterización óptica de las muestras obtenidas después del proceso de fotodeposición se realizó utilizando un espectrómetro UV-Vis (Thermo scientific, evolution 300) equipado con una esfera de integración (Harrick scientific) en una

ventana de 200 a 800 nm. Las muestras fueron molidas para homogeneizar y la medición se realizó directamente sobre el polvo.

### **3.1.5.2 Difracción de rayos X en polvos**

La caracterización cristalográfica de las muestras obtenidas se realizó en un difractómetro de rayos X (Bruker, D2 Phaser) con radiación  $K_{\alpha 1}$  de Cu ( $\lambda=1.5418$  Å). Los difractogramas de las diferentes muestras se analizaron en:

- a)  $TiO_2/Au$ : 10-90 ° en  $2\theta$  con pasos de 0.05° y tiempos de 0.5 s
- b) Grafito, GO, AFG: 5-40° en  $2\theta$  con pasos de 0.02° y tiempo de 0.7 s.

### **3.1.5.3 Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) y espectroscopía de energías dispersivas de rayos X (EDXS)**

La caracterización por FESEM y EDXS de los materiales obtenidos se llevó a cabo en un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (JEOL, JSM-6701F) equipado con un detector EDXS. Las muestras analizadas en este equipo se montaron sobre una cinta de carbón conductor y se analizaron en condiciones de alto vacío a una potencia de 12 kV.

#### **3.1.5.4 Fluorescencia de rayos X**

Con el fin de determinar la concentración real del oro en los compósitos TiO<sub>2</sub>/Au, se utilizó la técnica de fluorescencia de rayos X (Bruker S2 Picofox) utilizando un voltaje de 50 kV.

#### **3.1.5.5 Espectroscopía Raman**

La caracterización química por espectroscopia Raman de las muestras obtenidas se ejecutó en un espectrómetro Raman (DXR Raman Microscope, Thermo Scientific) equipado con un láser de 780 nm.

#### **3.1.5.6 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier**

Para corroborar la formación del óxido de grafeno y su funcionalización se utilizó la espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier en un espectrómetro (Interspec 200-X). Para esto, se prepararon pastillas con KBr (Sigma-Aldrich).

### 3.1.6 Caracterización electroquímica de los compuestos AFG, TiO<sub>2</sub>/Au y

#### AFG/TiO<sub>2</sub>/Au

La caracterización electroquímica de los compuestos sintetizados se llevó a cabo mediante voltamperometría cíclica con un sistema de tres electrodos. Como electrodo auxiliar se utilizó una barra de grafito, como electrodo de referencia uno de Hg/HgO (KOH 0.1 M) y como electrodo de trabajo una tinta con los diferentes materiales electródicos. Estos electrodos fueron sumergidos en una celda de 80 mL utilizando 70 mL de una solución 0.3 M de KOH como electrolito soporte.

Para la preparación de la tinta se pesó una cantidad del material para experimentar y se le agregó la cantidad adecuada de Isopropanol, posteriormente se dejó en baño de ultrasonido (Bransonic, 1510R-MT) por 30 min. Una vez terminado el tiempo, se añadió una cantidad de Nafion 117® (Sigma-Aldrich, 5 %p/p isopropanol) y se llevó a baño de ultrasonido por otros 30 min. Con la tinta ya terminada, se tomaron 3 gotas de 5 µL y se depositaron sobre el electrodo de disco rotatorio.

Las proporciones de los componentes de la tinta fue la siguiente: por cada 1 mg de material, se agregan 32 µL de isopropanol y 4 µL de Nafion.

Posteriormente se realizó la voltamperometría cíclica utilizando un equipo potencióstato/galvanostato (VSP, BioLogic Science Instruments). Cada análisis se llevó a cabo con ciclos de 9 repeticiones en una ventana de potencial de -0.5 V a 0.7 V con respecto al electrodo de referencia y a una velocidad de 50 mV/s.

### **3.1.7 Evaluación de los compuestos AFG, TiO<sub>2</sub> y AFG/TiO<sub>2</sub>/Au como electrocatalizadores de la reacción de reducción de oxígeno en medio alcalino**

La evaluación de los materiales como electrocatalizadores de la reacción de reducción de oxígeno se llevó a cabo utilizando el mismo sistema de tres electrodos mencionado anteriormente en la voltamperometría cíclica, así como el mismo equipo potenciostato/galvanostato y electrolito soporte.

Se realizaron pruebas por duplicado de voltamperometría lineal en soluciones saturadas en N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> en una ventana de potencial de 0.2 V a -0.7 V con respecto al electrodo de referencia y a una velocidad de 5 mV/s.

Posteriormente se realizaron pruebas de voltamperometría lineal a diferentes velocidades de rotación, manteniendo el flujo de oxígeno constante en la solución.

Los resultados obtenidos del electrodo de disco rotatorio fueron analizados utilizando la ecuación de Koutecky-Levich.

## Disposición de los residuos generados

La disposición de todos los residuos, tanto sustancias químicas como material desechable, generados a lo largo de este trabajo se hizo de acuerdo con la normativa vigente de la Facultad de Ciencias Químicas, UANL.

Tabla II Disposición de los residuos generados

<b>Residuo</b>	<b>Contenedor</b>
NH <sub>4</sub> OH	D
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (diluido)	A
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	H
HAuCl <sub>4</sub> /Etanol	F
Puntas de pipeta	Plástico impregnado con sustancias peligrosas
Viales de plástico	Plástico impregnado con sustancias peligrosas
Guantes de látex	Basura industrial

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos durante este proyecto de investigación. Para una mejor comprensión de estos, los materiales obtenidos serán nombrados de la siguiente manera:

- T15C4: compósito  $\text{TiO}_2/\text{Au}$  preparado en 15 min y concentración de la solución  $10^{-4}$  M.
- T30C4: compósito  $\text{TiO}_2/\text{Au}$  preparado en 30 min y concentración de la solución  $10^{-4}$  M.
- T15C3: compósito  $\text{TiO}_2/\text{Au}$  preparado en 15 min y concentración de la solución  $10^{-3}$  M.
- T30C3: compósito  $\text{TiO}_2/\text{Au}$  preparado en 30 min y concentración de la solución  $10^{-3}$  M.
- GO: óxido de grafeno preparado a partir de la oxidación química de grafito.
- AFG: grafeno funcionalizado con grupos amino preparado a partir del tratamiento hidrotermal del GO.

## 4.1 CARACTERIZACIÓN ÓPTICA, ESTRUCTURAL, MORFOLÓGICA Y QUÍMICA DE LOS MATERIALES OBTENIDOS

### 4.1.1 Caracterización óptica

La figura 17 muestra los espectros Ultravioleta-Visible de reflectancia difusa para las muestras fotodepositadas correspondientes al diseño de experimentos antes mencionado.

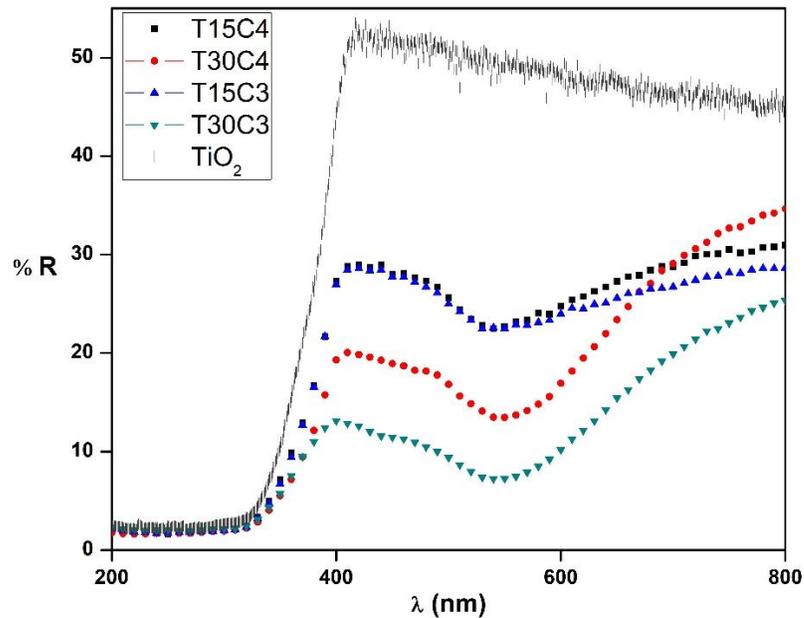


Figura 17. Espectro UV-Vis por reflectancia difusa para las muestras fotodepositadas

En la figura 17 se observan una señal alrededor de los 550 nm correspondiente a la absorción por la resonancia del plasmón superficial de las partículas metálicas. Dada la posición de esta banda, de acuerdo con lo reportado

en la literatura, es el primer indicio de que se obtuvieron nanopartículas de oro con morfología tipo esférica.

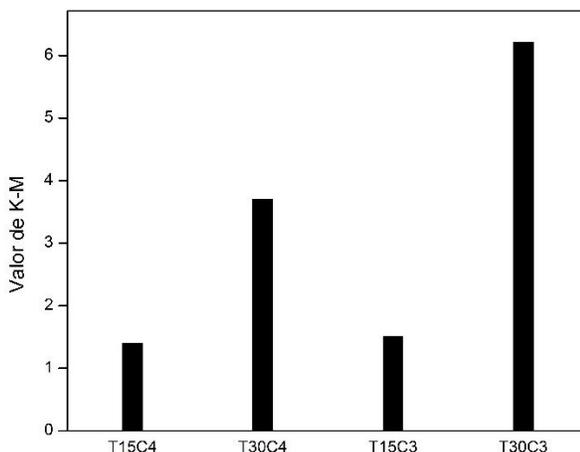


Figura 18. Función de Kubelka-Munk a los 550 nm para las muestras fotodepositadas

Posteriormente se hizo el cálculo del valor de la función de Kubelka-Munk, que representa la relación entre la absorción y la reflexión de la luz por parte de la muestra. Dado que se trata de una técnica espectral, la intensidad de la absorción está relacionada con la concentración de la especie en la muestra. Considerando las muestras T15C4 y T30C4 de la figura 18 podemos observar que, a medida que se incrementa el tiempo de reacción, el valor de dicha función también aumenta como era de esperarse. Lo anterior indica que, transcurridos 15 min la reacción aún se encuentra incompleta. Esta tendencia también se presenta para las muestras T15C3 y T30C3.

Otro aspecto importante que se destaca es que, si comparamos las muestras T15C4 y T15C3 se observa que el valor de la función de K-M permanece casi sin cambios, esto pone de manifiesto que la concentración de la solución no afecta de manera significativa la fotodeposición, para bajos tiempos de irradiación.

Con el fin de corroborar el efecto del tiempo y la concentración sobre la fotodeposición, se realizó el análisis estadístico del diseño de experimentos. En la figura 19 A) y B) se presentan las gráficas de los efectos principales, y como se puede observar, el tiempo de fotodeposición tiene un efecto considerablemente mayor que la concentración de la solución precursora sobre la respuesta.

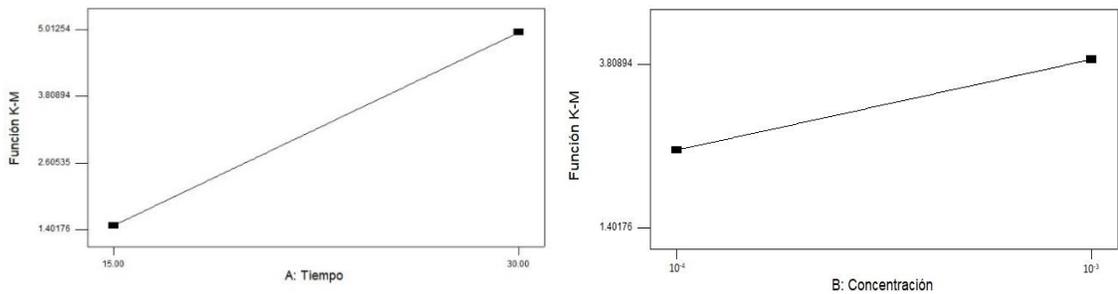


Figura 19. Gráficas de efectos principales A) Tiempo, B) Concentración de la solución precursora de oro

Una vez precisado que el tiempo de reacción es el principal factor en la técnica de fotodeposición, se realizaron nuevos experimentos utilizando 30 min de reacción para preparar compósitos  $\text{TiO}_2/\text{Au}$  con diferentes contenidos de oro.

#### 4.1.2 Caracterización estructural

Adicional a la caracterización óptica, los compósitos  $\text{TiO}_2/\text{Au}$  obtenidos a partir del diseño de experimentos fueron caracterizados por difracción de rayos X. En la figura 20 se muestran los difractogramas obtenidos de dichas muestras.

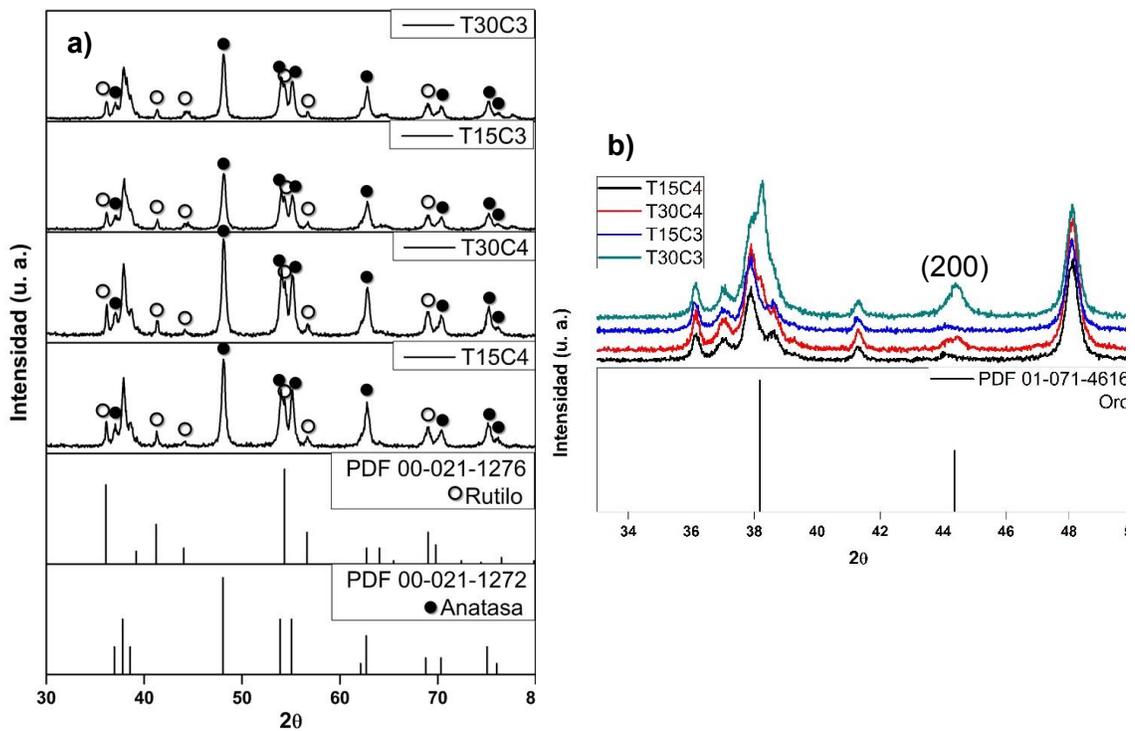


Figura 20. Difracción de rayos X para las muestras fotodepositadas

En la figura 20a se analiza el difractograma en la zona comprendida entre los 30 y 80° en  $2\theta$ , aquí se observan señales de difracción que indexan para las fases anatasa y rutilo del  $\text{TiO}_2$ .

Haciendo un acercamiento a la zona comprendida entre los 34 y 50 ° en  $2\theta$  de los difractogramas, figura 20b, se observa una señal de difracción a los 44.37° en  $2\theta$  correspondiente a la familia de planos (200) del oro con una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC).

Continuando con los resultados de la caracterización estructural de los materiales sintetizados, en la figura 21 se muestran los difractogramas de rayos X del grafito utilizado para sintetizar el GO, así como el óxido de grafeno obtenido.

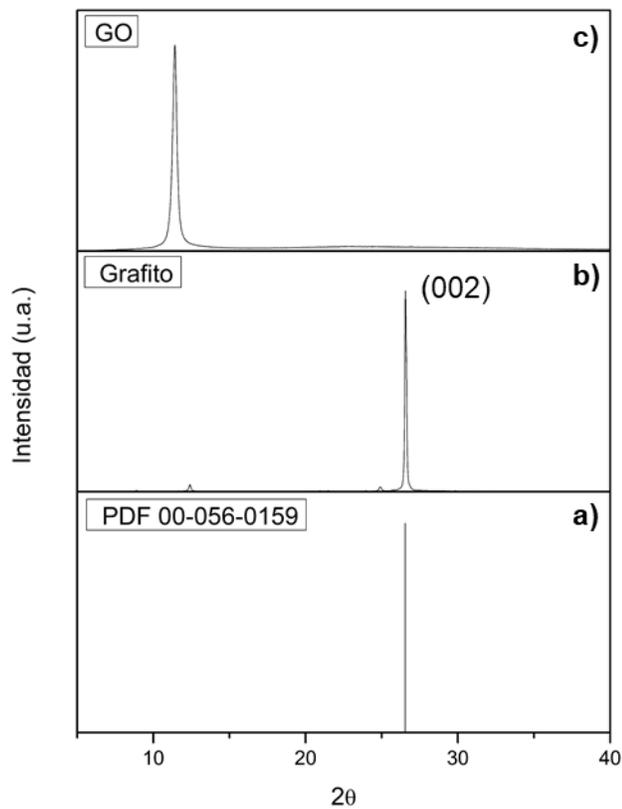


Figura 21. a) PDF 00-056-0159 Grafito, difracción de rayos X de b) grafito y c) óxido de grafeno

En la figura 21 podemos ver dos señales bien definidas. En la figura 21b se observa una reflexión a los  $26.6^\circ$  en  $2\theta$  correspondiente a la familia de planos (002) del grafito y, utilizando la Ley de Bragg (Ecuación 7) se calculó la distancia interplanar, dando un valor de  $3.35 \text{ \AA}$ . Por otro lado, en la figura 21c se aprecia la desaparición de la señal anterior y su reemplazo por una reflexión a los  $11.2^\circ$  en  $2\theta$  que corresponde a una distancia entre capas de  $7.90 \text{ \AA}$ , este incremento es originado por la inserción de grupos funcionales que contienen oxígeno y moléculas de agua después de la oxidación química, similar a lo reportado en literatura<sup>54</sup>.

Una vez caracterizado el óxido de grafeno, se procedió a realizar su funcionalización vía hidrotérmal en presencia de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . En la figura 22 se exponen los difractogramas de rayos X de las muestras preparadas a diferentes tiempos de reacción.

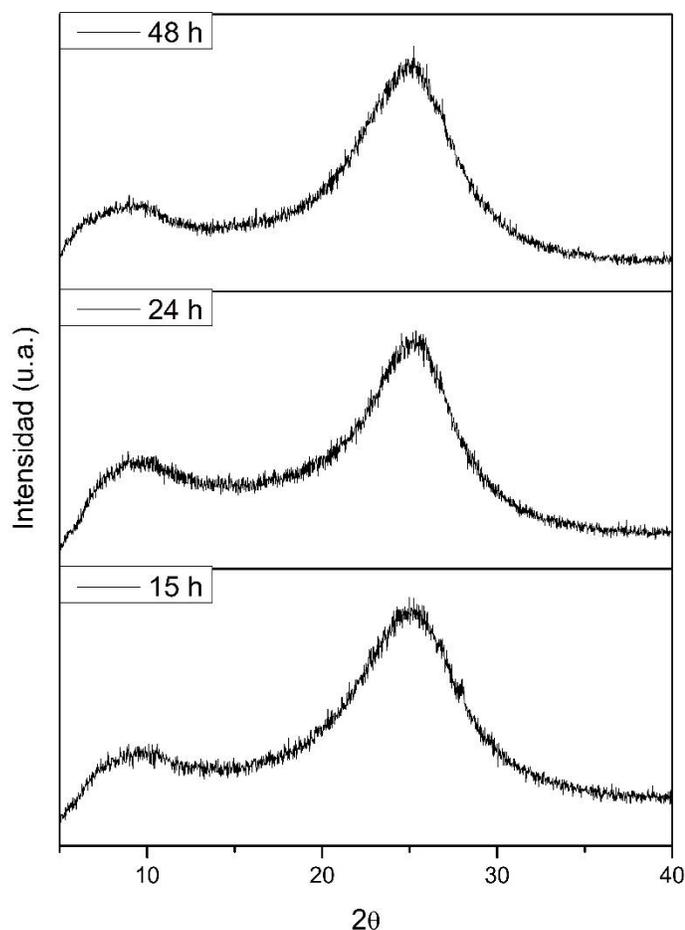


Figura 22. Difracción de rayos X del AFG sintetizado a diferentes horas de reacción

Como se observa en la figura 22, el tratamiento hidrotermal conduce a la reducción parcial del óxido de grafeno, hecho que se manifiesta por la reaparición de la señal de difracción ancha alrededor de los  $25^\circ$  en  $2\theta$  que corresponde a la familia de planos (002) del grafito como se muestra en la figura 21a. También se aprecia que la posición en  $2\theta$  de dicha señal no sufre cambios significativos al comparar los tres tiempos de reacción. Además de la señal anterior, se puede apreciar una reflexión de menor intensidad alrededor de los  $9^\circ$  en  $2\theta$  que indica la presencia de óxido de grafeno remanente.

Con caracterizaciones químicas y electroquímicas posteriormente mostradas, se decidieron acoplar el grafeno funcionalizado a 24 h de reacción y el sistema  $\text{TiO}_2/\text{Au}$  con contenido de oro de 0.845 %. En la figura 23 se muestra la caracterización por difracción de rayos X para compósitos AFG: $\text{TiO}_2/\text{Au}$  (contenido Au de 0.845 %) con diferentes proporciones.

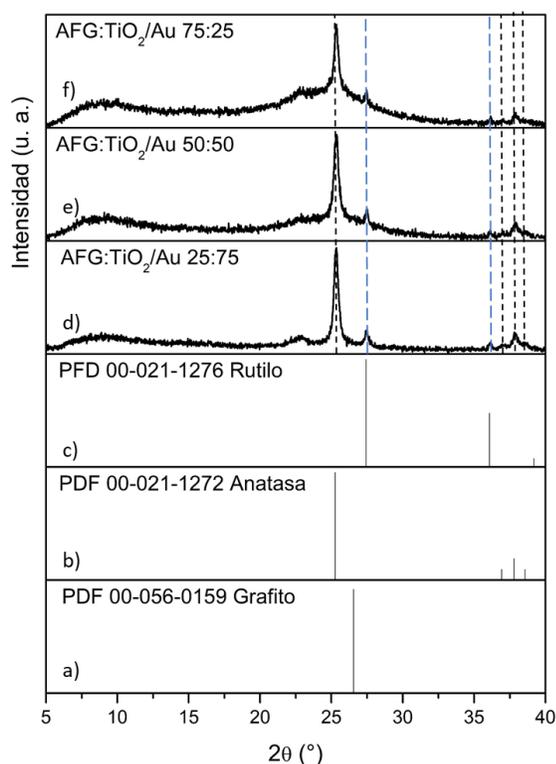


Figura 23. Difracción de rayos X de compósitos AFG: $\text{TiO}_2/\text{Au}$  (Au 0.845 %) con diferentes proporciones

En la figura 23d-f podemos observar señales de difracción que indexan para las fases anatasa (guiones negros) y rutilo (guiones azules) del dióxido de titanio. También se puede apreciar que al incrementar la proporción de AFG, la señal amplia alrededor de los  $26^\circ$  en  $2\theta$ , correspondiente al grafito, se hace más visible. Estos resultados nos comprueban la presencia de todas las fases esperadas en el compósito.

### 4.1.3 Caracterización morfológica

Para corroborar la presencia del oro en la matriz del  $\text{TiO}_2$ , en la figura 24 se muestra el análisis por FESEM y EDXS para la muestra con 0.072 % de Au.

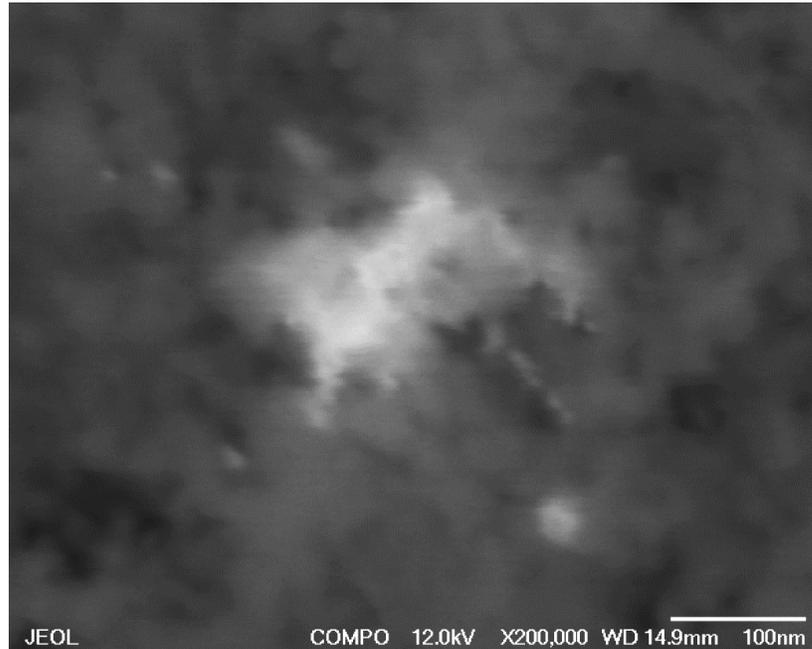


Figura 24. Micrografía por FESEM para el compuesto  $\text{TiO}_2/\text{Au}$  con concentración de oro de 0.072 %

Analizando la micrografía anterior, no se observa una morfología específica de las partículas, solamente aglomerados de ellos. De acuerdo con balance de blancos, pareciera que están presentes dos materiales diferentes, uno opaco y uno más brillante. Para determinar de qué están constituidas estas dos fases, se realizó un mapeo elemental con EDXS.

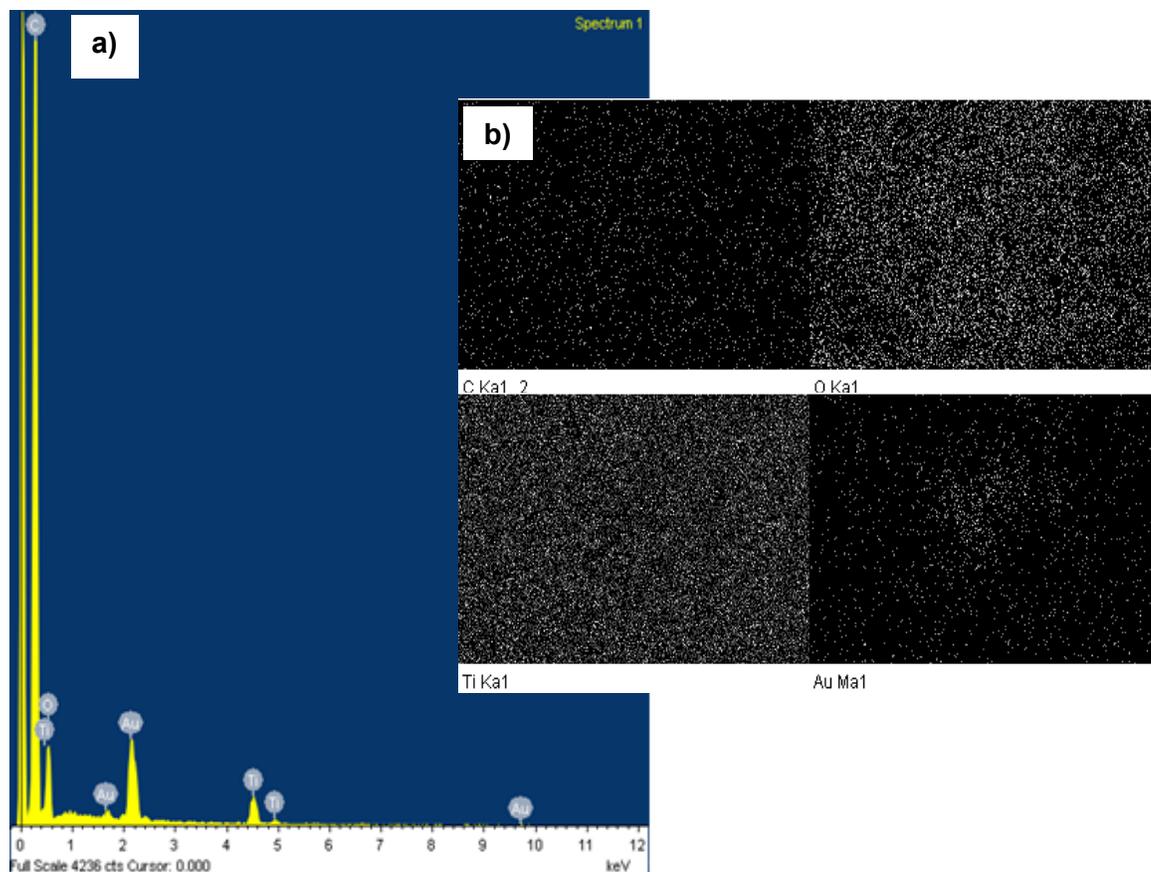


Figura 25. a) Espectro EDXS y b) mapeo elemental del compuesto  $\text{TiO}_2/\text{Au}$  0.1 %

En la figura 25 se presentan el espectro EDXS y mapeo elemental de la micrografía en la figura 24. Se presentan señales del carbono de la cinta utilizada para montar la muestra, Ti y O del dióxido de titanio y del oro fotodepositado. Con el mapeo elemental podemos notar que este último elemento se encuentra distribuido alrededor de toda la matriz de  $\text{TiO}_2$ .

Por otro lado, también se obtuvieron micrografías por FESEM para el óxido de grafeno y el grafeno funcionalizado con grupos amino.

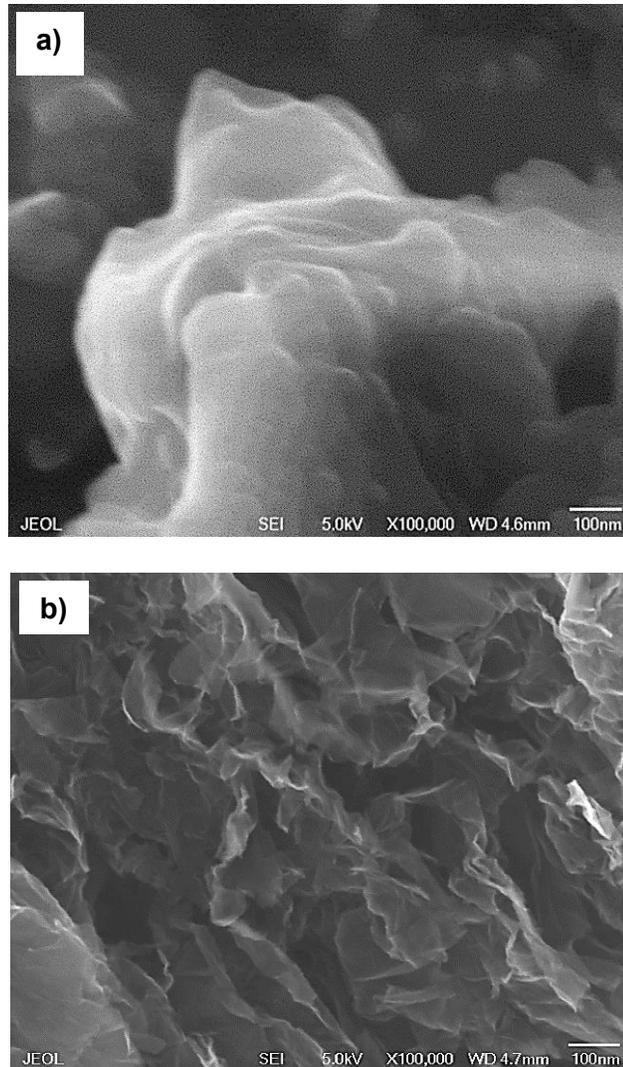


Figura 26. Micrografías por FESEM de a) óxido de grafeno y b) AFG sintetizado a 15 h

Al tratarse de un material grafitico, en la figura 26a se observa que el óxido de grafeno presenta morfología tipo laminar, con hojuelas apiladas unas sobre otras. Posterior al tratamiento hidrotermal, en la figura 26b se introduce la micrografía del grafeno funcionalizado, aquí se advierten estructuras con capas exfoliadas, lo que podría facilitar su decorado con el compuesto de  $\text{TiO}_2/\text{Au}$ .

#### 4.1.4 Caracterización química

Con objeto de determinar la cantidad real de oro fotodepositado en los compósitos de TiO<sub>2</sub>/Au, se realizaron pruebas de fluorescencia de rayos X. En la tabla II se presentan los resultados obtenidos de esta caracterización.

*Tabla II Valores de concentración de Au y Ti obtenidos por fluorescencia de rayos X*

<b>Muestra</b>	<b>Au (g/kg)</b>	<b>Ti (g/kg)</b>	<b>TiO<sub>2</sub> (g)</b>	<b>% Au</b>
1	0.766	641.7	1070.7	<b>0.072</b>
2	2.041	984.6	1642.8	<b>0.124</b>
3	6.475	750	1251.4	<b>0.517</b>
4	5.076	359.9	600.45	<b>0.845</b>
5	29.31	341.4	569.6	<b>5.15</b>

Las muestras 3 y 5 son los materiales del diseño de experimentos original, en la tabla III se puede ver que su concentración es ligeramente mayor a la esperada teóricamente, esto se atribuye a la suma de errores sistemáticos y aleatorios de la experimentación y la técnica de medición.

Una técnica muy útil para la caracterización de materiales carbonáceos es la espectroscopía Raman. Es por lo que en la siguiente figura se exponen los espectros obtenidos para los diferentes materiales sintetizados.

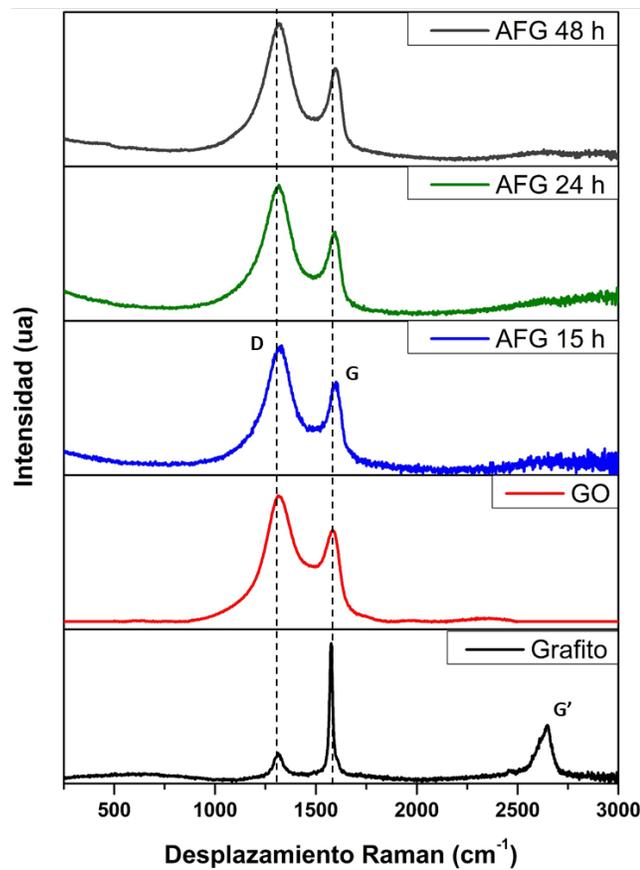


Figura 27. Espectros Raman del grafito, GO y AFG

En todas las muestras funcionalizadas, tanto GO como AFG se observan dos señales principales. La primera, alrededor de los  $1315\text{ cm}^{-1}$  es denominada banda D y está relacionada con los defectos inducidos en la red cristalina por la incorporación de grupos funcionales posterior a los tratamientos químicos. La segunda señal, alrededor de los  $1580\text{ cm}^{-1}$  es denominada banda G, que proviene del modo vibracional  $E_{2g}$  y corresponde al desplazamiento “en el plano” de los carbonos con hibridación  $sp^2$  fuertemente acoplados en las hojas hexagonales. Finalmente, en el espectro del grafito se puede definir una tercera señal alrededor de los  $2620\text{ cm}^{-1}$ , la cual es llamada banda  $G'$  y es asociada a la

estructura 2D de las estructuras gráficas con un poco o nulo número de defectos.

Además de la posición de las bandas anteriores, otro aspecto importante a destacar es la intensidad de estas. Comúnmente se utiliza el cociente  $R \left( \frac{I_D}{I_G} \right)$ , ya que este se relaciona con la porción de defectos presentes en diferentes muestras gráficas.

En la tabla III se resumen los valores correspondientes de R de todos los materiales gráficas.

*Tabla IV Valores de R y de los materiales funcionalizados*

	<b>Grafito</b>	<b>GO</b>	<b>AFG 15 h</b>	<b>AFG 24 h</b>	<b>AFG 48 h</b>
<b>R (<math>I_D/I_G</math>)</b>	0.17	1.36	1.33	1.44	1.42

El incremento en el valor de R del óxido de grafeno con respecto al grafito indica las distorsiones en la red por la oxidación química. Después de 15 horas de tratamiento hidrotérmal disminuye el valor de R debido a la reducción parcial que ocurre por la temperatura. Sin embargo, también se observa que pasadas las 24 horas de reacción este cociente se ve incrementado debido a la incorporación de N y a una posible exfoliación en la estructura del grafito, esto está en concordancia con lo reportado previamente en literatura.

También se realizó la caracterización química para los compósitos finales AFG:TiO<sub>2</sub>/Au (Au 0.845 %). En la figura 28 se presentan los resultados obtenidos.

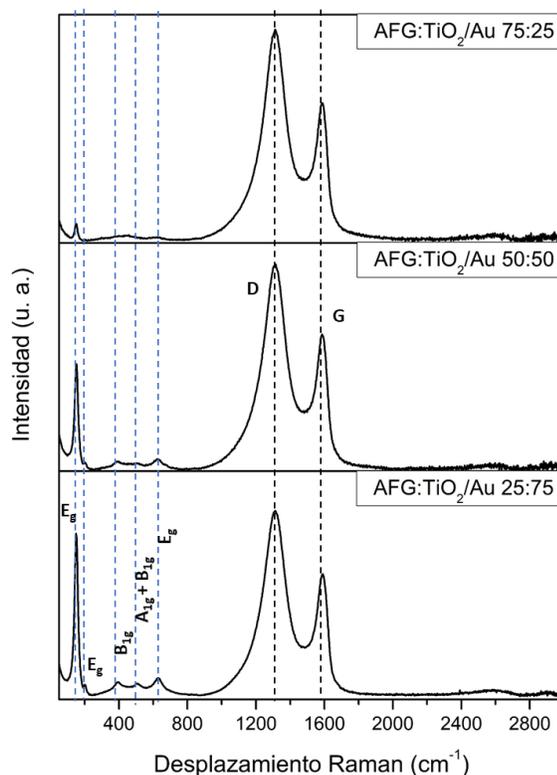


Figura 28. Espectros Raman de los compósitos AFG:TiO<sub>2</sub>/Au (Au 0.845)

En la figura 28 se pueden observar varias señales. Las bandas D ( $1315\text{ cm}^{-1}$ ) y G ( $1580\text{ cm}^{-1}$ ) del grafeno funcionalizado. Interesantemente, el valor del cociente R incrementó con respecto al AFG puro (1.44), ya que este fue de 1.53, 1.54 y 1.54 para los compósitos con proporciones 25:75, 50:50 y 75:25, respectivamente. Este incremento en los defectos de la red gráfica puede ser explicado debido a la presencia del sistema catalítico TiO<sub>2</sub>/Au que impide el apilamiento de las capas.

Además de las bandas anteriores, se observan señales correspondientes a la anatasa, del dióxido de titanio a desplazamientos Raman de 150, 202, 394, 507

y  $630\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a los modos vibracionales  $E_g$ ,  $E_g$ ,  $B_{1g}$ ,  $A_{1g} + B_{1g}$  y  $E_g$ , respectivamente.

Se ha hablado de que la oxidación química del grafito permite la inserción de diferentes grupos funcionales con oxígeno en la red y que la funcionalización de este GO por vía hidrotermal en presencia de hidróxido de amonio conduce a su reducción parcial, así como a la incorporación de grupos funcionales con nitrógeno. Para corroborar estos hechos y determinar cuáles grupos funcionales están presentes en los materiales, se realizó la caracterización por espectroscopia infrarroja.

En la figura 29 se presentan los espectros obtenidos.

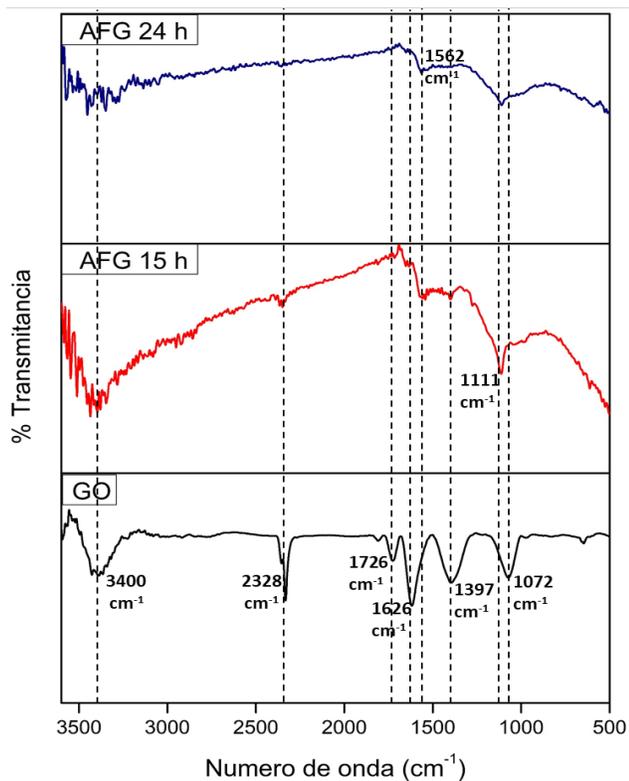


Figura 29. Espectros FTIR del GO y AFG sintetizados

Para el caso del GO se observan bandas de absorción a los siguientes números de onda:  $1071\text{ cm}^{-1}$ ,  $1397\text{ cm}^{-1}$ ,  $1626\text{ cm}^{-1}$ ,  $1726\text{ cm}^{-1}$ ,  $2328\text{ cm}^{-1}$  y  $3400\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a las vibraciones de los enlaces C-O de alcoholes, O-H de alcoholes, C=C de éteres vinílicos, C=O de carbonilos,  $\text{CO}_2$  y O-H, respectivamente. Estos resultados son similares a los reportados en literatura para la síntesis de óxido de grafeno.

Posterior al tratamiento hidrotérmal, se ve que todas las señales anteriores disminuyen de intensidad, lo que era de esperarse, ya que ocurre una reducción y el desprendimiento de agua y  $\text{CO}_2$  como productos de reacción. Este dióxido de carbono puede quedar intercalado entre las hojas del grafeno, sin embargo, después de las 24 h de reacción este se desprende, razón por la cual la señal a los  $2328\text{ cm}^{-1}$  desaparece por completo.

Adicional al decrecimiento de las señales anteriores, se advierten dos nuevas bandas de absorción a los números de onda:  $1111\text{ cm}^{-1}$  y  $1562\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a las vibraciones de los enlaces C-N y N-H para aminas. Ambas señales incrementan de intensidad y se definen mejor pasadas 24 h de reacción, comparadas con aquellas presentes a las 15 h. Lo anterior nos comprueba que la funcionalización del óxido de grafeno se llevó a cabo con éxito.

## **4.2 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS COMPUESTOS**

### **TiO<sub>2</sub>/Au y AFG**

Primero se determinó el perfil electroquímico de todos los materiales para determinar su estabilidad química, así como la ventana de potencial en la que se trabajará. En la figura 30 se presentan los voltamperogramas obtenidos en una ventana de potencial de 0.7 V a -0.5 V, con una velocidad de barrido de 50 mV/s y como electrodo de referencia Hg/HgO (KOH 0.1 M). El electrolito soporte fue una solución 0.3 M de KOH burbujeada con N<sub>2</sub>.

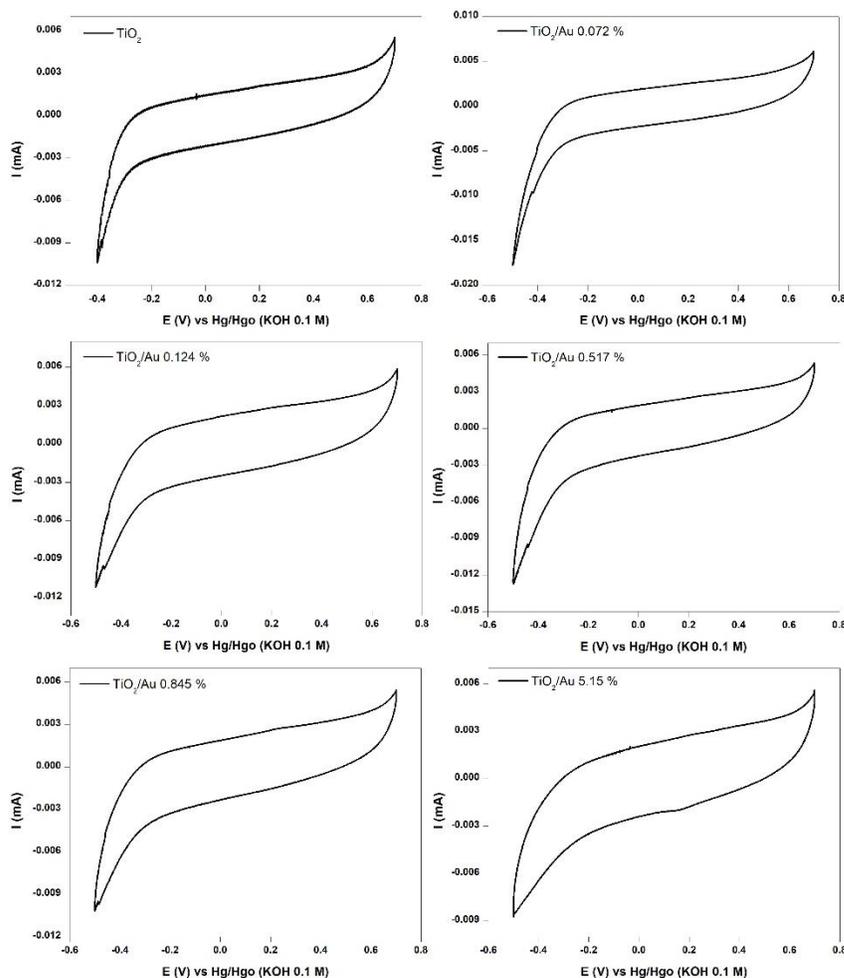


Figura 30. Voltamperogramas cíclicos para los diferentes materiales sintetizados, a una velocidad de barrido de 50 mV/s

Para todas las muestras se observa un comportamiento similar, con corrientes de carga de la doble capa eléctrica y la ausencia de reacciones farádicas sobre la superficie del electrodo, demostrando que el material es estable químicamente en la ventana de potencial utilizada.

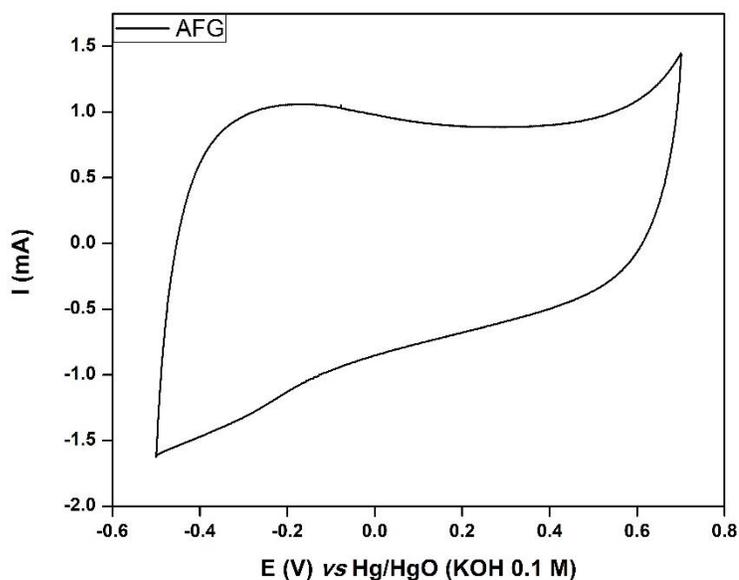


Figura 31. Voltamperograma cíclico del AFG, a una velocidad de barrido de 50 mV/s

En la figura 31, el voltamperograma cíclico de la muestra de AFG, se observa un comportamiento meramente capacitivo, así como la ausencia de reacciones farádicas en un rango de potencial de -0.5 a 0.7 V, similar a lo reportado previamente para materiales grafiticos con grupos nitrógeno en su estructura<sup>24</sup>. El hecho de que el material pueda almacenar una gran cantidad de carga es indicativo de una alta área superficial, hecho favorable para la catálisis.

### **4.3 EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS COMPUESTOS AFG, TiO<sub>2</sub>/Au Y AFG/TiO<sub>2</sub>/Au PARA LA REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO**

Después de haber obtenido el perfil electroquímico de los materiales y con el fin de evaluar su actividad catalítica frente a la reacción de reducción de oxígeno, se realizaron mediciones de voltamperometría lineal con disco rotatorio a diferentes velocidades. Fueron llevados a cabo en soluciones de KOH 0.3 M burbujeadas con O<sub>2</sub> y a una tasa de barrido de potencial de 5 mV/s.

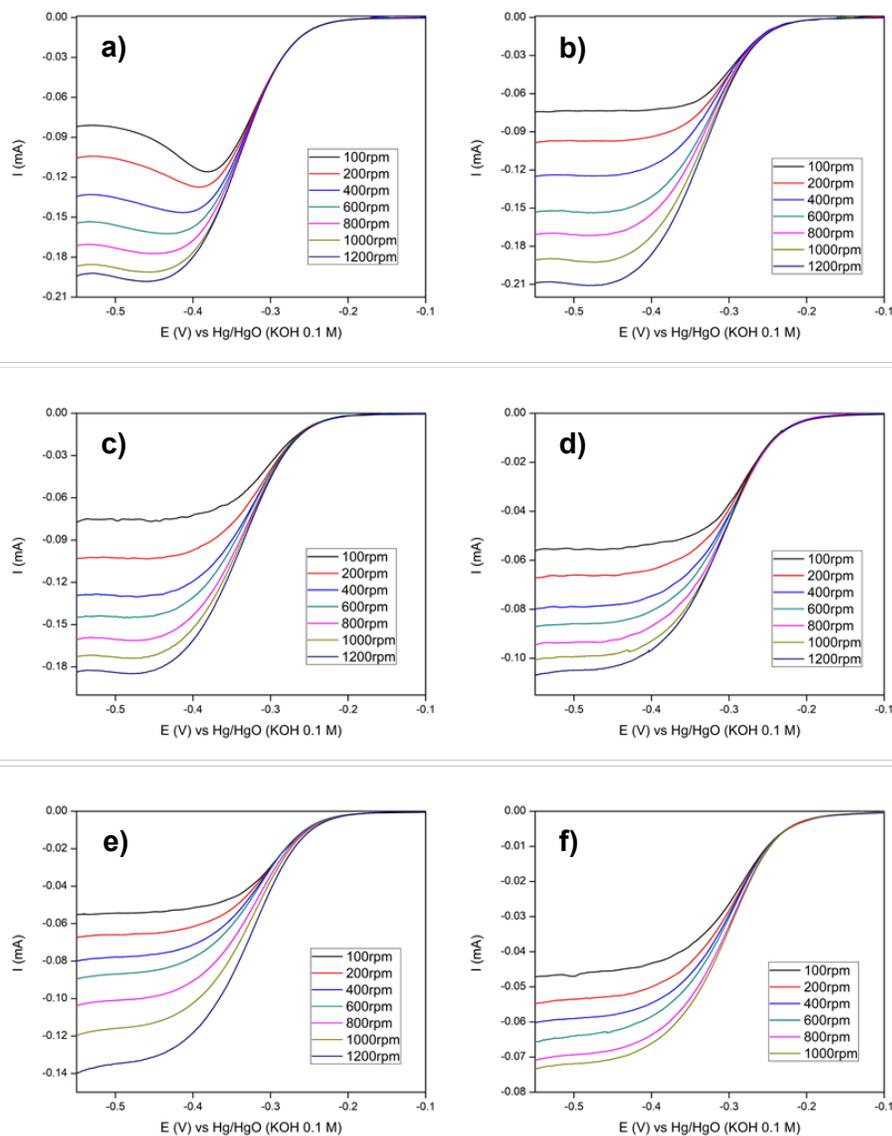


Figura 32. Voltamperogramas lineales con disco rotatorio para los compósitos TiO<sub>2</sub>/Au con un contenido de oro: a) 0 %, b) 0.072 %, c) 0.124 %, d) 0.517 %, e) 0.845 % y f) 5.15 %

En la figura 32 se puede observar que en todas las muestras comenzaron a aparecer corrientes catódicas diferentes de cero cuando el potencial del electrodo se barrió negativamente a aproximadamente -0.16 V vs Hg/HgO (0.81 V vs RHE), demostrando la actividad electrocatalítica de los nanocompósitos en la reacción de reducción de oxígeno.

En la tabla IV se presentan los valores del potencial de inicio para la ORR, con respecto al electrodo de referencia reversible de hidrógeno. Como se puede observar, la incorporación de oro a las estructuras de TiO<sub>2</sub> favorece termodinámicamente la reacción de reducción de oxígeno, pues el valor al cual da inicio la reacción se vuelve más positivo.

*Tabla IV Resumen de los valores del potencial de inicio para la ORR en los diferentes compósitos, con respecto al electrodo reversible de hidrógeno (RHE)*

<b>Au (%)</b>	<b>E<sub>inicio</sub> (V)</b>
0	0.788
0.072	0.794
0.124	0.801
0.517	0.803
0.845	0.806
5.15	0.862

De lo anterior podemos destacar que nuestros valores para el potencial de inicio son muy similares a los reportados previamente por Chan Lin y colaboradores en 2013 para compósitos de Au-TiO<sub>2</sub> preparados por el método hidrotermal<sup>43</sup>. Sin embargo, el mejor resultado que ellos obtuvieron fue un potencial de inicio de 0.88 V vs RHE, para el material con un contenido de oro del 12.82 %, lo que representa 2.5 veces más oro que nuestros materiales. Este resultado podría estar relacionado a los métodos de síntesis utilizados.

En la figura 32 también se puede apreciar que la forma de las gráficas se modifica cuando la concentración de oro aumenta. Es destacable que a concentraciones superiores a 0.845 % de oro, el comportamiento del voltamperograma sugiere que la reacción procede en un solo paso, es decir, vía cuatro electrones. Es por ello, que se seleccionó el compuesto de TiO<sub>2</sub>/Au con 0.845 % de oro para realizar su acoplamiento con el grafeno funcionalizado con grupos amino

Con el fin de determinar la corriente cinética de electrocatálisis se construyeron las gráficas de Koutecky-Levich, presentadas en la figura 33. Los resultados de las corrientes cinéticas, a diferente valor de potencial, obtenidas a través de la regresión lineal se muestran en la tabla VI.

Como se aprecia en la tabla VI, la densidad de corriente cinética incrementa al incorporar 0.072 % de Au al TiO<sub>2</sub> indicando una mejor actividad catalítica para la reacción de reducción de oxígeno. Sin embargo, al aumentar la cantidad de Au este valor disminuye, atribuido a la disminución en el área superficial de los materiales (Anexo A).

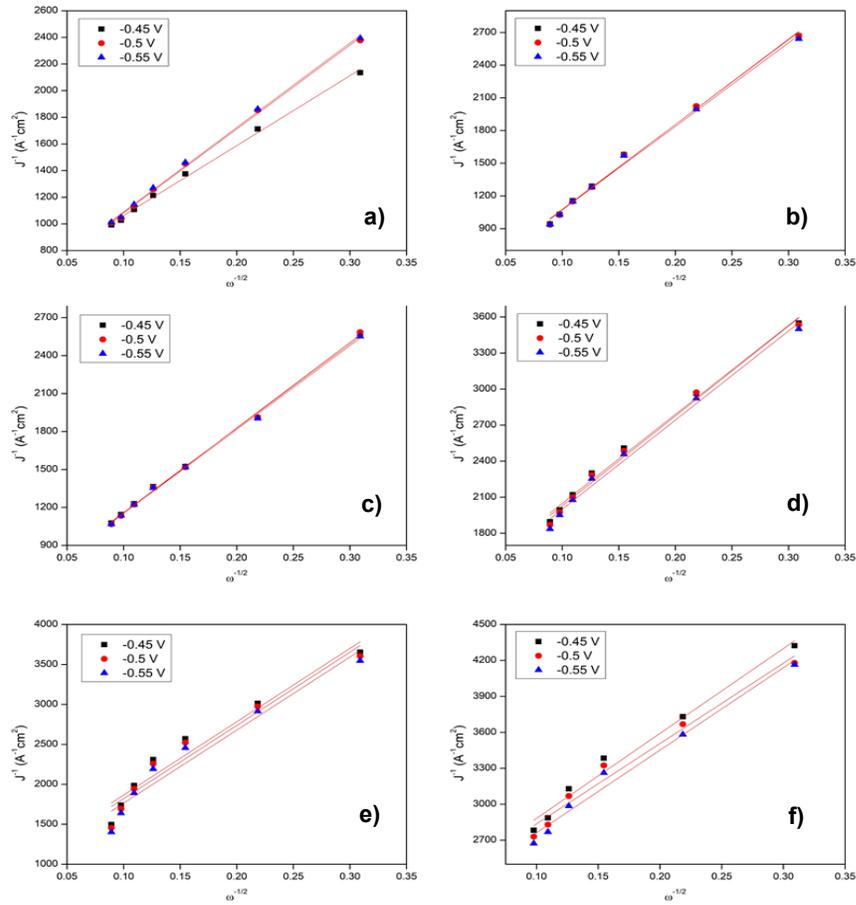


Figura 33. Curvas de Koutecky-Levich para los compósitos TiO<sub>2</sub>/Au con un contenido de oro: a) 0 %, b) 0.072 %, c) 0.124 %, d) 0.517 %, e) 0.845 % y f) 5.15 %

Tabla V Corrientes cinéticas ( $i_k$ ), en mA/cm<sup>2</sup>, de la ecuación de Koutecky-Levich

	TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> /Au 0.072 %	TiO <sub>2</sub> /Au 0.124 %	TiO <sub>2</sub> /Au 0.517 %	TiO <sub>2</sub> /Au 0.845 %	TiO <sub>2</sub> /Au 5.15 %
<b>-0.45 V</b>	1.86	3.37	2.02	0.13	1.06	0.46
<b>-0.5 V</b>	2.21	3.49	2.10	0.78	1.11	0.46
<b>-0.55 V</b>	2.19	3.28	2.04	0.79	1.18	0.48

Por otro lado, también se realizó la caracterización mediante disco rotatorio para el AFG, esto en una solución de KOH 0.3 M previamente burbujeada con O<sub>2</sub> y a una tasa de barrido de potencial de 5 mV/s. En la figura 34, se presentan los resultados de dicha prueba.

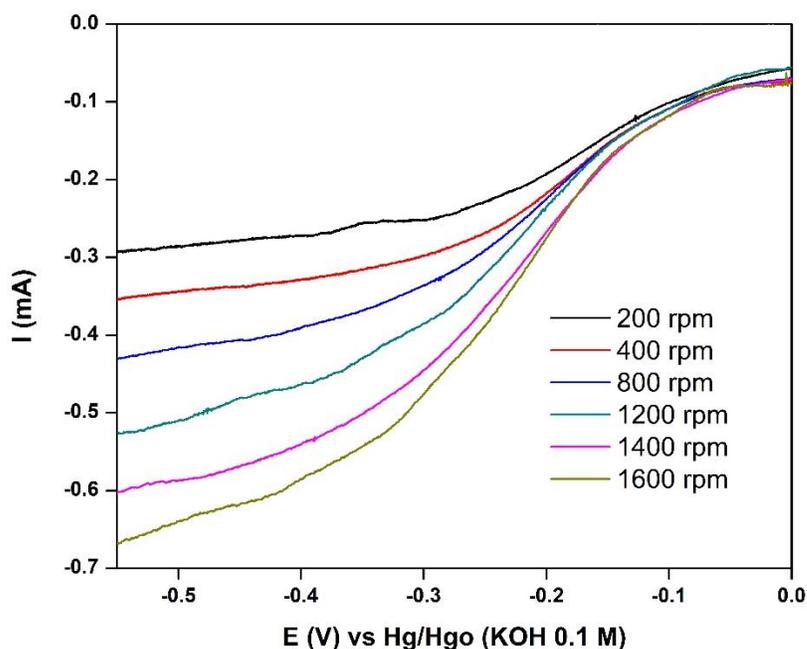


Figura 34. Voltamperogramas lineales con disco rotatorio para el grafeno funcionalizado con grupos amino

Para el caso del AFH, se puede observar el inicio de una reacción de transferencia de electrones alcanzados los -0.05 V vs Hg/HgO (0.919 V vs RHE). Este valor es ligeramente menor al reportado en 2014 por Zhongqing y colaboradores (0.946 V vs RHE) para un material de grafeno hueco funcionalizado con grupos amino. Sin embargo, esta diferencia se debe a que los autores dan un tratamiento de exfoliación con KOH posterior a la funcionalización por hidrotérmal<sup>25</sup>.

Algo que vale la pena señalar es que en la figura 34 se observa una vía de un solo paso, lo que sugiere que la reacción de reducción de oxígeno procede mediante 4 electrones.

Una vez acoplados los compósitos finales AFG/TiO<sub>2</sub>/Au, se llevó a cabo su caracterización electroquímica y evaluación de su actividad catalítica en la ORR.

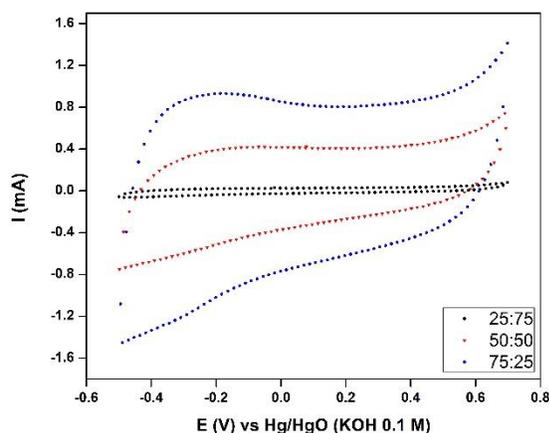


Figura 35. Voltamperogramas cíclicos para los compósitos AFG:TiO<sub>2</sub>/Au a las proporciones 25:75, 50:50 y 75:25 con un contenido de oro 0.845 %

Como se observa en la figura 35 los voltamperogramas muestran los comportamientos de los dos componentes: AFG y TiO<sub>2</sub>/Au. Como era de esperarse, al aumentar la cantidad del grafeno funcionalizado, incrementan las corrientes de pico catódica y anódica (-0.5 V y 0.7 V respectivamente), así como el área bajo la curva, resultado de la mayor área superficial de este material. Además, al igual que en las voltamperometrías anteriores se observa la ausencia de reacciones farádicas, lo que comprueba la estabilidad química de los materiales en el electrolito y ventana de potencial utilizados.

Una vez obtenido el perfil de los materiales anteriores, se procedió a realizar su evaluación mediante voltamperometría lineal con disco rotatorio. En la figura 36 se presentan los resultados obtenidos para los compósitos finales y para el AFG a una velocidad de rotación de 1400 rpm.

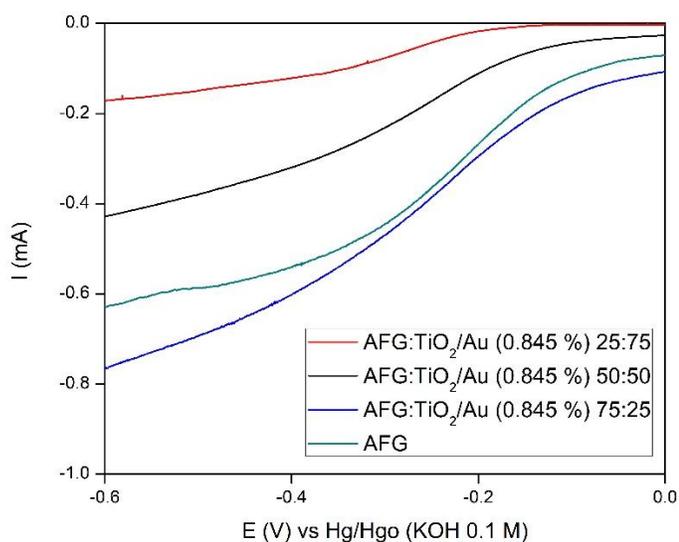


Figura 36. Voltamperogramas lineales con disco rotatorio a 1400 rpm para el AFG y los compósitos AFG:TiO<sub>2</sub>/Au (0.845 % de oro) a composiciones: 25:75, 50:50 y 75:25

La tabla VII muestra los potenciales de inicio para la reacción de reducción de oxígeno en los compósitos de AFG:TiO<sub>2</sub>/Au con un contenido de oro de 0.845 %.

Tabla VI Resumen de los valores del potencial de inicio para la ORR en los diferentes compósitos AFG:TiO<sub>2</sub>/Au 0.845 %, con respecto al electrodo reversible de hidrógeno (RHE)

Composición	25:75	50:50	75:25
Potencial de inicio (V)	0.863	0.923	0.946

En la figura 34 definimos que el potencial de inicio para la reacción de reducción de oxígeno en el grafeno funcionalizado con grupos amino fue de 0.919 V vs RHE. Comparando este valor de voltaje con los obtenidos en los compósitos AFG:TiO<sub>2</sub>/Au en la tabla VII, podemos observar que este valor es más positivo que el obtenido con el compósito 25:75 (0.863 V). Sin embargo, dicho parámetro fue superado por los compósitos con proporciones 50:50 y 75:25 (0.923 y 0.946 V, respectivamente), lo que indica que existe un efecto sinérgico termodinámico al combinar los materiales, y que la mayor actividad catalítica se debe al soporte de grafeno funcionalizado con grupos amino.

En la figura 36 también podemos observar que la corriente límite, a los -0.5 V vs Hg/HgO, es mayor en el compósito con proporciones 75:25 (-0.69 A) comparada con el AFG solo (-0.59 A), demostrando así una mejoría también en la cinética de la reacción.

## CAPÍTULO V

### CONCLUSIONES

Se logró obtener el compuesto de AFG/TiO<sub>2</sub>/Au utilizando la combinación de los siguientes métodos: fotodeposición reductiva, Hummer modificado, hidrotermal y ultrasonido.

La inserción del TiO<sub>2</sub>/Au impide el reapilamiento de las láminas de AFG y por lo tanto incrementa el número de defectos.

Al incrementar el contenido de Au en los compósitos TiO<sub>2</sub>/Au se favorece la reacción en un solo paso, vía cuatro electrones.

El potencial de inicio para la ORR del compuesto TiO<sub>2</sub>/Au con 0.845 % de Au fue de 0.806 V vs RHE. Este valor se obtuvo utilizando 5 veces menos Au con respecto a materiales similares reportados.

El AFG cataliza la ORR vía cuatro electrones.

Se comprobó el efecto sinérgico termodinámico entre los materiales del compuesto para la actividad catalítica frente a la ORR. El potencial de inicio para el compuesto AFG:TiO<sub>2</sub>/Au (75:25) fue de 0.946 V vs RHE, mientras que para

AFG y  $\text{TiO}_2/\text{Au}$  se obtuvieron valores de 0.919 V y 0.806 V vs RHE respectivamente.

Se demostró un efecto cooperativo cinético entre los sistemas  $\text{TiO}_2/\text{Au}$  y AFG, debido a que la corriente límite a -0.5 V vs RHE fue de -0.69 mA para el compuesto final AFG: $\text{TiO}_2/\text{Au}$  (75:25) y -0.59 mA para el AFG.

A pesar del efecto sinérgico entre los sistemas del compuesto, se demostró que el AFG aporta en mayor medida a la actividad electrocatalítica de la ORR.

El compuesto AFG: $\text{TiO}_2/\text{Au}$  (0.845) en una relación 75:25 es un electrocatalizador económico y prometedor para llevar a cabo la reacción de reducción de oxígeno, y por lo tanto podría ser aplicado como electrodo catódico en una celda de combustible alcalina.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 
- <sup>1</sup> *Population Reference Bureau*. (2014). Recuperado el 08 de agosto de 2016, de <http://www.prb.org/wpds/2014/index.html>
- <sup>2</sup> Departamento de energía de los Estados Unidos. (2004). Basic research needs for the hydrogen economy. Recuperado el 08 de agosto de 2016, de [http://science.energy.gov/~media/bes/pdf/reports/files/Basic\\_Research\\_Needs\\_for\\_the\\_Hydrogen\\_Economy\\_rpt.pdf](http://science.energy.gov/~media/bes/pdf/reports/files/Basic_Research_Needs_for_the_Hydrogen_Economy_rpt.pdf)
- <sup>3</sup> Edenhofer, O., Pichs Madruga, R., & Sokona, Y. (2011). *Informe especial sobre fuentes de energía*. Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático.
- <sup>4</sup> Secretaría de Energía. (2015). Recuperado el 08 de agosto de 2016, de [http://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/89382/Balance\\_Nacional\\_de\\_Energ\\_a\\_2014.pdf](http://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/89382/Balance_Nacional_de_Energ_a_2014.pdf)
- <sup>5</sup> Capellán Pérez, I., Mediavilla, M., De Castro, C., Carpintero, Ó., & Miguel, L. J. (2014). Fossil fuel depletion and socio-economic scenarios: an integrated approach. *Energy*, 77, 641-666.
- <sup>6</sup> REN21. (2016). *Renewable Energy 21*. Recuperado el 08 de agosto de 2016, de [http://www.ren21.net/wp-content/uploads/2016/06/GSR\\_2016\\_KeyFindings\\_SPANISH.pdf](http://www.ren21.net/wp-content/uploads/2016/06/GSR_2016_KeyFindings_SPANISH.pdf)
- <sup>7</sup> Rayment, C., & Sherwin, S. (2003). *Introduction to Fuel Cell Technology*. Notre Dame, USA: Department of Aerospace and Mechanical Engineering University of Notre Dame .
- <sup>8</sup> *Office of Energy Efficiency & Renewable Energy*. (s.f.). Recuperado el 06 de agosto de 2016, de <http://energy.gov/eere/fuelcells/types-fuel-cells>
- <sup>9</sup> Sundmacher, K. (2010). Fuel Cell Engineering: Toward the Design of Efficient Electrochemical Power Plants. *Ind. Eng. Chem. Res*, 49(21), 10159-10182.
- <sup>10</sup> Wang, B. (2005). Recent development of non-platinum catalysts for oxygen reduction reaction. *Journal of Power Sources*(152), 1-15.
- <sup>11</sup> Ge, X., Sumboja, A., Wu, D., An, T., Li, B., Goh, F. T., ... & Liu, Z. (2015). Oxygen reduction in alkaline media: From mechanisms to recent advances of catalysts. *ACS Catalysis*, 5(8), 4643-4667.
- <sup>12</sup> Song, C., & Zhang, J. (2008). Electrocatalytic oxygen reduction reaction. In *PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers* (pp. 89-134). Springer London.
- <sup>13</sup> Cao, Y. L., Yang, H. X., Ai, X. P., & Xiao, L. F. (2003). The mechanism of oxygen reduction on MnO<sub>2</sub>-catalyzed air cathode in alkaline solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 557, 127-134.
- <sup>14</sup> Slanac, D. A., Lie, A., Paulson, J. A., Stevenson, K. J., & Johnston, K. P. (2012). Bifunctional catalysts for alkaline oxygen reduction reaction via promotion of ligand and ensemble effects at Ag/MnO<sub>x</sub> nanodomains. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(20), 11032-11039.
- <sup>15</sup> Zhang, L., Zhang, J., Wilkinson, D. P., & Wang, H. (2006). Progress in preparation of non-noble electrocatalysts for PEM fuel cell reactions. *Journal of Power Sources*, 156(2), 171-182.

- 
- <sup>16</sup> Morozan, A., Jusselme, B., & Palacin, S. (2011). Low-platinum and platinum-free catalysts for the oxygen reduction reaction at fuel cell cathodes. *Energy & Environmental Science*, 4(4), 1238-1254.
- <sup>17</sup> Liu, J., Liu, C. T., Zhao, L., Zhang, J. J., Zhang, L. M., & Wang, Z. B. (2016). Effect of different structures of carbon supports for cathode catalyst on performance of direct methanol fuel cell. *international journal of hydrogen energy*, 41(3), 1859-1870.
- <sup>18</sup> Wang, M., Wang, X., Chen, M., Yang, Z., & Dong, C. (2016). Nanostructured electrocatalytic materials and porous electrodes for direct methanol fuel cells. *Chinese Journal of Catalysis*, 37(7), 1037-1048.
- <sup>19</sup> Georgakilas, V., Tiwari, J. N., Kemp, K. C., Perman, J. A., Bourlinos, A. B., Kim, K. S., & Zboril, R. (2016). Noncovalent Functionalization of Graphene and Graphene Oxide for Energy Materials, Biosensing, Catalytic, and Biomedical Applications. *Chemical reviews*, 116(9), 5464-5519.
- <sup>20</sup> Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W., & Ruoff, R. S. (2010). The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews*, 39(1), 228-240.
- <sup>21</sup> Chen, D., Feng, H., & Li, J. (2012). Graphene oxide: preparation, functionalization, and electrochemical applications. *Chemical reviews*, 112(11), 6027-6053.
- <sup>22</sup> Lee, K. R., Lee, K. U., Lee, J. W., Ahn, B. T., & Woo, S. I. (2010). Electrochemical oxygen reduction on nitrogen doped graphene sheets in acid media. *Electrochemistry Communications*, 12(8), 1052-1055.
- <sup>23</sup> Panchakarla, L. S., Subrahmanyam, K. S., Saha, S. K., Govindaraj, A., Krishnamurthy, H. R., Waghmare, U. V., & Rao, C. N. R. (2009). Synthesis, structure and properties of boron and nitrogen doped graphene. *arXiv preprint arXiv:0902.3077*.
- <sup>24</sup> Zhang, C., Hao, R., Liao, H., & Hou, Y. (2013). Synthesis of amino-functionalized graphene as metal-free catalyst and exploration of the roles of various nitrogen states in oxygen reduction reaction. *Nano Energy*, 2(1), 88-97.
- <sup>25</sup> Jiang, Z., Jiang, Z. J., Tian, X., & Chen, W. (2014). Amine-functionalized holey graphene as a highly active metal-free catalyst for the oxygen reduction reaction. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(2), 441-450.
- <sup>26</sup> He, D., Cheng, K., Peng, T., Pan, M., & Mu, S. (2013). Graphene/carbon nanospheres sandwich supported PEM fuel cell metal nanocatalysts with remarkably high activity and stability. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(6), 2126-2132.
- <sup>27</sup> Shao, Y., Liu, J., Wang, Y., & Lin, Y. (2008). Novel catalyst support materials for PEM fuel cells: current status and future prospects. *Journal of Materials Chemistry*, 19(1), 46-59.
- <sup>28</sup> Han, J. J., Li, N., & Zhang, T. Y. (2009). Ag/C nanoparticles as an cathode catalyst for a zinc-air battery with a flowing alkaline electrolyte. *Journal of Power Sources*, 193(2), 885-889.
- <sup>29</sup> El-Deab, M. S., Sotomura, T., & Ohsaka, T. (2006). Oxygen reduction at Au nanoparticles electrodeposited on different carbon substrates. *Electrochimica acta*, 52(4), 1792-1798.

- 
- <sup>30</sup> Erikson, H., Sarapuu, A., Alexeyeva, N., Tammeveski, K., Solla-Gullón, J., & Feliu, J. M. (2012). Electrochemical reduction of oxygen on palladium nanocubes in acid and alkaline solutions. *Electrochimica Acta*, *59*, 329-335.
- <sup>31</sup> Zhang, K., Han, X., Hu, Z., Zhang, X., Tao, Z., & Chen, J. (2015). Nanostructured Mn-based oxides for electrochemical energy storage and conversion. *Chemical Society Reviews*, *44*(3), 699-728.
- <sup>32</sup> Gao, F., El-Deab, M. S., Okajima, T., & Ohsaka, T. (2005). Electrochemical preparation of a Au crystal with peculiar morphology and unique growth orientation and its catalysis for oxygen reduction. *Journal of the Electrochemical Society*, *152*(6), A1226-A1232.
- <sup>33</sup> El-Deab, M. S., Sotomura, T., & Ohsaka, T. (2006). Oxygen reduction at Au nanoparticles electrodeposited on different carbon substrates. *Electrochimica acta*, *52*(4), 1792-1798.
- <sup>34</sup> Lee, Y., Loew, A., & Sun, S. (2009). Surface-and structure-dependent catalytic activity of au nanoparticles for oxygen reduction reaction†. *Chemistry of Materials*, *22*(3), 755-761.
- <sup>35</sup> Balasubramanian, S., Sheelam, A., Ramanujam, K., & Dhamodharan, R. (2017). Green, Seed-Mediated Synthesis of Au Nanowires and Their Efficient Electrocatalytic Activity in Oxygen Reduction Reaction. *ACS applied materials & interfaces*, *9*(34), 28876-28886.
- <sup>36</sup> Wu, Z. S., Yang, S., Sun, Y., Parvez, K., Feng, X., & Müllen, K. (2012). 3D nitrogen-doped graphene aerogel-supported Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as efficient electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *Journal of the American Chemical Society*, *134*(22), 9082-9085.
- <sup>37</sup> Tsujiko, A., Itoh, H., Kisumi, T., Shiga, A., Murakoshi, K., & Nakato, Y. (2002). Observation of cathodic photocurrents at nanocrystalline TiO<sub>2</sub> film electrodes, caused by enhanced oxygen reduction in alkaline solutions. *The Journal of Physical Chemistry B*, *106*(23), 5878-5885.
- <sup>38</sup> Cong, S., & Xu, Y. (2011). Explaining the high photocatalytic activity of a mixed phase TiO<sub>2</sub>: a combined effect of O<sub>2</sub> and crystallinity. *The Journal of Physical Chemistry C*, *115*(43), 21161-21168.
- <sup>39</sup> Mentus, S. V. (2004). Oxygen reduction on anodically formed titanium dioxide. *Electrochimica Acta*, *50*(1), 27-32.
- <sup>40</sup> Sacco, A., Garino, N., Lamberti, A., Pirri, C. F., & Quaglio, M. (2017). Anodically-grown TiO<sub>2</sub> nanotubes: Effect of the crystallization on the catalytic activity toward the oxygen reduction reaction. *Applied Surface Science*, *412*, 447-454.
- <sup>41</sup> Grewal, S., Macedo Andrade, A., Nelson, A. J., Thai, K., Karimaghloo, A., Lee, E., & Lee, M. H. (2018). Critical Impact of Graphene Functionalization for Transition Metal Oxide/Graphene Hybrids on Oxygen Reduction Reaction. *The Journal of Physical Chemistry C*.
- <sup>42</sup> Paunović, P., Popovski, O., & Dimitrov, A. T. (2011). Hydrogen Economy: The Role of Nano-scaled Support Material for Electrocatalysts Aimed for Water Electrolysis. In *Nanotechnological Basis for Advanced Sensors* (pp. 545-563). Springer Netherlands.
- <sup>43</sup> Slanac, D. A., Lie, A., Paulson, J. A., Stevenson, K. J., & Johnston, K. P. (2012). Bifunctional catalysts for alkaline oxygen reduction reaction via promotion of ligand and ensemble effects at Ag/MnO<sub>x</sub> nanodomains. *The Journal of Physical Chemistry C*, *116*(20), 11032-11039.

- 
- <sup>44</sup> Park, S. A., Lim, H., & Kim, Y. T. (2015). Enhanced oxygen reduction reaction activity due to electronic effects between Ag and Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> in alkaline media. *Acs Catalysis*, 5(7), 3995-4002.
- <sup>45</sup> Liu, K., Song, Y. & Chen, S. (2015). Defective TiO<sub>2</sub>-supported Cu nanoparticles as efficient and stable electrocatalysts for oxygen reduction in alkaline media. *Nanoscale*, 7(3), 1224-1232.
- <sup>46</sup> Lin, C., Song, Y., Cao, L. & Chen, S. (2013). Oxygen Reduction Catalyzed by Au-TiO<sub>2</sub> Nanocomposites in Alkaline Media. *ACS applied materials & interfaces*, 5(24), 13305-13311.
- <sup>47</sup> Yin, H., Tang, H., Wang, D., Gao, Y., & Tang, Z. (2012). Facile synthesis of surfactant-free Au cluster/graphene hybrids for high-performance oxygen reduction reaction. *Acs Nano*, 6(9), 8288-8297.
- <sup>48</sup> Mendez Medrano, M. G., Kowalska, E. K., Lehoux, A., Herissan, A., Ohtani, B., Rau, S., ... & Remita, H. (2016). Surface Modification of TiO<sub>2</sub> with Au Nanoclusters for Efficient Water Treatment and Hydrogen Generation Under Visible Light. *The Journal of Physical Chemistry C*.
- <sup>49</sup> Mirkhalaf, F., Tammeveski, K., & Schiffrin, D. J. (2009). Electrochemical reduction of oxygen on nanoparticulate gold electrodeposited on a molecular template. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11(18), 3463-3471.
- <sup>50</sup> Fernando, J. F., Shortell, M. P., Noble, C. J., Harmer, J. R., Jaatinen, E. A., & Waclawik, E. R. (2016). Controlling Au Photodeposition on Large ZnO Nanoparticles. *ACS applied materials & interfaces*.
- <sup>51</sup> Chan, S. C., & Barteau, M. A. (2005). Preparation of highly uniform Ag/TiO<sub>2</sub> and Au/TiO<sub>2</sub> supported nanoparticle catalysts by photodeposition. *Langmuir*, 21(12), 5588-5595.
- <sup>52</sup> Ohyama, J., Yamamoto, A., Teramura, K., Shishido, T., & Tanaka, T. (2011). Modification of Metal Nanoparticles with TiO<sub>2</sub> and Metal-Support Interaction in Photodeposition. *ACS Catalysis*, 1(3), 187-192.
- <sup>53</sup> Hidalgo, M. C., Murcia, J. J., Navío, J. A., & Colón, G. (2011). Photodeposition of gold on titanium dioxide for photocatalytic phenol oxidation. *Applied Catalysis A: General*, 397(1), 112-120.
- <sup>54</sup> Wenderich, K., & Mul, G. (2016). Methods, Mechanism, and Applications of Photodeposition in Photocatalysis: A Review. *Chemical Reviews*.
- <sup>55</sup> Grätzel, M. (2001). Photoelectrochemical cells. *Nature*, 414(6861), 338-344.
- <sup>56</sup> Nakamatsu, H., Kawai, T., Koreeda, A., & Kawai, S. (1986). Electron-microscopic observation of photodeposited Pt on TiO<sub>2</sub> particles in relation to photocatalytic activity. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 82(2), 527-531.
- <sup>57</sup> Marcano, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., ... & Tour, J. M. (2010). Improved synthesis of graphene oxide.
- <sup>58</sup> Brodie, B. C. (1859). On the atomic weight of graphite. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 149, 249-259.

- 
- <sup>59</sup> Staudenmaier, L. (1898). Verfahren zur darstellung der graphitsäure. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 31(2), 1481-1487.
- <sup>60</sup> Hummers Jr, W. S., & Offeman, R. E. (1958). Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80(6), 1339-1339.
- <sup>61</sup> He, H., Klinowski, J., Forster, M., & Lerf, A. (1998). A new structural model for graphite oxide. *Chemical physics letters*, 287(1), 53-56.
- <sup>62</sup> Lee, K. R., Lee, K. U., Lee, J. W., Ahn, B. T., & Woo, S. I. (2010). Electrochemical oxygen reduction on nitrogen doped graphene sheets in acid media. *Electrochemistry Communications*, 12(8), 1052-1055.
- <sup>63</sup> Panchakarla, L. S., Subrahmanyam, K. S., Saha, S. K., Govindaraj, A., Krishnamurthy, H. R., Waghmare, U. V., & Rao, C. N. R. (2009). Synthesis, Structure, and Properties of Boron-and Nitrogen-Doped Graphene. *Advanced Materials*, 21(46), 4726-4730.
- <sup>64</sup> Zhang, Y., Fugane, K., Mori, T., Niu, L., & Ye, J. (2012). Wet chemical synthesis of nitrogen-doped graphene towards oxygen reduction electrocatalysts without high-temperature pyrolysis. *Journal of Materials Chemistry*, 22(14), 6575-6580.
- <sup>65</sup> Callister, W. D. (2002). Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales (Vol. 1). Reverté.
- <sup>66</sup> Rodríguez García, C. E. (2007). Estudio de las propiedades luminiscentes del SrTiO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> (Tesis de maestría). Centro de investigación científica y de educación superior de Ensenada, Ensenada, Baja California.
- <sup>67</sup> Martínez Castelo, J. R. (2012). Estudio de las propiedades ópticas, eléctricas, estructurales y de luminiscencia de películas delgadas de ZnO para su potencial aplicación a dispositivos fotoelectrónicos (Tesis de maestría). Universidad de Sonora: división de ingeniería, Sonora.
- <sup>68</sup> Molecular materials research center. (s.f.) Recuperado el 7 de febrero de 2018, de <http://mmrc.caltech.edu/FTIR/Literature/Kubelka-Munk.pdf>
- <sup>69</sup> Bumbrah, G. S., & Sharma, R. M. (2016). Raman spectroscopy—Basic principle, instrumentation and selected applications for the characterization of drugs of abuse. *Egyptian Journal of Forensic Sciences*, 6(3), 209-215.
- <sup>70</sup> Silverstein, R. M., Webster, F. X., Kiemle, D. J., & Bryce, D. L. (2014). *Spectrometric identification of organic compounds*. John Wiley & sons.
- <sup>71</sup> JEOL. (s.f.). Scanning electron microscope A to Z. Recuperado el 08 de Febrero de 2018, de [https://www.jeol.co.jp/en/applications/pdf/sm/sem\\_atoz\\_all.pdf](https://www.jeol.co.jp/en/applications/pdf/sm/sem_atoz_all.pdf)
- <sup>72</sup> Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Michael, J. R., Ritchie, N. W., Scott, J. H. J., & Joy, D. C. (2017). *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Springer.
- <sup>73</sup> Vaughan, D. (1989). Energy-dispersive X-ray microanalysis: An introduction. *San Carlos, California. Kevex Instruments Publication*.

---

<sup>74</sup> Skoog, D. A., Holler, F. J., & Nieman, T. A. (2001). *Principios de análisis instrumental* (No. 543.4/. 5). McGraw-Hill Interamericana de España,.

<sup>75</sup> L. Town, J., MacLaren, F., & D. Dewald, H. (1991). Rotating disk voltammetry experiment. *Journal of Chemical Education*, 68(4), p 352

<sup>76</sup> Bard, A. J., Faulkner, L. R., Leddy, J., & Zoski, C. G. (1980). *Electrochemical methods: fundamentals and applications* (Vol. 2). New York: Wiley.

<sup>77</sup> Brouwer, P. (2006). Theory of XRF. Almelo, Netherlands: PANalytical BV.

## ANEXO A

### Caracterización textural de compósitos TiO<sub>2</sub>/Au

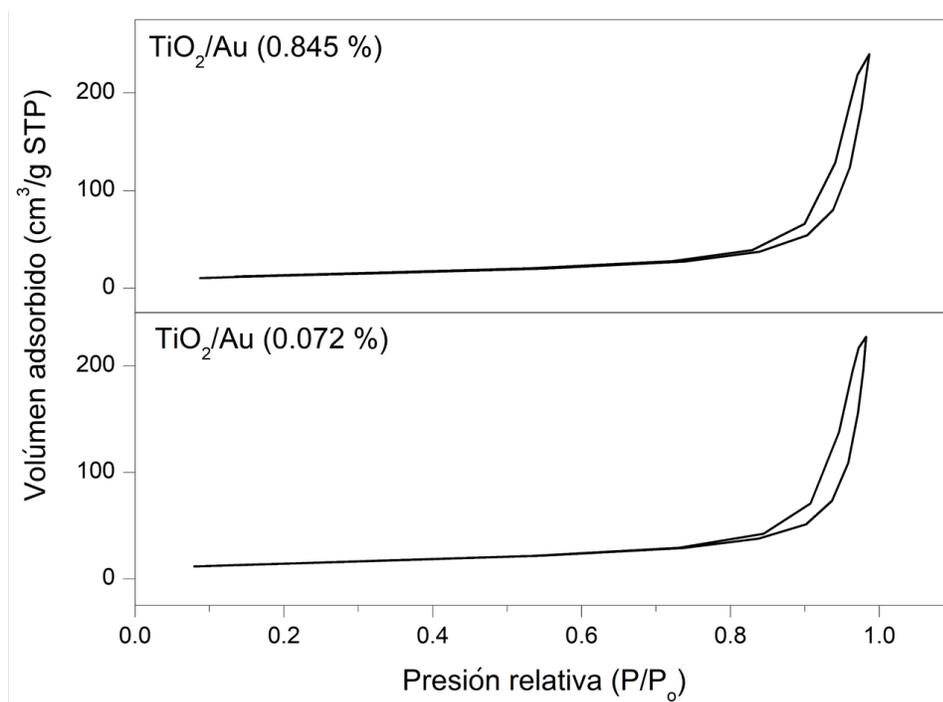


Figura 37. Isothermas de adsorción de los compósitos TiO<sub>2</sub>/Au con contenidos de oro de 0.072 y 0.845 %.

Las isothermas se ajustaron al modelo de BET:

- 51.8046 m<sup>2</sup>/g para el compósito con 0.072 % de oro
- 47.7674 m<sup>2</sup>/g para el compósito con 0.845 % de oro

## **RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO**

### **Francisco Jaqueline Acosta Arreazola**

Candidato para el grado de Maestro en Ciencias con Orientación en Química de los Materiales

Título de la tesis:

Obtención del compósito AFG/TiO<sub>2</sub>/Au para su uso como electrocatalizador en la reacción de reducción de oxígeno en medio alcalino

Francisco Jaqueline Acosta Arreazola nació en Monterrey, N. L., México, el 13 de junio de 1994. Hijo del Lic. Francisco Jaqueline Acosta Arreazola y la Sra. Francisca Arreazola Rodríguez. Es el menor de cuatro hijos, teniendo tres hermanas, Selene, Náyade y Christian.

En 2011 inició sus estudios de educación superior y en el año 2016 recibió el título de Licenciado en Química Industrial en la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León. Durante su estancia en la facultad resaltó en aspectos académicos y sociales. Fue presidente de la Sociedad Estudiantil de Licenciado en Química Industrial (SELQI) en el período 2014-2015. Fue merecedor en varias ocasiones al premio por mérito académico otorgado por la facultad, obteniendo el tercero, segundo y primer lugar de su generación. En septiembre del 2016 fue galardonado con el Premio CENEVAL al desempeño de excelencia-EGEL, otorgado por el Centro Nacional de Evaluaciones.

En agosto del mismo año recibió una beca por parte del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología para realizar estudios de Maestría en Ciencias con orientación en Química de los materiales en la Universidad Autónoma de Nuevo León. Durante sus estudios de posgrado desarrolló la tesis de investigación titulada “Obtención del compuesto AFG/TiO<sub>2</sub>/Au para su uso como electrocatalizador en la reacción de reducción de oxígeno en medio alcalino”. Como parte del desarrollo experimental de la tesis, Francisco realizó una estancia de investigación en el Laboratorio Nacional de Micro y Nano Fluídica sede Universidad Autónoma de Querétaro.

Cuenta con diversos trabajos derivados de su trayectoria en la investigación científica, como una publicación en revista indexada en el JCR y dos participaciones en congresos internacionales.

- Flores-Sifuentes, J., Sánchez-Cardona, K. V., **Acosta-Arreazola, F.**, Sánchez-Domínguez, M., Garza-Tovar, L. L., Sepúlveda-Guzmán, S., ... & Sánchez, E. M. (2018). Preparation of CuO/CNF composite and its performance as anode in a microbial fuel cell with *Shewanella oneidensis* in a half cell configuration. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 1-11.
- Presentación de “Optical properties of a composite of TiO<sub>2</sub>/Au nanoparticles obtained by photodeposition” en el XXVI International Materials Research Congress, 20-25 de agosto de 2017 en Cancún, Mexico.
- Presentación de “Desarrollo de compósitos nanoestructurados para su uso como electrocatalizadores en la reacción de reducción de oxígeno” en el IV Congreso Internacional de Química en Ingeniería Verde”, 6-8 de septiembre de 2016 Monterrey, N.L., México.