

# Estudio electroquímico de la preparación de electrodos modificados para diferentes aplicaciones de energía y biológica

Cinthya Ximena Luna González<sup>1</sup>, Uriel Maldonado Hernández<sup>1</sup>, Sabino de Jesús García Barajas<sup>1</sup>, Juan Emmanuel Ruiz Rocha<sup>1</sup>, Josue Lara Gamez<sup>1</sup>, Cristina Corona Elizarraras<sup>1</sup>, Jesus Salvador Jaime Ferrer, Mario Ávila-Gutiérrez y Silvia Gutiérrez Granados<sup>1</sup>

<sup>1</sup>División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato, Cerro de la Venada s/n Col. Pueblito de Rocha, Guanajuato, Guanajuato, 36040. MÉXICO.

## 1.-Resumen

Los electrodos modificados están recubiertos con un material específico para mejorar sus características, y aumentar su eficiencia a nivel interfacial en una reacción electroquímica. De esta manera, la nueva capa modificadora proporciona nuevas propiedades electroquímicas, ópticas, eléctricas, mecánicas, catalíticas, etc. Su selección está en función de la aplicación deseada y el beneficio buscado, ya que cada material posee características particulares, que podrían favorecer un proceso en particular, que en nuestro caso sería para una aplicación biológica y para una aplicación en energía. De aquí que este trabajo está dividido en 3 secciones: a) Preparación de un electrodo modificado con el polímero PEDOT y la enzima superóxido dismutasa (SOD) como biosensor electroquímico del anión superóxido. b) para aplicaciones energéticas como una batería Zinc-aire, donde se preparan catalizadores para la reducción de oxígeno a base de una peroskita impregnado en poliacrinitrilo y c) preparar electrodos con diferentes tipos de carbón activado y aplicarlos como un supercapacitor.

Palabras clave: biosensor, baterías Zn-aire, supercapacitores

## 2.- Introducción

Para el gran número de investigaciones que se realizan actualmente alrededor del mundo, existen una variedad considerable de materiales empleados como electrodos, con tamaños y arreglos geométricos variados. Su selección para un proceso específico está en función de la aplicación deseada y el beneficio buscado, ya que cada material posee características particulares, que podrían favorecer o no un proceso electroquímico. Entre los materiales más comúnmente utilizados se pueden mencionar el carbón vitreo, grafito, titanio, acero inoxidable, platino, plata, oro, entre otros (1).

Con el objetivo de mejorar el desempeño de un electrodo, existen materiales que modifican el material de ese electrodo, ya sea recubriéndolo o dopando su estructura con una especie con propiedades que cambie sus características. Al modificar así un electrodo, es posible aumentar el control termodinámico y cinético a nivel interfacial en una reacción electroquímica, la transferencia de electrones, mejorar la selectividad en el proceso de interés, aumentar la resistencia mecánica del material, incrementar sus propiedades electrocatalíticas, etc. De esta manera, la nueva capa modificadora proporciona nuevas propiedades electroquímicas, ópticas, eléctricas, mecánicas, entre otras características deseables (2). Para el recubrimiento de electrodos, existen actualmente una gran variedad de técnicas de depósito, cada una con beneficios particulares y con resultados de modificación específicos, dentro de las cuales pueden mencionarse la electropolimerización, adsorción, entre muchas otras.

## 3.- Objetivo general

Modificación de un electrodo con un material específico para mejorar la transferencia electrónica, la conductividad y la selectividad del material para aplicaciones de energía y como sensor de una especie biológica.

## 4.-Objetivos específicos

- 1.- Preparación de un ultramicroelectrodo modificado con el polímero PEDOT y la enzima superóxido dismutasa (SOD) como biosensor electroquímico del anión superóxido.
- 2.- Preparación de un electrocatalizador a base de una membrana polimérica (PAN) y una peroskita (LMCO) usando el método de electrohilado para la electrorreducción de oxígeno y su posible aplicación en una batería zinc-aire

3.- Preparar un material con dos tipos de carbón activado con propiedades de supercapacitor para el almacenamiento de energía

## 5.- Desarrollo de un ultramicroelectrodo de platino modificado con pedot y la enzima superóxido dismutasa para la detección del anión superóxido

Los biosensores son dispositivos electroquímicos que se modifican con una especie biológica, como una enzima y pueden registrar una transferencia electrónica en una reacción redox (3). Un sensor recibe el prefijo "nano" si una o más de sus propiedades espaciales están en la escala entre 10 y 100 nm (4). Por su parte, los ultramicroelectrodos (UMEs) son electrodos con dimensiones características en la escala de micrómetros o submicrómetros (3). De esta manera, con estos nanosensores se puede lograr análisis más sensibles y existe la posibilidad de realizar análisis in vivo. Específicamente en el caso de los UMEs, una carga de doble capa más rápida, la reducción de la pérdida óhmica y las altas tasas de transporte de masa les han permitido revolucionar las mediciones termodinámicas, cinéticas y electroanalíticas (5,6).

Las especies reactivas de oxígeno, ROS por sus siglas en inglés, abarcan un amplio rango de especies reactivas generadas por la reducción del oxígeno y difieren en sus propiedades físicas y químicas. Todos los ROS son sustancias producidas en el cuerpo y contribuyen en procesos patológicos y fisiológicos diversos (3).

El superóxido es un radical, esto quiere decir que es una especie química capaz de existir de manera independiente y contiene al menos un electrón desapareado (3). La reactividad del superóxido se observa, pero no se limita a las reacciones de dismutación (catalizadas por la enzima superóxido dismutasa (SOD) (3,7).

La importancia de las ROS radica en su relación con fenómenos biológicos. El estrés oxidativo está asociado a condiciones patológicas como cáncer, diabetes, aterosclerosis, desórdenes neurodegenerativos y envejecimiento, es decir, un aumento en la concentración de especies reactivas de oxígeno (ROS) y/o disminución en los mecanismos de detoxificación de ellas (7).

Debido a la importancia de la relación de las ROS con diversos procesos fisiológicos, es necesaria la introducción de una metodología sensible y eficaz para su detección. Es por ello por lo que el objetivo de este eje de trabajo es el desarrollar un ultramicroelectrodo (UME) capaz de detectar al anión radical superóxido mediante la modificación de la superficie del UME con un polímero conductor como PEDOT y la enzima superóxido dismutasa (SOD).

### 5.1.- Metodología

La modificación de la superficie de un electrodo de platino (diámetro de 25  $\mu\text{m}$ ) consta de diversos pasos subsecuentes. Primero se modifica el UME con 3,4-etilendioxitiofeno (EDOT), es decir, por la técnica de electropolimerización por voltamperometría cíclica se lleva a cabo en un medio acuoso con un electrolito soporte de 4-estirensulfonato de sodio (NaSS) de un potencial -600 a 1200 mV durante 10 ciclos de potencial.

La caracterización electroquímica del UME modificado con PEDOT se lleva a cabo con una solución de  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  en buffer de fosfatos (PBS). Con los datos obtenidos se calculó la constante de velocidad de electropolimerización y el nivel de dopado. Se preparó una solución del anión superóxido de 200  $\mu\text{M}$  concentración.

### 5.2.- Resultados

La polimerización de EDOT se muestra en la figura 1. La oxidación del EDOT se presenta a un potencial de 1.2V y registra una corriente máxima de 50 nA. Se aprecian los incrementos graduales de corriente en cada ciclo (se llevaron a cabo

un total de 10 ciclos). El cambio en la corriente entre cada ciclo se debe a la formación de una capa de PEDOT que confirma la presencia del polímero.

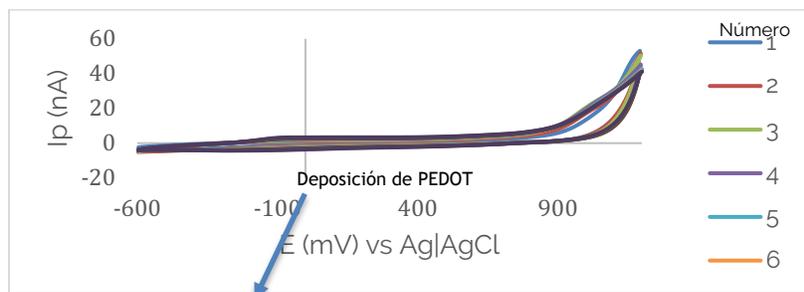


Figura 1.- Voltamperograma cíclico de la electropolimerización de EDOT 5mM en 0.5M NaSS en agua, a 200 mV/s sobre UME de Pt

La figura 2 muestra la caracterización del UME modificado con PEDOT en una solución de 5mM, donde se presenta la oxidación del Fe(II) a Fe(III) a un potencial de 300 mV con respecto al electrodo de Ag/AgCl. La curva a) es un VC de un electrodo sin modificar y el VC de b) es con un electrodo modificado con PEDOT, se observa una diferencia considerable de corriente, esta diferencia en la magnitud de la corriente pone en evidencia la modificación de la superficie del electrodo y como esta capa favorece la transferencia electrónica. Se aprecia además el estado estacionario, propio del comportamiento de los ultramicroelectrodos (7).

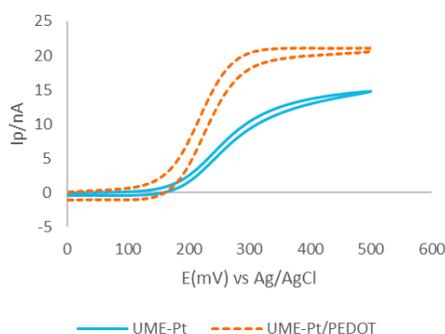


Figura 2.- Voltamperograma cíclico de caracterización del UME de Pt con una solución de 5mM de ferrocianuro a) no modificado, b) modificado con PEDOT, en PBS 0.01M a una velocidad de barrido de 25 mV/s

Con los datos obtenidos del voltamperograma cíclico (figura 2) de electropolimerización es posible realizar un estudio del cambio en la intensidad de la corriente en función del tiempo, como se muestra en la figura 3. Se puede apreciar el cambio en la magnitud de la corriente máxima en cada ciclo y cómo se modifica la anchura de cada pico, lo que se refleja en cambios en las cargas de reducción y polimerización de cada ciclo (figura 4).

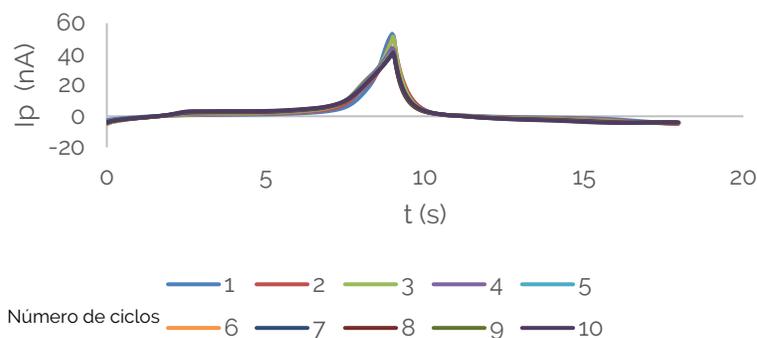


Figura 3.- Variación de la intensidad de corriente en función del tiempo para cada ciclo del voltamperograma de electropolimerización

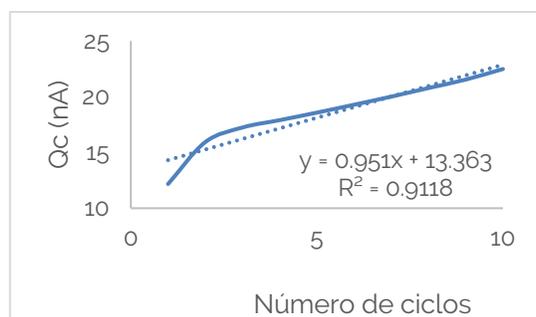


Figura 4.-Variación de la carga de reducción del polímero en función de los ciclos de electropolimerización

Finalmente, el tratamiento adecuado de los datos para obtener las figuras 3 y 4 nos permite obtener el nivel de dopado mediante la fórmula siguiente:

$$\delta = \frac{2Q_c}{Q_{pol} - Q_c}$$

Donde  $Q_{pol}$  se refiere a la carga de polimerización y  $Q_c$  se refiere a la carga de reducción del polímero. Así, sustituyendo los valores obtenidos se tiene un delta igual a 0.0655, lo que equivale a un 6.55% de nivel de dopado. El valor de la constante de velocidad de electropolimerización equivale a la pendiente de la recta de la figura 4, cuyo valor es de 0.951.

En base de estos resultados, se puede decir que se llevó a cabo la detección del anión radical superóxido sobre UME de Pt. Por otro lado, se modificó el UME con PEDOT con un porcentaje de dopado de 6.55%. Igualmente se presenta la caracterización del UME modificado con una solución de Fe(II).

## 6.- Preparación de electrocatalizadores a base de membranas poliméricas y peroskitas usando el método de electrohilado para la electrorreducción de oxígeno y su posible aplicación en una batería zn-aire

Las baterías recargables de Zn-aire (RZB) durante el proceso de descarga aprovechan las reacciones electroquímicas de oxidación del ánodo de Zn el cual pasa a ser un cincato (8). Mientras que el cátodo ocurre la reducción de oxígeno en la capa catalítica del electrodo de oxígeno como se muestra en la figura Figura 5. Al ser una reacción más lenta y con mayores limitaciones en el transporte de masa del oxígeno es necesario desarrollar un electrodo de aire más eficiente con base a una estructura que permita una mejor conducción eléctrica entre el material electrocatalizador y el colector de corriente, por lo cual una de las estrategias a seguir en este trabajo es acoplar directamente materiales tipo perovskita (electrocatalizador) y fibras de carbón (conductor) sin necesidad de un tercer material ligante, utilizando la técnica de electrohilado.

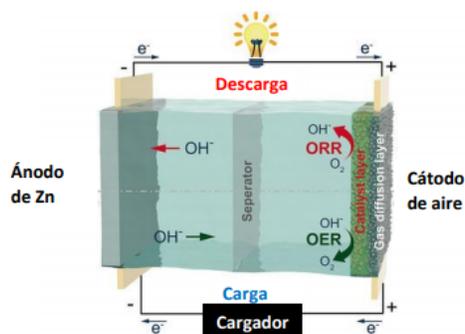


Figura 5.- Diagrama de un batería de Zn-aire y los procesos de carga y descarga (9)

Para que las reacciones electroquímicas de la batería se lleven a cabo, y en particular la reducción de oxígeno, se deben utilizar electrocatalizadores con una alta capacidad de donación de electrones o con sitios deficientes de oxígeno. La mayoría de los electrocatalizadores utilizados para la reducción de oxígeno son a base metales preciosos como Pt o Pd. Sin embargo, su elevado costo y fácil envenenamiento hace que su uso sea limitado (10). En la actualidad, los materiales utilizados como catalizadores bifuncionales han sido perovskitas del tipo ABO<sub>3</sub> como son, La<sub>0.6</sub>Ca<sub>0.4</sub>CoO<sub>3</sub>, Cu<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> (11, 12).

Las perovskitas tienen una fórmula general de ABO<sub>3</sub>, donde A generalmente es metal de tierras raras o alcalinas y B es un metal de transición, como se muestra en la figura 6. En términos generales, el estado de oxidación de los metales de transición (B) en una perovskita puede ser 3+, 4+ o una mezcla de 3+ y 4+ dependiendo del estado de oxidación de (A) debido esto es posible inducir vacancias en la estructura del cristal que ayuden a generar sitios electroactivos para la reducción de oxígeno (13).

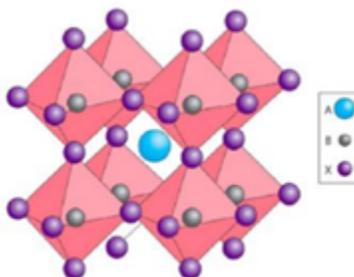


Figura 6.- Estructura de una estructura tipo Perovskita (13)

En nuestro caso, se utilizará el LCMO (L=lantano, C=Calcio, M=manganeso, O=oxígeno) las cuales se pueden sintetizar fácilmente con un costo relativamente bajo. En la estructura de la figura 6, A sería Lantano y Calcio, B sería Manganeso y X sería oxígeno.

Los catalizadores pueden ser de diversas configuraciones, sin embargo surgió la idea de que se formaran membranas poliméricas en forma de fibras con el catalizador La<sub>0.9</sub>Ca<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub> (LCMO) impregnado en el seno de la membrana. Por lo que el objetivo de este eje del trabajo es la preparación de electrocatalizadores de la reducción de oxígeno a base de membranas poliméricas y perovskitas por el método de electrohilado y su aplicación en una batería Zinc-aire.

El método de electrohilado es una técnica que utiliza altos potenciales eléctricos para inducir la formación de gotas (electropulverización) para la fabricación de fibras de polímeros (14). La técnica consiste en la inyección de una solución polimérica con materiales cargados (grupos iónicos), los cuales circulan por un conducto dirigido a un campo eléctrico, en donde la mezcla es transformada en nanofibras por acción de fuerzas de Coulomb (Figura 7), el solvente es eliminado con la aplicación del voltaje y gracias al vuelo de la boquilla al colector (15). La eficiencia de la técnica de electrohilado depende de las propiedades de la mezcla (conductividad, viscosidad, tensión superficial y volatilidad), así como de los parámetros de operación como el voltaje aplicado, el flujo de la solución y la distancia que existe de la boquilla al colector (16).

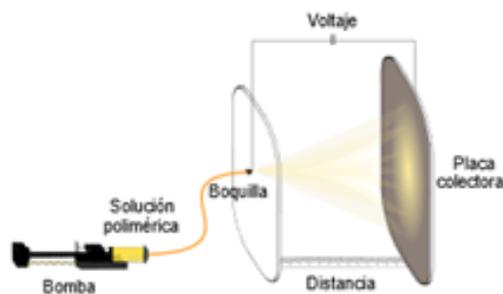


Figura 7.- Esquema del proceso de electrohilado (16)

## 6.1.- Metodología

Una solución polimérica de partida fue preparada mezclando 1.43g poliacrilonitrilo (PAN) con 10 ml de dimetilformamida (DMF) durante 6 horas para solubilizar el polímero, posteriormente se agregó el catalizador LCMO al 3% y al 5%.

Para el proceso de electrohilado (figura 8) se enciende el equipo (boton 1), después se enciende la luz (boton 2) y la ventilación del equipo (boton 3), posteriormente se coloca la solución en la jeringa, se conecta a la punta metálica a través de un tubo delgado y otra pieza metálica que está debajo de la punta metálica, al tener el sistema de inyección completo, se enciende la bomba (boton 4). Aquí se controlan los parámetros con el equipo de color rojo, en nuestro caso, fue a una velocidad de 0.1 mL/h, después se controla la distancia del tambor y la punta que dispara a la solución polimérica (controlador 5), que en nuestro caso fue de 17 cm, después se controla la velocidad de giro (controlador 6), como puede ser 100 rpm en nuestro caso. Después se enciende el voltaje (controlador 7) y se controla según sea el valor deseado, nosotros elegimos un voltaje de 15kV, se cierra la ventana y si se desea, se enciende el control de seguridad que apaga el voltaje cada vez que se abre la ventana para limpiar (control 8). El esquema del equipo se muestra en la Figura 8.

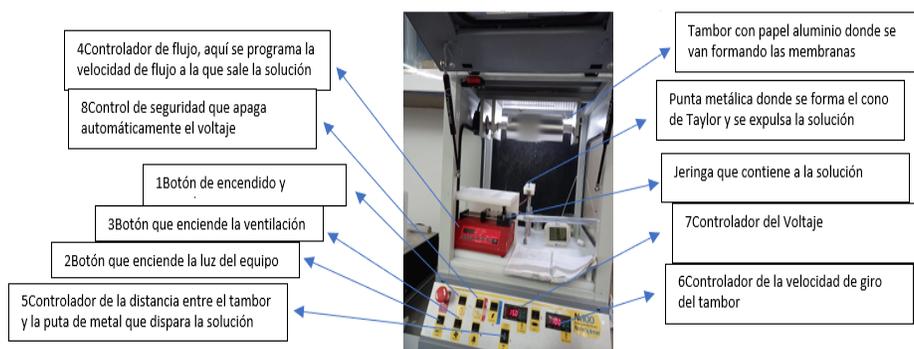


Figura 8.- Equipo experimental de electrohilado

El proceso de horneado de las fibras impregnadas con catalizador consiste en dos pasos la oxidación y la grafitización los cuales se detallan:

**Oxidación:** Se lleva a cabo en atmósfera de aire a una temperatura de 250 °C y mantener esa temperatura durante 8 hr. El proceso de calentamiento y enfriamiento es a velocidad de 100 °C/hr. Figura 9ª.

**Grafitización:** En atmósfera de N<sub>2</sub> llevar a 700 °C con una rampa de calentamiento y enfriamiento de 150 °C/hr y posteriormente mantener durante 5hr. El flujo de N<sub>2</sub> debe ser constante durante todo el proceso de grafitización. Observar que las válvulas de salida del horno se encuentren abiertas. Figura 9b.

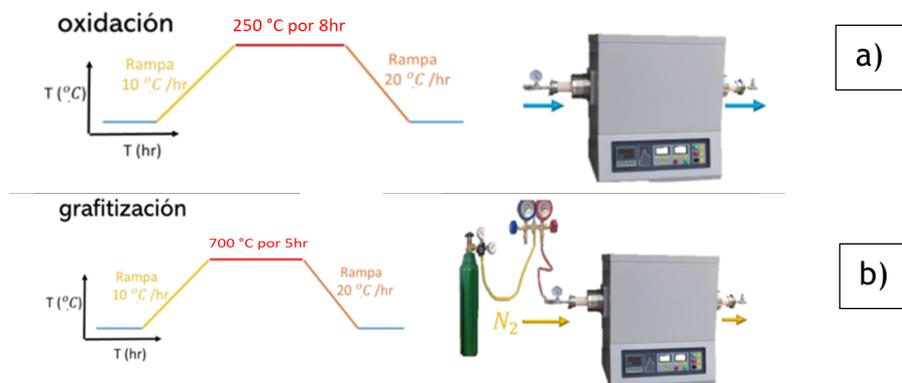


Figura 9.- Proceso experimental de horneado de fibras a) oxidación y b) grafitización

La caracterización de las fibras se realizó por difracción de rayos X para saber si el catalizador impregnó las membranas de PAN. El procedimiento consistió en extender las fibras en el portamuestras de tal manera que quedara una superficie plana, sobre la cual se pudiera llevar a cabo la prueba, similar a lo que sucedería en la técnica de difracción de RX en un polvo. El equipo utilizado fue un Bruker D2 Phaser con cátodo de Cu y los ángulos  $2\theta$  fueron de 4.998 a 87.473 (17).

El estudio electroquímico de la reducción de oxígeno se llevó a cabo por voltamperometría cíclica de la fibra de carbón en un electrolito de KOH 0.3 M con una velocidad de barrido de 10 mV/s con un electrodo de referencia de Ag/AgCl 3M y un contraelectrodo de Pt. Se saturó de  $O_2$  la solución electrolítica durante 15min para observar la reacción de reducción de  $O_2$  y posteriormente se realizó otra prueba en presencia de  $N_2$  para corroborar los resultados.

## 6.2.- Resultados

La figura 10 muestra las imágenes de fibras de PAN con LCMO al 3% (a y b) y al 5% (c y d), donde se puede apreciar su aspecto físico cuando salen del equipo de electrohilado y como quedan las fibras después de hornearse.

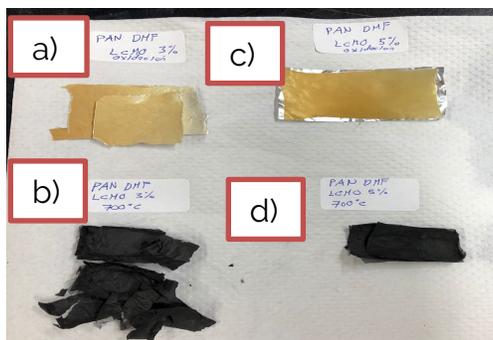


Figura 10.- Membranas de PAN con catalizador LCMO a y b) al 3% donde a) solo con oxidación y b) grafitización; y c y d) al 5% donde c) solo con oxidación y d) grafitización

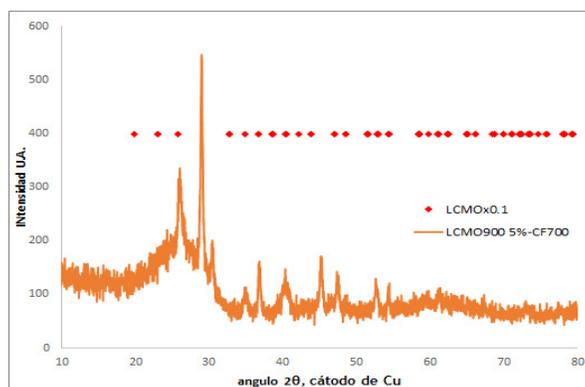


Figura 11.- Difractograma de rayos X de las fibras de PAN con LMCO al 3%

La figura 11 muestra la difracción de Rayos X, donde se observan las señales características del LCMO (señalados como los puntos rojos), el análisis se realizó utilizando el software X'Pert HighScore Plus. Con lo cual se demuestra que el catalizador quedó inmobilizado dentro de la membrana y se mantiene presente después del proceso de grafitización de las fibras poliméricas. Esto lleva a concluir que se obtuvo un material compuesto de fibras de carbón impregnadas con la perovskita.

Para comprobar su comportamiento electroquímico se realizó un estudio de voltamperometría cíclica de la reducción de oxígeno. La figura 12 muestra el voltamperograma en presencia de oxígeno (curva a) y la señal empieza a un potencial de  $-0.3$  V. Por otro lado, si el estudio se realiza en presencia de nitrógeno (curva b), ya no se observa esta señal atribuido a la reducción de oxígeno, observándose solamente una corriente capacitiva.

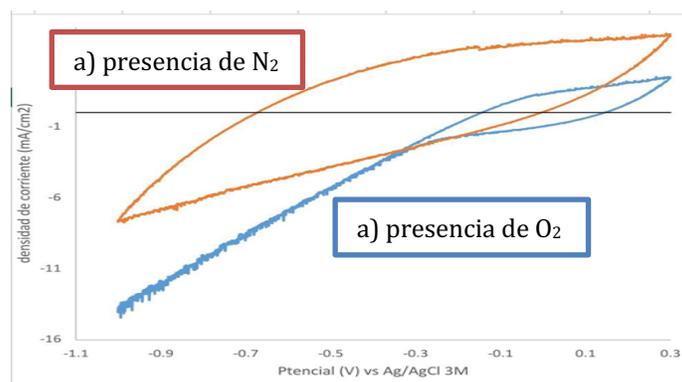


Figura 12.- Voltamperograma de una solución de KOH 0.3 M a) saturada de oxígeno en presencia de las fibras de PAN con el catalizador LMCO impregnado, b) en presencia de nitrógeno

Por lo que en base de los resultados obtenidos, se demuestra que la técnica de electrohilado forma fibras de PAN con LCMO al 3% y al 5 %. Este material se caracterizó por DRX, demostrando que el catalizador se impregna dentro del material polimérica del PAN y también se puso en evidencia que este catalizador es eficaz en la reducción de oxígeno.

## 7.- Desarrollo de un material a base de carbón activado con propiedades de supercapacitor para el almacenamiento de energía

La tendencia mundial actual es la producción de la energía eléctrica de forma más sustentable. Con esto, la importancia del almacenamiento de energía crece y las opciones actuales parecen ser insuficientes. Las baterías de ion litio presentan importantes ventajas como la alta densidad de energía, sin embargo, adolecen en los tiempos de carga, en el número de cargas útiles y en la densidad de potencia.<sup>[13]</sup>

Una propuesta interesante para afrontar estas desventajas son los supercapacitores. Estos dispositivos electroquímicos funcionan similar a los capacitores convencionales, también llamados condensadores, pero con la diferencia de soportar un valor de capacitancia mucho mayor. En un supercapacitor se aprovecha la migración de cargas hasta los

electrodos del sistema, por lo que su capacitancia está directamente relacionada con el área donde se puedan depositar dichos iones. Algunas de las principales ventajas de los supercapacitores son la alta velocidad de carga, la alta densidad de potencia y la gran cantidad de cargas útiles. Esto promete escenarios en los que por ejemplo un automóvil eléctrico podría cargarse por completo en solo minutos y tener una vida útil muy prolongada. Sin embargo, para poder conseguir esta ambiciosa meta los supercapacitores deben de resolver su principal desventaja que es la limitada densidad de energía y en la cual se centran las investigaciones actuales.<sup>[14]</sup>

El tipo de supercapacitor con mayor presencia en el mercado es el supercapacitor de doble capa eléctrica (EDLC) (Figura 13).

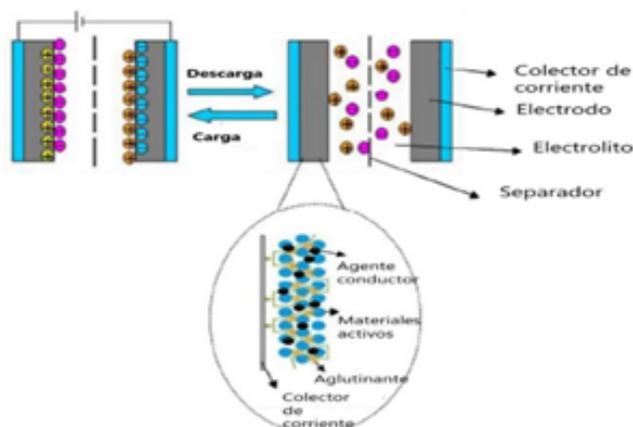


Figura 13.- Esquema de la composición y funcionamiento generales de un EDLC

Estos sistemas utilizan un electrolito líquido con disolventes apróticos tales como carbonato de propileno, carbonato de dietilo, acetonitrilo, entre otros y una sal disuelta como tetrafluoroborato de tetraetilamonio (TEABF), tetrafluoroborato de tetrabutilamonio (TBABF) o hexafluoroarsenato de litio como fuente de iones, los cuales darán la capacitancia del sistema en función de la energía superficial almacenada electrostáticamente en la interfase de los electrodos del capacitor. Sin embargo, no hay intercambio de electrones, ni reacciones redox y la energía se almacena de forma no faradaica.<sup>[15]</sup> Otro elemento importante del sistema es el aglutinante que permite conservar una estructura fija en el electrodo y posibilita la adhesión de los materiales activos al colector de corriente. Unos de los aglutinantes más utilizados y considerados de vanguardia son los aglutinantes no acuosos como el difluoruro de polivinilideno (PVDF) y sus derivados como el difluoruro de polivinilideno-hexafluoropropileno (PVDF-HFP). Este fluoropolímero termoplástico puro es altamente inerte, presenta una excelente resistencia a diversos disolventes, medios ácidos o básicos y al calor y una alta estabilidad electroquímica. Además, es fácil de dispersar y genera películas delgadas con gran flexibilidad, lo que es óptimo para su uso en los electrodos de los EDLC.<sup>[16]</sup>

Debido a que la capacitancia depende directamente del área efectiva de los electrodos, el carbón activado es ampliamente utilizado, ya que posee esta importante característica, además de presentar buena conductividad eléctrica, gran estabilidad química y un bajo costo. Existe una amplia variedad de carbones activados dependiendo del material de procedencia y su tratamiento de activación.<sup>[17]</sup>

El negro de carbón (carbon black) es un grupo de carbones activados cuyas partículas casi esféricas de tamaño micro e incluso nanométrico presentan características interesantes de finura, estructura, porosidad y reactividad química y son obtenidos generalmente por descomposición térmica u oxidación parcial de hidrocarburos derivados del petróleo. Un ejemplo de negro de carbón es el carbón Vulcan XC-72R, el cual presenta una conductividad de  $\sim 2.77 \text{ Scm}^{-1}$  y un área superficial de  $\sim 250 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Otro ejemplo es el carbón Super C45, el cual presenta un área superficial de  $\sim 45 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ .<sup>[18-20]</sup>

En el presente trabajo se busca evaluar el funcionamiento como cátodo de una mezcla de carbón activado, tanto con carbón Vulcan XC-72R, como con carbón Super C45 en aras de conseguir capacitancias elevadas para su posible aplicación como supercapacitor.

## 7.1.- Metodología

Los electrodos de carbón activado se prepararon con base en lo descrito por Lara y col. (17), de manera que se usó como electrolito una solución de tetrafluoroborato de tetrabutilamonio (TBABF) 0.3 M en acetonitrilo anhidro. Para la mezcla carbonosa se usaron 0.1 g de carbón activado convencional y 10% p/p tanto de carbón Vulcan XC-72R como de carbón Super C45. Además, se usó como aglutinante difluoruro de polivinilideno-hexafluoropropileno (PVDF-HFP) al 10% p/p. Finalmente, como colector de corriente se usaron placas de Aluminio 1000 de 100  $\mu\text{m}$  de espesor.

Para las pruebas electroanalíticas se usó un potenciostato Biologic y el programa EC-LAB. Se realizaron voltamperometrías cíclicas a 10 mVs<sup>-1</sup>, 20 mVs<sup>-1</sup>, 50 mVs<sup>-1</sup> y 100 mVs<sup>-1</sup> en una ventana de potencial de -1 V a 0 V, utilizando un sistema de media celda con tres electrodos, empleando un electrodo de pseudoreferencia de plata y un contraelectrodo de grafito (Figura 14).

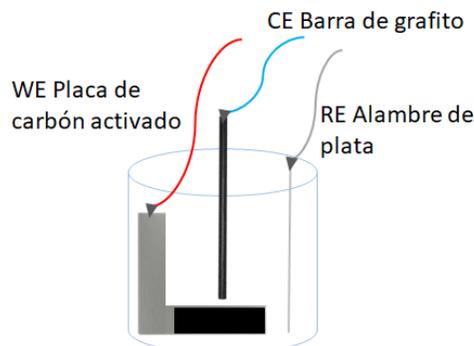


Figura 14.- Esquema de la media celda utilizada con electrodo de carbón activado

## 7.2.- Resultados y discusión

Para el electrodo de carbón activado y carbón XC-72R al 10% p/p se observan voltamperogramas cíclicos que se asemejan a la forma rectangular dictada por el sistema capacitivo ideal, con lo que se puede concluir que el electrodo efectivamente funciona como un buen capacitor (Figura 15). Asimismo, se puede observar como el óvalo más grande corresponde al electrodo calentado a 200°C lo que anticipa que será el de mayor capacitancia.

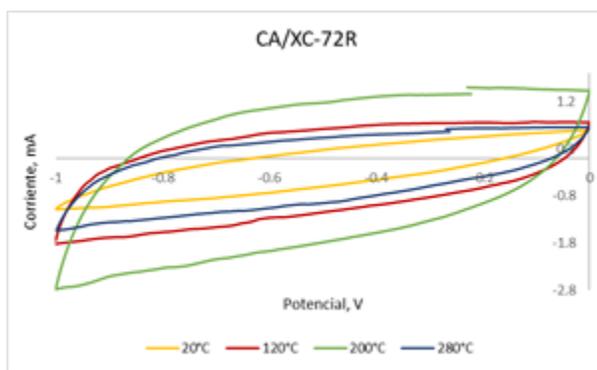


Figura 15.- Voltamperogramas cíclicos para el electrodo de carbón activado y carbón XC-72R a diferentes temperaturas con TBABF en ACN, a 10mv/s

Del mismo modo para el electrodo de carbón activado y carbón C45 al 10% p/p se observan voltamperogramas cíclicos similares, por lo que se puede concluir el buen funcionamiento como capacitor. También, se puede observar que el óvalo más grande corresponde al electrodo calentado a 280°C, aunque se encuentra muy cercano en tamaño al correspondiente de 200°C, lo que anticipa que serán los de mayor capacitancia.

Las capacitancias se calcularon con base en los datos obtenidos de las curvas de tiempo de descarga contra corriente de la voltamperometría cíclica y su manipulación con el programa EC-LAB, bajo la siguiente fórmula:

$$C = \frac{|\int_0^a f(t)dt| + |\int_0^{-a} f(t)dt|}{|\Delta V| A}$$

Donde C es la capacitancia, f(t) es la curva del voltamperograma (I vs t), ΔV es el potencial de descarga y A es el área del electrodo de trabajo.

De manera que se obtuvieron capacitancias normalizadas para cada mezcla carbonosa a distinta temperatura (Tabla 1).

Tabla 1. Capacitancias calculadas para los electrodos de mezcla de carbón activado

Temperatura, °C	20	120	200	280
CA/XC-72R, mF/cm <sup>2</sup>	129	166	199	167
CA/C45, mF/cm <sup>2</sup>	84	159	200	226

Se puede observar una tendencia de crecimiento en la capacitancia en función del aumento de la temperatura teniendo en el caso del carbón XC-72R un punto máximo en 200 °C y en seguida un decrecimiento, el cual podría ser debido a la descomposición térmica del aglutinante, siendo concordante con lo reportado por Lara y col. (17). Para el caso del carbón C45, se observa un constante crecimiento incluso a 280°C, lo cual a priori no concordaría con lo antes reportado, sin embargo, podría existir un punto máximo que no se estudió entre 200°C y 280°C que confirme la tendencia (Figura 16).

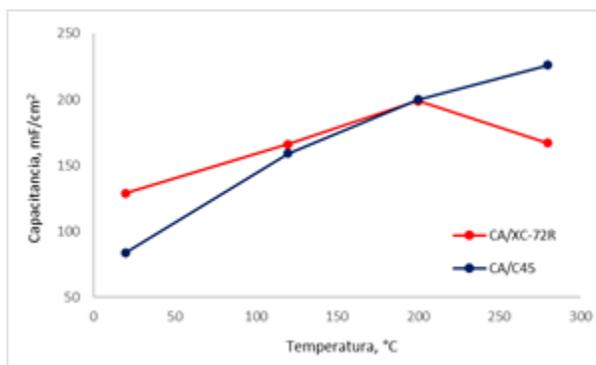


Figura 16.- Tendencias de crecimiento de la capacitancia según la temperatura para ambas mezclas carbonosas

### 7.3.- Cálculos de área electroactiva

El área electroactiva por el contrario del área geométrica de un electrodo abarca también la superficie de las porosidades, lo cual para un electrodo de carbón activado es parte fundamental al momento de querer mejorar la conductividad del material y por ende aumentar la capacidad del electrodo.

Dicho valor del área electroactiva puede ser encontrado mediante el uso de la ecuación de Randles-Sevcik:

$$i_p = 0.4464 \left( \frac{F^3}{RT} \right)^{\frac{1}{2}} n^{\frac{3}{2}} A D^{\frac{1}{2}} C v^{\frac{1}{2}}$$

En la tabla 2 se detallan los valores de área electroactiva para los carbonos XC-72R y C45, resultado del análisis de datos obtenidos por medio de las pruebas voltamperométricas.

Tabla 2. Área específica electroactiva por unidad de masa electroactiva

Temperatura	Area electroactiva (m <sup>2</sup> /g)	
	XC-72R	C45
BET	232	-----
20	125.05	135.61
120	144.66	171.42
200	203.08	230.73
280	211.22	119.8

Como se puede observar los valores del área electroactiva para ambos carbonos aumentan con el aumento de la temperatura, lo que puede dar un indicio de la modificación estructural que genera el tratamiento térmico, lo que además se traduce en un aumento de la capacitancia. El valor de área electroactiva para el carbón XC-72R realizado

mediante prueba BET, es de 232 m<sup>2</sup>/g lo que indica que el área electroactiva real no está muy alejada del valor real por lo cual hay muy poca pérdida de área.

Por otro lado, se puede observar una tendencia de crecimiento en el valor de área electroactiva en función del aumento de la temperatura teniendo en el caso del carbón XC-72R un punto máximo en 280 °C solo ligeramente por encima del valor encontrado para la temperatura de 200 °C la cual para este carbón representa el valor de temperatura con mayor capacitancia, lo cual puede dar indicios del comportamiento del material carbonoso y un posible efecto de aislante por encima de los 200°C debido a la descomposición térmica del aglutinante, siendo concordante con lo reportado por Lara y col. (17).

Para el caso del carbón C45, al igual que el XC-72R se observa una tendencia de crecimiento hasta los 200°C, y se puede observar que superponiendo ambas curvas de ambos carbones encontramos la misma tendencia, sin embargo, esta comienza a tomar un comportamiento descendente a altas temperaturas.

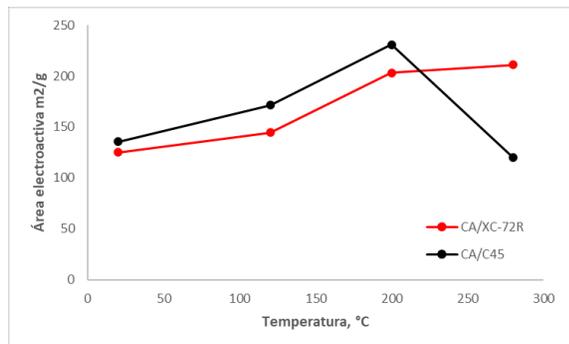


Figura 17.- Tendencias de crecimiento del área electroactiva según la temperatura para ambas mezclas carbonosas

Por lo que se demuestra que los carbones XC-72R y C45 tienen una capacitancia máxima a 200°C y 280°C, respectivamente. Esta capacitancia aumenta con el tratamiento térmico, al mismo tiempo que aumenta el área electroactiva.

## 8.- Conclusiones generales

A lo largo de este trabajo, se pone en evidencia la versatilidad que tienen los electrodos modificados. En lo que respecta a la aplicación biológica, se demuestra la detección del anión radical superóxido sobre UME de Pt. Por otro lado, se modificó el UME con PEDOT con un porcentaje de dopado de 6.55%. Igualmente se presenta la caracterización del UME modificado con una solución de Fe(II).

Para la preparación del catalizador para la reducción de oxígeno, la técnica de electrohilado forma fibras de PAN con LCMO al 3% y al 5 %. Este material se caracterizó por DRX, demostrando que el catalizador se impregna dentro del material polimérica del PAN. También se puso en evidencia que este catalizador es eficaz en la reducción de oxígeno. Finalmente, en cuanto a la preparación de los carbones XC-72R y C45, se demostró que tienen una capacitancia máxima a 200°C y 280°C, respectivamente. Esta capacitancia aumenta con el tratamiento térmico, al mismo tiempo que aumenta el área electroactiva.

## 9.- Referencias

- [1] Bedioui, F., & Villeneuve, N. (2003). Electrochemical Nitric Oxide Sensors for Biological Samples- Principle, Selected Examples and Applications. *Electroanalysis*, 5-18.
- [2] J. G. Ibanez, M. E. Rincón, S. Gutiérrez-Granados, M. Chahma, O. A. Jaramillo-Quintero, and B. A. Frontana-Urbe, "Conducting Polymers in the Fields of Energy, Environmental Remediation, and Chemical-Chiral Sensors," *Chem. Rev.*, vol. 118, no. 9, pp. 4731-4816, 2018.
- [3] Winterbourn, C. (2020). Biological chemistry of superoxide radicals. *ChemTexts*.
- [4] Bueno, C., García, P., Steffens, C., Deda, D., & de Lima Leite, F. (2017). Nanosensors. *Nanosciences and its Applications*, 121-153.
- [5] Forster, R. J. (1994). Microelectrodes: new dimensions in electrochemistry. *Chemical Society Reviews*, 289-297.
- [6] Heinze, J. (1993). Ultramicroelectrodes in Electrochemistry. *Angewandte Chemie*, 1268-1288.
- [7] Corona-Elizarrarás, C. (2020). *Electrodos modificados con PEDOT y poli(eugenol) para la detección del anión radical superóxido y óxido nítrico*. [Tesis de maestría, Universidad de Guanajuato].
- [8] A. R. Mainar et al., "An overview of progress in electrolytes for secondary zinc-air batteries and other storage systems based on zinc," *J. Energy Storage*, vol. 15, pp. 304-328, 2018.
- [9] Y. Zhong, X. Xu, W. Wang, and Z. Shao, "Recent Advances in Metal-Organic Framework Derivatives as Oxygen Catalysts for Zinc-Air Batteries," *Batter. Supercaps*, vol. 2, no. 4, pp. 272-289, 2019.
- [10] H. Li et al., "Advanced rechargeable zinc-based batteries: Recent progress and future perspectives," *Nano Energy*, vol. 62, no. May, pp. 550-587, 2019.
- [11] T. N. J. I. Edison, R. Atchudan, N. Karthik, D. Xiong, and Y. R. Lee, "Direct electro-synthesis of MnO<sub>2</sub> nanoparticles over nickel foam from spent alkaline battery cathode and its supercapacitor performance," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 97, no. xxxx, pp. 414-423, 2019.
- [12] Y. Li, Q. Li, H. Wang, L. Zhang, D. P. Wilkinson, and J. Zhang, "Recent Progresses in Oxygen Reduction Reaction Electrocatalysts for Electrochemical Energy Applications," *Electrochem. Energy Rev.*, vol. 2, no. 4, pp. 518-538, 2019.
- [13] H. Wang, M. Zhou, P. Choudhury, and H. Luo, "Perovskite oxides as bifunctional oxygen electrocatalysts for oxygen evolution/reduction reactions - A mini review," *Appl. Mater. Today*, vol. 16, pp. 56-71, 2019.
- [14] Koena, M., et al. (2018). Recent developments in polymeric electrospun nanofibrous membranes for seawater desalination, *RSC Advances*, 8, 37915-37938.
- [15] Mohammadzadehmoghadam, S., et al. (2016). Electrospinning: Current Status and Future Trends. En Fakirov, S. (Ed.). *Nano-size Polymers, Preparation, Properties, Applications*, 89-154, Springer.
- [16] Wasim, M., et al. (2019). Electrospinning: A Fiber Fabrication Technique for Water Purification. En Thomas, S. et al. (Ed). *Nanoscale Materials in Water Purification*, 289-308, Elsevier.
- [17] <http://www.sgm.gob.mx/Web/MuseoVirtual/Minerales/Difraccion-de-rayos-X.html>
- [13] Z. Lin et al., "Materials for supercapacitors: When Li-ion battery power is not enough", *Mater. Today*, vol. 21, no. 4, pp. 419-436, 2018.
- [14] A. González, E. Goikolea, J. A. Barrena, and R. Mysyk, "Review on supercapacitors: Technologies and materials", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 58, pp. 1189-1206, 2016.
- [15] J. Libich, J. Mäca, J. Vondrák, O. Cech, and M. Sedlářková, "Supercapacitors: Properties and applications", *Journal of Energy Storage*, vol. 17, pp. 204-237, 2018.
- [16] H. Wang, J. Yin, Q. Li, and P. Yin, "Current progress on the preparation of binders for electrochemical supercapacitors", *Journal of Postdoctoral Research*, vol. 2, no.1, pp. 31-38, 2014.
- [17] J. Lara, S. Gutiérrez, y J. Jaime, "Evaluación de cátodos de carbón activado (CA) para su aplicación en supercapacitores de CA-PEDOT", Tesis Universidad de Guanajuato, 2021.
- [18] M. Noked, A. Soffer, and D. Aurbach, "The electrochemistry of activated carbonaceous materials: past, present, and future", *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 15, pp. 1563-1578, 2011.
- [19] S. Pérez-Rodríguez, E. Pastor, and M. Lázaro, "Electrochemical behavior of the carbon black Vulcan XC-72R: Influence of the surface chemistry", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 43, no.16, pp. 7911-7922, 2018.
- [20] M. Spahr, D. Goers, A. Leone, S. Stallone, and E. Grivei, "Development of carbon conductive additives for advanced lithium ion batteries", *Journal of Power Sources*, vol. 196, no. 7, 3404-3413, 2011.