



UNIVERSIDAD JUAREZ AUTONOMA DE TABASCO

División Académica De Ciencias Básicas



**Efecto de la sinterización sobre las propiedades
del material $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-GnPs}$ en función del
contenido de nanoplaquetas de grafeno**

Tesis

Para obtener el grado de

Maestro en ciencias con orientación en materiales

Presenta

Diana Jazmín Gallegos Hernández

Director de tesis

Dra. Claudia Guadalupe Espinosa González

Investigadora por México de CONACYT-DACB-UJAT

Director externo

Dr. Uriel Alejandro Sierra Gómez

LNMG-CIQA

CUNDUACÁN, TABASCO, MEXICO 2023



UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



DIRECCIÓN

División
Académica
de Ciencias
Básicas

Identificador de la entrega trn:oid::3117:579931806



23 de octubre de 2023

I.Q. DIANA JAZMÍN GALLEGOS
PASANTE DE MAESTRÍA EN CIENCIAS
CON ORIENTACIÓN EN MATERIALES
PRESENTE

Por medio de la presente y de la manera más cordial; me dirijo a Usted para hacer de su conocimiento que proceda a la impresión del trabajo titulado **"Efecto de la sinterización sobre las propiedades del material $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-GnPs}$ en función del contenido de nanoplaquetas de grafeno"**, en virtud de que reúne los requisitos para el EXAMEN PROFESIONAL para obtener el grado de Maestro en Ciencias con Orientación en Materiales.

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

ATENTAMENTE

DRA. HERMICENDA PÉREZ VIDAL
DIRECTORA



DIVISIÓN ACADÉMICA DE
CIENCIAS BÁSICAS

C.c.p.- Archivo

DIR'DRA.HPV/JP'DRA.EAM/jkal

Miembro CUMEX desde 2008

Consorcio de
Universidades
Mexicanas

UNA ALIANZA DE CALIDAD POR LA EDUCACIÓN SUPERIOR

Km.1 Carretera Cunduacán-Jalpa de Méndez, A.P. 24, C.P. 86690, Cunduacán, Tab., México.
Tel/Fax: (993) 3581500 Ext. 6701 E-Mail: direccion.dacb@ujat.mx
www.ujat.mx

CARTA DE AUTORIZACION

La que suscribe I.Q Diana Jazmín Gallegos Hernández pasante de la maestría en ciencias con orientación en materiales con número de matrícula **202A16001**, por medio del presente escrito autorizo a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco para que utilice tanto de manera física como digital la tesis de maestría titulada **“Efecto de la sinterización sobre las propiedades del material $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-GnPs}$ en función del contenido de nanoplaquetas de grafeno”** de la cual soy autor y titular de los derechos de autor.

La finalidad del uso por parte de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de la tesis antes mencionada, será única y exclusivamente para difusión, educación y sin fines de lucro; autorización que se hace de manera enunciativa mas no limitativa para subirla a la Red Abierta de Bibliotecas Digitales (RABID) y a cualquier otra red académica con las que la Universidad tenga relación institucional.

Por lo antes manifestado, libero a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de cualquier reclamación legal que pudiera ejercer respecto al uso y manipulación de la tesis mencionada y para los fines estipulados en este documento.

Se firma la presente autorización en la ciudad de Cunduacán, Tabasco a los 25 días del mes de Octubre del año 2023.

Autorizó

I.Q. Diana Jazmin Gallegos Hernandez
202A16001

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

Índice

Introducción	1
Capítulo 1	4
Antecedentes y fundamentos teóricos	4
1. Sistemas de almacenamiento de energía	5
1.1 Condensadores electroquímicos	7
1.1.1 Condensadores electroquímicos de doble capa eléctrica	9
1.1.2 Condensadores electroquímicos de pseudocapacitancia	11
1.1.3 Condensadores híbridos	13
1.2 Electrolitos	14
1.2.1 Electrolitos acuosos	14
1.2.2 Electrolitos orgánicos	15
1.2.3 Líquidos iónicos	15
1.3 Materiales de electrodos	16
1.3.1 Alótropos del carbono	17
1.3.2 TiO_2	22
1.3.3 Al_2O_3	23
1.3.4 Óxidos mixtos	24
1.4 Propiedades eléctricas	26
1.4.1 Conductores	27
1.4.2 Semiconductores	28
1.4.3 Aislantes	30
1.4.4 TiO_2	31
1.4.5 Al_2O_3	32
1.4.6 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	32
1.4.7 GnPs	33
1.5 Justificación	34
1.6 Hipótesis	36

1.7	Objetivos.....	36
1.7.1	Objetivos específicos.....	36
Capítulo II.....		38
Experimentación.....		38
2.	Síntesis de materiales.....	39
2.1	Síntesis de materiales de referencia $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	39
2.2	Síntesis de materiales compuestos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-GnPs}$	39
2.3	Técnicas de caracterización a emplear.....	40
2.3.1	Fisisorción de nitrógeno.....	41
2.3.2	Difracción de rayos X.....	41
2.3.3	Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	41
2.3.4	Análisis termogravimétrico.....	41
2.3.5	Microscopia electrónica de transmisión (TEM).....	42
2.3.6	Espectroscopia ultravioleta visible (UV-Vis).....	42
2.3.7	Medición de resistencias a cuatro puntas o método de Kelvin.....	42
2.4	Caracterización electroquímica de un condensador.....	43
2.4.1	Montaje en celda con tres electrodos.....	43
2.4.2	Voltamperometría cíclica.....	43
2.4.3	Cronopotenciometría galvanostática.....	44
Capítulo III.....		46
Resultados y discusión.....		46
3.	Síntesis del óxido mixto.....	47
3.1	Síntesis del material ternario.....	47
3.2	Propiedades texturales de los materiales por fisisorción de N_2	49
3.3	Fisisorción de N_2 TiO_2	56
3.3.1	Fisisorción de N_2 materiales calcinados a 750°C	61
3.4	Identificación de las fases cristalinas de los materiales por DRX.....	63
3.4.1	DRX materiales ternarios sinterizados a 750°C	66
3.5	Propiedades morfológicas SEM.....	68

3.6	Determinación de los grupos funcionales superficiales por medio del TGA.	73
3.7	Caracterización microscópica utilizando TEM	75
3.7.1	TEM de los materiales sinterizados a 750°C	80
3.8	Espectroscopia ultravioleta–visible (UV-VIS)	84
3.9	Medición de resistencias a cuatro puntas o método de Kelvin.	87
3.9.1	Materiales sinterizados a 750°C	90
3.10	Medición a dos puntas	93
3.11	Voltamperometría cíclica	99
3.12	Cronopotenciometría galvanostática	103
Capítulo IV		106
Conclusiones		106
4. Conclusiones		107
5. Bibliografía		109
6. Anexos		127
6.1	Fisisorción de nitrógeno	128
6.2	Difracción de rayos X	134
6.3	Microscopia electrónica de barrido	135
6.4	Análisis termogravimétrico	135
6.5	Microscopia electrónica de transmisión (TEM)	136
6.6	Espectroscopia ultravioleta visible (UV-VIS)	136
6.7	Medición de resistencias a cuatro puntas o método de Kelvin	137
6.8	Voltamperometría cíclica	139
6.9	Cronopotenciometría galvanostática	140

Índice de figuras

Figura 1. Diagrama de Ragone de los principales dispositivos de almacenamiento de energía.	6
Figura 2. Esquema básico de un condensador.....	8
Figura 3. Esquema de un condensador electroquímico de doble capa eléctrica.	10
Figura 4. Esquema de un condensador electroquímico pseudocapacitivo.	12
Figura 5. Esquema de un supercondensador híbrido.	13
Figura 6. Alótropos de carbono.....	18
Figura 7. Gráfico de las nano-plaquetas de grafeno (GnPs).....	21
Figura 8. Conductividad mostrada por los materiales conductores, semiconductores y aislantes.	27
Figura 9. Tipos de bandas de energía mostradas por los diversos materiales.	31
Figura 10. Proceso de sol-gel.....	49
Figura 11. Isotermas de adsorción de los materiales de referencia.....	52
Figura 12. Isotermas de adsorción de los materiales ternarios con distintos porcentajes en peso de GnPs.....	55
Figura 13. Isotermas de fisisorción del material de TiO_2	57
Figura 14. TiO_2 caracterizados a diferentes condiciones.....	59
Figura 15. Isotermas de adsorción para los materiales ternarios calcinados a 750°C	62
Figura 16. Difractograma de los materiales de referencia.....	65
Figura 17. Difractograma de los materiales ternarios calcinados a 500°C	66
Figura 18. Difractograma para los materiales sinterizados a 750°C	68
Figura 19. Microscopia electrónica de barrido de los materiales de referencia.	70
Figura 20. Microscopia electrónica de barrido de los materiales con diversas proporciones de GnPs.....	72
Figura 21. Termograma de los materiales calcinados a 500°C	74
Figura 22. Microscopia electrónica de transmisión de los materiales de referencia.	77
Figura 23. Microscopia de los materiales con diversas proporciones en peso de GnPs.	79
Figura 24. Morfología adquirida por TEM de los materiales de referencia.....	81
Figura 25. Imágenes de TEM de los materiales ternarios.	83

Figura 26. Espectros de los materiales de referencia.....	85
Figura 27. Espectro de los materiales con GnPs.....	86
Figura 28. Medición cuatro puntas de los materiales TAG2, TAG3, TAG4, TAG5.	87
Figura 29. Medición cuatro puntas para el material TAG6.....	88
Figura 30. Valores de resistencia y resistividad contra el % en peso de GnPs.	89
Figura 31. Medición cuatro puntas de los materiales ternarios sinterizados a 750°C..	91
Figura 32. Resistencia y resistividad de los materiales ternarios a 750°C.....	92
Figura 33. Medición a dos puntas de los materiales ternarios sintetizados a 750°C. ..	94
Figura 34. Segunda medición por medio de la técnica de dos puntas.....	95
Figura 35. Resistividad y resistencia por el método de dos puntas.	96
Figura 36. Segunda medición de resistencia y resistividad por el método de dos puntas.	97
Figura 37. Tipos de interacciones intrínsecas.....	99
Figura 38. Voltamperograma del material TAG con 0.75% en peso de GnPs.....	102
Figura 39. Perfil carga-descarga del material TAG con 0.75% en peso de GnPs.	104
Figura 40. Esquema visual del proceso sol-gel para la obtención del material.....	128
Figura 41. Tipos de isothermas según la UIPAC [107].	131
Figura 42. Tipos de ciclos de histéresis según la UIPAC [85].....	133
Figura 43. Esquema de la técnica de medición a cuatro puntas.....	139
Figura 44. Representación esquemática de un voltamperograma cíclico.....	140
Figura 45. Representación esquemática del ciclo de carga-descarga obtenido mediante GCPL.	141

Índice de tablas

Tabla 1. Propiedades de la fase anatasa y rutilo del TiO_2 [34][81].	32
Tabla 2. Características de la Al_2O_3 [84].	32
Tabla 3. Diversas aplicaciones de las GnPs en la industria.	35
Tabla 4. Materiales sintetizados y sus respectivas etiquetas.	40
Tabla 5. Técnicas de caracterización empleadas para los materiales ternarios.	44
Tabla 6. Técnicas de caracterización para las propiedades electroquímicas.	45
Tabla 7. Cantidad de GnPs empleadas por material.	48
Tabla 8. Propiedades texturales de los materiales de referencia.	53
Tabla 9. Parámetros texturales de los materiales ternarios.	56
Tabla 10. Valores obtenidos de la técnica de fisisorción para el material TiO_2 .	58
Tabla 11. Condiciones para la fisisorción de TiO_2 .	59
Tabla 12. Isotermas estudiadas en la literatura.	60
Tabla 13. Valores obtenidos mediante fisisorción de N_2 .	63
Tabla 14. Cantidad de peso perdida de los materiales.	75
Tabla 15. Valores de resistencia y resistividad de los materiales ternarios calcinados 500°C .	90
Tabla 16. Valores de los materiales ternarios calcinados a 750°C .	93
Tabla 17. Valores de resistencia y resistividad por el método de dos puntas.	98
Tabla 18. Valores obtenidos mediante la técnica de GCPL para el material TAG5. ...	104
Tabla 19. Clasificación de los tipos de isotermas según la UIPAC [100][106][107]. ...	129
Tabla 20. Clasificación de los tipos de ciclo de histéresis según la UIPAC [100][106][107][108].	132
Tabla 21. Clasificación de los tipos de poros.	133
Tabla 22. Clasificación de los tipos de microporos.	134

Dedicatorias

A mis padres Ana Lucia y Natividad quienes siempre me han apoyado en las decisiones de vida que he tomado, me han abrazado con el corazón y me han encaminado en la vida a través de sus historias y enseñanzas, siempre han querido lo mejor para mí y se han esforzado toda su vida para dármelo, espero hacerlos sentirse orgullosos de lo que he logrado.

A mi abuelita Andrea Cerino quien me ha protegido siempre a través de sus oraciones, me llena de palabras de aliento, se alegra infinitamente de mis logros, quien me ha confesado que soy su nieta favorita y le creo.

A mi abuelito Ricardo Hernández, quien me ve desde el cielo, con quien podía discutir sobre cosas de la biblia y quien me enseñó que no importa en qué lugar del mundo estemos siempre vamos a recibir la bendición de Dios.

A mi abuelito Gustavo García un hombre fuerte y trabajador quien parece serio, pero siempre me ha abierto sus brazos cariñosamente.

A mi novio Virgilio Chablé por su infinito apoyo a lo largo de nuestro noviazgo y mi maestría, por sus múltiples consejos, por las tardes en las que me escuchaba quejarme de cansancio y por mostrarme las diferentes maneras en las que puedes amar a una persona.

A mis amigos quienes me acompañan en este camino para realizar nuestras metas y sueños cada uno a su ritmo, que me ha enseñado y apoyado durante toda esta maestría y me han transmitido sus conocimientos sobre los temas que son desconocidos para mí.

A mis sobrinos en orden de nacimiento, Alison, Madison y Christopher que me han enseñado otro tipo de amor y por quienes he aprendido a tener más paciencia, es increíble lo mucho que te pueden enseñar personas tan pequeñas.

A mis mascotas Cory y Bombom tan adorables e insoportables al mismo tiempo pero que están siempre conmigo acompañándome con su presencia en las tardes de escritura.

A los K-dramas porque, aunque parecerá gracioso sus episodios me acompañaron durante los días y las noches de la escritura de esta tesis, sacándome sonrisas en tiempos de estrés.

A mí misma porque el amor propio es de suma importancia, porque la pequeña Jazmín estaría feliz de ver lo que hemos logrado hasta ahora, lento pero seguro, a nuestro paso.

Y por último y más importante **A Dios** por que sin él nada tengo y nada soy, me ha bendecido cada día de mi vida, me ha otorgado la sabiduría que necesito para seguir adelante, me han conducido por los caminos correctos y me ha rodeado de gente maravillosa quienes siempre me apoyan, ayudan y me desean lo mejor.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

Pon en manos del Señor todas tus obras y tus proyectos se cumplirán

Proverbios 16:3

Créditos

El trabajo de esta tesis se desarrolló en los Laboratorios de Catálisis y de nanomateriales catalíticos aplicados al desarrollo de fuentes de energía y remediación ambiental, los cuales pertenecen al Centro de Investigación en Ciencia y Tecnología Aplicada de Tabasco (CICTAT) de la UJAT, en la Unidad Chontalpa. La investigación pudo realizarse gracias a la manutención brindada (DJGH 202A16001) de la beca nacional CONACYT con una duración de 24 meses, al financiamiento del proyecto Cátedras CONACYT No. 1024.

Agradecimientos, a la Unidad de materiales del Centro de Investigación Científica de Yucatán (CICY) y a la empresa XG Sciences Inc., en Míchigan USA, que por medio del Dr. Pedro J. Herrera Franco suministraron las nanoplaquetas de grafeno (GnPs) para esta investigación.

Agradecimientos al Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN) del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica (IPICYT) y con la Dra. Gladis Judith Labrada Delgado por su colaboración para la obtención de las imágenes de microscopía electrónica de barrido.

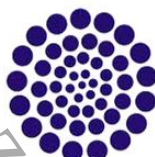
8 Agradecimientos al Dr. Uriel Sierra investigador del Laboratorio Nacional de Materiales Grafénicos (LNMG) del Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) por su gran aportación para la adquisición de las caracterizaciones de los materiales y su posterior discusión.

8 Agradecimientos al Dr. David S. García Zaleta por su valiosa colaboración y las facilidades en las mediciones de Difracción Rayos X que fueron realizadas en el Laboratorio de Física Aplicada de la División Académica Multidisciplinaria de Jalpa de Méndez (DAMJM).

Agradecimientos a el Dr. Richard Falconi y el Dr. José Benítez por su apoyo en la adquisición de las mediciones de resistencia de los materiales que fueron efectuadas

14

en el laboratorio de síntesis y caracterización de nuevos materiales, propiedades físicas y químicas de la materia condensada: teoría y experimentación del Centro de Investigación en Ciencia y Tecnología Aplicada de Tabasco (CICTAT) de Cunduacán, Tabasco.



Introducción

En la actualidad el acelerado aumento de la población ha causado problemas en la sociedad al verse incrementado la demanda energética para cubrir con las necesidades de los dispositivos que son primordiales en la vida cotidiana. Este elevado consumo de energía ha sido sustentado durante años con los combustibles fósiles como el carbono y el petróleo puesto que son de fácil acceso y mucho más baratos, pero esto también ha acarreado importantes problemas medioambientales los cuales son la contaminación atmosférica y el aumento del efecto invernadero ya que estas fuentes de energía son limitadas y por tanto no son viables a largo plazo.

Debido a estos problemas la ciencia ha estado en búsqueda de nuevas fuentes de energías que sean muchos más limpias y amigables con el medio ambiente, por eso el desarrollo de nuevos dispositivos han aumentado significativamente en los últimos años puesto que se busca crear dispositivos que puedan almacenar la energía sostenible a largo plazo, con estabilidad, ciclo de vida muy prolongada y bajo impacto ambiental, lo cual constituye un reto importante para la electroquímica moderna y para la industria. Uno de los dispositivos de gran interés son los condensadores electroquímicos, los cuales poseen una alta densidad de potencia, tiempos cortos de carga y descarga, alta ciclabilidad y de esta forma tienen la capacidad de almacenar hasta diez mil veces más carga y energía que un condensador convencional. El aumento de energía de los condensadores electroquímicos se basa en el incremento de su capacidad, debido a la mejora simultánea de sus parámetros físicos y al aumento de los niveles de voltaje. Además, la necesidad de incrementar la densidad energética de los condensadores ha incentivado la investigación en el desarrollo de supercondensadores, que cuenten con la capacidad de proporcionar de manera simultánea una alta potencia y capacidad.

Entre las tendencias de los materiales que se han usado para aumentar y mejorar las propiedades encontramos los alótropos de carbono, un ejemplo de estos son el grafeno y los nanotubos de carbono. Los mecanismos de conducción del grafeno se posicionan desde una conducción metálica casi balística hasta el efecto túnel asistido por fluctuación térmica, mecanismos de saltos de rango variable y diferentes mecanismos

más exóticos. En estos materiales la existencia de defectos se considera especialmente importante puesto que gracias a esto se pueden determinar sus mecanismos de conducción y entre las propiedades más destacadas se encuentran que son muy abundantes, resistentes, impermeables, flexibles, transparentes y cuentan con una conductividad térmica alta.

Las GnPs son una mezcla de grafeno multicapas con nanoestructuras de grafito con alta integridad cristalina que se producen de manera industrial a bajo costo con propiedades intrínsecas destacables como una alta conductividad eléctrica de 1460 S/cm la cual podría ser aprovechada en la fabricación de condensadores electroquímicos. Las GnPs suponen cierta facilidad de combinación con otros materiales gracias a grupos funcionales oxidados disponibles en los bordes y dicha combinación con otros materiales como los óxidos mixtos podrían mejorar las propiedades del material para su potencial uso en dispositivos de almacenamiento de energía alternos.

Otros compuestos que se han usado como material de electrodos son los óxidos metálicos semiconductores puesto que cuando la composición química de la atmósfera que los rodea es alterada, estos poseen la propiedad de cambiar su resistencia eléctrica superficial. El TiO_2 es un compuesto sumamente abundante en la corteza terrestre y es uno de los materiales semiconductores más estudiados y ampliamente empleados en una diversidad de productos y aplicaciones: como descontaminación medioambiental, esterilización, sistemas de purificación de aire y agua, superficies autolimpiables y producción de energía. El gran interés científico e industrial de este material está basado en su bajo costo unido a su gran estabilidad química, su muy reducida toxicidad y el efecto fotocatalítico del óxido, esto lo ha convertido en un material seguro desde un punto de vista sanitario y las aplicaciones más significativas son debido a su carácter semiconductor que permite que la luz solar sea aprovechada energéticamente.

La Al_2O_3 es otro material ampliamente estudiado ya que se puede hallar de manera natural en el corindón y sus elevados puntos de fusión, alta dureza, excelente resistencia a la corrosión, alta conductividad térmica y alta resistencia mecánica lo

convierten en un material cerámico y aislante eléctrico perfecto para usarlo en condiciones de altas temperaturas y en un potencial compuesto para elaborar un electrodo.

El método sol-gel es una técnica de vía húmeda muy utilizada en ciencias de materiales, donde se parte de un material en forma de suspensión coloidal (sol) como precursor de una malla integrada (gel) de partículas discretas o de un entramado de polímeros interconectados. Esta técnica de síntesis de materiales ha sido descrita como una técnica desarrollada para la producción de materiales cerámicos y vítreos a fin de conformar recubrimientos como películas finas y gruesas y mejorar las propiedades de los sustratos, por medio de reacciones de hidrólisis y condensación que se llevan a cabo en procesos químicos húmedos y se obtienen transformaciones moleculares de las sustancias precursoras en redes de óxidos. Esto ha generado que el método sol-gel alcanzara un gran interés científico y tecnológico.

Para entender la aportación de este trabajo a la investigación en el siguiente capítulo se recapitulan los antecedentes y fundamentos teóricos de los dispositivos de almacenamiento de energía, el estudio de las propiedades eléctricas y electroquímicas de los materiales, así como también las características de los materiales individuales, el óxido mixto y las nanoplaquetas de grafeno.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

Capítulo I

Antecedentes y fundamentos teóricos

1. Sistemas de almacenamiento de energía

En los sistemas de almacenamiento de energía, la energía eléctrica puede almacenarse de dos formas distintas:

1. Indirectamente: Está presente en las baterías como energía química potencial que requiere la oxidación farádica y la reducción de los reactivos electroquímicamente activos para liberar cargas entre dos electrodos de diferentes potenciales de electrodo para realizar el trabajo eléctrico.
2. Directamente: Electrostáticamente, como cargas eléctricas positivas y negativas en las placas del capacitor, a este proceso se le conoce como almacenamiento de energía eléctrica no faradaica [1].

Los sistemas de almacenamiento de energía que cuentan con diseños más sostenibles y consideren un menor impacto en el medio ambiente han aumentado su popularidad significativamente en los últimos años. Entre las formas más novedosas de almacenamiento y conversión de energía electroquímica que se evalúan actualmente como alternativas se pueden encontrar las baterías, celdas de combustibles y condensadores electroquímicos (CE). Aunque los mecanismos de almacenamiento y conversión de energía son diferentes, hay "similitudes electroquímicas" de estos tres sistemas. Estas características generales son los procesos de suministro de energía en el límite de fase de la interfaz electrodo/electrolito y el transporte de electrones y iones. Además las baterías, las celdas de combustible y los supercondensadores consisten en dos electrodos en contacto con una solución de electrolitos [2].

Los tres son precisos para cubrir la necesidad de los requisitos de energía tan amplias de diferentes dispositivos y sistemas, además que se basan en los fundamentos de termodinámica y cinética electroquímica. En la [Figura 1](#) se presenta un diagrama de Ragone donde se muestra una comparación de la densidad de potencia de un supercondensador frente a la densidad de energía almacenada de las diferentes tecnologías electroquímicas de almacenamiento de energía existentes en el mercado. Los supercondensadores se encuentran entre la región de las baterías convencionales

y los condensadores, se observa que las pilas de combustible y las baterías de alta gama tienen mayores valores de densidades de energía, por esta razón actualmente se busca desarrollar nuevos tipos de supercondensadores que cuenten con una densidad de energía que se compare con la de las baterías [3][4].

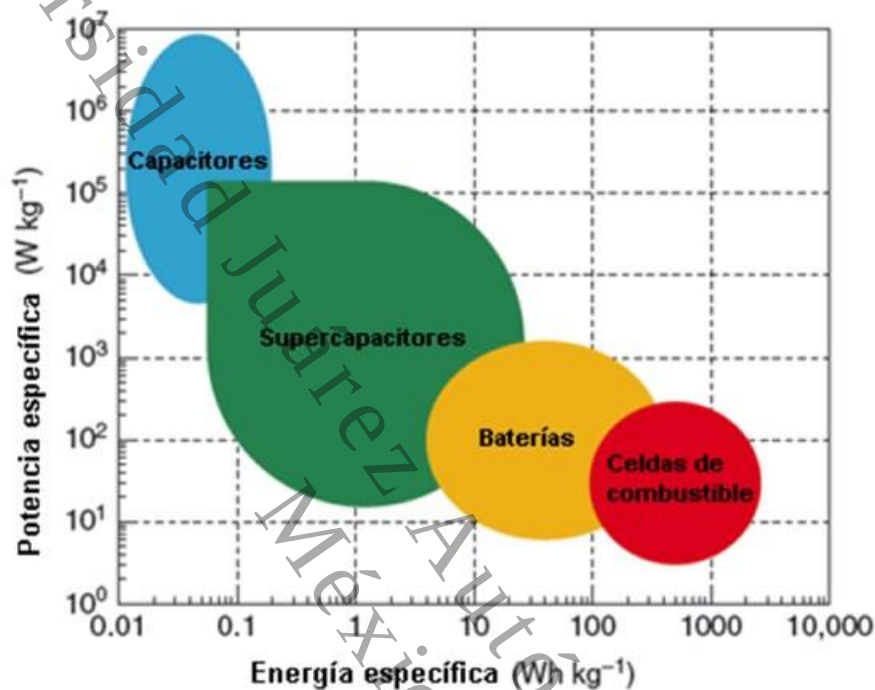


Figura 1. Diagrama de Ragone de los principales dispositivos de almacenamiento de energía.

Aunque en la actualidad las baterías exhiben mucha más densidad de energía con respecto a los supercondensadores, el número de ciclos de carga-descarga y la densidad de potencia que son capaces de soportar es notoriamente menor. Los supercondensadores en comparación con una batería liberan la energía con mayor rapidez y pueden soportar más de 500.000 ciclos de carga-descarga, esto gracias a su principio de funcionamiento, esta es una de las ventajas que tiene sobre los otros sistemas de almacenamiento de energía [5][6][7]. Por esta razón, estos dispositivos son particularmente apropiados para aplicaciones que necesiten una frecuencia de uso muy elevada y pulsos de energía en periodos de tiempos cortos (en el rango de segundos o

decenas de segundos) y esta es una de las ventajas que tiene sobre los otros sistemas de almacenamiento de energía. Para optimizar las propiedades de los supercondensadores basta con aumentar ciertas características como la superficie específica de los electrodos y acercar las cargas de signos distintos hasta distancias cercanas al tamaño molecular a través del uso de materiales con alta área específica. [8]. Aparte de mejorar estos parámetros se debe ampliar el rendimiento de los supercondensadores mediante el aumento de la estabilidad térmica y mecánica empleando materiales como los óxidos metálicos y el grafeno [9].

1.1 Condensadores electroquímicos

En los condensadores también conocidos como supercondensadores o condensadores electroquímicos (CE), debido a la gran capacidad que tienen por unidad de volumen, el principio de funcionamiento es el mismo que el de un condensador convencional que son los de tipo electrostático, en los cuales las cargas se reacomodan alrededor de medios dieléctricos y están conformados por dos placas paralelas o conductores generalmente metálicos separados por un material dieléctrico o región no conductora [8]. En un condensador de placa paralela convencional, la capacitancia depende directamente del área de cada electrodo y los condensadores electroquímicos tienen electrodos de superficie muy alta que dan lugar a un valor muy alto de capacitancia específica [10]. El almacenamiento de energía eléctrica se debe a la separación de cargas opuestas que se encuentran en la interfase electrodo/electrolito (y no entre los electrodos como ocurre con los condensadores convencionales) cuando se emplea un voltaje determinado al sistema [11].

En un condensador electroquímico la energía eléctrica se almacena en la doble capa eléctrica que se forma en la interfaz entre una solución electrolítica y un conductor electrónico. El término se aplica a los sistemas cargados de carbono-carbono, así como a los electrodos de baterías de carbono y a las combinaciones de electrodos poliméricos a veces llamadas ultracondensadores o condensadores híbridos [2]. Son sistemas de almacenamiento de energía eléctrica que se caracterizan por una alta densidad de potencia, un valor limitado de densidad de energía, alta resistencia en

serie, pequeños valores de tensión y también por una vida útil excepcionalmente larga [1][12].

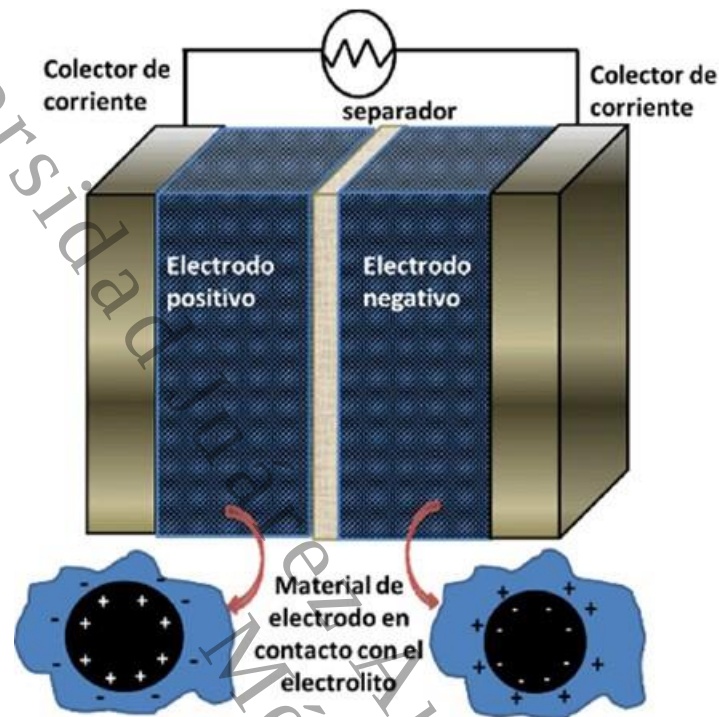


Figura 2. Esquema básico de un condensador.

El cambio tecnológico de los condensadores convencionales a los supercondensadores procede de pequeñas variaciones como aproximar las cargas de signo contrario hasta distancias cercanas al tamaño molecular y aumentar la superficie específica de los electrodos a través del uso de materiales que posean una alta área específica [8].

Los condensadores electroquímicos o supercondensadores han adquirido una gran atención esto gracias a sus excepcionales características, como son la carga rápida, la estabilidad a largo plazo, la elevada densidad de potencia y la seguridad. En estos sistemas de almacenamiento de energía la actividad electroquímica depende de los materiales que conforman los electrodos, ya que un electrodo ideal debe gozar de una buena conductividad eléctrica en conjunto con una elevada área superficial específica [9].

Entre las nuevas aplicaciones potenciales para los CE se incluyen el mercado de dispositivos electrónicos portátiles, el mercado de la calidad de la energía, debido en particular a la generación distribuida, los autobuses, camiones y los automóviles híbridos como los eléctricos de bajas emisiones o los de pila de combustible también utilizan los supercondensadores para satisfacer las demandas puntuales elevadas de potencia [2][4].

Los condensadores electroquímicos se clasifican dependiendo del mecanismo asociado al proceso de almacenamiento de energía:

Condensadores electroquímicos de doble capa eléctrica: Son aquellos en los que el mecanismo de almacenamiento de energía es estrictamente electrostático.

Condensadores electroquímicos pseudocapacitivos: Cuando hay una aportación al proceso de almacenamiento de energía que resulta del desarrollo de oxidación/reducción donde la velocidad de transferencia electrónica depende del voltaje de operación del sistema.

Supercondensadores híbridos: Donde los mecanismos de almacenamiento de energía que presentan cada uno de los electrodos que constituye el dispositivo son de diversas naturalezas pudiendo ser electrostáticos o teniendo reacciones de oxidación/reducción [11].

Al mismo tiempo los condensadores electroquímicos pueden clasificarse dependiendo de la configuración de su celda electroquímica, los condensadores electroquímicos simétricos poseen dos electrodos de un mismo material, mientras que en los asimétricos los electrodos que se emplean son de distintos materiales activos.

1.1.1 Condensadores electroquímicos de doble capa eléctrica

1 Los condensadores electroquímicos de doble capa eléctrica (EDLCs por sus siglas en inglés, Electrical Double-Layer Capacitors) almacenan la energía por medio de un proceso electrostático. Mediante una diferencia de potencial se polarizan los electrodos y se genera una difusión de iones, la cual se origina de la solución electrolítica hasta la

superficie de ambos electrodos que a través de fuerzas electrostáticas son atraídos, esto provoca que en la interfaz electrodo-electrolito se genere una doble capa eléctrica. No está implicada ninguna reacción química sobre la superficie del electrodo puesto que se trata de un proceso físico, tratándose de esta manera de un verdadero efecto capacitivo. En otras palabras, una deficiencia o exceso de carga es ocasionada sobre la superficie del electrodo; donde los iones de cargas opuestas son suministrados por el electrolito hacia la interfaz electrodo-electrolito, con la finalidad de generar neutralidad al sistema en un lapso estimado de ocho a diez segundos, en este tiempo se origina la doble capa. Esto le otorga una velocidad de carga-descarga mayor a la de las baterías. Además se incrementa el número de ciclos de carga-descarga debido a la ausencia de reacciones redox, por este motivo, no existirá una degradación considerable en los componentes internos del EDLCs, permitiendo alcanzar hasta un millón de ciclos [5][13].

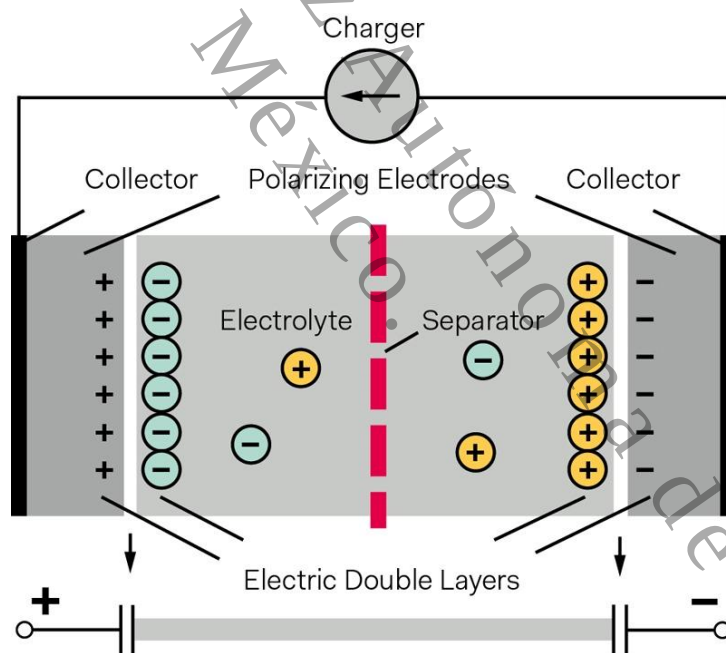


Figura 3. Esquema de un condensador electroquímico de doble capa eléctrica.

1.1.2 Condensadores electroquímicos de pseudocapacitancia

El origen de la capacitancia que presentan estos sistemas difiere con respecto a la capacitancia del tipo doble capa debido a que la pseudocapacitancia se exhibe mediante reacciones entre los diferentes estados de oxidación del material, dichas reacciones derivan en una o varias etapas faradaicas, sobre la superficie del electrodo y con un perfil de carga/descarga simétrica. Estas reacciones redox de tipos faradaico determinan la acumulación de carga eléctrica de manera semejante a como ocurren dentro de una batería, la diferencia en una batería es que las reacciones redox ocurren a un potencial definido y en un mecanismo pseudocapacitivo estas reacciones se llevan a cabo en un amplio rango de potencial [6]. La pseudocapacitancia se manifiesta a partir de ciertos procesos de electrosorción, intercalación y en reacciones redox que ocurren en el interior y en la superficie del material en donde la reacción redox no incluye la transformación de fases del electrolito ni del electrodo sino que solamente abarca una etapa intermedia en la transferencia de carga: en esta etapa los electrones son transferidos desde la banda de valencia del cátodo o ánodo hasta la banda de conducción del conductor electrónico soporte del material [1][14].

Aunque procede de un proceso faradaico, la capacitancia es ocasionada por una relación bajo condiciones termodinámicas entre el cambio de potencial (ΔV) y entre la carga aceptada (ΔQ); estos valores dan lugar a una derivada dQ/dV . Se le denomina como pseudocapacitancia debido a que el comportamiento es equivalente y por consiguiente es medido como una capacitancia. La pseudocapacitancia es al menos un orden mayor que la capacitancia debida solamente a la doble capa.

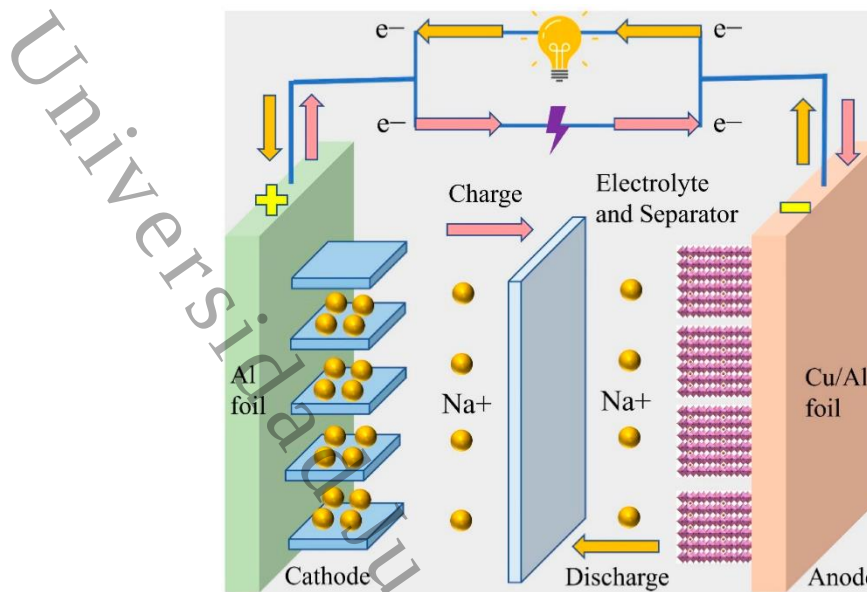


Figura 4. Esquema de un condensador electroquímico pseudocapacitivo.

La pseudocapacitancia se puede originar en los siguientes casos:

- 1) Los iones del electrolito son adsorbidos en la superficie del electrodo
- 2) Debido a reacciones electroquímicas que se desarrollan en la superficie de los electrodos e involucran especies en solución.
- 3) En el interior de la red del material del electrodo se generan intercalaciones de iones del electrolito [5][14].

Estos tres procesos pueden ser acompañados con una modificación del estado de oxidación del material con la finalidad de conservar la neutralidad de carga del sistema [15]. Entre los materiales que han sido empleados como electrodos para esta clase de dispositivos debido a que proporcionan pseudocapacidad, son los polímeros conductores, óxidos metálicos o grupos funcionales presentes en materiales carbonosos [7].

1.1.3 Condensadores híbridos

Los condensadores electroquímicos híbridos, emplean dos electrodos de materiales distintos. Estos tipos de electrodos son: uno con materiales activos que aumenten la doble capa electroquímica, y otro con materiales activos con pseudocapacitancia. Según el tipo de configuración o el orden en el que los materiales activos se encuentran en sus electrodos, es posible clasificarlos en tres grupos: los que poseen materiales compuestos, los híbridos asimétricos y los híbridos tipo batería. Estos condensadores electroquímicos se produjeron con la finalidad de acrecentar el potencial de operación y la capacitancia intrínseca de los materiales de electrodo, lo cual se ve reflejado en la potencia del dispositivo y en la densidad energética [16].

Los condensadores híbridos intentan mejorar sus características de funcionamiento aprovechando las ventajas y mitigando las desventajas de los pseudocondensadores y los EDLCs. Para almacenar la carga utilizan ambos procesos tanto faradaicos como no faradaicos y gracias a esto se han conseguido condensadores híbridos con potencias y densidades de energía superiores a los diseños EDLCs, sin sacrificar ni la accesibilidad ni la estabilidad cíclica que tanto ha limitado el éxito de los pseudocondensadores [4].

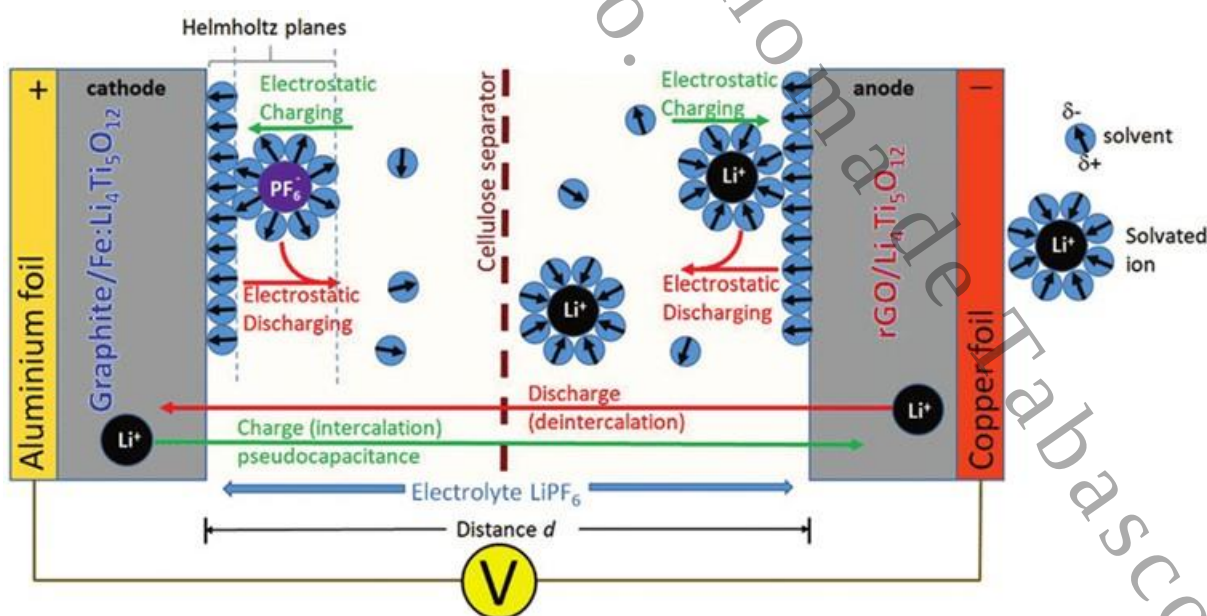


Figura 5. Esquema de un supercondensador híbrido.

1.2 Electrolitos

El electrolito, es decir, la sal de electrolito más disolvente es uno de los componentes clave de los CE, debido a que influye en el voltaje, la capacitancia y la resistencia por lo cual es importante que cuente con componentes tales como: Alta pureza, baja volatilidad, elevada conductividad iónica, bajo costo, amplia ventana de voltaje, baja viscosidad, bajo costo, alta estabilidad electroquímica, baja toxicidad y baja resistividad, aislante electrónico y facilitar la compensación de carga en cada electrodo en la celda [6][7][8][17].

El electrolito es un líquido que proporciona iones, estos iones además son capaces de interactuar con la superficie de los electrodos mediante reacciones redox [6][7]. El cual cumplen un rol de suma importancia en la determinación del rendimiento de los supercondensadores debido al papel tan crucial que juegan en los procesos de adsorción e intercalación de iones durante las reacciones redox de los pseudocapacitores y en la formación de la doble capa [8][18][19][20]. Los electrolitos se pueden clasificar en tres tipos: acuosos, orgánicos y iónicos.

1.2.1 Electrolitos acuosos

Los electrolitos acuosos (ácidos, bases o sales disueltas en agua) como el ácido sulfúrico (H_2SO_4), el hidróxido de potasio (KOH) y el sulfato sódico (Na_2SO_4) exhiben una conductividad iónica superior a la de los líquidos iónicos y los electrolitos orgánicos [6]. Los electrolitos acuosos tienen la posibilidad de obtener altos valores de capacidad debido a que generalmente consideran los tamaños de los iones hidratados y la movilidad de los mismos en relación al tamaño de poro del electrodo, en el caso del mecanismo del doble capa y para el caso de un mecanismo pseudocapacitivo en él se dan reacciones redox, lo que afecta no sólo a la conductividad iónica sino también al valor específico de capacitancia [20]. Estos electrolitos no requieren atmosferas controladas para la elaboración de supercondensadores a la par de que son más amigables con el medio ambiente y su coste es inferior en comparación con los otros tipos de electrolitos [7][8].

1.2.2 Electrolitos orgánicos

Los electrolitos orgánicos están conformados de sales orgánicas, siendo el más empleado el tetrafluoroborato de tetraetilamonio, disueltas en disolventes orgánicos como el carbonato de propileno (PC) o acetonitrilo (ACN) [8]. En comparación con los CE que utilizan electrolitos acuosos, los CE con electrolitos orgánicos tienen una conductividad iónica inferior y suelen tener un costo más alto, capacitancia específica más pequeña, menor conductividad y preocupaciones de seguridad relacionadas con la inflamabilidad, volatilidad y toxicidad. Además, el electrolito orgánico requiere procesos complicados de purificación y ensamblaje bajo un ambiente estrictamente controlado para eliminar cualquier impureza residual que puede conducir a una gran degradación del rendimiento y a serios problemas de auto descarga [6][18][20].

1.2.3 Líquidos iónicos

Los líquidos iónicos (también conocidos como sales fundidas a baja temperatura o temperatura ambiente) se definen generalmente como aquellas sales compuestas únicamente de iones (cationes y aniones) con puntos de fusión por debajo de 100 °C. Los líquidos iónicos generalmente consisten en un catión orgánico asimétrico grande y un anión inorgánico u orgánico, y esta combinación especial de cierto catión y anión contribuye a un punto de fusión bajo. Debido a las estructuras y propiedades únicas, han recibido recientemente un interés significativo como electrolitos alternativos para CE. La conductividad iónica de estos electrolitos es baja, incluso inferior a la que presentan los electrolitos orgánicos al igual que sus valores de capacidad específica comúnmente son mucho menores que con los electrolitos acuosos [6][18].

En condiciones normales, tienen varias ventajas potenciales, incluyendo alta estabilidad térmica, química y electroquímica, volatilidad insignificante y no inflamabilidad (dependiendo de la combinación de cationes y aniones). Además, sus propiedades físicas y químicas pueden ser altamente sintonizables debido a su gran variedad (virtualmente ilimitada) de combinaciones de cationes y aniones [20].

La desventaja más importante con respecto a estos electrolitos en su precio, son notoriamente más caros en comparación con los electrolitos orgánicos y además es necesario trabajar con ellos en una atmosfera inerte, por estas razones los supercondensadores que emplean líquidos iónicos están aún lejos de ser comercializados [8].

1.3 Materiales de electrodos

Los materiales electroactivos que exhiben comportamiento redox tales como óxidos metálicos de transición, además de polímeros conductores, están siendo utilizados para el material del electrodo en pseudocondensadores debido a que ofrecen una elevada pseudocapacitancia y porque la forma de optimizar el rendimiento de los supercondensadores depende de diferentes factores, siendo estos; disminuir el espesor y maximizar la superficie activa de los electrodos y aumentar la ventana de voltaje de operación usando materiales con elevada conductividad eléctrica [9][19]. Los óxidos metálicos de transición dopados con material electrodo conductor, como el carbono también se utilizan como material electrodo. La reversibilidad de estos metales de transición de óxido y sulfuro es excelente y, por lo tanto, cuando se utiliza como electrodo pseudocondensador pueden ofrecer una buena vida útil del ciclo [10].

El uso de nanopartículas o materiales nanoestructurados para conformar los electrodos de un condensador electroquímico se ha vuelto tendencia en los últimos años. La importancia de tener materiales a escala nanométrica es debido a que alcanzan mejores propiedades físicas y químicas como alta conductividad eléctrica y térmica, ya que al disminuir el tamaño de las partículas difieren de las de los materiales convencionales [5][19][21].

Para los sistemas de almacenamiento de energía, como los supercondensadores, las propiedades más significativas con las que debe contar un material para ser considerado idóneo para su empleo en electrodos son: una elevada área superficial (la cual influirá en la capacitancia), alta conductividad eléctrica que ayudara, a reducir la resistencia en serie equivalente del dispositivo, una estructura controlada, buena resistencia a la corrosión, bajo costo y estabilidad térmica [8][9]. A su vez, estas

propiedades determinan dos de las características indispensables para la elaboración de electrodos para supercondensadores: la conductividad eléctrica y la superficie específica relacionada con una distribución adecuada de poros [22]. Ciertas nanoarquitecturas (morfología de la partícula) exhiben una mayor área superficial en las que se encuentran las estructuras mesoporosas (estructuras con diámetros de poro de 2 a 50nm), nanotubos y mallas moleculares, además la presencia de mesoporos es imprescindible para la eficiente propagación de la carga debido a que el tamaño de los iones y la manera en que están acoplados los poros pueden afectar fuertemente en los valores de capacitancia, principalmente bajo altas densidades de corriente operativa halladas en supercondensadores [1][23][24][25][26].

Los electrodos que incorporan en su diseño materiales basados de grafeno, que son materiales carbonosos y óxidos metálicos integran nuevos mecanismos de almacenamiento de carga, tanto químicos como físicos, debido a que el carbón incrementa la carga capacitiva a través de reacciones faradaicas siendo capaces de acrecentar más la capacidad del electrodo compuesto [4][27]. La combinación de estos materiales es la solución más utilizada para superar las limitaciones en el almacenamiento energético. El grafeno es un material que cuenta con propiedades como anticorrosión, ligereza y elevada conductividad, haciéndolo idóneo para su uso en la mejora de los sistemas de almacenamiento de energía [9].

1.3.1 Alótropos del carbono

El carbono es un elemento con características que lo hace más distintivo y le concede una gran importancia la cual es la capacidad de combinación, siendo el número de interacciones entre átomos de carbono y otros diferentes casi infinito [28], además posee diversas formas alotrópicas, indicando la existencia en estado sólido de dos o más formas cristalinas esto debido a la capacidad que tienen los átomos de este elemento para formar redes enormemente complicadas y con diferentes estructuras moleculares [29].

Los alótropos del carbono se pueden clasificar según sus dimensiones siendo algunos de estos: fullerenos (cero dimensional), nanotubos de carbono (monodimensional), grafeno (bidimensional), diamante (tridimensional), entre otros como el grafito el cual es el alótropo más abundante. En el grafeno cada átomo de carbono está unido a otros tres átomos de carbono, los cuales forman una estructura hexagonal.

Las formas alotrópicas del carbono le han dado un interés muy grande puesto que sus propiedades físicas y químicas cambian de acuerdo con las distintas conformaciones alotrópicas que va tomando. Las distintas propiedades que puede conseguir abarcan una gran cantidad de aplicaciones, siendo algunas de estas sistemas de purificación de aire y agua, tamices moleculares, soportes y transportes catalíticos, adsorción de gases, dispositivos médicos y electrodos en baterías y supercondensadores [19].

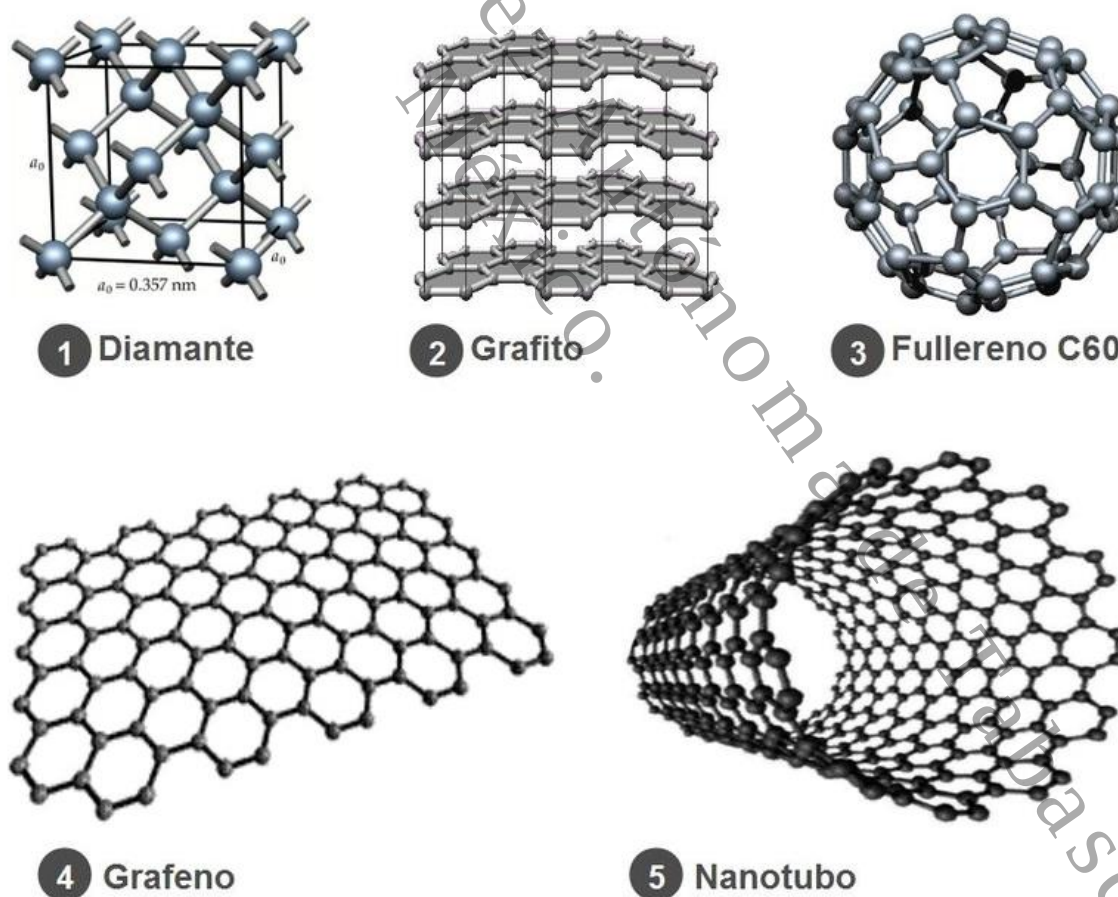


Figura 6. Alótropos de carbono.

1.3.1.1 Grafeno

El grafeno es una sola capa de átomos de carbono unidos por enlaces híbridos sp^2 superpuestos. Las propiedades extraordinarias del grafeno se hallan en los orbitales $2p$ que forman las bandas de estados p que separan las láminas de carbono que forman el grafeno. Como resultado, el grafeno es muy rígido, muestra una muy alta conductividad térmica, es impermeable a los gases, posee una masa efectiva cero, manifiesta una alta movilidad de los portadores de carga, además de que es transparente. Todas estas propiedades hacen que el grafeno tenga ventaja en comparación con materiales similares empleados en diversas aplicaciones. Con la finalidad de cubrir las demandas de las partes implicadas y propulsar el material a aplicaciones comerciales ha existido una necesidad de grafeno de alta calidad en cantidades a granel tanto para la industria como para el mundo académico [30]. El grafeno supera a los nanotubos de carbono en sus propiedades fundamentales y aplicaciones prácticas, debido a que posee altos valores de movilidad de portadores de carga, módulo de Young y una excelente área superficial que le otorga una alta capacitancia específica por lo cual ha sido utilizado como material para dispositivos de almacenamiento de energía [16].

El grafeno se clasifica como un semimetal, debido a que no posee una banda prohibida, lo cual permite que los electrones en el material puedan transitar sin inconvenientes de la banda de valencia a la banda de conducción, esta es la razón por la cual se le considera un buen conductor, siendo este un punto importante ya que el carbono no presenta esta característica [28]. En los sistemas de almacenamiento de energía, el grafeno se comporta como componente inactivo o material activo. Se considera que actúa como material activo cuando forma parte del mecanismo de almacenamiento de energía; además, el grafeno debido a su elevada conductividad eléctrica mejora la conductividad de los electrodos [9].

1.3.1.2 Óxido de grafeno

El óxido de grafeno al ser un grafeno funcionalizado con grupos funcionales de oxígeno ha sido considerado como un precursor del grafeno o un material grafénico en sí mismo. Es un material con un alto contenido en oxígeno, muy hidrofílico, aislante e higroscópico [31].

En comparación con el grafeno monocapa que todavía se considera un nuevo material, el óxido de grafeno, en forma de láminas de óxido de grafito, se conoce desde hace más de 150 años. La estructura del óxido de grafeno ha sido objeto de debate con relación a la distribución y presencia de los grupos funcionales de oxígeno y su composición atómica no estequiométrica. La presencia de los grupos de oxígeno altera fuertemente las propiedades electroquímicas y mecánicas y del óxido de grafeno, en comparación con el grafeno. El empleo de estas funcionalidades facilita la excelente dispersión de óxido de grafeno en agua y diferentes disolventes lo que permite la preparación fácil de nanocompuestos poliméricos y el proceso de ampliación para la producción de óxido de grafeno en grandes volúmenes. Por otro lado, los grupos funcionales de oxígeno covalente en óxido de grafeno generan defectos estructurales que a su vez afectan fuertemente propiedades como la conductividad eléctrica, limitando la utilización de óxido de grafeno en materiales eléctricamente conductores [30].

1.3.1.3 Nanotubos de carbono

Actualmente de los alótropos de carbono los más comúnmente utilizados son los nanotubos de carbono que son cilindros concéntricos huecos de pared simple que consisten en una capa de grafeno, así como los de pared múltiple que están conformados por varias capas de grafeno. Son nanoestructuras únicas con extraordinarias propiedades térmicas, eléctricas, ópticas, mecánicas y químicas excepcionales y con aplicaciones en sectores de mecánica, química, biotecnología, energía, materiales, fotónica, electrónica, sensores e instrumentación científica, sin

embargo, se ha reportado que podrían llegar a ser tóxicos en su estado prístino para varios organismos vivos y presentan pobre solubilidad en agua [23].

1.3.1.4 Nanoplaquetas de grafeno

La nano-plaquetas de grafeno (GnPs, *Graphene Nano Platelets*) son un tipo de copo de grafeno en forma de disco las cuales tienen una disposición estructural en la que se apilan más de 10 láminas de grafeno además de ser una gran elección de bajo coste superior al grafeno monocapa o a las nano-láminas de grafeno los cuales tienen precios más elevados. Con la finalidad de potenciar las funcionalidades del compuesto final ha habido un creciente interés en agregar estas nanoestructuras como segunda fase en una matriz de materiales debido a sus extraordinarias propiedades eléctricas. El atractivo de estos compuesto radica en el hecho de que al incorporar GnPs sobre cierto contenido, estos materiales se convierten en conductores de electricidad [32].

Las ventajas que aportan las nanoplaquetas de grafeno están fundadas sobre las excelentes propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas, aunado con el bajo costo de fabricación y el procesamiento menos pesado, si se compara con la elaboración de otros materiales como los nanotubos de carbono [33].

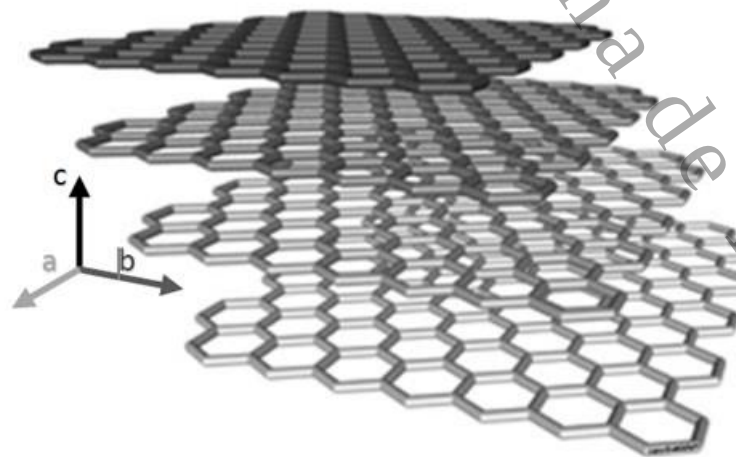


Figura 7. Gráfico de las nano-plaquetas de grafeno (GnPs).

1.3.2 TiO_2

El dióxido de titanio (TiO_2) es uno de los óxidos metálicos de transición más estudiados por sus propiedades; es considerado no tóxico y termodinámicamente estable ante la corrosión, como resultado de la existencia de una película de óxido pasiva que se encuentra en su superficie formada espontáneamente, además se ha empleado regularmente para la obtención de recubrimientos duros y densos debido a que proporcionan alta resistencia frente al desgaste por fricción o abrasión [34][35][36][37].

2 En presencia de radiación UV, las reacciones que ocurren en su superficie pueden originar especies reactivas como electrones (e^-) y huecos (h^+), y estos a su vez son capaces de generar reacciones de reducción y oxidación, en el medio circundante. Estos procesos pueden emplearse en remediación ambiental, generación de energías limpias, síntesis orgánica, etc. [38]. Este material ha sido utilizado como electrodo por sus propiedades altamente atractivas como su estabilidad química, alta fotoestabilidad, elevada permitividad eléctrica, bajo costo ya que es un elemento abundante en la corteza terrestre y su destacable ancho de banda prohibida, característica de interés científico y tecnológico por lo cual ha sido empleado en diversos productos desde protectores solares hasta en dispositivos complejos como celdas fotovoltaicas [26][39][40][36][41][42][43]. Igualmente es extremadamente estable, inclusive en presencia de soluciones de electrolitos acuosos, mucho más que otros tipos de semiconductores [44].

2 El TiO_2 puro y estequiométrico presenta propiedades dieléctricas, pero si se modifica su estequiométrica originando defectos superficiales relacionadas con vacancias de oxígeno puede manifestar propiedades semiconductoras de tipo n, esto se debe a que las vacancias de oxígeno (pertenecientes a electrones desapareados) son compensadas por la existencia de centros Ti_{3+} ; por esta razón se considera que la banda de valencia se compone por solapamientos de los orbitales 2p del oxígeno; por su parte la banda de conducción está formada por los niveles t_{2g} de los cationes Ti_{4+} y de esta forma resulta conveniente realizar reacciones de oxidación y reducción en presencia de H_2O y O_2 debido a la posición energética de los niveles electrónicos del

TiO₂ [39][45][46]. Lo que determina sus propiedades químicas es precisamente esta aglomeración de electrones en la superficie del TiO₂, debido a que todos los procesos que tienen lugar en la superficie de los semiconductores se producen para conseguir un equilibrio entre el potencial químico de los adsorbatos y el potencial del nivel Fermi [47].

Exhibe distintos polimorfos, cada uno de ellos con estructuras electrónicas y cristalinas notoriamente distinguibles. Generalmente se definen tres tipos de estructuras cristalinas del TiO₂: brookita es romboédrica), mientras que la anatasa y rutilo cristalizan en el sistema tetragonal y la anatasa presenta una estructura cristalina más abierta [48]. Las dos últimas han sido ciertamente las más estudiadas. La morfología cristalina ha adquirido un papel muy importante debido a que puede afectar las propiedades superficiales esto se basa en que los materiales anisotrópicos han permitido alcanzar mejoras evidentes en la relación superficie/volumen [40].

Una de las ventajas del uso de TiO₂ es que exhibe una respuesta alta a la fotocorriente en el rango UV (340nm); de esta manera, los dispositivos fotovoltaicos tendrán resolución y una alta sensibilidad y también una gran capacidad de eliminación de las interferencias en este rango [49]. En condiciones ambientales, el rutilo forma la fase termodinámica más estable; sin embargo, la fase más estable cuando el tamaño de partícula es 10-20nm es la anatasa [50].

El dióxido de titanio en combinación con el carbono cuenta con una eficacia mayor que a la del dióxido de titanio puro. También se ha estudiado el efecto en las propiedades eléctricas del óxido de titanio producido por las impurezas de carbono [51] y para los óxidos mixtos TiO₂-Al₂O₃, las propiedades que sobresalen son la alta homogeneidad química, las propiedades texturales mejoradas, la alta estabilidad térmica y las propiedades superficiales [52].

1.3.3 Al₂O₃

La óxido de aluminio (Al₂O₃) es un compuesto ampliamente utilizado por su gran área superficial, alta estabilidad química, alta resistencia a elevadas temperaturas, buena conductividad térmica, buena dispersión y mejora de las propiedades redox y con una

diversidad de estructura de poros, es aprovechada en diferentes reacciones, así como sus excelentes propiedades como soporte las cuales están relacionadas con su área superficial y porosidad; adicional a eso es razonablemente estable y económico. Una de las opciones para conseguir materiales con mejores propiedades mecánicas es el uso de compuestos nanoestructurados [53][54][55][56][57][58]. De igual modo hay que acentuar que, las aplicaciones de estos materiales dependen de las propiedades morfológicas y estructurales de cada fase cristalina, las cuales están firmemente influenciadas por el método de síntesis utilizado [34].

La fase Al_2O_3 ofrece características requeridas tales como un alta área superficial que combinada con la propiedades de aislante dieléctrico podrían ser implementada para la fabricación de materiales usados como electrodos, incrementando así el área sin dañar las propiedades eléctricas del material [59][60], además gracias a sus propiedades mecánicas y a que es químicamente inerte es usado como sustrato para películas delgadas en circuitos microelectrónicos.

Asimismo se ha observado para la alúmina que al ser modificada con algunos metales su estructura es más estable, esto está relacionado con el almacenamiento de iones de oxígeno [61]. Este material al ser calcinado por debajo de $500\text{ }^\circ\text{C}$ obtiene un resultado positivo sobre la resistencia mecánica mientras que por encima de 500°C actúa negativamente [62]. El TiO_2 al ser dispersado en la superficie de la Al_2O_3 modifica las propiedades de ambos ya que al interactuar ambos óxidos se aumenta el área de contacto entre el TiO_2 y la Al_2O_3 [59].

1.3.4 Óxidos mixtos

Los óxidos mixtos son semiconductores y exhiben bajas conductividades eléctricas pero son tienen la capacidad de suministrar valores altos de capacitancia y se han convertido de gran interés en campos como la electrónica, esto por las propiedades magnéticas y eléctricas de los edificios cristalinos que forman [8]. Estas características de igual forma tienen interés químico debido a que son extraordinariamente sensibles a los cambios de composición y estructura y propician un mejor entendimiento de la naturaleza de los

enlaces químicos en los cristales. Al tener en cuenta los diversos tipos estructurales de los óxidos mixtos es interesante enfocarse en problemas como los de la sustitución isomorfa, fenómenos orden-desorden, vacantes catiónicas o aniónicas, la no estequiometría y la variación estructural [63][64]. La gran mayoría de los óxidos metálicos trabajan en electrolitos acuosos, debido a eso el voltaje de operación y la energía se limitan [8].

Los materiales de electrodos preparados con óxidos metálicos exhiben una capacidad que está relacionada primeramente a la contribución pseudocapacitiva. En los óxidos la capacidad que aporta la formación de la doble capa es muy baja debido a las áreas superficiales reducidas que presentan estos materiales en comparación con otra variedad de materiales que posean áreas superficiales mayores como los materiales de carbono. Los óxidos metálicos deben contar con una buena conductividad electrónica para ser aprovechados como electrodos de supercondensadores, además también deben presentar baja ordenación cristalina y estar conformados por metales con diferentes estados de oxidación, que debido a su naturaleza química y configuración electrónica cuenten con la capacidad de provocar reacciones redox reversibles en un extenso rango de voltaje [6].

Entre los óxidos mixtos más utilizados se encuentran la incorporación del TiO_2 - Al_2O_3 el cual combina las extraordinarias características del titanio en conjunto con las de la alúmina. Los revestimientos de alúmina con una pequeña adición de titanio la confieren a este material una elevada resistencia eléctrica, un excelente choque térmico, resistencia al desgaste y buena tenacidad, esto los convierten en materiales adecuados para sus aplicaciones en dispositivos con propiedades aislantes. Algunas de estas propiedades dependen del tamaño de grano ya que la Al_2O_3 poseen una resistencia mecánica mayor a la del TiO_2 [34][65]. Los óxidos mixtos TiO_2 - Al_2O_3 que son sintetizados por la técnica sol-gel provocan propiedades superficiales y texturales las cuales favorecen de las interacciones metal-soporte [66].

1.4 Propiedades eléctricas

Las propiedades eléctricas al igual que las propiedades electroquímicas nos permiten entender la naturaleza del material en los cuales podemos encontrar características tales como la conductividad eléctrica, la constante dieléctrica, la resistencia, la resistividad y el tipo de clasificación en la cual se catalogan los materiales usados en este trabajo.

1 La conductividad eléctrica es la capacidad que posee un material para permitir libremente el paso de la corriente eléctrica y está relacionada con la teoría de bandas la cual explica que la estructura electrónica esta descrita como una estructura de bandas de energía en la que los orbitales de un átomo se solapan y al ser demasiada la cantidad de átomos estos generan bandas continuas de energía siendo la banda de valencia (donde se encuentran los electrones de valencia que no aportan conducción) y la banda de conducción (en la cual se hallan los electrones libres que son los responsables de la corriente) [28][27][67]. Por su parte la resistividad eléctrica es la propiedad que se encarga de medir la dificultad o la oposición que manifiesta un material para conducir la corriente eléctrica [68]. Entre más grande sea la resistividad menor será la capacidad para conducir la corriente eléctrica [69].

16 La conductividad está fuertemente relacionada a la existencia de defectos iónicos, tales como vacancias catiónicas y aniónicas e intersticios catiónicos y aniónicos [70].

Los materiales tienden a clasificarse basándose en su resistividad o en la capacidad que tienen para conducir la corriente eléctrica y se catalogan en: conductores, semiconductores y aislantes, como se puede apreciar en la [Figura 8](#) [67].

Conductividad

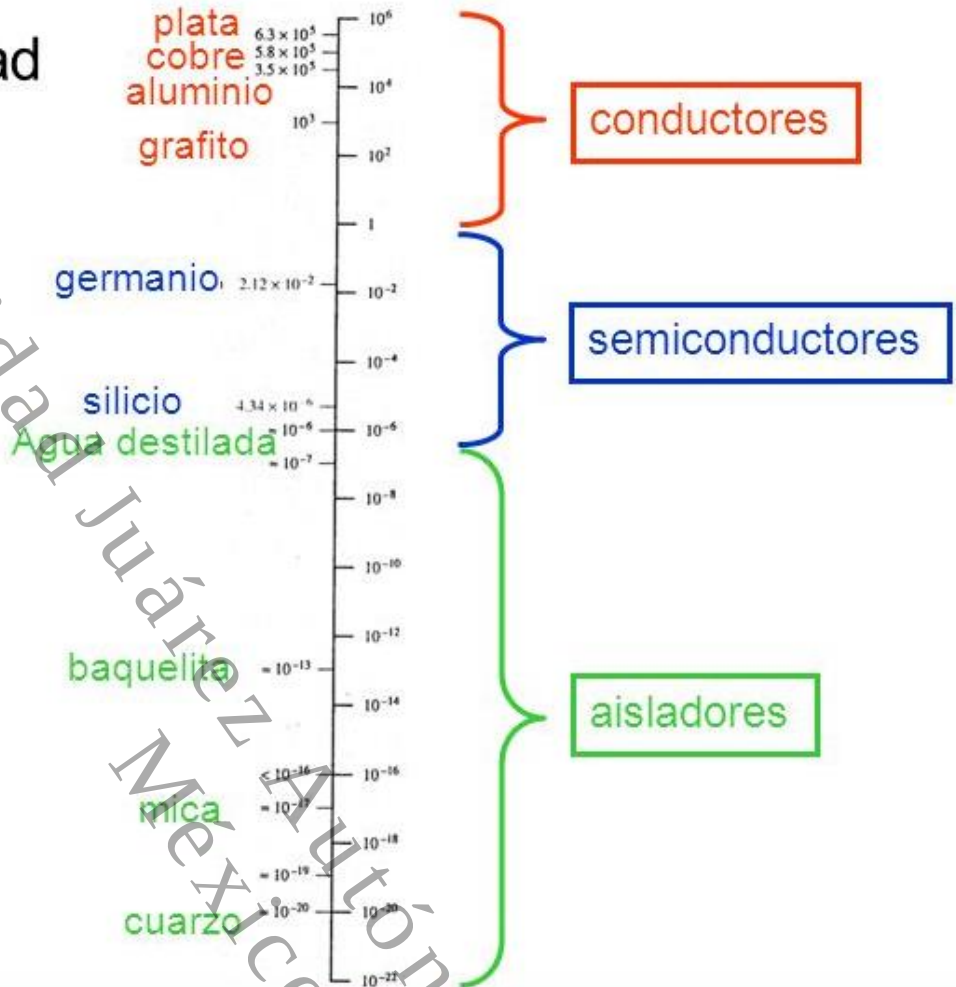


Figura 8. Conductividad mostrada por los materiales conductores, semiconductores y aislantes.

1.4.1 Conductores

Los conductores son materiales por lo regular los metales, cuentan con estructuras electrónicas que le permiten conducir la corriente eléctrica a temperatura ambiente o a bajas temperaturas y sus resistividades suelen ser muy bajas. En este tipo de materiales ambas bandas tanto la de valencia como la de conducción tienen se encuentran en proximidades muy cercanas al grado de sobreponerse en ocasiones, los electrones de valencia pueden ser fácilmente promovidos hacia la banda de conducción.

por temperatura o por incidencia fotónica, debido a esta razón estos materiales son opacos en la luz visible [27][71][72].

Estos materiales son aquellos que cuentan con una conductividad mayor a 10^2 (S/cm) y ofrecen poca resistencia al flujo de corriente eléctrica [73].

En los conductores la conducción disminuye cuando la temperatura incrementa y por el contrario en los semiconductores cuando la temperatura aumenta se acrecienta también la conducción [74].

1.4.2 Semiconductores

Los semiconductores son materiales en los que su comportamiento eléctrico depende de condiciones externas como los campos eléctricos y la temperatura y debido a esto tienden a comportarse como aislantes o como conductores ya que estas condiciones pueden modificar sus propiedades [75]. En los semiconductores las bandas de valencia y de conducción están separadas por una barrera de energía pequeña y poseen electrones que tienen la capacidad de alcanzar la banda prohibida gracias a la excitación térmica al recibir suficiente energía [27][67]. En estos materiales se producen rupturas en sus enlaces al momento de incrementar la temperatura y esto ocasiona que se liberen electrones cuando alcanzan la energía de ionización lo cual al aplicar un voltaje correspondiente pueden formar una corriente eléctrica [68]. Además tienen una conductividad eléctrica intermedia y cuentan con una gran importancia tecnológica en remediación ambiental y en aparatos tecnológicos, esto en relación a su estabilidad para generar carga, la conductividad eléctrica que poseen se clasifica entre los aislante con una pobre conducción y los metales que son altamente conductivos [76][77].

Ya que los semiconductores pueden ser situados como conductores o aislantes dependiendo de la temperatura o al ser inducidos a un campo eléctrico existen los semiconductores intrínsecos y extrínsecos.

En los semiconductores intrínsecos para que se pueda crear una corriente positiva se debe producir un hueco que actúe como transportador de carga positiva el cual se ocasiona al ocurrir la transferencia de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción. Los materiales de este tipo son de poca utilidad para la electrónica debido a que el número de electrones disponibles para la conducción y los correspondientes huecos formados se encuentran en igualdad de número [71].

Por su parte los semiconductores extrínsecos son aquellos que cuentan con impurezas debido a que cuando se añaden algunos átomos (impurezas) a estos materiales las propiedades eléctricas cambian notoriamente. Cuando se adiciona una impureza donadora de electrones la cantidad de electrones será mayor que la proporción de hueco lo que hará que el material se comporte como un portador de carga negativa. De igual manera al añadir una impureza que sea aceptadora de electrones, el material semiconductor se transformará en un semiconductor portador de carga positiva estando los electrones en menor proporción a comparación de los huecos. A este proceso en el cual se controla la cantidad de impurezas se le llama dopaje [71]. El dopaje se realiza con la finalidad de incrementar la conductividad y mejorar las aplicaciones de estos materiales en la electrónica. De igual manera entre los materiales extrínsecos existen dos tipos: Los tipo p en los cuales predominan los portadores de carga positiva y los tipo n en el que existe una mayor cantidad de portadores de carga negativa [74].

Ocasionalmente cuando existen diferentes números de electrones libres y huecos en los semiconductores extrínsecos, se puede creer que no son eléctricamente neutros. Las impurezas que se introducen en un semiconductor ya sean donadoras o aceptadoras son átomos neutros que proporcionan la misma cantidad de protones y electrones, por esta razón aunque el átomo añadido quede ionizado el semiconductor en su conjunto seguirá siendo neutro [78].

Para el caso de los semiconductores presentan conductividades eléctricas desde 10^4 a 10^{-10} ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) a temperatura ambiente. Por esta razón lo que diferencia a los materiales conductores, aislantes y semiconductores es la temperatura [74].

1.4.3 Aislantes

Los aislantes son materiales que exhiben resistencias muy altas y no es posible la conducción eléctrica a través de ellos [71][72]. Manifiestan conductividades menores a 10^{-12} (S/cm) [73].

En un aislante la banda de valencia se encuentra llena y la banda de conducción está vacía y ambas se encuentran separadas por una zona prohibida, los electrones en un aislante no pueden conducir a menos que:

El campo eléctrico sea muy grande y exista un rango de energías en el que se encuentre banda de conducción y banda de valencia en diferentes regiones del espacio esto podría ocasionar que se provoque un efecto túnel entre estas dos regiones y se genere, aunque sea una conducción pequeña.

Cuando la temperatura es significativamente alta se puede producir una agitación térmica la cual promueve electrones de la banda de valencia a la banda de conducción originando huecos en la de valencia, si se aplica un campo eléctrico esto crea una corriente eléctrica y esto también podría incrementar la posibilidad de conducción por efecto túnel.

Por esta razón se infiere que en los aislantes al aumentar la temperatura incrementa la conductividad debido a que aumentaría la cantidad de electrones con energía suficiente para saltar a la banda de conducción.

Entre un aislante y un semiconductor intrínseco la única diferente que existe es en la band-gap. El semiconductor tiene una banda mucho menor que la de un aislante la cual es mayor en 2 o 3 eV. Esto a su vez provoca que la conductividad eléctrica del semiconductor intrínseco sea mayor con relación a que existe una mayor presencia de portadores de carga en la banda de conducción causada por el incremento de la promoción electrónica y del efecto túnel.

Los semiconductores extrínsecos son lo que gracias a los defectos estructurales o impurezas químicas generan niveles energéticos adicionales a la estructura de bandas lo cual cambia las propiedades optoelectromagnéticas. Estos niveles extrínsecos están asociados a estados de carga estática por exhibir un numero finito de estados [79].



Figura 9. Tipos de bandas de energía mostradas por los diversos materiales.

Los materiales utilizados en este trabajo presentan propiedades eléctricas interesantes que al combinarlas se asume que podrían aportar mejorar en el compuesto ternario.

1.4.4 TiO_2

De los óxidos metálicos semiconductores los nanomateriales de TiO_2 son de los mejores candidatos debido a sus propiedades ópticas, electrónicas, químicas y físicas que son influenciadas por factores como tamaño, organización, forma y propiedades superficiales además de su alta estabilidad óptica y química, manifiesta características de un semiconductor tipo n, ocasionado por la alta concentración de vacancias de oxígeno [80][81]. El TiO_2 es usado como fotocatalizador, en celdas solares, sensor de gases, pigmento blanco, recubrimiento óptico, dispositivos electrónicos y en energía eléctrica [82].

Tabla 1. Propiedades de la fase anatasa y rutilo del TiO_2 [34][81].

Propiedades	Anatasa	Rutilo
Constante dieléctrica	48	2.5-3.9
Conductividad eléctrica (S/cm)	5×10^{-8}	10^{-2} - 10^{-7}

1.4.5 Al_2O_3

La Al_2O_3 es un material que no conduce la electricidad porque sus electrones están ubicados y atraídos fuertemente por los dos núcleos de átomos que los comparten [69]. El óxido de aluminio es de los materiales abrasivos más utilizados debido a su dureza la cual aporta resistencia en los materiales compuestos, ha sido igualmente empleado como aislante térmico, dieléctrico de bujías, soporte de catalizador, en la constitución de barnices, arcillas y en usos médicos como prótesis [83]. A temperatura ambiente el óxido de aluminio es insoluble en todos los reactivos químicos comunes.

Algunas de las principales características de la alúmina se encuentran en la siguiente tabla.

Tabla 2. Características de la Al_2O_3 [84].

Propiedades	Al_2O_3
Resistencia Dieléctrica (kV/mm)	10-35
Resistencia (Kg/cm^2)	2200
Conductividad térmica (W/mK)	24
Resistencia a la Tracción (MPa)	260-300

1.4.6 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

Los óxidos mixtos exhiben estructuras electrónicas que presentan propiedades aislantes a semiconductoras, metales y superconductoras y debido a su gran

estabilidad térmica y sus propiedades texturales los óxidos mixtos como el $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ha sido de gran interés en la actualidad empleándolo en muchas aplicaciones como la elaboración de membranas macroporosas, fabricación de implantes quirúrgicos, prótesis y órganos artificiales, de igual manera es un excelente candidato para aplicaciones contra el desgaste y la abrasión así como también una sobresaliente resistencia ante la corrosión tanto galvánica como a alta temperaturas.

Las principales ventajas que presenta el sistema de óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ se describen a continuación:

- Los óxidos mixtos presentan una mayor área superficial en comparación con el TiO_2 puro además al tener un tamaño de cristal más pequeño esto provoca una configuración de estructura más fina debido a la aportación de la Al_2O_3 quien se comporta como promotor textural.
- Es un estabilizador de fase debido a que evita la transformación de anatasa a rutilo
- Mejora las propiedades de adhesión entre el recubrimiento y el sustrato además de presentar buenas propiedades mecánicas como la resistencia al desgaste y la dureza [80][82].

1.4.7 GnPs

Por su parte en las GnPs la conductividad puede cambiar dependiendo de la orientación de las plaquetas y de la concentración de defectos, su clasificación se ubica en la frontera del comportamiento metálico y semiconductor y exhibe propiedades intrínsecas notables como una alta conductividad eléctrica de 1460 (S/cm) [32].

1.5 Justificación

En la actualidad el uso de las nanopartículas en el campo científico ha aumentado considerablemente, el auge de estos materiales radica en que al disminuir el tamaño del material a escalas nanométricas hace que las propiedades intrínsecas se vean modificadas. La incorporación del grafeno y las nanoplaquetas de grafeno a nivel industrial ha sido constante en los últimos años en relación a que las GnPs tienen la capacidad de alcanzar características y propiedades mecánicas mejoradas comparadas con la del grafeno, esto asociado a su estructura grafica simple además de ser excelentes conductores eléctricos y térmicos [85]. A partir del año 2009 se han registrado grandes consumos de GnPs donde el principal campo de interés en el cual se generó la mayor demanda es hacia la fabricación de materiales compuestos y electrodos sin embargo las GnPs también han vislumbrado una amplia variedad de usos ya que han sido añadidos a campos como las pinturas, los recubrimientos y dispositivos electrónicos como sensores, transistores y electrodos transparentes [86][33][87].

Entre los compuestos de tipo óxidos metálicos y las nanopartículas metálicas que han sido más ampliamente empleados por sus mejoras en las propiedades terminas y mecánicas se encuentran cuatro tipos Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 y ZrO_2 [88]. Los efectos de la adición de las GnPs en la estructura de materiales como Al_2O_3 han mostrado una distribución homogénea además de que ha permitido el aumento de la resistencia, la flexión y la tenacidad, esta combinación pretende mejorar las propiedades mecánicas de la alúmina ya que es un metal blando u poco resistente [89]. Las ventajas que aportan las nanoplaquetas de grafeno están fundadas sobres sus buenas propiedades eléctricas, térmicas, mecánicas y su conductividad eléctrica de 6000 S/cm, esto aunado a su relativamente bajo coste de fabricación y procesamiento, además al funcionalizarlas químicamente con otros materiales como los óxidos mixtos ($\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) puede prevenir que se aglomeren y eso a su vez potencializaran las propiedades de capacitancia y el área específica debido a su alta superficie especifica la cual se relaciona con la cantidad de capas de láminas de grafeno en su interior y su relativa facilidad de dispersión de las GnPs [85][90][86][33][91][92].

En la literatura la combinación de óxidos mixtos como lo son el TiO_2 y la Al_2O_3 con materiales gráfiticos han exhibido una mejora en sus propiedades, esto de forma individual, de igual manera el $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ cuentan con propiedades tales como alta homogeneidad química, alta estabilidad térmica así como también propiedades superficiales y texturales mejoradas y con la adición de GnPs en su núcleo, la eficiencia podría ser mayor que la de los materiales puros haciendo que estos materiales tengan un uso potencial en dispositivos de almacenamiento de energía.

En la [Tabla 3](#) se pueden observar las diferentes aplicaciones en las que se han empleado las GnPs en los últimos años siendo las más comunes en la elaboración de composites o de materiales compuestos de matrices cerámicas, cabe destacar que a pesar de la gran integración de las nanoplaquetas de grafeno a nivel industrial no se han investigado las propiedades eléctricas y electroquímicas que podrían poseer un material ternario como el presentado en este trabajo.

Tabla 3. Diversas aplicaciones de las GnPs en la industria.

Materiales	Aplicación	Año de publicación	Ref.
Sílice-GNP	Ingeniería de tejido óseo	2022	[93]
Cemento óseo/GnPs	Composite para utilizar en la práctica clínica	2021	[85]
Al/GnPs	Material compuesto de matriz cerámica	2021	[94]
GnPs	Biosensor basado en celda electroquímica	2021	[95]
GnPs/Álamo + PP	Nanocompuestos madera-plástico	2021	[88]
Al/GnPs	Materiales compuestos	2021	[89]
Óxido-GNP	Mascarillas	2021	[96]

GnPs	Colector solar/Compuestos ecoamigables	2020	[97]
(BN)/CNT/GNP	Dispositivos adis (sistemas antihielos y de deshielo)	2019	[90]
GnPs/MnO₂	Electrodos híbridos para supercondensadores	2019	[98]
Al/GnPs	Compuestos cerámicos	2018	[86]
Si₃N₄/GnPs	Reforzantes para Materiales compuestos	2014	[33]
GnPs	Electrodos	2009	[99]

1.6 Hipótesis

El sinterizado y la adición de diversas proporciones de nanoplaquetas de grafeno al oxido mixto $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ pueden modificar sus propiedades de conductividad eléctrica debido a las características intrínsecas del grafeno.

1.7 Objetivos

Determinar las características de conductividad eléctrica del material compuesto $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-GnPs}$ en función del sinterizado y del contenido de nanoplaquetas de grafeno.

1.7.1 Objetivos específicos

- Preparar el material de referencia $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.
- Sintetizar el material compuesto $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-GnPs}$ por el método sol-gel.
- Caracterizar los materiales ternario y ternario sinterizado.
- Asociar los resultados de conductividad eléctrica los materiales ternario y ternario sinterizado con sus propiedades fisicoquímicas.
- Fabricar un condensador asimétrico con el material compuesto $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-GnPs}$.

- Analizar las propiedades electroquímicas de los materiales obtenidos.

Con el fin de contribuir en que se reduzca el alto uso de combustibles fósiles debido a la demanda de energía que se ha acrecentado en los últimos años de una forma más limpia en este capítulo se abordó el hecho de encontrar nuevos sistemas de almacenamientos de energía, a través del análisis de las propiedades eléctricas y electroquímicas de los materiales, así como también mejorar las características de los sistemas de almacenamiento de energía ya existentes con la adición de materiales que aumenten sus capacidades intrínsecas como la mejora del área superficial utilizando compuestos como los óxidos mixtos y nanomateriales derivados del grafeno, también se mostraron las diversas propiedades de los diferentes condensadores así como también el uso del electrolito más adecuado para el pseudocondensador que se fabrica.

Como parte importante del trabajo de tesis en el siguiente capítulo se abordará la metodología de la síntesis de los materiales de referencia y el material de trabajo al igual que se describirán brevemente las distintas caracterizaciones realizadas en los materiales ternarios, así como también se explican las caracterizaciones usadas para las mediciones de los electrodos del supercondensador electroquímico.

Capítulo II

Experimentación

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

2. Síntesis de materiales

En este trabajo se sintetizaron primero el material de referencia $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ por el método de sol-gel posteriormente se sintetizó el material ternario $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-GnPs}$ por el mismo método con la variación de que se implementó un paso extra en la adición de las GnPs y se homogenizó con la solución precursora.

2.1 Síntesis de materiales de referencia $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

Se sinterizaron 10 g óxido de TiO_2 y Al_2O_3 en concentraciones de relación de 50/50 en peso mediante el método sol-gel. Se introdujo la cantidad necesaria de tri-sec-butoxido de aluminio (Sigma-Aldrich $[\text{Al} [\text{OCH}(\text{CH}_3) \text{C}_2\text{H}_5]_3$, 97%) y a la par se incorporó el butóxido de titanio (Sigma-Aldrich, $(\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, 97%)). Se aumento la temperatura a 60°C a reflujo total. Seguidamente gota a gota se introducirá la cantidad de agua estequiométrica en una relación agua/etanol, 1:1 en volumen. Se dejó en maduración por 24 h a reflujo total. Se removió el solvente por evaporación al vacío, el xerogel resultante se oxido a 500°C por 4 h con una rampa de $2^\circ\text{C}/\text{min}$.

2.2 Síntesis de materiales compuestos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-GnPs}$

Se sintetizaron 10 g óxido de TiO_2 , Al_2O_3 , $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-GnPs}$ en concentraciones de 1%, 0.75%, 0.5%, 0.25%, 0.1%, 0.05% en peso, se sintetizaron mediante el método sol gel. Se introdujo la cantidad necesaria de tri-sec-butoxido de aluminio (Sigma-Aldrich $[\text{Al} [\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_3$, 97%) y a la par se incorporó el butóxido de titanio (Sigma-Aldrich, $(\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, 97%)). Posteriormente se adiciono la cantidad de GnPs (xGnP-750 grado C, XC SCIENCES) suspendidas en una relación de GnPs/Butanol de 0.35 mg/m (Sigma-Aldrich $(\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_3\text{-OH}$ 99.4%)) para obtener los respectivos porcentajes. Posteriormente se homogenizó por 30 minutos. Gota a gota se introdujo la cantidad de agua estequiométrica en una relación agua/etanol, 1:1 en volumen. Se dejó en maduración por 24 h a reflujo total. Se removió el solvente por

evaporación al vacío, el xerogel obtenido se oxida a 500 °C por 4 h con una rampa de 2 °C/min.

En la [Tabla 4](#) se enlistan los materiales sintetizados, así como también las nomenclaturas utilizadas para cada uno de estos.

Tabla 4. Materiales sintetizados y sus respectivas etiquetas.

Etiqueta	Materiales
TAG1	TiO ₂ - Al ₂ O ₃ con <u>0.05%</u> en peso de GnPs
TAG2	TiO ₂ - Al ₂ O ₃ con <u>0.1%</u> en peso de GnPs
TAG3	TiO ₂ - Al ₂ O ₃ con <u>0.25%</u> en peso de GnPs
TAG4	TiO ₂ - Al ₂ O ₃ con <u>0.5%</u> en peso de GnPs
TAG5	TiO ₂ - Al ₂ O ₃ con <u>0.75%</u> en peso de GnPs
TAG6	TiO ₂ - Al ₂ O ₃ con <u>1%</u> en peso de GnPs

2.3 Técnicas de caracterización a emplear

En el presente trabajo los materiales de referencia y los materiales sintetizados con distintas proporciones de GnPs serán caracterizados por medio de diferentes técnicas, con el objetivo de determinar sus principales propiedades fisicoquímicas y estructurales como la morfología, la estabilidad térmica, el análisis superficial, la semiconducción, fases cristalinas, tamaño de partícula, entre otras. Estas caracterizaciones permitirán evaluar la influencia de las condiciones de síntesis empleada e interpretar los resultados obtenidos. A continuación, se describe los equipos utilizados y la metodología de las técnicas.

2.3.1 Fisisorción de nitrógeno

Para analizar las propiedades texturales de los materiales sintetizado se utilizó la técnica de fisisorción de nitrógeno a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ en un equipo Micromeritics TriStar 3020 II, las muestras en polvo se desgasificaron previamente a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ en un lapso aproximado de 2 h. Con los datos que se obtuvieron se calculó la superficie específica mediante el método BET (Brunauer, Emmet y Teller) y el volumen y tamaño de poro por el método BJH (Barrett, Joyner y Halenda).

2.3.2 Difracción de rayos X

La estructura cristalina de las muestras se analizó mediante la técnica de difracción de rayos X para polvos, las mediciones se llevaron a cabo en un difractómetro marca Bruker, con una fuente de $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=0.154059\text{ nm}$), equipado con un detector Linxeye, los difractogramas se adquirieron entre $10\text{-}80^{\circ}$ de ángulo de 2θ , con un paso de 0.02° y un tiempo de paso de 3 s.

2.3.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La morfología de los materiales se determinó por medio de la técnica de Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) de emisión de campo, las muestras en polvo fueron situadas encima de una cinta de carbono en un pin de aluminio y se recubrieron con Au. Las imágenes fueron obtenidas empleando los equipos FEI - FIB Dual Beam Helios Nanolab 600 y FEI - ESEM QUANTA FEG-250, que suministraron imágenes de alta resolución.

2.3.4 Análisis termogravimétrico

Se empleo un análisis termogravimétrico a cada una de las muestras para descubrir la temperatura a la que ocurren las transiciones y la perdida en peso de los materiales sinterizados. Los ensayos se ejecutaron en un equipo TA-Q500 en un rango de 25 a

850 °C con una rampa de 10 °C/min, bajo atmósfera de nitrógeno, utilizando de 7 – 25 mg de muestra.

2.3.5 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

Para el análisis de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), las muestras fueron preparadas en suspensión de etanol y sonicadas en baño ultrasónico, después las soluciones se depositaron por goteo sobre una rejilla de cobre, para la adquisición de las imágenes se empleó un instrumento marca FEI-TITAN, 200-300 kV de emisión de campo, con un lente S-TWIN ($C_s = 1,25$ mm).

2.3.6 Espectroscopia ultravioleta visible (UV-Vis)

Para conocer las propiedades ópticas de los materiales sólidos los espectros de absorción de sólidos se obtuvieron a partir de muestras en polvo colocadas en un portamuestra y sellado con una cubierta de cuarzo utilizando un espectrómetro UV-Vis marca Varían modelo Cary III el cual, tiene un rango de detección entre 900 a 190nm equipado con una esfera de integración.

2.3.7 Medición de resistencias a cuatro puntas o método de Kelvin

Para determinar la resistividad y la conductividad eléctrica de los materiales sinterizados se utilizó el método de cuatro puntas o lord kelvin. Los materiales fueron empastillados con una prensa hidráulica a una presión de 1.4 ton, se recortaron los bordes de las pastillas y se adhirieron a un portamuestra de vidrio, posteriormente se fijaron cuatro alambres de cobre para soldadura ultradelgados con pintura de plata. Los materiales fueron medidos con un dispositivo de circuito ensamblado empleando un multímetro keithley 2110 controlados mediante Labview con una fuente de corriente marca keithley modelo 6221 y por medio del programa origin se obtuvieron los resultados de resistencia para el posterior cálculo de la resistividad.

2.4 Caracterización electroquímica de un condensador

Las caracterizaciones nos permiten conocer el comportamiento que tiene el material usado como electrodo y evaluar la influencia de las diferentes proporciones de GnPs depositadas en el óxido mixto por medio del rendimiento electroquímico del condensador el cual se evaluará a través de diferentes técnicas electroquímicas las cuales son, cronopotenciometría galvanostática, voltamperometría cíclica y espectroscopia de impedancia. Las diferentes técnicas electroquímicas utilizadas se describen a continuación.

2.4.1 Montaje en celda con tres electrodos

La capacitancia del material $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-GnPs}$ se estudió mediante la fabricación de un montaje en celda con tres electrodos.

Los electrodos se prepararon mediante la compactación de la muestra y con la adición del polímetro ligante polifluoruro de vinilideno (PVDF) con el material $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-GnPs}$, utilizando un molde de acero inoxidable de 1.12 cm de diámetro y una prensa hidráulica marca trupper con una presión de una tonelada durante un minuto para conseguir que sean compactos, homogéneos y manejables.

El montaje se llevó a cabo en una celda swagelok empleando como electrodo de trabajo el material TAG5, un contra electrodo del mismo material y ambos soportados en un colector de oro, se utilizó igualmente como electrodo de referencia $\text{Ag/AgCl } 3.5 \text{ M}$ y como electrolito una solución de $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 1M}$.

2.4.2 Voltamperometría cíclica

Se utilizó un potenciostato/galvanistato marca Biologic SP 150 para la voltamperometría cíclica. Los estudios se realizaron con diferentes corrientes desde 1 milivolt hasta 200 milivolt efectuando 20 ciclos de barrido por cada corriente y utilizando una ventana que iba desde -1 hasta 1 volt.

2.4.3 Cronopotenciometría galvanostática

Para la medición del ciclado galvanostático con potencial limitado o cronopotenciometría galvanostática la muestra se dejó cargando por aproximadamente una hora a un potencial constante y se realizaron 20 ciclos de carga y descarga que abarcaron desde -1 hasta 1 volt.

Tabla 5. Técnicas de caracterización empleadas para los materiales ternarios.

Caracterización	Resultados	Ubicación
Fisiorción de nitrógeno	Textura del sólido: Área superficial, volumen y distribución del tamaño de poros.	CIQA
Difracción de rayos X (DRX)	Identificar el sistema cristalino, estructura interna del cristal.	UJAT (DAMJ) - CIQA
Microscopia electrónica de barrido (SEM)	Morfología y de composición química de los materiales.	IPICYT – UJAT (DAIA)
Análisis termogravimétrico (TGA)	Estabilidad térmica	UJAT (DAIA) – CIQA
Microscopia electrónica de transmisión (TEM)	Caracterización de Nanoestructuras: tamaños, morfología, características estructurales y composición elemental	UJAT (DAIA) - CIQA
Espectroscopia ultravioleta visible (UV-VIS)	Grupos funcionales, análisis de semiconductores	UJAT (DAMJ)
Medición de resistencias a cuatro puntas	Conductividad eléctrica	UJAT (CICTAT)

Tabla 6. Técnicas de caracterización para las propiedades electroquímicas.

Caracterización	Resultados	Ubicación
Voltamperometría cíclica	Fenómenos termodinámicos y cinéticos de las reacciones de transferencia electrónica y procesos de adsorción/difusión	CIQA
Cronopotenciometría galvanostática	Capacitancia del electrodo	CIQA

En este capítulo se describe la metodología usada en este trabajo, la cual es la sol-gel una alternativa más limpia y sencilla para sintetizar materiales como los óxidos mixtos sin el uso de catalizadores de hidrólisis que pudieran ocasionar mayores contaminaciones, gracias a la simplicidad y efectividad de este método podemos lograr la correcta cristalinidad de los materiales, controlando los tiempos y temperaturas para obtener las estructuras que deseemos.

De igual forma se describen las diversas caracterizaciones realizadas que cumplen un papel muy importante ya que nos permitirán obtener información sobre las características y propiedades intrínsecas de los materiales para observar los cambios en sus estructuras y morfología con la adición de la GnPs.

En el capítulo que a continuación se presentara contiene los resultados obtenidos del material compuesto con diferentes proporciones en peso de GnPs, en este se exponen y discuten el comportamiento de los materiales en las distintas caracterizaciones.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

Capítulo III

Resultados y discusión

En este capítulo se detalla la metodología para el desarrollo del trabajo de tesis; se explica la síntesis de los óxidos mixtos y de los materiales ternarios estudiados en este proyecto de investigación; también, se discuten los resultados obtenidos de las distintas caracterizaciones realizadas.

3. Síntesis del óxido mixto

Se realizó la síntesis por el método de sol-gel para los óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ en concentraciones de relación de 50/50 en peso. Fueron utilizados como precursores butóxido de titanio (Sigma-Aldrich, $(\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4, 97\%)$) y de tri-sec-butóxido de aluminio (Sigma-Aldrich $[\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_3, 97\%)$) y como solventes se emplearon el 1-butanol y 2 butanol.

El proceso comenzó con la incorporación del butóxido de titanio, tri-sec-butóxido de aluminio, 1-butanol y 2-butanol a un matraz de tres bocas y mediante un embudo de separación se adiciono gota a gota una mezcla de agua-etanol, se mantuvo en agitación constante hasta lograr alcanzar la homogeneidad y posteriormente al término del goteo la solución principal se dejó en maduración a una temperatura de 70°C durante 24 h a reflujo total.

Para el proceso de secado se colocó el material en un matraz balón y se removió el solvente por evaporación al vacío en un rotavapor durante aproximadamente 90 min y para asegurarse de que el sólido este totalmente seco se colocó en una mufla a una temperatura de 120°C para eliminar restos de material orgánica durante 12 h.

El xerogel resultante se tamizo en un mortero de ágata y finalmente se calcino en una mufla tubular a 500°C por 4 h con una rampa de $2^\circ\text{C}/\text{min}$.

3.1 Síntesis del material ternario

Para la síntesis del material ternario se pesaron diversas cantidades de GnPs para las diferentes proporciones de % en peso que se utilizaron para el proyecto, las cuales se muestran en la [Tabla 7](#).

Tabla 7. Cantidad de GnPs empleadas por material.

GnPs (mg)	Materiales
5	TiO ₂ - Al ₂ O ₃ con <u>0.05%</u> en peso de GnPs
10	TiO ₂ - Al ₂ O ₃ con <u>0.1%</u> en peso de GnPs
25	TiO ₂ - Al ₂ O ₃ con <u>0.25%</u> en peso de GnPs
50	TiO ₂ - Al ₂ O ₃ con <u>0.5%</u> en peso de GnPs
75	TiO ₂ - Al ₂ O ₃ con <u>0.75%</u> en peso de GnPs
100	TiO ₂ - Al ₂ O ₃ con <u>1%</u> en peso de GnPs

El método inicia con una solución de GnPs, agua destilada y etanol los cuales se sonicaron durante 45 min en un baño ultrasónico sin aumento de temperatura.

Luego de el termino de exfoliación de las GnPs, el proceso continuo con la incorporación del butóxido de titanio, tri-sec-butoxido de aluminio, 1-butanol y 2-butanol a un matraz de tres bocas y mediante un embudo de separación se adiciono gota a gota la mezcla de GnPs-agua-etanol, se mantuvo en agitación constante hasta lograr alcanzar la homogeneidad y posteriormente al término del goteo la solución principal se dejó en maduración a una temperatura de 70°C durante 24 h a reflujo total.

Para la segunda etapa del método que es la postgelación donde se incluyen los procesos de secado y calcinado, se colocaron los materiales en un matraz balón y se removió el solvente por evaporación al vacío en un rotavapor durante aproximadamente 90 min y para asegurarse de que el sólido este totalmente seco se introdujeron en una mufla a una temperatura de 120°C para eliminar restos de material orgánica durante 12 h.

Los xerogel resultante fueron oscureciéndose según la cantidad de GnPs que contenía y se tamizaron en un mortero de ágata y finalmente se calcinaron en una mufla tubular a 500°C por 4 h con una rampa de 2°C/min.

En la [Figura 10](#). Se ilustra un esquema del proceso de la síntesis realizado.

Es de suma importancia conocer las propiedades estructurales, electrónicas, morfológicas, texturales, superficiales, entre otras, de los materiales que se están desarrollando en este proyecto por lo cual fue necesario realizar diversas caracterizaciones para poder obtener los resultados de los materiales ternarios .



Figura 10. Proceso de sol-gel.

3.2 Propiedades texturales de los materiales por fisisorción de N_2

Estudios previos reportan que el área superficial específica, los diversos planos cristalográficos, la forma, el diámetro y la longitud en la que se hallan las partículas desempeña un papel de suma importancia en la mejor de las propiedades de los materiales debido a que aumenta la densidad numérica de los sitios de reacción redox sobre la superficie [100][101].

Las propiedades texturales de los materiales de referencia TiO_2 , Al_2O_3 y $TiO_2-Al_2O_3$ sintetizados por el método sol-gel y tratados térmicamente a 500°C se analizaron con la

técnica de fisisorción de nitrógeno, con la cual se calculó el área superficial, tamaño y volumen de poro, lo que nos propició conocer de mejor manera la naturaleza de los poros que exhiben.

Los materiales de titanio y alúmina presentaron isothermas del Tipo 4. Las cuales representan materiales mesoporosos con alta porosidad y altas energías de adsorción, en donde es posible encontrar adsorciones en monocapa-multicapa, un aumento de la cantidad adsorbida a presiones relativas intermedias, y tienen lugar mediante un mecanismo de llenado en multicapas [59][102][103]. Los materiales mesoporosos cuentan con peculiares características como una estructura de poros altamente ordenada, tamaños de poro controlables, distribuciones de tamaño de poro estrechas y grandes volúmenes de poro [104]. La creación de una estructura mesoporosa en el TiO_2 se puede atribuir a la existencia de espacios intercrystalinos que están relacionados con la adición de los cristales primarios a lo largo de la etapa de calcinación los cuales componen partículas secundarias morfológicas de mayor tamaño [40].

La diferencia entre ambas isothermas radica en su curva de histéresis, debido a que el titanio muestra un lazo de Tipo H2 que en general es característico de materiales que tienen distribuciones relativamente amplias en su tamaño medio de poros y una forma tipo "cuello de botella" o en materiales en los cuales acontece la percolación debido a los efectos de interconexión en la red de poros [40]. Las condiciones básicas de la síntesis por el método sol-gel para el TiO_2 presenta ventajas en cuanto a la obtención de materiales más homogéneos y estables [105].

Por su parte la alúmina manifiesta su lazo característico de los Tipo H1, donde las ramas de adsorción y desorción se aprecian prácticamente verticales y aproximadamente paralelas, esto es característico de sólidos porosos que consisten en conglomerados o empaquetamientos compactos esferoidales uniformes y ordenados [59]. Es decir, en materiales que cuentan con una disposición muy estrecha de tamaño de poro, de igual manera corresponde a materiales que tienen poros de geometría cilíndrica con un tamaño de poro uniforme [102].

El tipo de isoterma para las propiedades texturales de los óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ igual que los materiales puros es de tipo 4. Este material presenta un lazo de histéresis Tipo H4, representativo de materiales porosos que disponen de poros estrechos con estructuras de rendijas y una distribución de tamaño de poros uniforme [100][106].

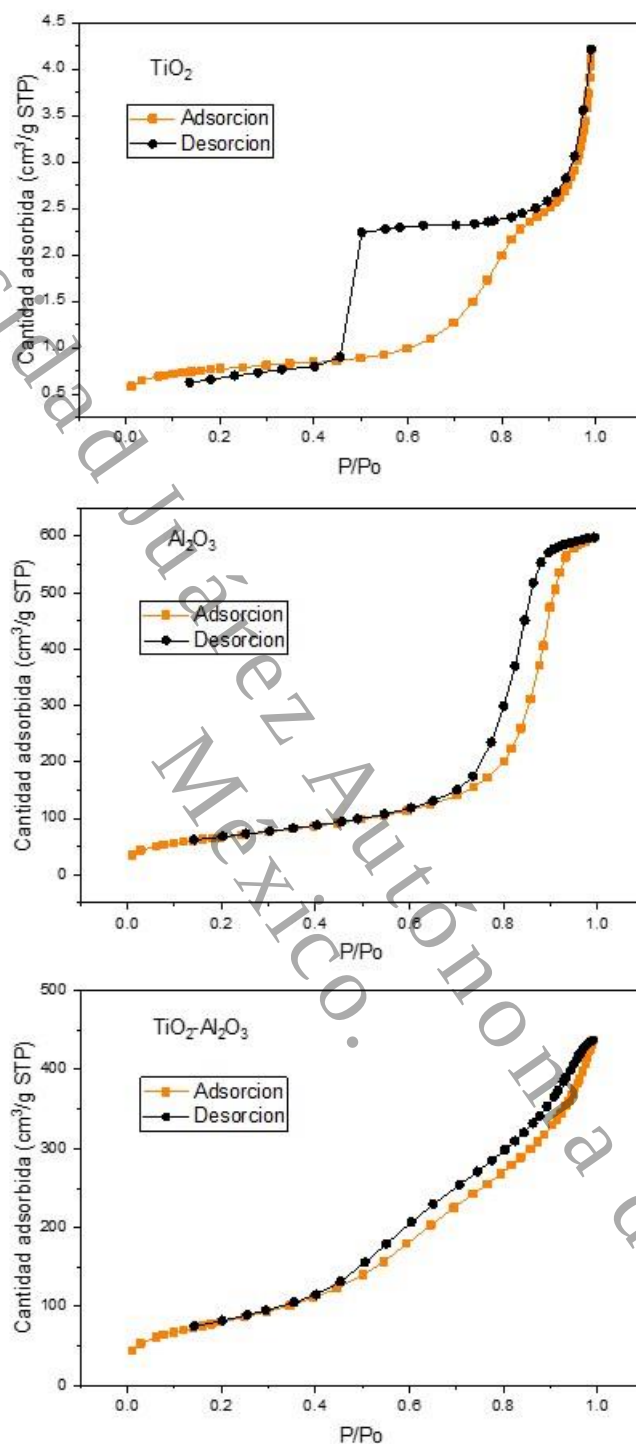


Figura 11. Isothermas de adsorción de los materiales de referencia.

En la [Tabla 8](#) se presenta el área específica calculada por el método BET, así como también el tamaño y volumen del poro de los materiales de referencia que fueron preparados por el método de sol-gel. El TiO_2 presenta un área superficial de $2.6 \text{ m}^2/\text{g}$ con un tamaño y volumen de poro de $1.65 \text{ m}^2/\text{g}$ y $0.004 \text{ cm}^3/\text{g}$ respectivamente. El material Al_2O_3 mostro un área superficial más alta de $239.6 \text{ m}^2/\text{g}$ y los valores de los poros son de $289.4 \text{ m}^2/\text{g}$ y $0.9 \text{ cm}^3/\text{g}$. Para los materiales de oxido mixto $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ se vio un incremento en los tres valores con un aumento del área específica de $292.6 \text{ m}^2/\text{g}$ esto demuestra que existe una buena interacción entre el TiO_2 y la Al_2O_3 [59].

Tabla 8. Propiedades texturales de los materiales de referencia.

Materiales	Área superficial SBET (m^2/g)	Tamaño de poro Adsorción BJH (m^2/g)	Volumen de poro Adsorción BJH (cm^3/g)
TiO_2	2.6	1.65	0.004
Al_2O_3	239.6	289.4	0.90
$\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	292.6	388.3	0.59

Para todos los materiales con diferentes porcentajes en peso de GnPs las isoterma que se apreciaron fueron de Tipo IV. Lo que fue distinguiendo las isotermas resultantes fueron los diversos ciclos de histéresis que se formaron.

Para la muestra con TAG1 fue Tipo H2 representativas por manifestar una rama de adsorción muy pendiente y de desorción aún más pendiente a presiones relativas medias, de igual manera exhiben geometrías capilares de tipo tubulares o en forma de “tintero” con cuellos estrechos y cuerpos de anchura variable o anchos con constricciones. Para el material con TAG2 fue tipo H4, el cual normalmente se asocia a poros estrechos con estructuras de hendidura y son muy comunes en carbones [100][106].

El lazo de histéresis para el material TAG3 es de Tipo H3 característicos por presentar una rama de adsorción muy pendiente cercana a la saturación y haciendo que la desorción ocurra a presiones intermedias. Este tipo de ciclo de histéresis se puede

asociar a las geometrías de capilares en forma de hendidura abierta con paredes paralelas o a las capilares con cuerpos anchos y cuellos cortos y estrechos [107][108].

Mientras que el material con TAG1 muestra un comportamiento similar al TAG2 tanto en la isoterma como con el ciclo de histéresis, los materiales con TAG5 y TAG6 muestran una tendencia similar a los materiales anteriores con un lazo Tipo H3, propios de materiales porosos que están conformados por conglomerados de partículas en forma de placas, que dan lugar a poros en forma de rendijas y con una distribución de tamaño de poros no uniforme [100][106][107][108].

Como se puede apreciar todos los materiales mostraron isotermas de adsorción Tipo IV característica de los sólidos mesoporosos, es decir adsorbentes que posean un tamaño de poro de entre 20 y 500 Ångstrom.

De la misma forma en todas las isotermas se podía apreciar una ligera elevación como una pancita la cual podría estar relacionada con las GnPs. En la [Figura 12](#) se ilustran las isotermas resultantes de los materiales compuestos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-GnPs}$.

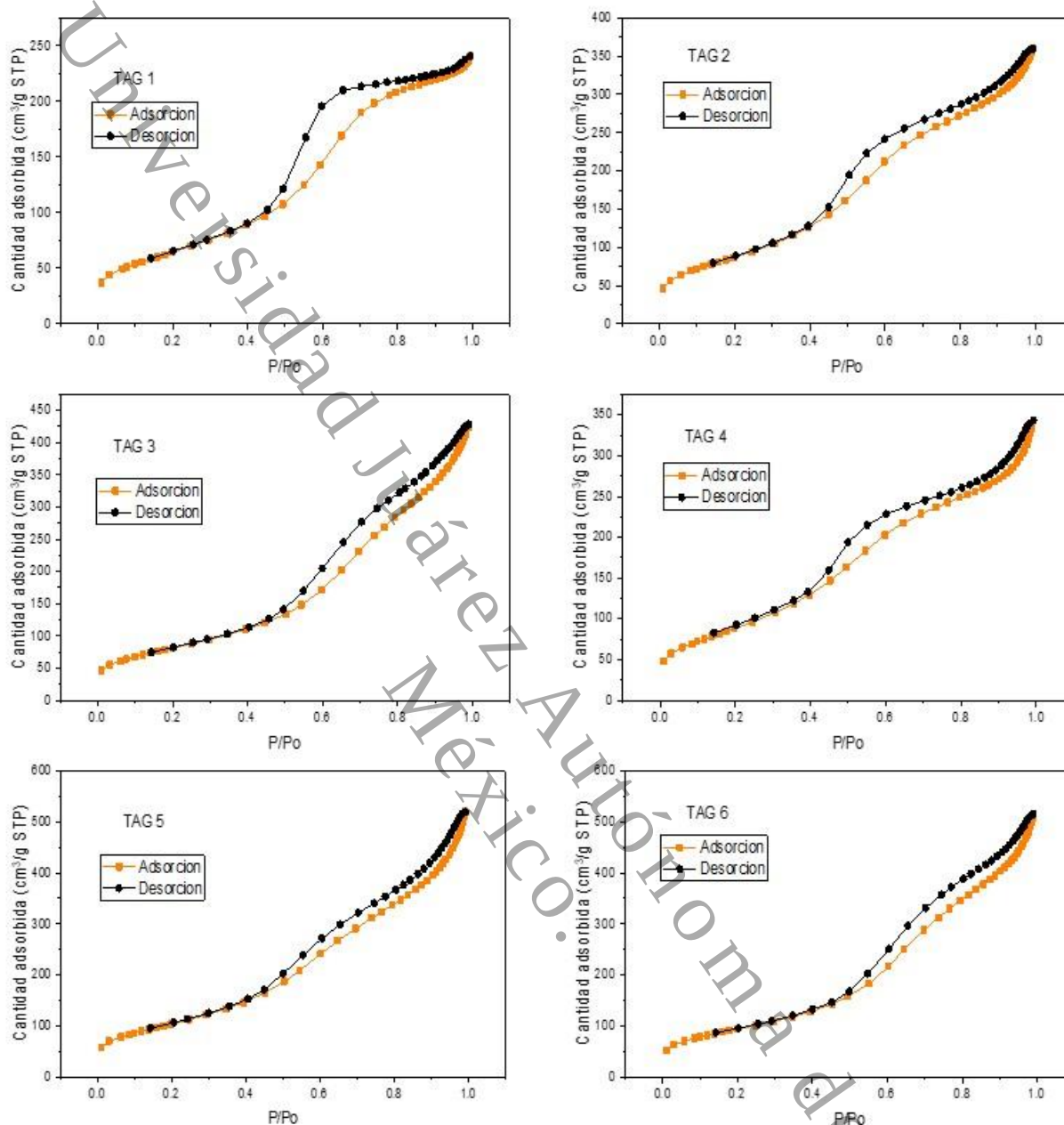


Figura 12. Isotermas de adsorción de los materiales ternarios con distintos porcentajes en peso de GnPs.

En la [Tabla 9](#) se encuentran resumidos los principales parámetros de las propiedades texturales de los materiales ternarios con distintos porcentajes en peso de GnPs calculadas a partir de las isothermas. La estimación de las áreas superficiales se llevó a cabo por medio de la ecuación de Brunauer, Emmet y Teller. Se esperaría que el

aumento de las propiedades fuera de manera lineal a la par del incremento de contenido de las GnPs, pero esa relación lineal es inexistente, así mismo se observa que el material que mostro mejores propiedades texturales es el TAG5 con un área superficial de 379.3 m²/g y un diámetro y volumen de poro de 54.53 Å y 0.7 cm³/g.

Tabla 9. Parámetros texturales de los materiales ternarios.

Material	Área superficial SBET (m ² /g)	Diámetro de poro Adsorción BJH (Å)	Volumen de poro Adsorción BJH (cm ³ /g)
TAG1	236	46.69	0.36
TAG2	319.3	46.34	0.513
TAG3	295.3	61.91	0.598
TAG4	324.9	43.31	0.472
TAG5	379.3	54.53	0.700
TAG6	339.8	60.13	0.701

3.3 Fisisorción de N₂ TiO₂

Durante la realización de la técnica de fisisorción se observó que el material de TiO₂ manifestó un comportamiento en la forma de su isoterma muy diferente en comparación con los resultados de los demás materiales, por lo que se optó por realizar nuevamente la síntesis y caracterización de este material.

Se realizó por segunda vez la fisisorción en la cual el material volvió a presentar una isoterma diferente por lo cual se decidió sintetizar nuevamente el material.

El TiO₂ se repitió la síntesis por el mismo método (sol-gel) bajo las mismas condiciones y se efectuó de nuevo la caracterización por fisisorción de N₂ para encontrar diferencias o similitudes en las isotermas resultantes esperando descartaran errores en la

medición, en la preparación de la muestra para la caracterización o en la síntesis, pero nuevamente mostraron la misma isoterma y el mismo tipo de histéresis.

Se caracterizaron los dos materiales de TiO_2 por cuarta ocasión con distintas condiciones. Las condiciones que se modificaron ocurrieron durante el proceso de desgasificación.

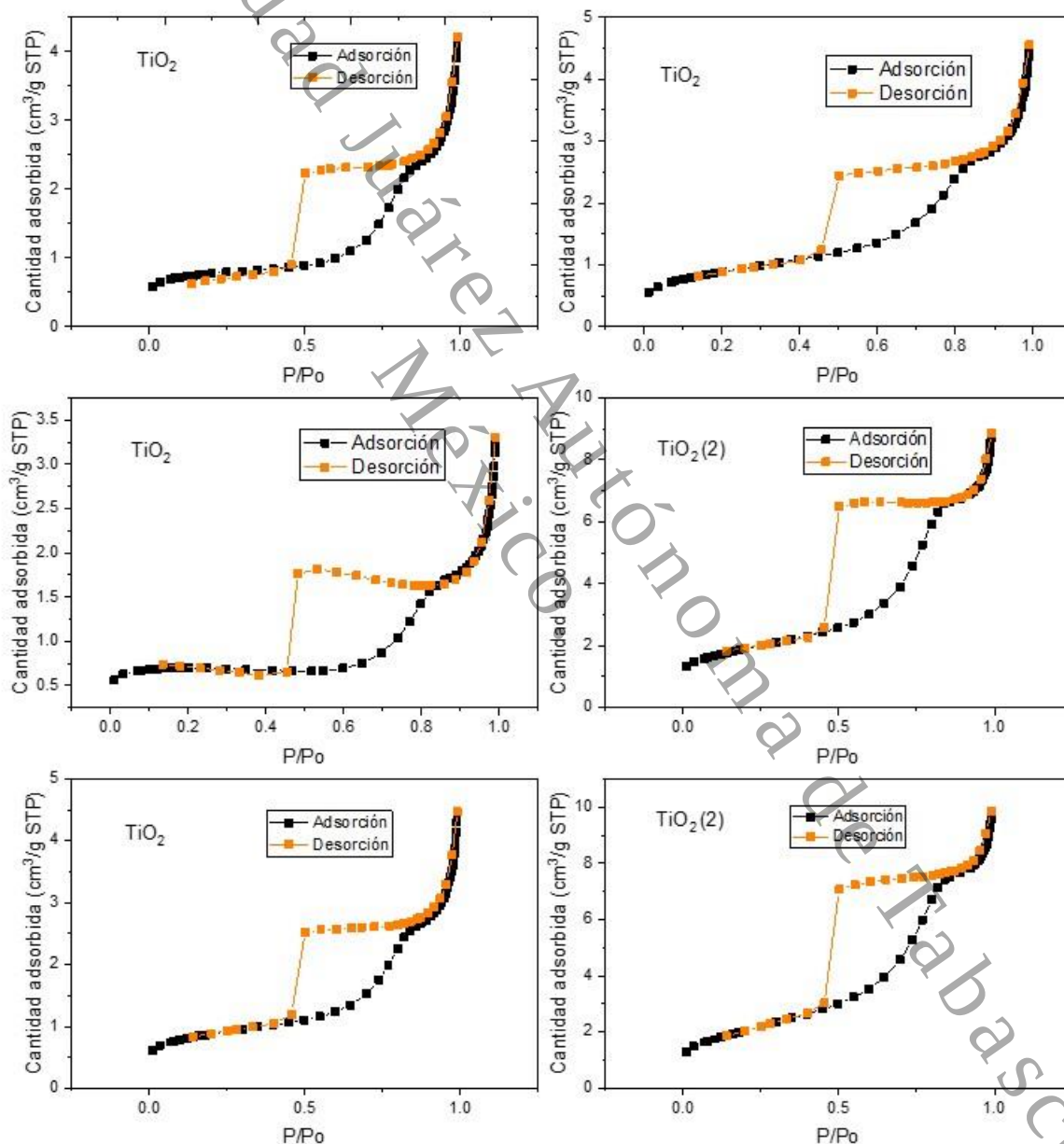


Figura 13. Isothermas de fisisorción del material de TiO_2 .

La [Tabla 10](#) ilustra el área superficial, tamaño de poro y volumen de poro obtenidos por el material de TiO_2 en las diversas caracterizaciones realizadas, siendo el ultimo material estudiado el que mostro los valores más altos con un área superficial de $7.33 \text{ m}^2/\text{g}$.

Tabla 10. Valores obtenidos de la técnica de fisisorción para el material TiO_2 .

Materiales	Área superficial SBET (m^2/g)	Tamaño de poro Adsorción BJH ($\text{\AA}$)	Volumen de poro Adsorción BJH (cm^3/g)
TiO_2	2.6	100.67	0.004
TiO_2	3.19	72.04	0.005
TiO_2	2.3	101.7	0.002
TiO_2 (2)	6.6	72.6	0.011
TiO_2	3.07	80.7	0.004
TiO_2 (2)	7.33	64.2	0.012

Las primeras condiciones en las que se realizó la caracterización del material fueron de 30°C a 120°C y se mantuvo ahí durante 30 min y finalmente se elevó la temperatura hasta 300°C durante 2 h. Por su parte el segundo material caracterizado tuvo una transición de los 25°C a 60°C durante 30 min, de los 60°C a 80°C igualmente 30 min y por último de los 80°C a los 120°C en la cual se mantuvo durante 12h.

Se efectuó una desgasificación más lenta para verificar si con estas modificaciones había un cambio en las isothermas, lo cual se descartó, pero se vio una mejora en el área superficial de ambos materiales.

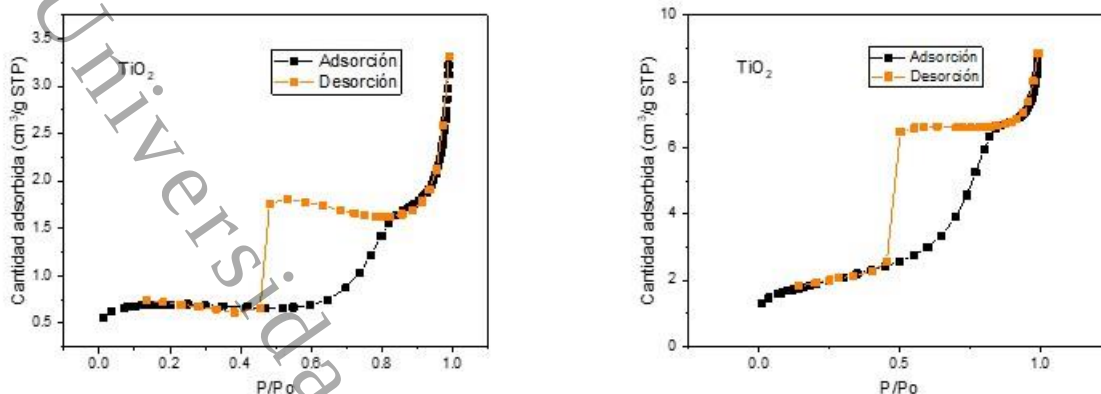


Figura 14. TiO_2 caracterizados a diferentes condiciones.

En la [Tabla 11](#) se aprecian las condiciones usadas para el TiO_2 por medio de la técnica de fisisorción de N_2 .

Tabla 11. Condiciones para la fisisorción de TiO_2 .

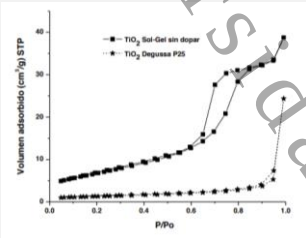
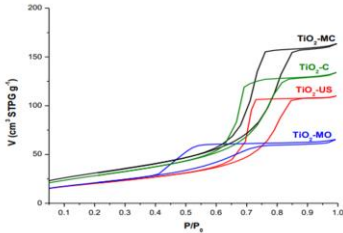
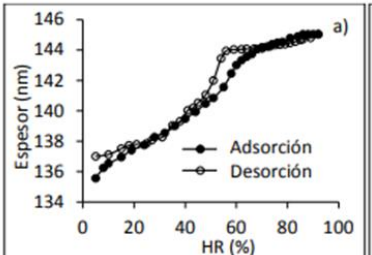
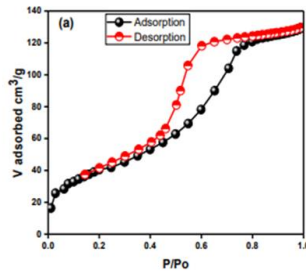
1ras condiciones TiO_2 (2)			2das condiciones TiO_2 (3)		
Temperatura (°C)	Rampa (°C/min)	Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Rampa (°C/min)	Tiempo (min)
30	5	1	60	5	30
120	5	30	80	5	30
300	5	120	120	5	720

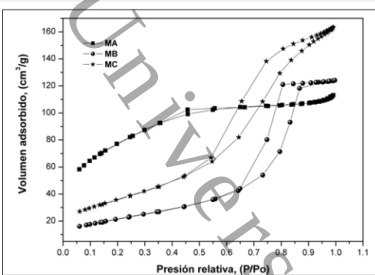
A la par que se realizaban las caracterizaciones y se iban obteniendo resultados parecidos en todos los materiales, se revisaba la literatura para comprobar si los resultados obtenidos correspondían con los antecedentes estudiados.

En la [Tabla 12](#) se muestran diferentes artículos estudiados donde se aprecia que los autores obtuvieron para el TiO_2 isothermas similares, así como también se muestra el método de síntesis efectuado y la razón por la cual se produjo ese tipo de isoterma. Por

lo que se concluyó que el resultado presentado en la caracterización de fisisorción de nuestro dióxido de titanio es el correcto.

Tabla 12. Isotermas estudiadas en la literatura.

Isoterma	Método	Justificación	Ref.
	Sol-gel	Se relacionó la isoterma a matrices sólidas con poros de sección no uniforme (ósea poros como de una botella de tinta) y la formación de la estructura mesoporosa indicando que la porosidad correspondía a canales cilíndricos, formados por partículas aglomeradas de diferentes tamaños.	[45]
			[103]
			[109]
	Mediado por glicerol	Se indico que todas las NPs de TiO ₂ eran materiales mesoporosos. El ciclo de histéresis mostraba una rama de desorción más pronunciada a una presión relativa alta, típico de un material mesoporoso con una	[110]

	A partir de precipitación	distribución de tamaño de poro pequeña. Las isothermas igual mostraron un aumento, lo que indica la condensación capilar que resulta de la formación de una monocapa dentro de los mesoporos.	[111]
---	---------------------------	---	-------

3.3.1 Fisisorción de N₂ materiales calcinados a 750°C

Para el estudio de las propiedades de conductividad eléctrica de los materiales se realizó un sinterizado de los mismo donde se calcinaron a una temperatura de 750°C y nuevamente se efectuó la caracterización por fisisorción de nitrógeno para evaluar los valores resultantes de área superficial, tamaño y volumen de poro, así como también el cambio que se ejecutó dentro del material a través de este tratamiento térmico aplicado.

En la [Figura 15](#) se pueden ver las isothermas obtenidas para los materiales calcinados a 750°C, donde se percibe que demuestra una forma típica de isothermas tipo II y tipo IV, para materiales con poros macro y meso. Las isothermas tipo IV ya han sido descritas ampliamente en el apartado anterior, para las isothermas tipo II estas son propias de solidos macroporosos o no porosos donde la cantidad adsorbida aumenta de manera lineal con la presión relativa y la pendiente ascendente se debe a la adsorción en monocapa-multicapa sobre la superficie externa y estable del material, no presenta microporos ni mesoporos [100][106][107].

El tipo de ciclo de histéresis manifestado presenta un comportamiento representativo de los tipo H1 los cuales exhiben un ciclo angosto, con ramas de adsorción y desorción casi verticales y paralelas entre ellas y son característicos de los materiales con cilindros abiertos y cerrados [100][106][107][108].

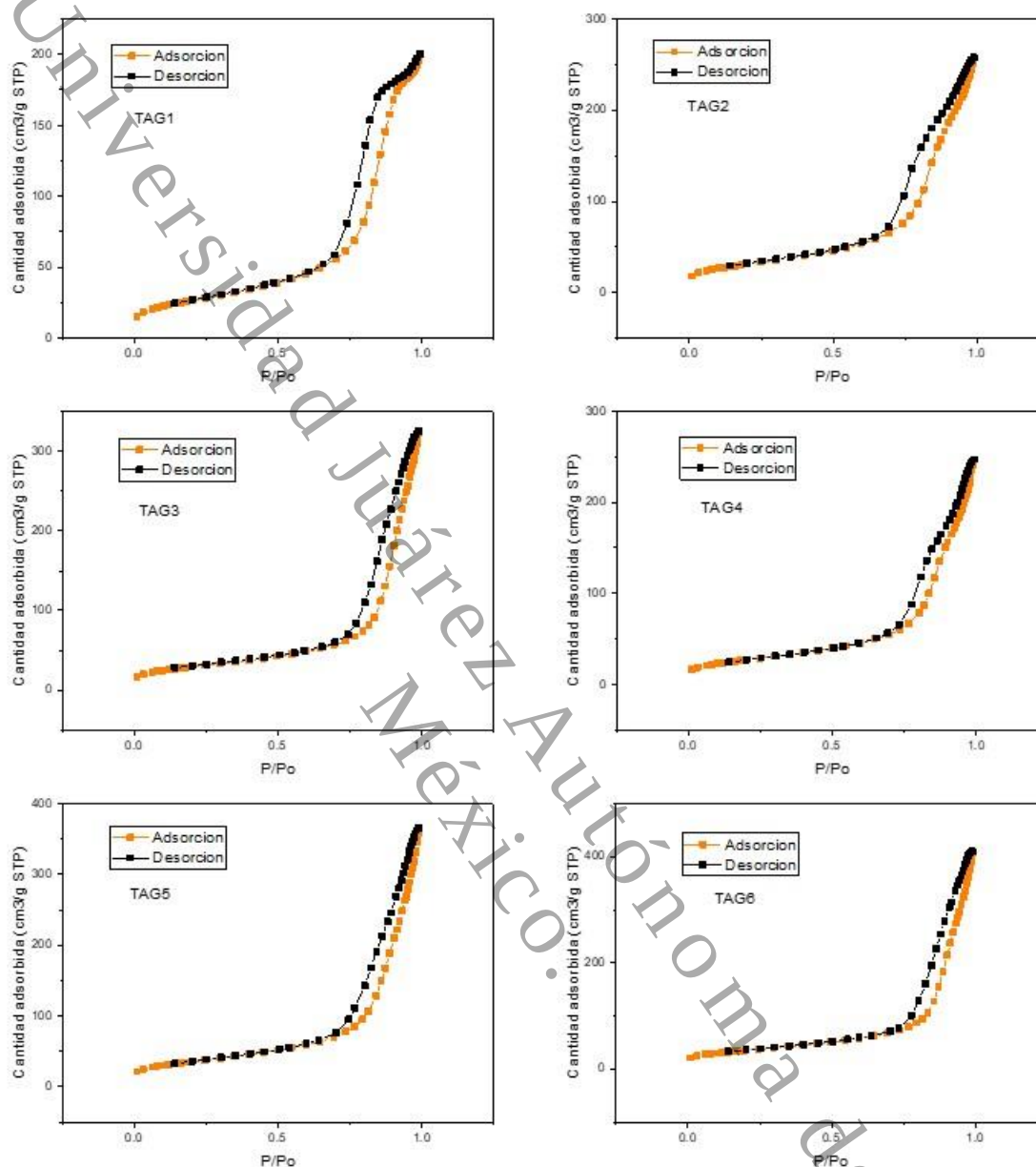


Figura 15. Isothermas de adsorción para los materiales ternarios calcinados a 750°C.

Se puede visualizar en la siguiente tabla que hubo una disminución considerablemente notoria en los valores de área superficial, tamaño y volumen de poro, siendo el material que manifestó la mayor reducción el TAG5 de 251.9 m²/g pasando de tener 379.3 m²/g a 127.4 m²/g de área superficial específica y el material menos afectado fue el TAG1 pasando de 236 m²/g a 95.24 m²/g con una diferencia de 140.76 m²/g.

Tabla 13. Valores obtenidos mediante fisisorción de N₂.

Materiales 750°C	Área superficial SBET (m²/g)	Tamaño de poro Adsorción BJH (m²/g)	Volumen de poro Adsorción BJH (cm³/g)
TAG1	95.24	111.06	0.28
TAG2	112.02	129.92	0.34
TAG3	105.67	112.76	0.4
TAG4	96.87	109.16	0.3
TAG5	127.4	141.12	0.45
TAG6	125.97	136.84	0.5

3.4 Identificación de las fases cristalinas de los materiales por DRX

El análisis de los materiales por medio de la técnica de difracción de rayos X (DRX) permite conseguir información acerca del tamaño de cristal, las tensiones de la red cristalina, la estructura atómica del material y de igual manera identificar las fases cristalinas.

La estructura cristalina del TiO₂, Al₂O₃ y del óxido mixto dependen de ciertos factores, los cuales incluyen el método de preparación y la temperatura de calcinación que se usó durante el tratamiento del material amorfo. Por este motivo, se realizó el análisis estructural por medio de la técnica de difracción de Rayos X (DRX).

La [Figura 16](#) muestra el difractograma de manera individual de los materiales TiO₂, Al₂O₃ y el óxido mixto calcinados a 500°C y de las GnPs sintetizados por el método de sol-gel.

Los patrones de difracción de rayos X de las partículas de TiO_2 manifiestan picos estrechos y de gran intensidad a 25.3° , 37.8° , 48.1° , 53.9° y 55.1° , atribuida a los planos cristalográficos (101), (040), (200), (211) y (220), respectivamente [59][37][102][103][105]. Estos picos son característicos de la fase cristalina anatasa (con estructura tetragonal) del óxido de titanio, los cuales se presentan resueltos y bien definidos en ancho e intensidad para este difractograma, la calcinación a 500°C permitió obtener mayor cantidad de cristales y una fase cristalina en lugar de una amorfa. Para el óxido de titanio la fase anatasa se considera la estructura cristalina más favorable debido a que la composición de la fase cristalina y sus defectos contribuye decisivamente en las propiedades conductoras [40].

Para la Al_2O_3 monoclinica se aprecian claramente señales anchas correspondientes a un material cristalino sin rastros de material amorfo, se identificó la fase cristalina Al_2O_3 con picos anchos y con baja intensidad en 37.6° , 45.9° , 67° de 2θ que corresponden a los planos cristalográficos (99) y (100) [59][69][112]. La estructura cristalina que presentó es de tipo espinela, sin embargo, también se ha considerado como una estructura tetragonal distorsionada. Los picos observados corresponden a una mesoestructura tipo "wormhole" (gusano) consistente con las imágenes de TEM observadas, esta fase es favorecida por el proceso de hidrólisis y condensación del método de sol- gel [113].

Para los polvos de óxidos mixtos no se identificó ningún patrón de difracción característico, en todo caso se observaron señales de materiales amorfos o con muy baja cristalinidad, es decir no existe una estructura cristalina definida [114][115]. La combinación de los materiales en el óxido mixto incita una reducción en la intensidad de las señales, consistente con una simplificación de la existencia de microdominios de esta fase [113]. Trabajos previos reportan que al no mostrarse algún patrón característico de TiO_2 o Al_2O_3 en los óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, se debe a que poseen una alta dispersión superficial el óxido de aluminio sobre el óxido de titanio, la ausencia de alguna fase cristalina se atribuye a interacciones fuertes entre los óxidos [116].

El patrón de difracción de rayos X de las GnPs, revela un pico intenso en torno a los $26,5^\circ$ correspondientes a la familia de planos (002), del carbono y confirma fuertemente

el grafeno, este pico intenso puede estar relacionado al empaquetamiento o apilamiento de las láminas del material [1][7].

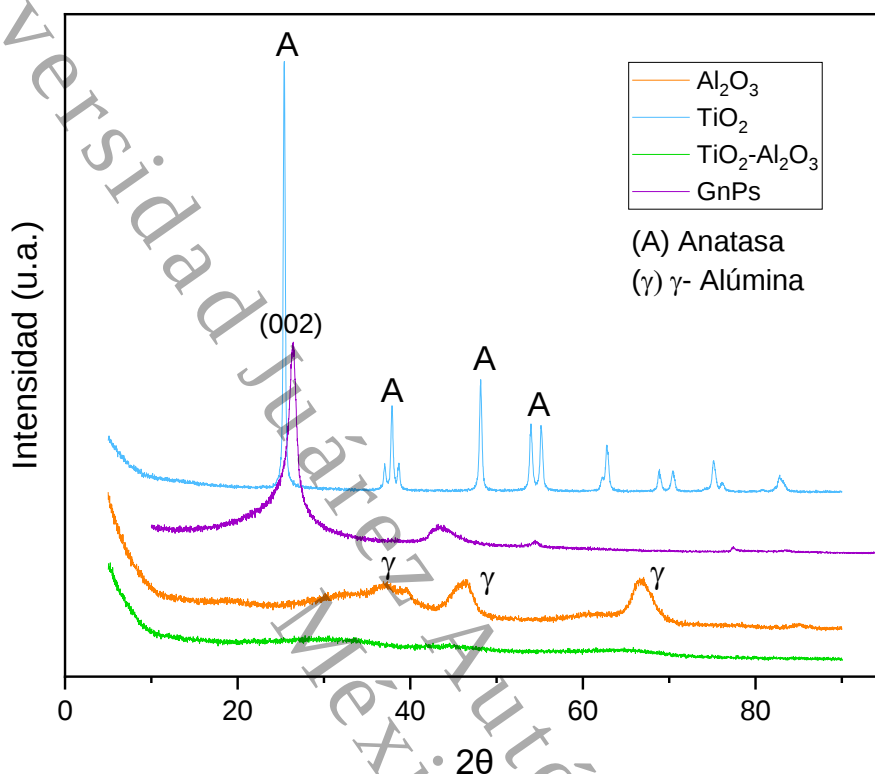


Figura 16. Difractograma de los materiales de referencia.

Mientras que para los materiales con distintos porcentajes de nanoplaquetas mostrados en la [Figura 17](#) los patrones de DRX presentan picos de difracción muy anchos en los 26.5 grados perteneciente al plano primitivo de la estructura gráfica (002) el cual se refiere a una estructura altamente apilada con espacios entre las capas simples de grafeno pero existe una superposición entre la reflexión más intensa de la fase anatasa con índice de Miller (101) a 25.3° grados y las reflexiones de la gama-alúmina a 67° con el plano (100).

Esto revela que no se produce ninguna formación de fase entre las GnPs y el óxido mixto, lo cual puede atribuirse a la baja fracción de peso de la GnPs en la matriz del compuesto.

Los difractogramas de los materiales compuestos son bastante amorfos y con similitudes al correspondiente óxido mixto al punto de traslaparse unos con otros. Aparentemente la adición de GnPs no exhibió ninguna modificación significativa en los patrones de difracción con respecto a los óxidos mixtos sin la aportación de este material gráfeno, sin embargo, podemos encontrar picos que se ensanchan y también disminuyeron la intensidad y por lo tanto baja cristalinidad. Estos picos son correspondientes a las fases gama y anatasa, por lo que se puede deducir que las GnPs en $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ presentan una dispersión alta en la superficie y/o interactúa fuertemente dentro de la matriz del óxido mixto.

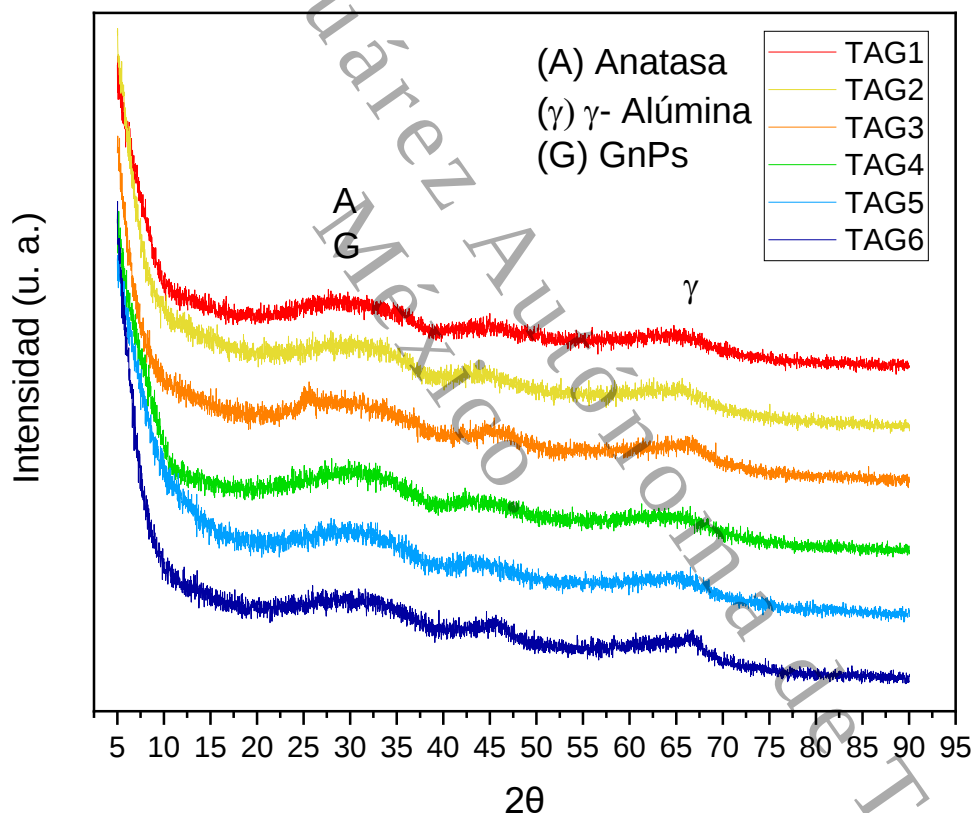


Figura 17. Difractograma de los materiales ternarios calcinados a 500°C.

3.4.1 DRX materiales ternarios sinterizados a 750°C.

Se realizó la técnica de DRX para evaluar las fases obtenidas en los materiales después del sinterizado y analizar el cambio resultante de estos.

En el siguiente difractograma mostrado en la [Figura 18](#), se visualiza una forma cristalina definida por picos a diferencia de las estructuras exhibida por los materiales calcinados a 500°C que presentaban formas amorfas.

Los picos manifestados son característicos de las fases cristalinas anatasa y rutilo para el TiO_2 y gamma para el material Al_2O_3 . Para la anatasa se presenta un pico intenso en el ángulo de difracción 25.1 perteneciente al plano (101) que parece ir decreciendo aleatoriamente, de igual manera se encontró otro pico en el ángulo 48 que corresponde al plano (200). Se aprecia un pequeño pico para la fase Al_2O_3 en el ángulo de difracción cercano a los 68. Debido a que después de los 500°C comienza a cristalizar la fase rutilo, el sinterizado permitió que el material sufriera un reacomodo interno otorgándole así un mejor reordenamiento cristalino en el cual se exhibe esta nueva estructura correspondiente al rutilo tetragonal donde se observan los planos principales para esta fase (110), (101) y (211), ubicados en los ángulos 27.28, 36.16 y 54 respectivamente, además las fases anatasa y rutilo coexisten entre los 500°C y 900°C, asimismo se aprecia que los picos referentes a la estructura del rutilo se favorecen con respecto al contenido de GnPs mostrando mayor intensidad y definición de los mismo y por el contrario el pico intenso de la anatasa va decreciendo a la par que aumenta el del rutilo [34][112][117][118][119][120].

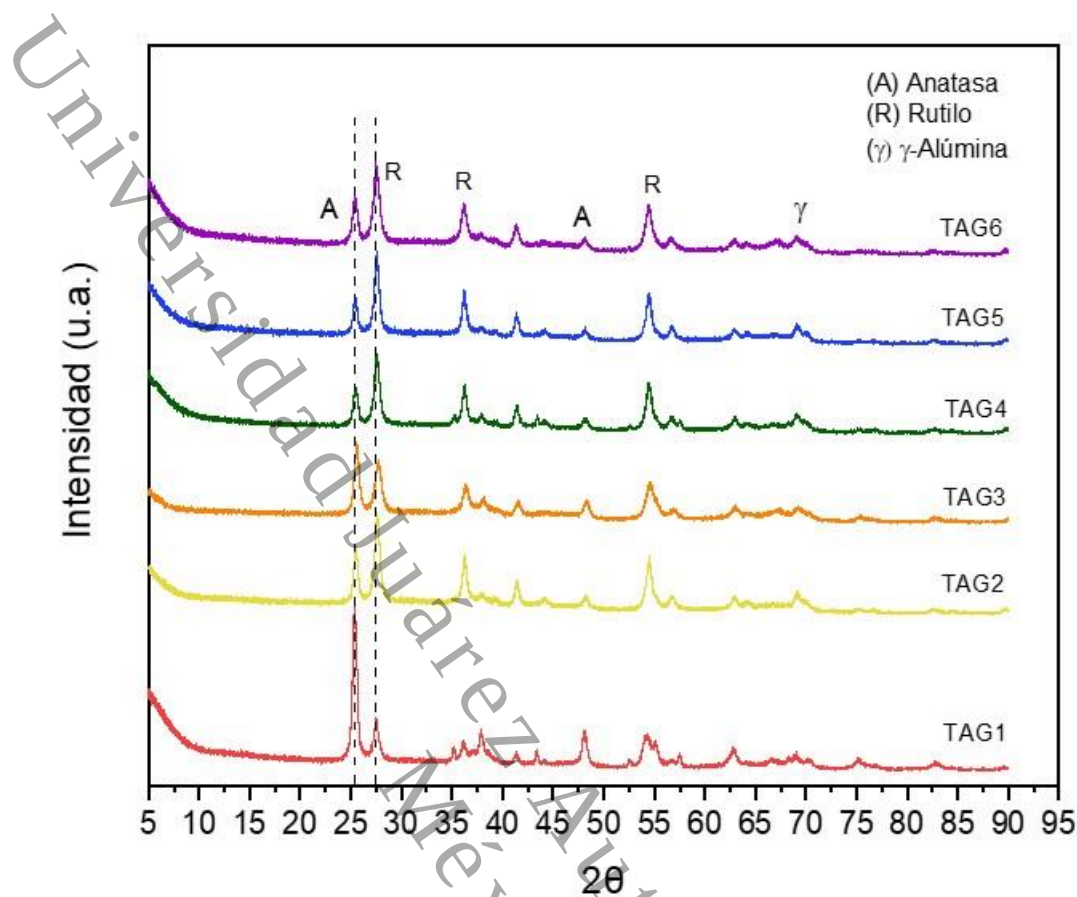


Figura 18. Difractograma para los materiales sinterizados a 750°C.

3.5 Propiedades morfológicas SEM

Para complementar los resultados obtenidos en el análisis de propiedades texturales la morfología de los materiales sintetizados en el presente trabajo se estudió mediante la técnica de caracterización microscópica electrónica de barrido, debido a que el SEM explora la superficie de la muestra punto por punto [48][121].

En las nanopartículas de óxido de titanio se encontró una geometría definida reportada por la literatura donde se observan partículas con formas cuasi-esféricas y presentaron estructuras cristalinas de la fase anatasa principalmente de forma tabular, parece que las partículas cuasi-esféricas que se encuentran formadas por compactos agregados de

nanocristales exhiben un tamaño bastante homogéneo lo cual puede atribuirse a una distribución porosa [21][40][122].

Para la alúmina se presentaron aglomerados de diferentes tamaños y las partículas son irregulares, pero con bordes rectos, lisos y redondeados característicos de la alúmina [57][59][122][123].

Mientras que, con el óxido mixto, se observaron partículas grandes que no presentan geometrías esféricas ni tampoco son totalmente amorfos son más bien esponjosa parecida a un algodón o a una nube.

Se puede apreciar una buena conformación de ambos óxidos debido a que no se ve como si simplemente un material estuviera adherido a otro.

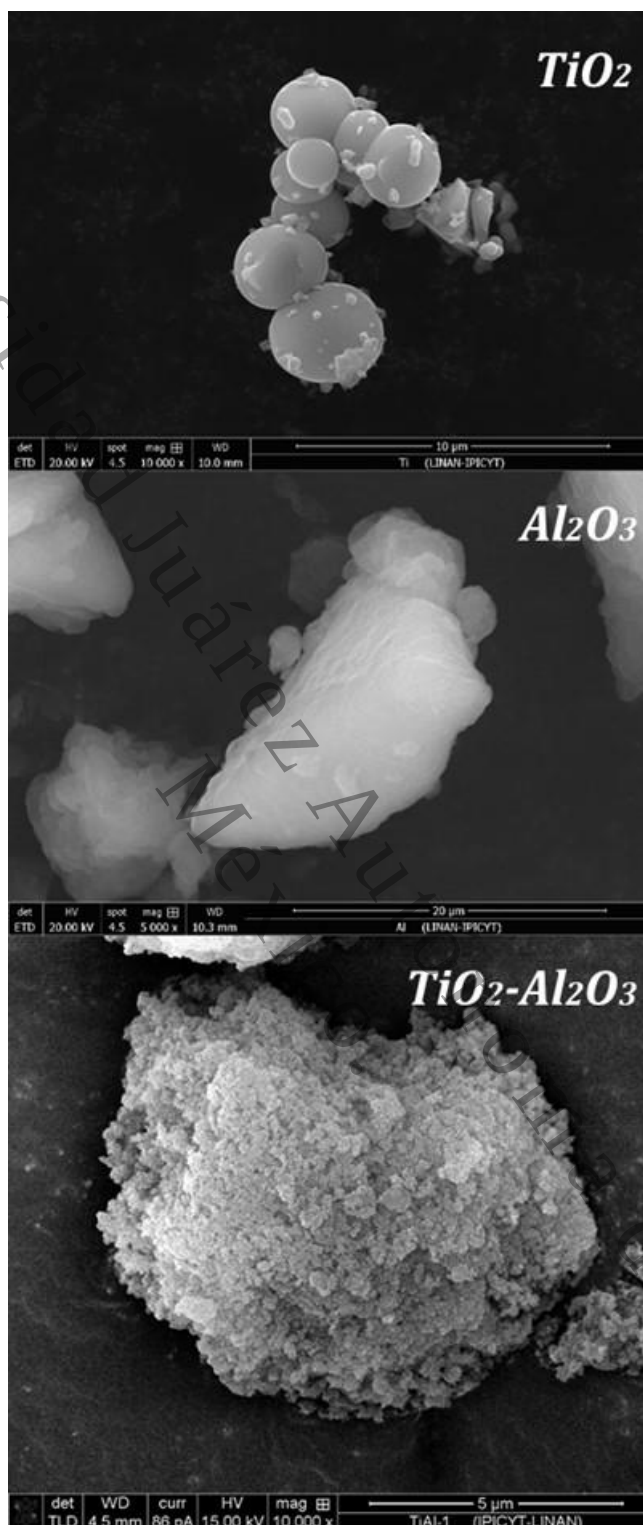


Figura 19. Microscopia electrónica de barrido de los materiales de referencia.

El tratamiento previo que se le dio a las GnPs en el método sol-gel, el cual fue la ultrasonificación se realizó con la intención de que las capas de este material se separaran de tal forma para que el titanio y la alúmina se adhirieran a las GnPs de forma homogénea y no se pegaran alrededor como si el material estuviera simplemente empanizado o se pegaran los óxidos mixtos solo en el exterior de las partículas de GnPs.

Todas las caracterizaciones de SEM de los materiales con diferentes porcentajes de GnPs mostraron morfologías y partículas bastantes parecidas.

Las imágenes de los materiales problema muestran dos fases una donde se observan laminas empalmadas de GnPs y otra en la que se aprecian grumos de lo que puede suponer son GnPs con cargas bajas, de igual manera los bordes de las partículas son corrugados y no rectos ni circulares como los de la alúmina y titanio puros respectivamente. La aparecía en algunos casos parece esférica pero no es así, no parece raro que no exista cambios abruptos en la morfología puesto que esto se puede deber a los cuidados con los que se realizó la síntesis. El óxido mixto es un material de base homogénea, no se encuentran segregados, sino que recubren los cúmulos de GnPs, las superficies forman curvaturas.

En la [Figura 20](#) se observan las micrografías resultantes de los materiales ternarios.

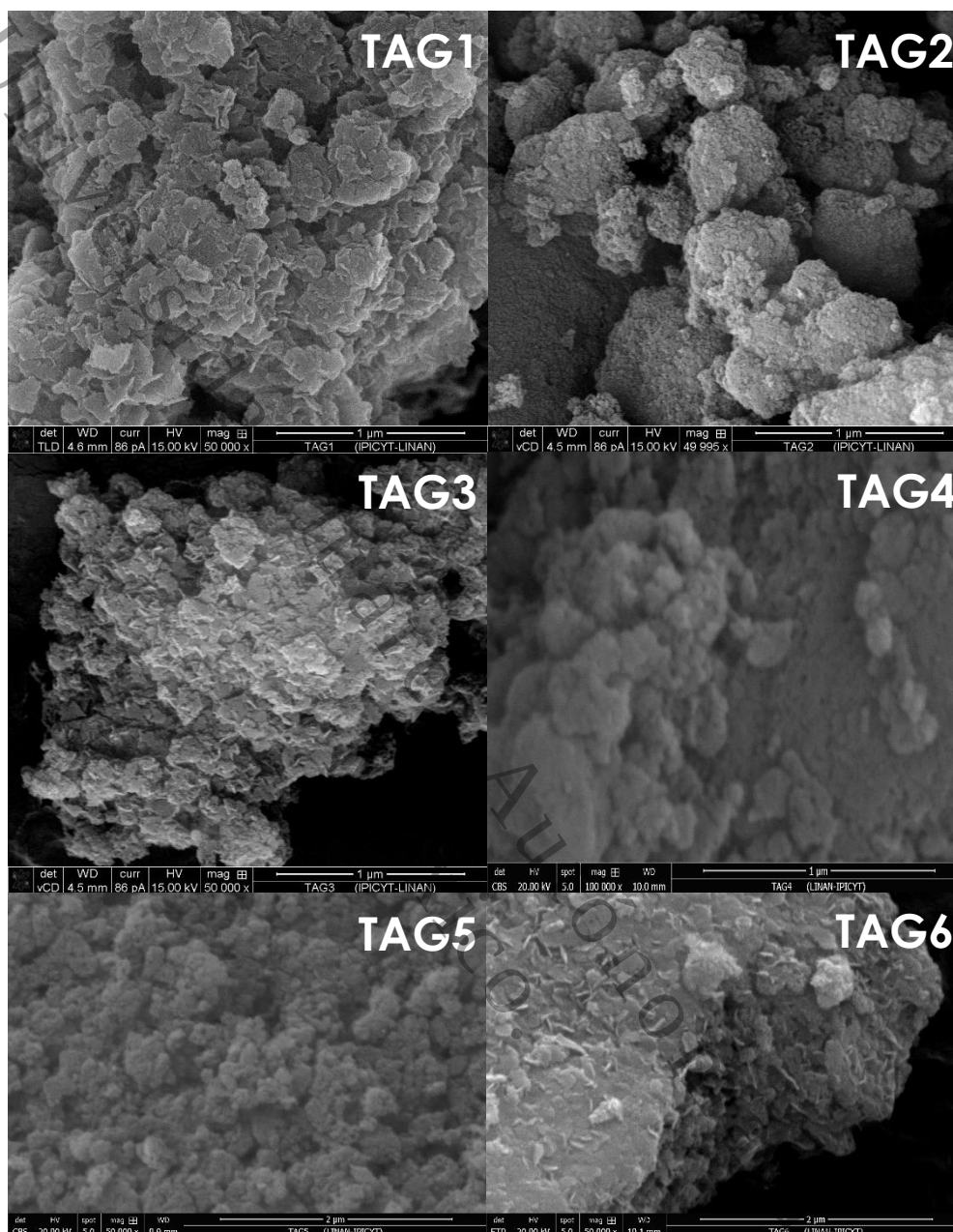


Figura 20. Microscopia electrónica de barrido de los materiales con diversas proporciones de GnPs.

3.6 Determinación de los grupos funcionales superficiales por medio del TGA.

El análisis termogravimétrico es una técnica en la que se indica la pérdida o ganancia de masa que tiene un material en función de la temperatura en una atmósfera controlada.

En el siguiente termograma presentado en la [Figura 21](#) se observan las curvas de pérdida de peso de las muestras con respecto al tiempo y temperatura donde se pueden apreciar dos segmentos con pérdidas de masa significativa. En el primer tramo que se da entre la temperatura ambiente y 250°C es donde se genera la mayor pérdida de masa la cual está asociada a la eliminación de agua fisisorbida en la superficie de los materiales ósea la deshidratación del material [6][23].

La gran pérdida de peso inicial corresponde a la eliminación de moléculas no estructurales retenidas en el precursor puesto que posterior a los 250°C en la mayoría de los materiales no se observan variaciones de masa significativas [34].

Para el óxido mixto la primera etapa describe la desorción de agua cuando los polvos son calentados a partir de la temperatura inicial, mostrando una cantidad decreciente de agua ya que la alta pérdida de peso se debe a la presencia de más agua asociada a la alúmina hidratada. La segunda etapa de la pérdida de peso demuestra la desorción de grupos hidroxilos. Varios estudios han reportado que a una temperatura entre 350 y 450°C comienza la descomposición del carbono amorfo de los materiales de carbono [23].

Por su parte el único material que demostró un comportamiento diferente fue el TiO_2 el cual manifestó que el proceso de descomposición de este material empieza a partir de los 400°C. La primera etapa del análisis revela una amplia estabilidad térmica, mientras que a partir de los 400°C se observa una pérdida de peso relacionada con la pirolisis oxidativa de los grupos orgánicos, la pérdida de grupos funcionales [1][34]. Los enlaces formados en la etapa de polimerización de Ti-O-Ti son eliminados por evaporación [102].

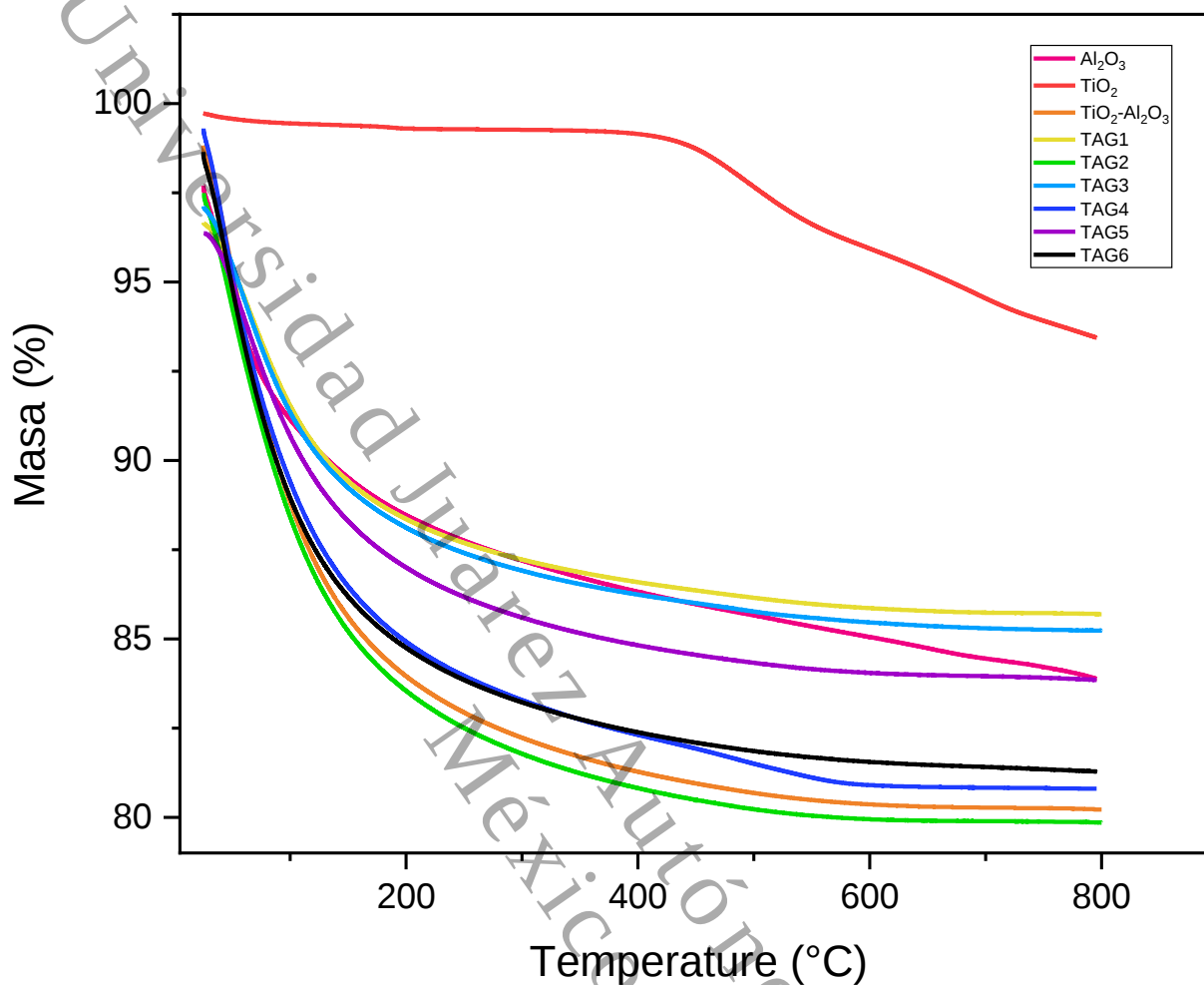


Figura 21. Termograma de los materiales calcinados a 500°C.

En la [Tabla 14](#) se puede apreciar que el mayor porcentaje de peso perdido es de 18.90% que va desde la temperatura ambiente hasta los 795 °C y corresponde el material compuesto TAG2 siendo este el material con el menor peso resultante.

Tabla 14. Cantidad de peso perdida de los materiales.

Materiales	Pérdida de masa (%)	Masa actual (%)
TiO ₂	6.29	93.44
Al ₂ O ₃	14.14	83.88
TiO ₂ - Al ₂ O ₃	18.82	80.22
TAG1	11.34	85.69
TAG2	18.90	79.85
TAG3	12.24	85.23
TAG4	18.63	80.80
TAG5	12.98	83.85
TAG6	17.59	81.28

3.7 Caracterización microscópica utilizando TEM

Con el fin de apoyar los resultados recabados con los estudios de difracción de rayos X y obtener la distribución del tamaño de cristal, se realizó el análisis de los materiales preparados mediante la técnica de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM). El principal objetivo fue observar la morfología y la estructura de los materiales sintetizados, así como también ratificar la existencia de las fases cristalinas detectadas mediante DRX, analizar y determinar la distribución, la forma y el tamaño de las nanopartículas cristalinas que componen las muestras [40].

Para el TiO₂ que se puede observar en la [Figura 22](#) el proceso de síntesis permitió obtener óxido de titanio cuasi-esférico con un tamaño relativamente pequeño de orden de unos 10 nm o menor, estas partículas exhiben estructuras cristalinas de la fase anatasa principalmente de forma tabular que tienden a aglomerarse. Las muestras de menor tamaño de partícula tienen una mayor relación superficie/volumen.

Mientras que para las muestras de la alúmina se manifestó una estructura característica del material en el cual se observan partículas con forma de agujas.

La morfología de las micrografías TEM de las muestras compuestas exhiben características mesoporosas y una distribución homogénea en los dos óxidos mixtos con un tamaño de partícula de unos 20 nm. Durante la conformación de los óxidos se presentan partículas amorfas o no uniformes, las cuales se comprueban con la técnica de DRX.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

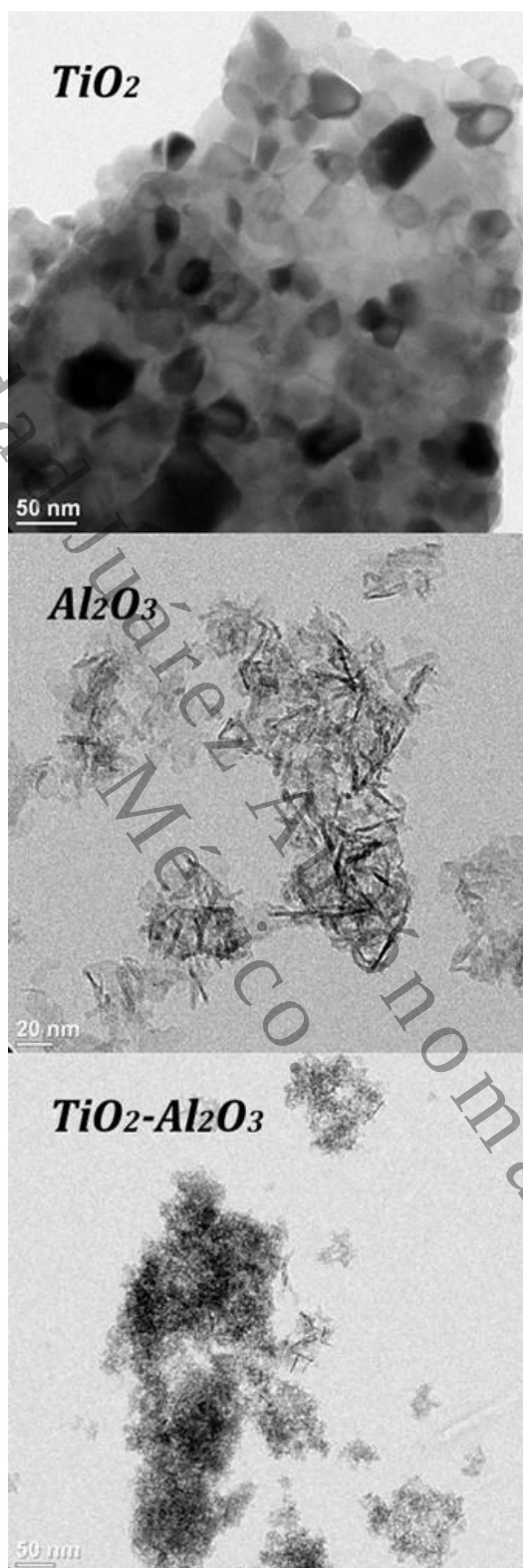


Figura 22. Microscopía electrónica de transmisión de los materiales de referencia.

2

La microscopía electrónica de transmisión también se utilizó para analizar los cambios en la morfología del $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y la distribución del tamaño de las nanoplaquetas de grafeno.

En la Figura 23 se observa la morfología de las nanoplaquetas de grafeno las cuales se aprecia como placas fijadas unas con otras, pero en estas imágenes se observa que las GnPs se adhirieron al material, pero no le otorgaron ningún tipo de forma al ser muy pequeña la adición de estas. Las GnPs tienen una gran relación de aspecto, lo que puede contribuir a mejorar el área de contacto con el compuesto.

En el último material con la mayor cantidad de GnPs la cual fue de 1% en peso se observan las partículas en forma de agujas típicas de la alúmina a pesar de que en este material parece resaltar esta estructura de agujas cabe resaltar que esta morfología la podemos encontrar en todos los materiales.

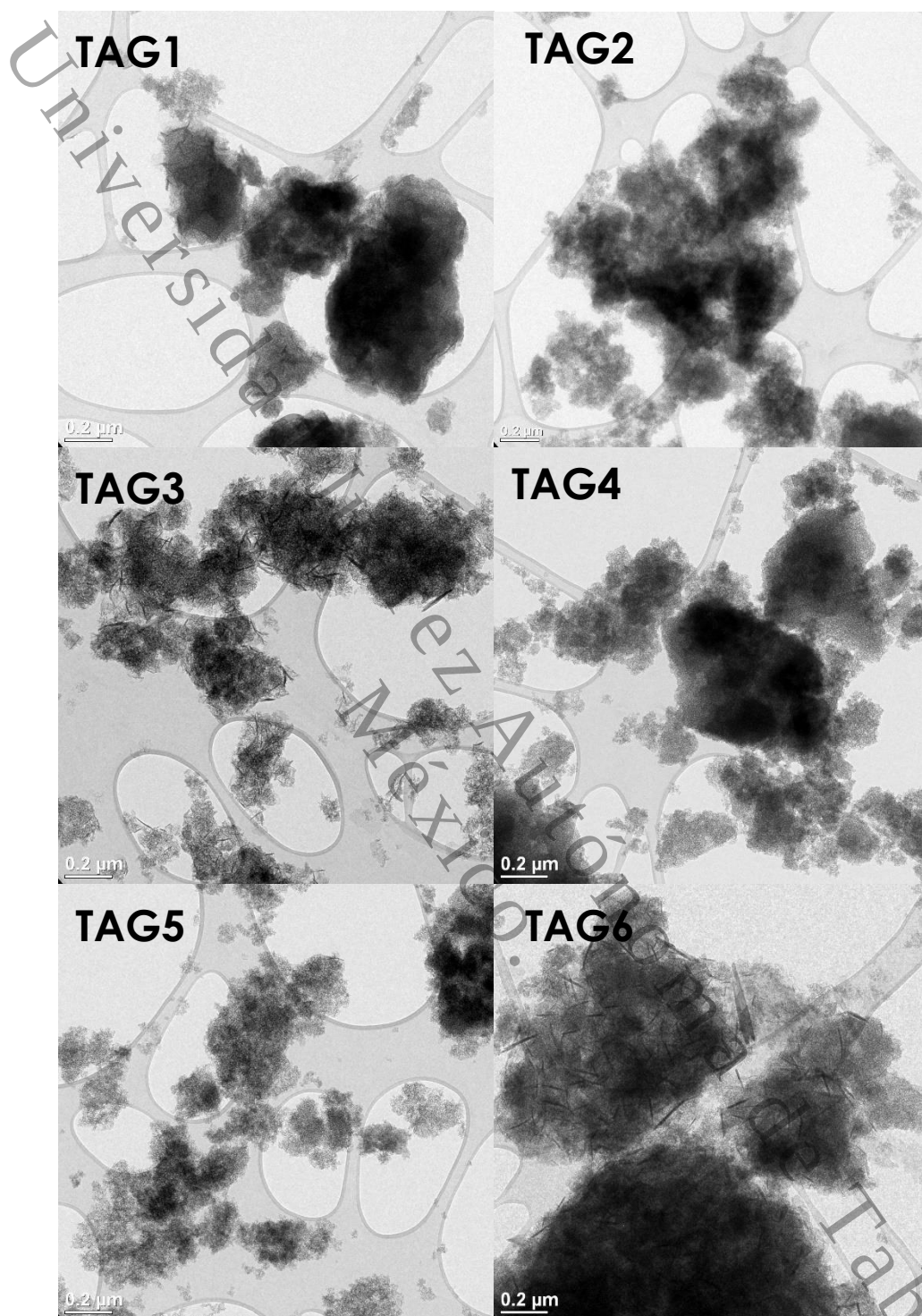


Figura 23. Microscopia de los materiales con diversas proporciones en peso de GnP.

3.7.1 TEM de los materiales sinterizados a 750^aC

Las micrografías obtenidas para los materiales de referencia sinterizados a 750^aC se muestran en la [Figura 24](#) en estos se puede apreciar una mejor formación de las estructuras de anatasa y rutilo para el titanio y gamma para la alúmina.

Las morfologías negras con bordes blancos y las blancas con bordes negros se debe al contraste y al grosor de la muestra, al adquirir el centro de estas muestras otro color significa que posee otro grosor por lo cual se sugiere que las partículas podrían ser huecas o menos densas haciendo que la transmisión de los electrones ocurra de diferente manera en contraparte con la periferia de la muestra.

Para el material Al₂O₃ se sigue apreciando una morfología amorfa sin embargo es importante recalcar que existe una mayor presencia de agujas esto atribuido a la estructura anatasa.

En el óxido mixto se puede distinguir la coexistencia de las dos fases de los materiales de titanio y alúmina y no se perciben diferencias con respecto al sinterizado.

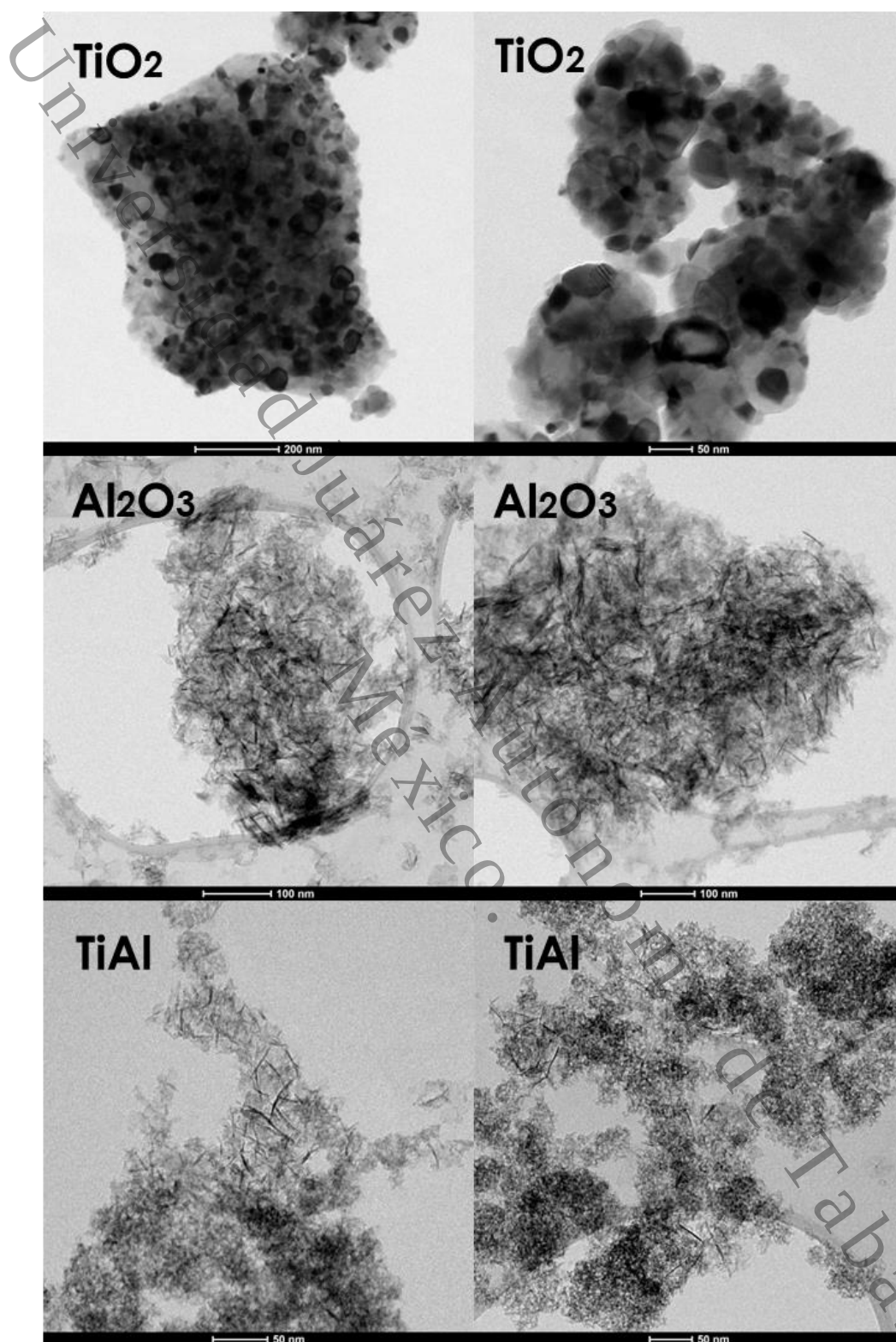


Figura 24. Morfología adquirida por TEM de los materiales de referencia.

Los materiales con diferentes porcentajes de nanoplaquetas visualizados en la [Figura 25](#) siguen presentando estructuras amorfas con una buena conformación de los óxidos mixtos junto con el material grafitico, en donde se muestran las estructuras de agujas pertenecientes al material Al_2O_3 , no es posible divisar las GnPs ya que se encuentran bien cubiertas del material mixto, además de estar dispersas y degradadas dentro del material ternario por lo cual es difícil hallarlas aisladas.

De igual manera las morfologías manifestadas no exhiben diferencias notables en comparación con los materiales compuesto que no sufrieron la sinterización a 750°C .

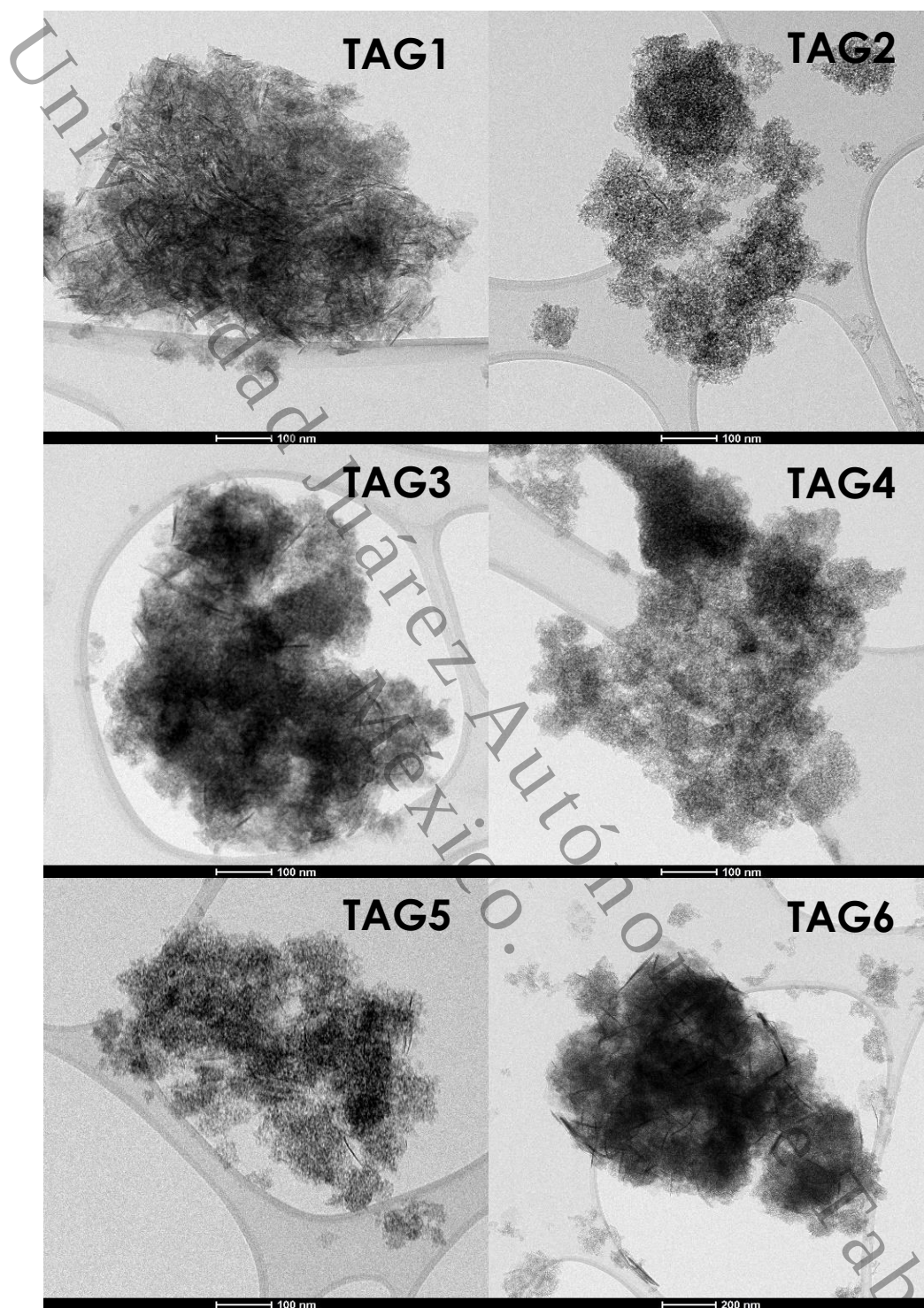


Figura 25. Imágenes de TEM de los materiales ternarios.

3.8 Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-VIS)

Esta espectroscopia fue utilizada para describir el comportamiento electrónico que presenta la estructura de los semiconductores por medio de la determinación de la longitud de onda a la cual el material trabaja [124][125].

Los espectros de absorción UV-Vis de los materiales de referencia se encuentran graficados en la [Figura 26](#), donde se observa que la absorción comienza a 406 nm, lo que sugiere una absorción débil en la región visible. El material Al_2O_3 exhibe la absorbancia más baja la cual se encuentra entre los 310 y 725 nm este espectro es típico de un material aislante correspondiente a grupos Al-O, de igual manera presenta un pico débil cerca de 265 nm, esta señal se relaciona con la presencia de una alta densidad de defectos e impurezas en la estructura del material [61][126][127][128]. La señal observada se atribuye a la transferencia de carga del orbital O 2p al orbital Al 3s del óxido de aluminio que corresponde a la excitación de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción [129][128].

El TiO_2 al presentar cristales de tamaños nanométricos exhiben un comportamiento de semiconductor directo lo que da lugar a espectros con transiciones directa presentando un espectro similar a los reportados en la literatura con una forma aguda en el decrecimiento de la intensidad de absorción para longitudes de onda inferiores a 400 nm, que pertenecen al espectro ultravioleta ya que para el caso de la anatasa se espera que el borde de absorción se encuentre alrededor de los 244-325nm [40][130][131][132][133][134].

Las bandas manifestadas por el TiO_2 están relacionadas con la transferencia de carga de O^{2-} a Ti^{4+} y pertenecen a la excitación de electrones de la banda de valencia del O del orbital 2p a la banda de conducción que surge de los estados no ocupados del Ti en el orbital 3d, este tipo de transferencia son características del TiO_2 en la fase anatasa [59]. Cualquier radiación de estas características tendrá la capacidad de generar pares de electrón-hueco en el semiconductor [124][135]. Las bandas de absorción entre los 205 y 215 nm pueden ser atribuidas a especies disueltas aisladas de óxido de titanio

que se encuentran coordinadas tetraédricamente y para aquellas que se ubican a $\lambda > 250$ nm se asocian a centros de Ti(IV) en coordinación penta y octaedral los cuales pueden proporcionar información de la estructura de las nanopartículas [136].

Por su parte para el sistema mixto de titania-alúmina se experimentó una absorción hacia la región UV mostrando dos bandas de absorción ancha de 200 a 240 y 260-340 nm, estas bandas pueden estar asociadas con la morfología de las partículas de óxido de titanio que se han formado en la superficie de la alúmina, que son consistentes con los resultados de DRX [59][114][137][133][138]. Se puede ver el efecto que tiene el óxido de aluminio sobre el óxido de titanio, esto significa que la presencia del óxido de aluminio afecta en la estructura de óxido de titanio, esto debido a que los orbitales con carácter Ti3d y Al3p se mezclan en la banda de conducción y esto causa el desplazamiento hacia longitudes de onda menores, por esta razón el óxido mixto TiAl experimento una absorción hacia la región UV a 367 nm y una mayor absorción respecto del TiO₂ [139][128]. Por ultimo las GnPs, al ser un material de cuerpo oscuro, manifiestan un comportamiento en el que absorben en todo el espectro.

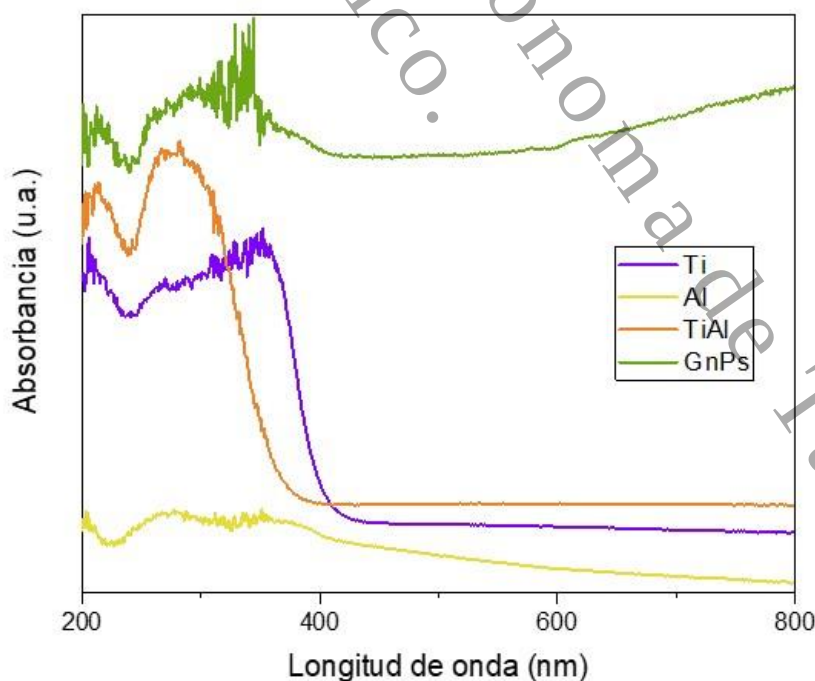


Figura 26. Espectros de los materiales de referencia.

En la [Figura 27](#) se presentan los espectros de absorción para las distintas muestras de los materiales compuestos donde se aprecia de forma muy notoria la absorción en la región UV, donde la máxima absorción se encuentra ligeramente desplazada hacia la región visible en comparación con el material de óxido mixto TiAl (titania-alúmina) obteniendo una absorbancia cercana a los 420 nm, estas fuertes absorciones de luz en longitudes de onda alrededor de los 400 nm puede ser atribuida a las transiciones de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción pertenecientes al TiO_2 [140][141]. No se observó un aumento de la absorbancia ni en los bordes de absorción presentes en la región violeta. Se puede percibir una relación mínima de las características ópticas con respecto al contenido de GnPs, sin embargo, los cambios fueron más bien aleatorios y posiblemente pueda deberse a otros factores como a la naturaleza de las interacciones con el óxido mixto o a la distribución de las GnPs. La forma de la curva puede ser asociada con la cristalinidad de las muestras [135].

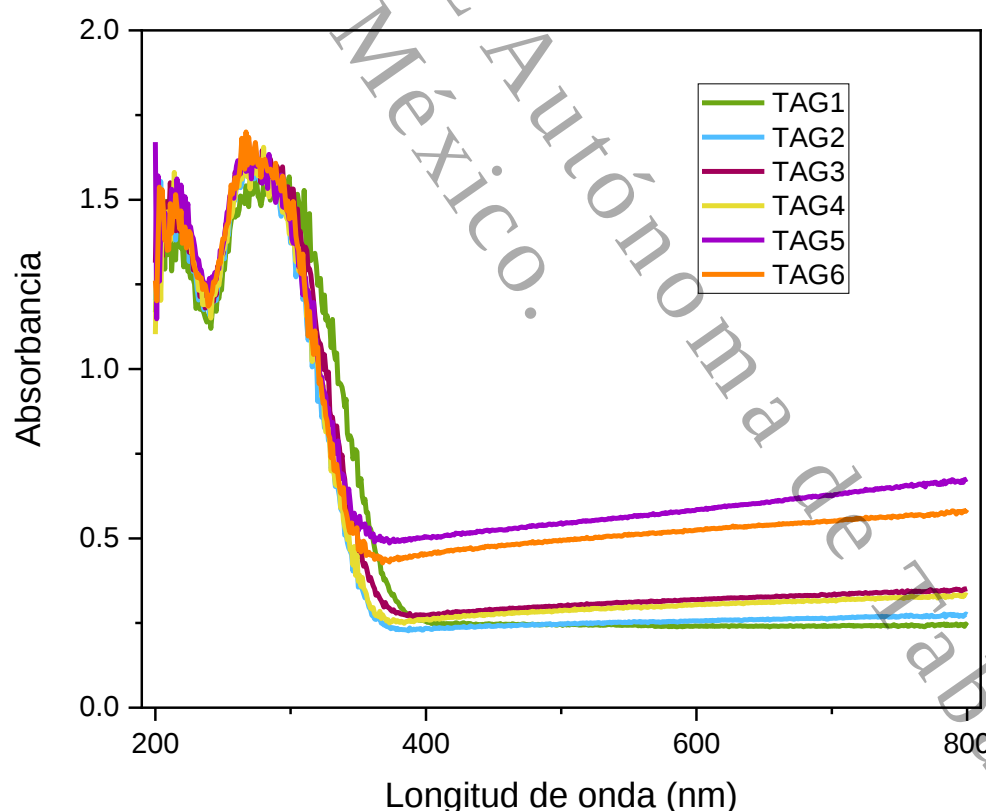


Figura 27. Espectro de los materiales con GnPs.

3.9 Medición de resistencias a cuatro puntas o método de Kelvin.

Los datos obtenidos por medio de esta técnica se graficaron y se muestran en las Figuras 28 y 29. En estas se puede observar que los materiales consiguieron líneas de tendencias similares a excepción de las pastillas de los materiales TAG4 y TAG5 las cuales mostraron un comportamiento con puntos más dispersivos.

Los datos graficados fueron corriente contra el voltaje para calcular la resistencia de los materiales y a su vez con estos datos calcular la resistividad. El material con la menor carga de GnP's no pudo ser calculado debido a que mostraba una alta resistividad a las mediciones realizadas.

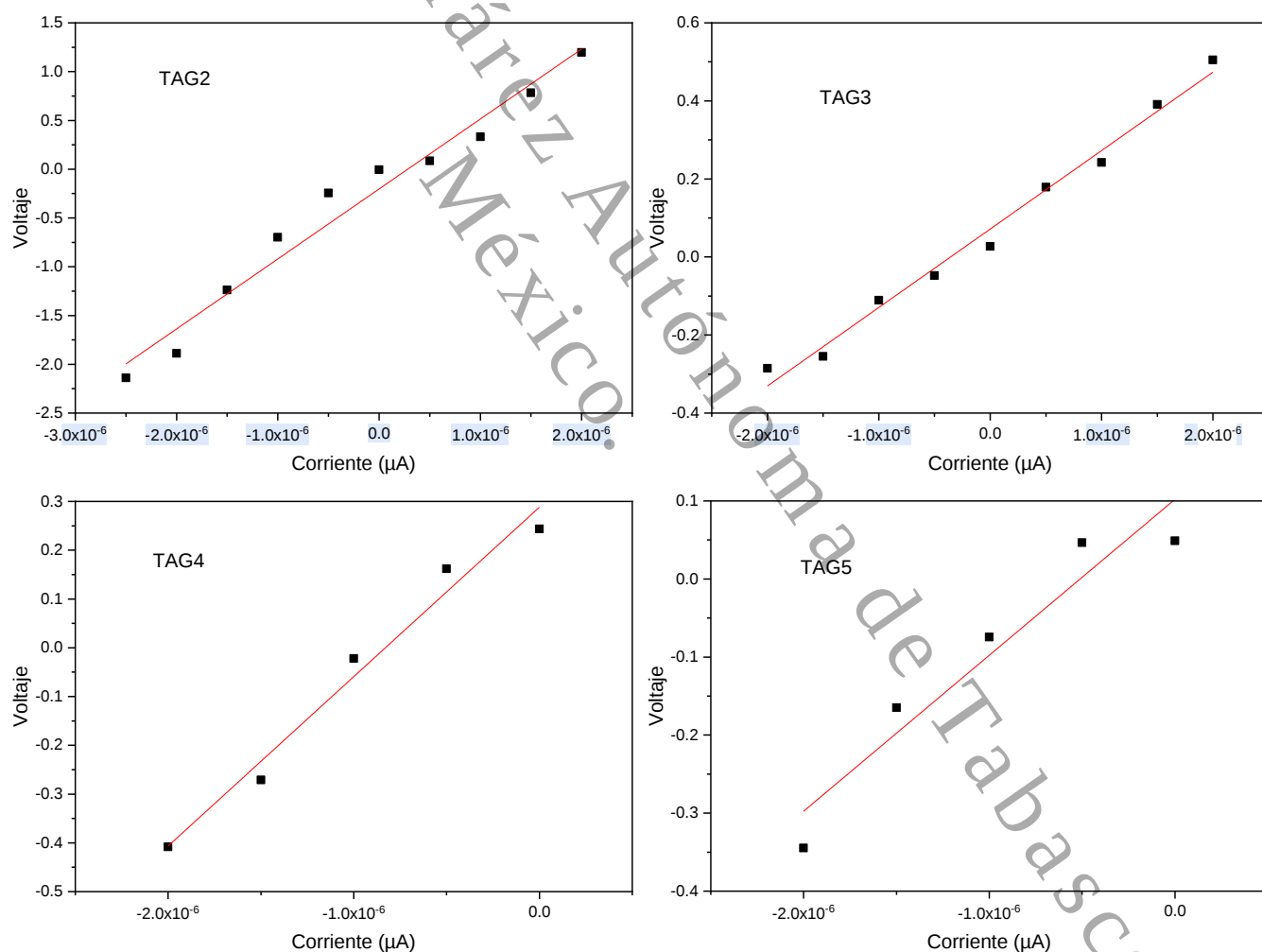


Figura 28. Medición cuatro puntas de los materiales TAG2, TAG3, TAG4, TAG5.

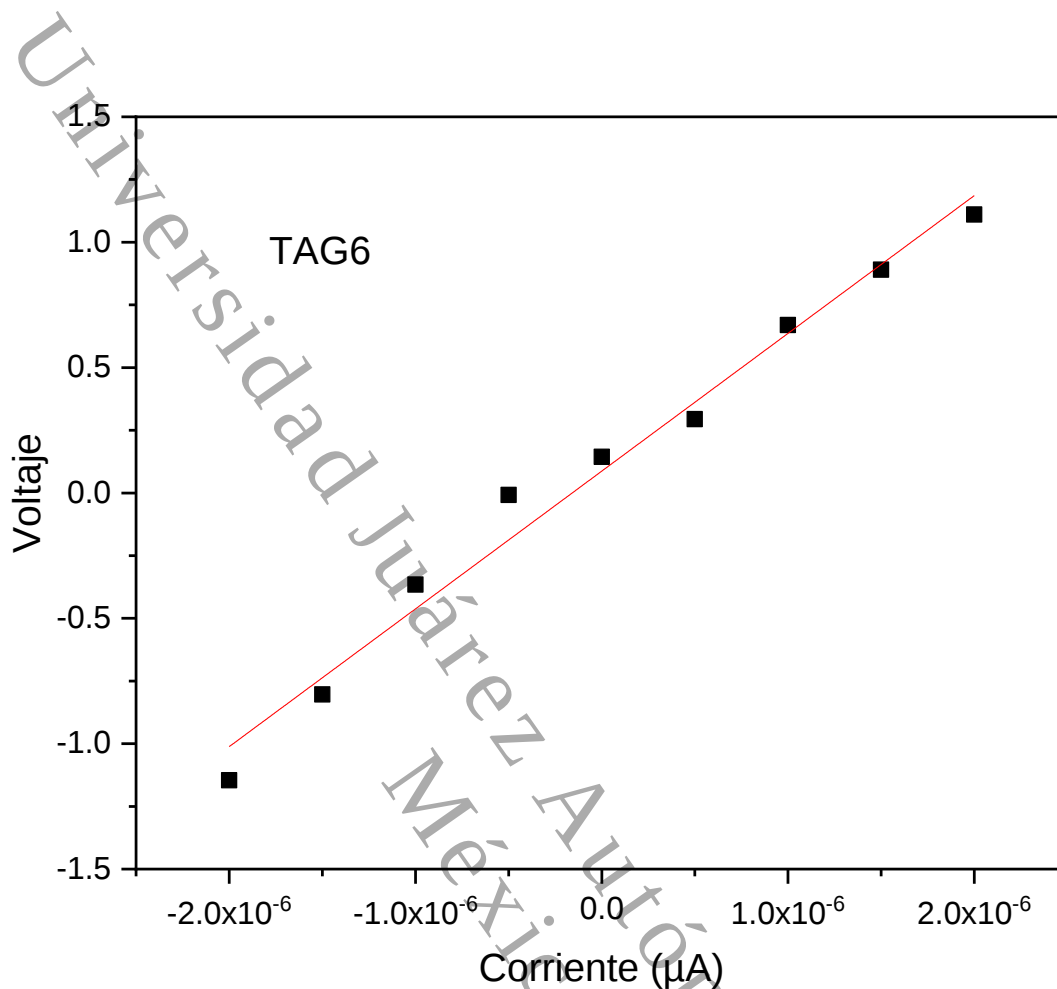


Figura 29. Medición cuatro puntas para el material TAG6.

Los siguientes graficas presentadas en la [Figura 30](#) muestran los valores de resistencia y resistividad contra el % en peso de GnPs de cada material, la cual se pudo calcular por medio del programa utilizando en función de la pendiente obtenida.

En la primera grafica se muestra que los materiales que tienen mayor resistencia son los extremos siendo estos el TAG1 y TAG6, mientras que las pastillas con menor resistencia son el TAG3, TAG4 y TAG5 siendo estas las que se encuentran en medio y exhibiendo resultados más similares las TAG3 y TAG5

En la segunda grafica que indica la resistividad el único material que cambio su comportamiento respecto a los resultados de la resistencia fue el TAG6 este material

disminuyó su valor y muestra una menor resistividad al igual que los materiales TAG3, TAG4 y TAG5 siendo el menos resistivo este último lo cual coincide con los resultados manifestados en las demás caracterizaciones, ya que el compuesto TAG5 es el que han demostrado un mejor comportamiento y ha exhibido las mejores propiedades en la mayoría de las caracterizaciones realizadas.

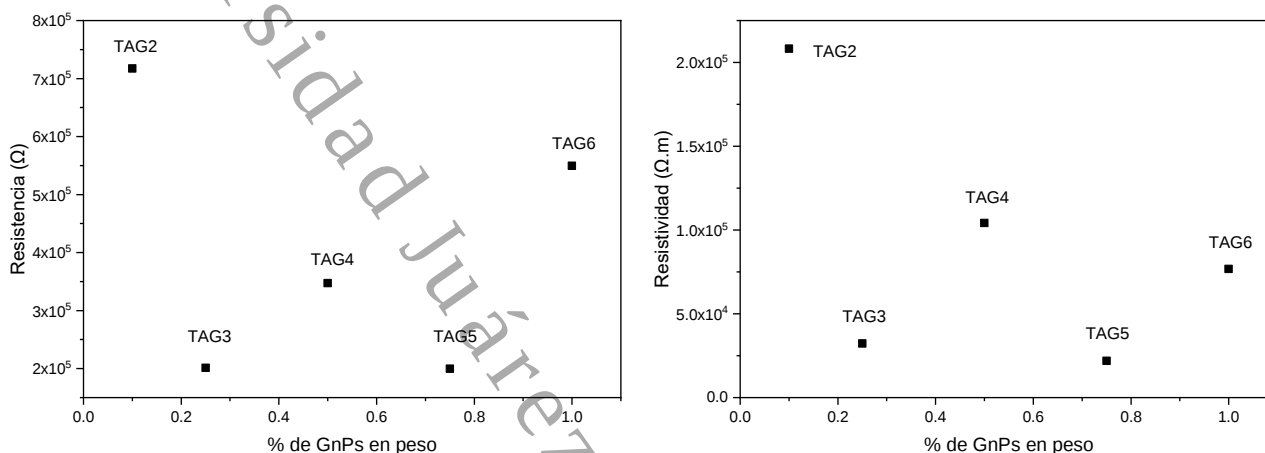


Figura 30. Valores de resistencia y resistividad contra el % en peso de GnPs.

En la **Tabla 15** se muestran los valores de resistencia y resistividad obtenidos de los materiales ternarios calcinados a 500°C a partir del área y la longitud, con excepción del material con menor % en peso de GnPs. Se puede apreciar que no existe una tendencia lineal conforme se aumenta la proporción de GnPs al material, sino que más bien el resultado obtenido es aleatorio y el material que se mostró con menor resistencia $1.99 \times 10^5 \Omega$ y menor resistividad $2.18 \times 10^4 \Omega.m$ fue el TAG5 y en contraparte el material más resistente y resistivo fue el TAG2. El único material que no pudo ser estudiado y graficado fue el TAG1 al mostrar una gran resistencia la cual no pudo ser calculada.

Tabla 15. Valores de resistencia y resistividad de los materiales ternarios calcinados 500°C.

Material	Área (cm)	Longitud (cm)	Resistencia (Ω)	Resistividad ($\Omega.m$)
TAG2	0.06	0.206	7.17	20.82
TAG3	0.0385	0.24	2.01	3.22
TAG4	0.084	0.28	3.47	10.42
TAG5	0.035	0.32	1.99	2.18
TAG6	0.034	0.243	5.49	7.67

3.9.1 Materiales sinterizados a 750°C

Debido a los resultados obtenidos por medio de esta técnica para los materiales calcinados a 500°C, se decidió sinterizar nuevamente los materiales a mayor temperatura siendo esta de 750°C y con un tiempo de sinterizados más prolongado, esperando que al haber un mejor acomodo o reordenamiento dentro de los materiales ternarios podrían mejorar las propiedades de conductividad disminuyendo el valor de la resistencia y a su vez el valor de la resistividad.

En la [Figura 31](#) se exhiben las gráficas realizadas por medio de esta técnica en la cual se puede apreciar que a diferencia de las recabadas anteriormente en esta gracias al sinterizado se pudo medir el material con menor porcentaje de nanoplaquetas de grafeno el TAG1 mostrando un comportamiento bastante lineal y muy similar al manifestado por el material TAG4 siendo este el que tiene la pendiente más lineal, el TAG5 expone una conducta semi lineal, en contraparte a esto los materiales TAG2, TAG3 y TAG6 en estos no se logra alcanzar una pendiente lineal obteniendo por su parte comportamientos curvos y dificultando a su vez la lectura y cálculo de estas.

No se puede percibir una tendencia proporcional en la conducta de los materiales en relación con la linealidad mostrada.

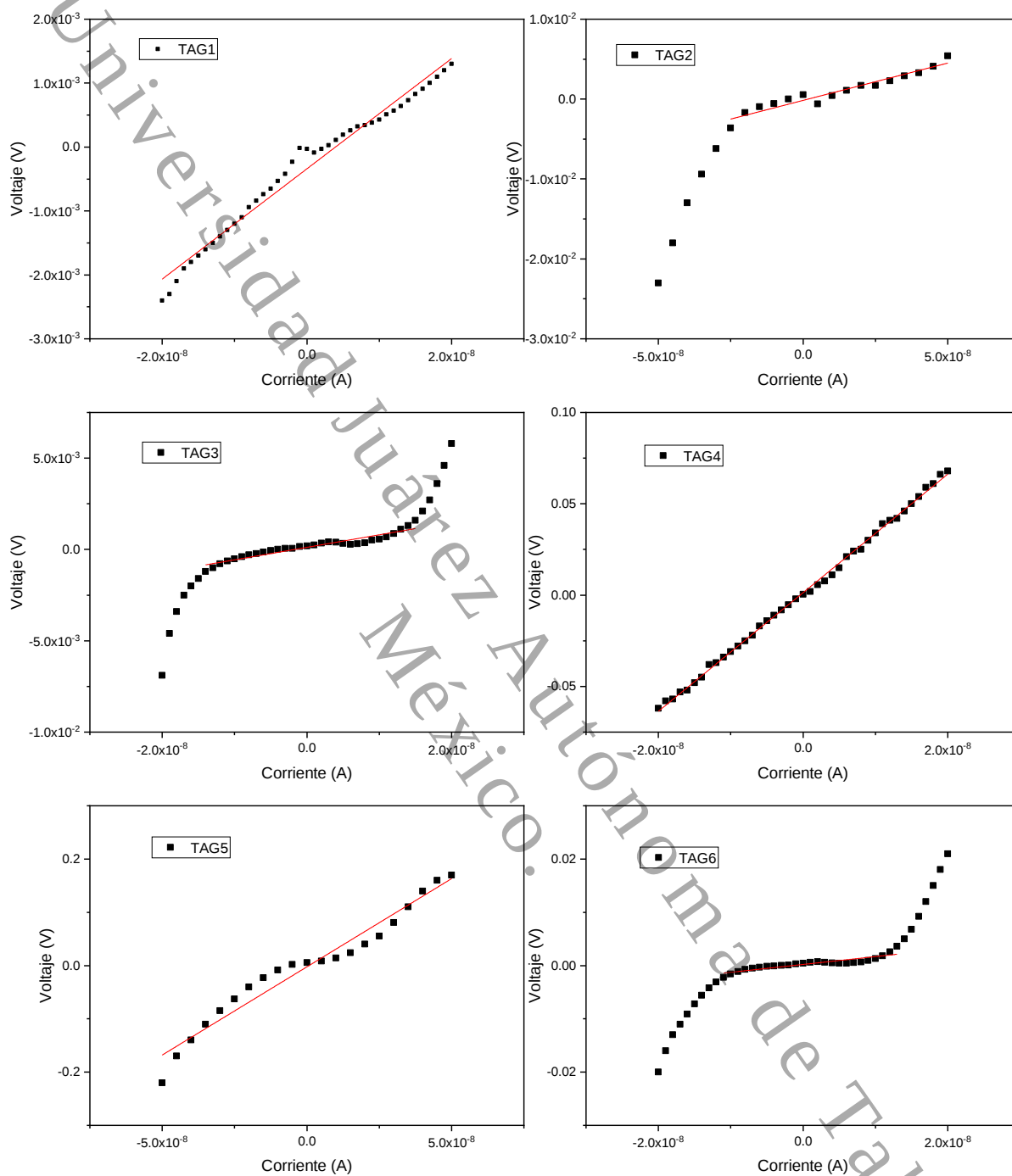


Figura 31. Medición cuatro puntas de los materiales ternarios sinterizados a 750°C.

En las gráficas mostradas en la [Figura 32](#) se manifiestan los valores de resistencia y resistividad contra el % en peso de GnPs de los materiales sinterizados a 750°C.

En la primera gráfica se muestra que los materiales que tienen mayor resistencia son los de en medio TAG4 y TAG5, contrario a lo que ocurrió con los materiales que estaban calcinados a 500°C.

En la segunda gráfica la cual señala la resistividad la mayoría de los materiales mostraron valores similares a los exhibidos en la resistencia, el único material que modificó levemente su comportamiento fue el TAG5, pero sigue siendo un material altamente resistivo.

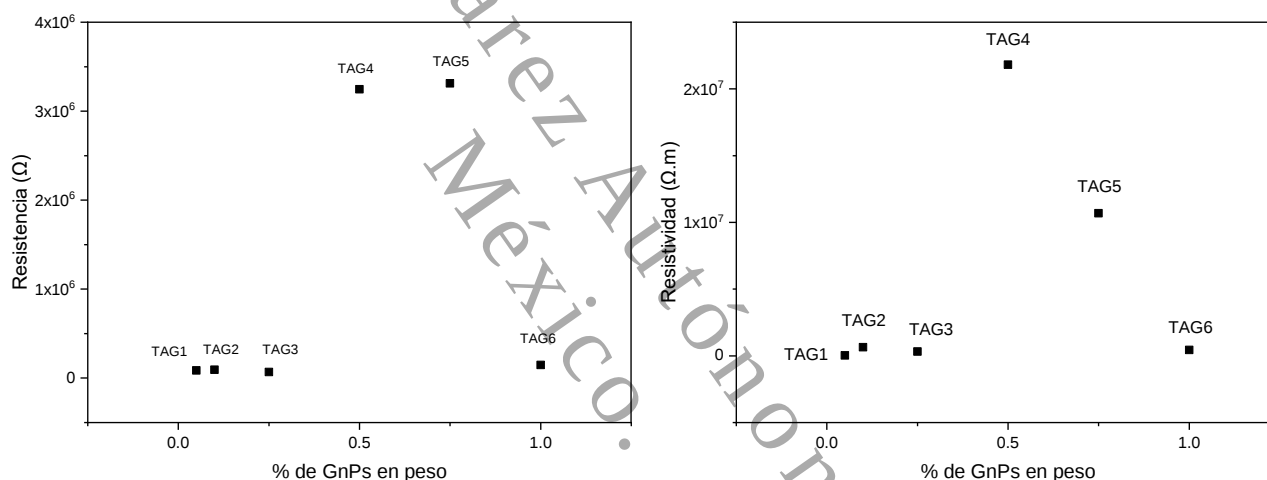


Figura 32. Resistencia y resistividad de los materiales ternarios a 750°C.

En la [Tabla 16](#) se presentan la resistencia y resistividad donde se aprecia que los materiales que exponen los valores más alto son el TAG4 para la resistividad con $2181 \times 10^4 \Omega.m$ y el TAG5 con una resistencia de $331.11 \times 10^4 \Omega$. Estos resultados son mayores a los obtenidos para los materiales con sinterizado a 500°C. Por lo que hasta el momento se puede deducir que el reacomodo interno no favorece la conductividad intrínseca.

Tabla 16. Valores de los materiales ternarios calcinados a 750°C.

Materiales	Resistencia (Ω)	Resistividad ($\Omega.m$)
TAG1	8.62	2.00
TAG2	9.34	63.40
TAG3	6.85	32.22
TAG4	324.56	2181.10
TAG5	331.11	1068.47
TAG6	14.73	43.61

3.10 Medición a dos puntas

Teniendo en cuenta que los resultados producidos no obtuvieron tendencias lineales y esto puede interferir en el resultado de la resistividad y resistencia se decidió medir la conductividad los materiales por un método más preciso el cual es el de dos puntas donde se pueden cuantificar valores más altos y precisos para muestras que presentan índices más altos de resistividad.

En la [Figura 33](#) y [34](#) se muestran las dos mediciones efectuadas a partir de la técnica de dos puntas, a diferencia de las anteriores ejecutadas por el método de cuatro puntas, los materiales carecen de una buena tendencia lineal mostrando un comportamiento con partes lineales y puntos altamente dispersivos sobre todo para el material con menor carga de nanoplaquetas de grafeno, este tipo de conducta manifestada se puede deber a un falso contacto en las pastillas lo cual hace que sea difícil la lectura y los cálculos de estos resultados.

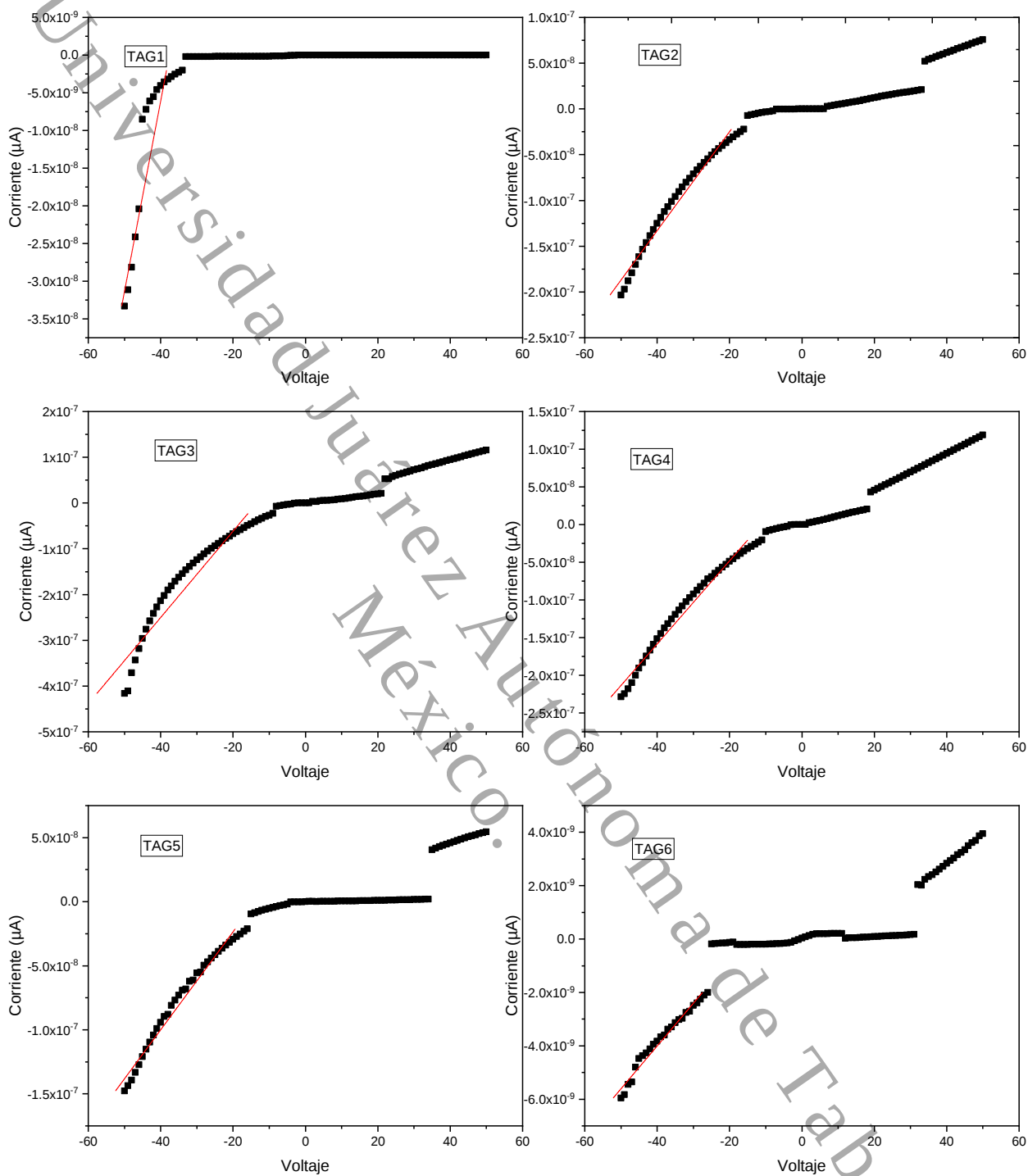


Figura 33. Medición a dos puntas de los materiales ternarios sintetizados a 750°C .

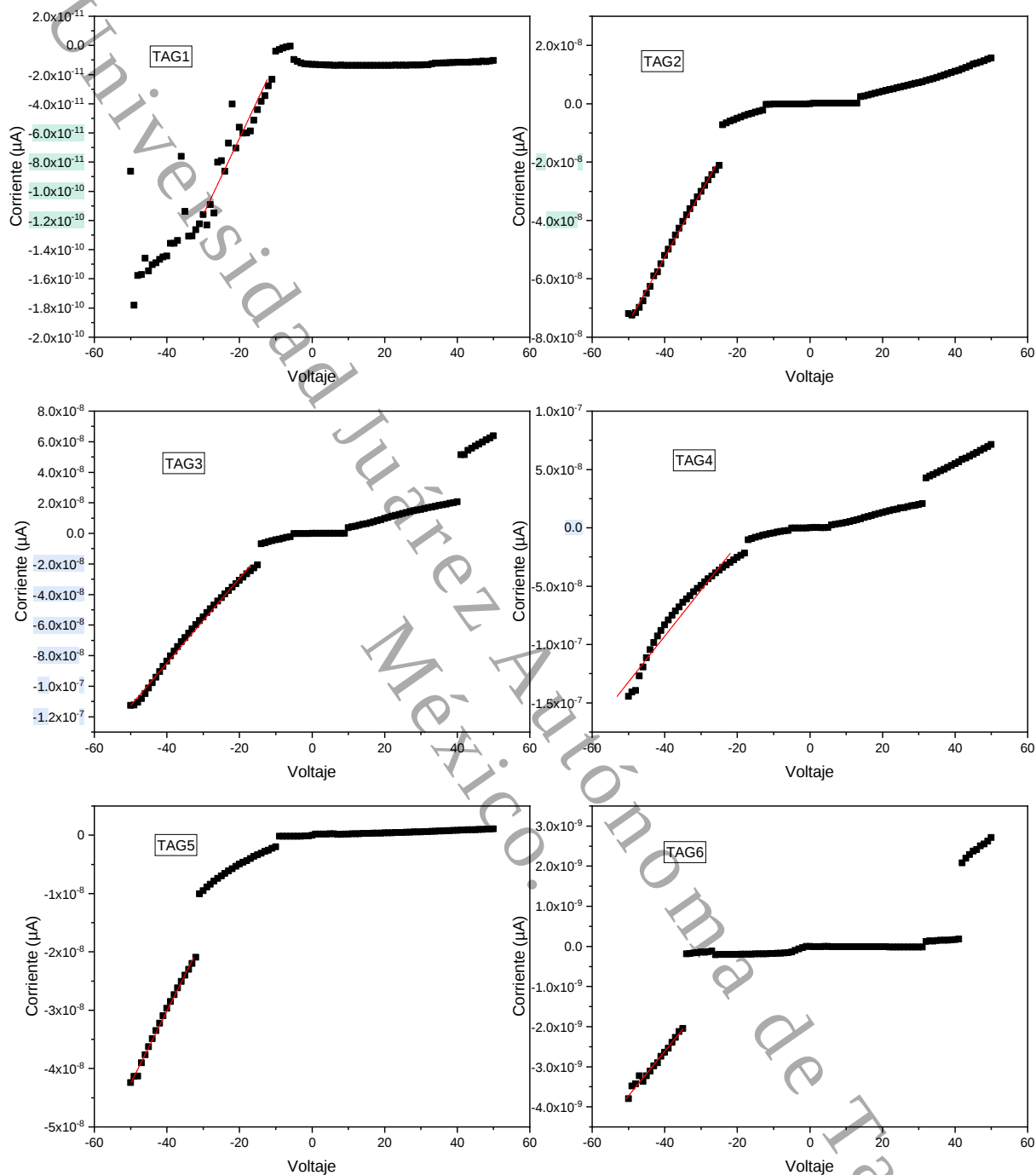


Figura 34. Segunda medición por medio de la técnica de dos puntas.

La Figura 35 y 36 exhiben los valores de resistencia y resistividad contra la cantidad de nanoplaquetas de grafeno que contiene cada material ternario. Para la primera

medición efectuada el material que mostro los valores más altos fue el que contenía el mayor porcentaje de GnPs de 1% en peso, manteniendo los demás materiales valores similares con una alta diferencia del material con el valor más alto.

Para la segunda medición ejecutada el comportamiento cambio drásticamente siendo ahora el material con mayor resistencia y resistividad el de menor porcentaje de GnPs en su composición y el material con la mayor cantidad de GnPs tuvo un cambio significativo mostrando un comportamiento de valores similares en la gráfica de resistencia mientras que exhibió una conducta más semejante al TAG1 en la gráfica de resistividad.

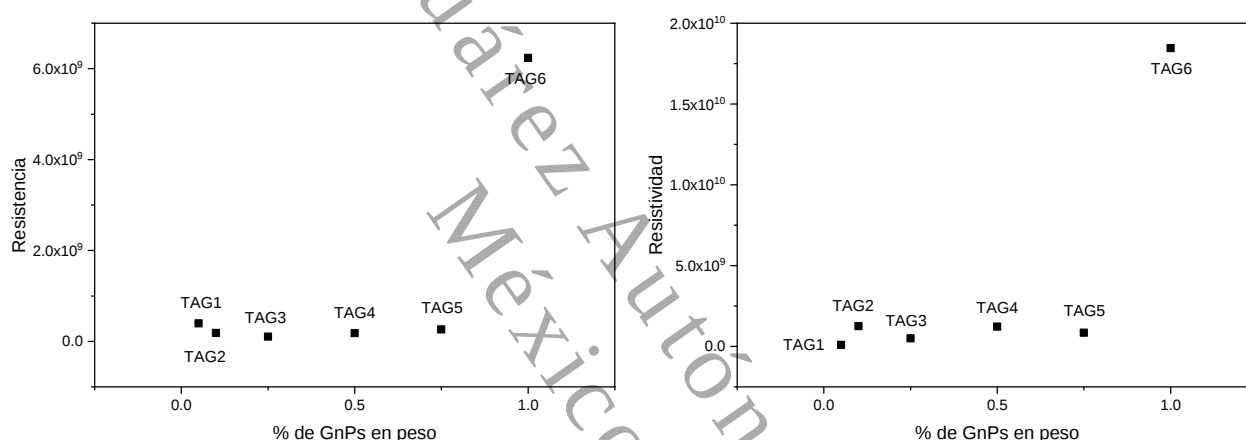


Figura 35. Resistividad y resistencia por el método de dos puntas.

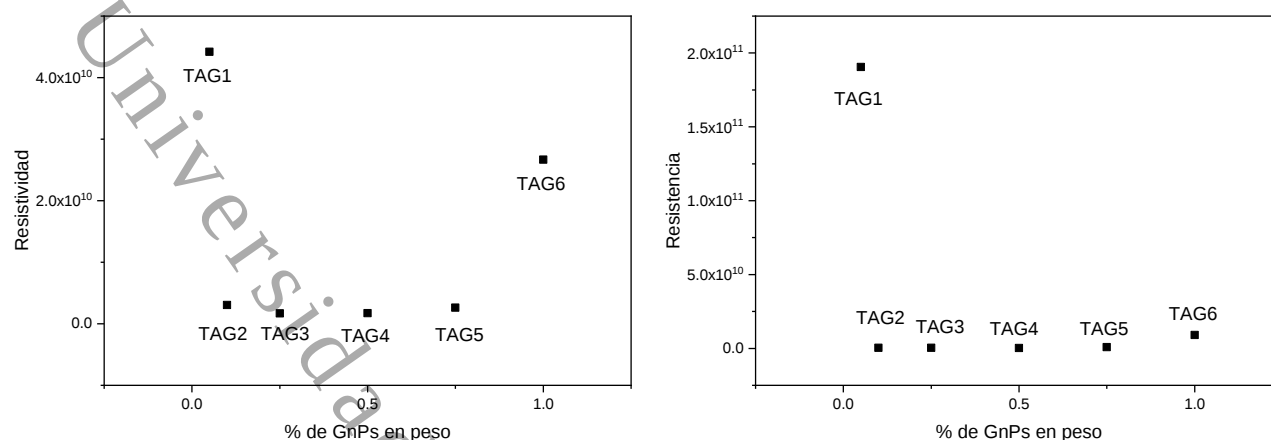


Figura 36. Segunda medición de resistencia y resistividad por el método de dos puntas.

En la [Tabla 17](#) se aprecian la alta resistencia y resistividad manifestada por los materiales ternarios siendo esta muchísimo mayor a las presentadas por los mismos materiales por la técnica de cuatro puntas por lo que se puede inferir que la sinterización que se efectuó a 750°C para configurar un mejor reordenamiento no favoreció las propiedades conductivas de los materiales.

Tabla 17. Valores de resistencia y resistividad por el método de dos puntas.

Materiales	Prueba 1		Prueba 2	
	Resistencia (Ω)	Resistividad ($\Omega.m$)	Resistencia (Ω)	Resistividad ($\Omega.m$)
TAG1	3.96	9.18	190.56	44.21
TAG2	1.85	125.57	4.48	3.03
TAG3	1.06	49.85	3.60	1.69
TAG4	1.81	121.88	2.54	1.71
TAG5	2.62	84.39	8.06	2.60
TAG6	62.4	1845.83	90.1	26.66

El tipo de interacciones que pueden estar ocurriendo dentro del material se esquematizan en la [Figura 37](#), donde en la primera representación se ve un excelente contacto lineal entre los bordes haciendo así que el paso de la conductividad se vea favorecido por el ordenamiento, en el segundo esquema se aprecia un camino de conductividad que atraviesa el material pero al reducirse presentara menos propiedades conductivas y por último en el tercer esquema no existe camino alguno por lo cual la conductividad en ese material es nula. Para los siguientes segmentos se representó las posibles interacciones de las GnP's dentro del material después del sinterizado, en el inciso d) se considera que al momento de la calcinación ocurrió una dispersión de las partículas de las nanoplaquetas, en el inciso e) se consideró las posibles acumulaciones de las nanopartículas y en el último inciso el f) se realizó una combinación de ambas donde se pueden ver partículas de GnP's distribuidas aleatoriamente en el material y también existen cúmulos de las mismas, todas estas interacciones no favorecen el contacto lineal, se podría observar un segregado de las nanoplaquetas y por lo tanto esto impide el paso de la conductividad dentro del

material, esto puede estar relacionado con la proporción tan pequeña que se añadió en la matriz principal del material en contraparte con la gran cantidad usada del TiO_2 y Al_2O_3 los cuales se pueden ver que alcanzaron un mejor reordenamiento.

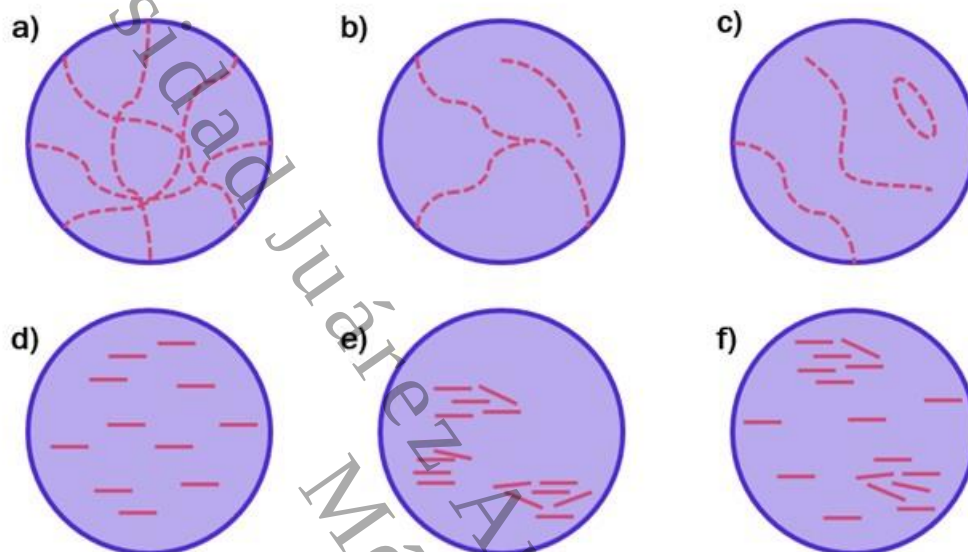


Figura 37. Tipos de interacciones intrínsecas.

Con el fin de determinar si los materiales ternarios podrían tener un potencial uso como electrodos en condensadores electroquímicos se evaluaron los valores de capacitancia, el efecto de la velocidad de barrido y la estabilidad de los ciclos de carga-descarga por medio de la técnica de voltamperometría cíclica y cronopotenciometría galvanostática.

3.11 Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica es una de las técnicas electroquímicas potenciodinámicas que más se ha utilizado para estudiar mecanismos de reacción, debido a que aporta información rápida de los procesos redox. En un sistema redox los voltamperogramas exhiben los procesos de oxidación o reducción que se generan por la inyección y la

extracción de electrones a la especie electroactiva [142]. La morfología de la curva es de suma importancia para obtener el mecanismo de almacenamiento de carga, un condensador electroquímico ideal presentara una forma casi rectangular en la que la contribución de fenómenos faradaicos es prácticamente nula y la presencia de jorobas o picos indicara fenómenos redox [1].

En este caso se utilizó un arreglo experimental convencional de tres electrodos, tomando como electrodo de trabajo al material ternario TAG5, un electrodo de AgCl como referencia y una barra de grafito como electrodo auxiliar o contraelectrodo. Adicionalmente, una disolución acuosa que contenía 1M H_2SO_4 fue utilizada como electrolito.

El estudio electroquímico en configuración de tres electrodos nos permite conocer las propiedades electroquímicas del electrodo de trabajo. Por esta razón, se empleó la voltamperometría cíclica como método de caracterización en donde al aplicarse una diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el de referencia se registra la corriente obtenida entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo.

El estudio electroquímico en configuración de tres electrodos nos permite conocer las propiedades electroquímicas del electrodo de trabajo.

A continuación, se evaluaron las propiedades electroquímicas de los electrodos mediante voltamperometría cíclica bajo las condiciones de electrodeposición de 20 ciclos, una velocidad de barrido de 50 mV/s y a una concentración de 1M H_2SO_4 de electrolito. En la [Figura 38](#) se muestran las respuestas voltamperometricas para el TAG5. El voltamperograma cíclico de la muestra a analizar inició en un intervalo de potencial entre 1V hasta -0.8V que es lo que permite el electrolito usado. La electroactividad del material depende mucho de la técnica de síntesis, el tamaño del cristal y el área superficial específica, este material tiene la capacidad de manifestar una estabilidad ante procesos de oxidación-reducción, inhibiendo el proceso de transferencia de electrones [143].

En la gráfica se aprecian las zonas predominantes de oxidación y reducción del medio (H_2SO_4 1 M) representadas por los vértices a -0.8V y 1V. Existe una respuesta donde

se observa un pico en la zona de reducción aproximadamente a 0.4V el cual puede ser atribuido al recubrimiento de las GnPs. Se podría asumir que el TiO_2 no participa de manera directa en las reacciones involucradas durante estas pruebas [144], pero de igual manera el pico exhibido aparte de estar relacionado con las GnPs podría involucrar la reducción del Ti (IV) a Ti (III) [26]. El ciclo voltamperométrico no presenta la forma típica de los materiales capacitivos, el área es muy cerrada y la corriente muy pequeña, debería estar más ancho, se muestra que las curvas tienden a cerrarse a medida que aumenta el tiempo de reacción [19]. La forma de la curva depende del mecanismo para almacenar la carga y la curva al no ser asimétrica representa que el material no se comporta de forma pseudocapacitiva. La capacitancia específica se calcula a partir del área debajo de las curvas pero esta al ser demasiado cerrada, no es posible realizar el cálculo [26].

La existencia de Ti^{3+} puede provocar dos efectos; el primero es que distorsiona la red cristalina por la diferencia de radio iónico con el Ti^{4+} y la segunda es que provoca la creación de vacantes de oxígeno y de enlaces del tipo $\text{Ti}^{3+}\text{-O-Ti}^{4+}$ [145]. Por su parte la presencia de partículas de Al_2O_3 en el material ternario le otorga abundantes propiedades físicas y mecánicas mejoradas como son: el incremento de su dureza, su resistencia a la abrasión y una mayor resistencia a la corrosión o al desgaste. Las partículas de alúmina (Al_2O_3) les proporciona a los materiales buena estabilidad química, alta microdureza y resistencia al desgaste en altas temperaturas [146]. De igual forma la alúmina tiene la capacidad de disminuir la conductividad eléctrica debido a que no conducen la electricidad ya que los electrones están firmemente localizados y atraídos por los dos núcleos de los átomos que los comparten [69].

La dispersión uniforme de las partículas en el material son determinantes importantes para el alto rendimiento de este. Aun no se puede asumir si se presenta un cambio importante en presencia y en ausencia de las GnPs. Se puede apreciar que la gráfica una baja conductividad la cual está asociada a la zona de alta resistividad que presentaron los materiales en la caracterización de la técnica de medición de cuatro puntas asociada con la percolación de las muestras. En estas composiciones el

electrodo muestra una falta de conductividad y limitada trasferencia de carga, por lo que no es posible la extracción de parámetros electroquímicos en este caso.

Se esperaría que a medida que se aumenta la carga de material conductor en el electrodo como lo fueron las diferentes proporciones de GnPs, se observaría un aumento de la intensidad de pico debido al aumento del área electroactiva del electrodo asociado al aumento del área electroactiva pero al ver que el material que tuvo mejores respuestas en las distintas caracterización presenta propiedades no capacitivas y altamente resistivas se esperar que los demás material muestran características similares [147].

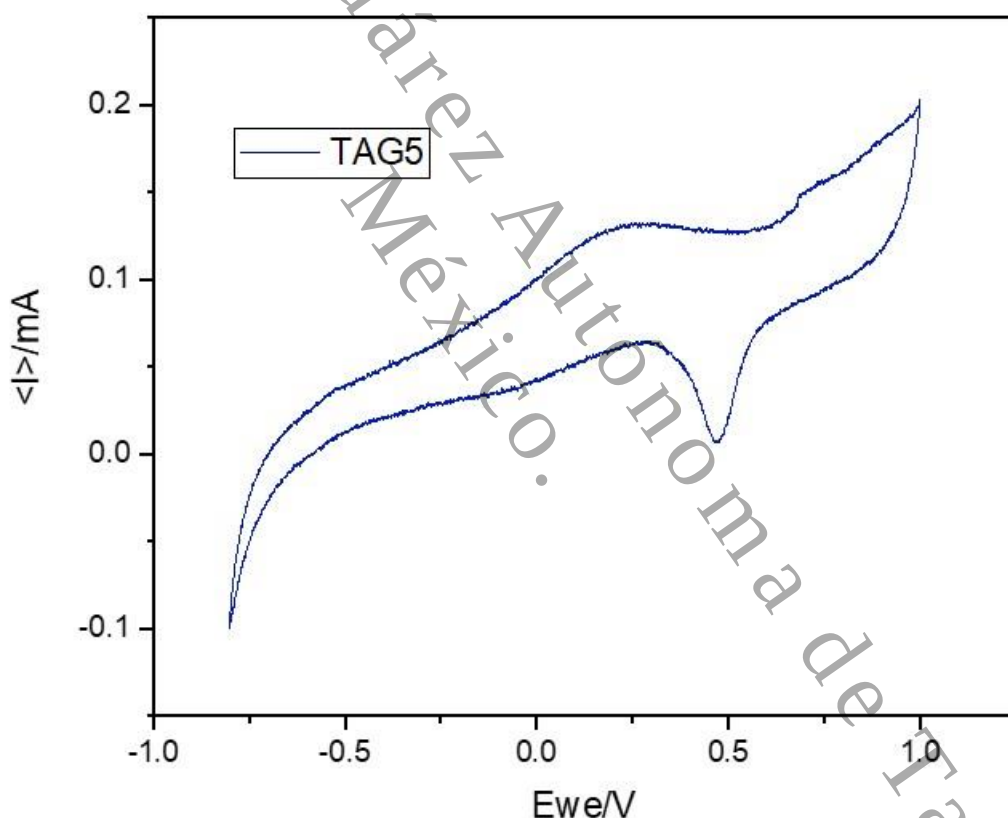


Figura 38. Voltamperograma del material TAG con 0.75% en peso de GnPs.

3.12 Cronopotenciometría galvanostática

Por su parte las curvas de carga-descarga del GCPL (Ciclado galvanostático con potencial limitado) se estudiaron a diferentes corrientes graficándose el potencial contra el tiempo, mostraron un comportamiento demasiado rápido, el voltaje no sube ni a 1 y baja a 0 super rápido en cuestión de 10,12 segundos lo que lo hace un material muy resistivo esto se puede apreciar en la [Figura 39](#).

A partir de los ciclos d carga-descarga de las caídas óhmicas a distintas corrientes se calcularon los valores de capacitancia del electrodo en unidades de Faradios/g, los cuales se observan en la [Tabla 18](#) [1][17][26]. No hubo una variación de la capacidad del electrodo en función de la densidad de corriente ya que se obtuvieron en todos los casos el mismo resultado. Podemos ver que no es un buen conductor electroquímico, esto podemos asociarlo con la resistividad de la alúmina y las GnPs al estar en tan baja proporción no pueden competir con las propiedades de la alúmina debido a que el material este compuesto en su gran mayoría de este material [43].

Estos resultados los podemos comparar con los obtenidos por el método de puntas debido a que los materiales mostraron resistencia eléctrica y no se obtenían los mismos resultados en las diferentes mediciones algo parecido a lo que sucedía con los voltamperogramas resultantes, esto puede estar relacionado a que son materiales no uniformes o amorfos o porque no existe un buen contacto lineal entre las GnPs.

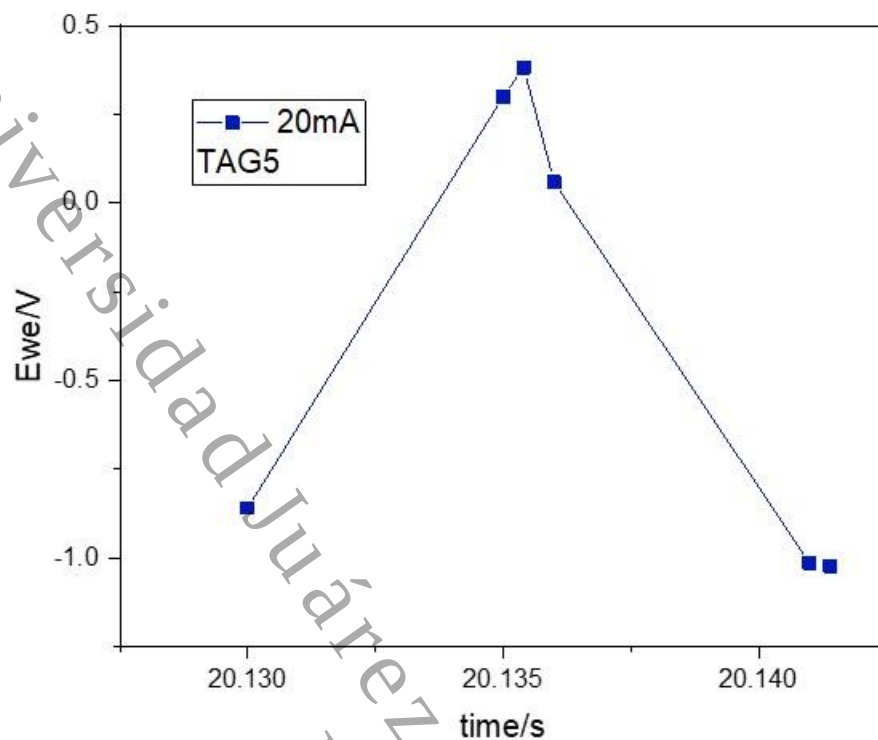


Figura 39. Perfil carga-descarga del material TAG con 0.75% en peso de GnPs.

Tabla 18. Valores obtenidos mediante la técnica de GCPL para el material TAG5.

I (mA)	V _{max} (V)	V _i descarga (V)	t ₁ (s)	t ₂ (s)	t ₃ (s)	ε (%)	ESR (Ω)	E _{real} (Wh/g)	C _{celda} (F/g)	Q [C]
1	0.1521	0.0138	60.18	60.55	60.92	98.13	165.91	0.0	0.0	0.0
2	0.1884	0.0966	22.46	22.57	22.67	92.41	142.49	0.0	0.0	0.0
3	0.2008	0.1958	21.29	21.35	21.40	84.62	132.20	0.0	0.0	0.0
5	0.2166	0.1141	20.64	20.66	20.69	100.00	20.50	0.0	0.0	0.0
7	0.2348	0.1003	20.41	20.43	20.45	98.89	19.22	0.0	0.0	0.0
10	0.2622	0.0824	20.27	20.29	20.30	96.67	17.98	0.0	0.0	0.0

20	0.3816	0.0597	20.13	20.14	20.14	83.33	16.10	0.0	0.0	0.0
30	0.4972	0.0412	20.09	20.10	20.10	90.48	15.20	0.0	0.0	0.0
50	0.7732	0.1008	20.07	20.07	20.07	87.50	13.45	0.0	0.0	0.0
70	0.9008	0.2551	20.06	20.06	20.06	85.71	9.22	0.0	0.0	0.0
100	1.0206	0.3454	20.05	20.06	20.06	84.62	6.75	0.0	0.0	0.0

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

Capítulo IV

Conclusiones

4. Conclusiones

Se logró la obtención de los materiales ternarios mediante la síntesis por el método de sol-gel, el cual es más simple y amigable con el medio ambiente, sin el uso de alcóxidos ni ácidos como catalizadores de hidrólisis y por medio del cual es posible modificar las estructuras cristalinas de los materiales con la variación de las condiciones utilizadas.

Por medio de la técnica de caracterización de fisisorción de nitrógeno se analizaron las isotermas obtenidas alcanzando estructuras mesoporosas y altas áreas superficiales específicas siendo el material TAG5 el que contenía 0.75% en peso de GnPs el que exhibió la mayor área con 379.3 m²/g.

El análisis por DRX arrojó difractogramas que confirmaron las estructuras cristalinas correspondientes a la anatasa y rutilo para el TiO₂, gamma para la Al₂O₃, mientras que para los materiales ternarios demostró estructuras amorfas; además reveló que la adición de nanoplaquetas de grafeno no afectó la estructura interna del material ternario.

El impacto que tuvo la proporción de las nanoplaquetas de grafeno en el material ternario sinterizado a 750°C fue notorio, evidenciándose el favorecimiento de la fase rutilo del TiO₂, una mejor definición del pico de la estructura gamma para la Al₂O₃ y a su vez disminución de la intensidad del pico de la fase anatasa.

La falta de respuesta eléctrica de los materiales ternarios está relacionada con el alto contenido de Al₂O₃ que posee la matriz binaria, por lo tanto, se descarta para su aplicación en supercondensadores electroquímicos.

El comportamiento diferente y no lineal en resistencia y resistividad de los materiales ternario aparentemente está relacionado con la proporción de GnPs usada.

El efecto del sinterizado sobre las propiedades de conductividad del material ternario es evidentemente desfavorable, debido a la aparente segregación de las GnPs y a la reestructuración del TiO₂, principalmente.

La ausencia de alteraciones notables en la morfología de los materiales ternarios por medio de TEM indicó que la sinterización a 750°C no ocasiono un gran efecto en la constitución de los materiales compuestos.

La fabricación del condensador electroquímico se construyó con el material TAG5 el cual fue analizado electroquímicamente por medio de las técnicas de voltamperometría cíclica y cronopotenciometría galvanostática exhibiendo resultados insatisfactorios, esto se atribuye a la proporción de los componentes utilizados en la matriz binaria.

5. Bibliografía

- [1] I. Rangel, "Carbón activado nanoporoso preparado a partir de bagazo de agave (agave tequilana) utilizando KOH como agente activante y su potencial aplicación en capacitores electroquímicos," Universidad Autónoma de Nuevo León, 2017.
- [2] M. Winter and R. J. Brodd, "What are batteries, fuel cells, and supercapacitors?," *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 10, pp. 4245–4269, 2004, doi: 10.1021/cr020730k.
- [3] A. Lois and C. Trentadue, "Aplicaciones de supercapacitores en los sistemas ferroviarios." p. 11, 2015.
- [4] R. Martín, "Análisis, modelado e identificación de los condensadores electroquímicos de doble capa," Universidad de las Palmas de Gran Canaria, 2014.
- [5] R. Lucio, "Control de la síntesis dirigida por micelas para la obtención de nanoestructuras de óxidos de manganeso con uso potencial en capacitores electroquímicos," Universidad Autónoma de Nuevo León, 2010.
- [6] I. Aldama, "Electrodos para supercondensadores obtenidos por electrodeposición," Universidad Autonoma de Madrid, 2015.
- [7] M. Seara, "Escalado de la producción de nanomateriales de grafeno/óxidos metálicos para su uso como electrodos en supercondensadores," Universidad Complutense de Madrid, 2019.
- [8] S. Vaquero, "Diseño y caracterización de supercondensadores de alta energía basados en materiales carbonosos," Universidad Autonoma de Madrid, 2015.
- [9] I. Esteve, M. Gil, L. Zubizarreta, A. Quijano, and M. García, "Aplicaciones del grafeno en sistemas de almacenamiento de energía," vol. 116, no. 4, pp. 233–240, 2020.
- [10] Y. Kumar, S. Rawal, B. Joshi, and S. A. Hashmi, "Background, fundamental understanding and próximo de grafenoress in electrochemical capacitors," *J. Solid*

- State Electrochem.*, vol. 23, no. 3, pp. 667–692, 2019, doi: 10.1007/s10008-018-4160-3.
- [11] P. Díaz, “Supercondensadores híbridos asimétricos con especies redox inorgánicas,” Universidad de Oviedo, 2016.
- [12] S. Roldán, D. Barreda, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría, and C. Blanco, “An approach to classification and capacitance expressions in electrochemical capacitors technology of graphene,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 2, pp. 1084–1092, 2015, doi: 10.1039/c4cp05124f.
- [13] A. López, “Síntesis y caracterización de fosfatos de vanadio para electrodos en capacitores electroquímicos,” Universidad Autónoma de Nuevo León, 2016.
- [14] C. Ramírez, “Síntesis y Caracterización de Estructuras Mesoporosas tipo M-OMS-2 para su uso Potencial en Capacitores Electroquímicos,” p. 90, 2008.
- [15] A. F. Pérez, “Mejoramiento de la pseudocapacitancia de películas de polipirrol sintetizadas electroquímicamente,” Universidad de los Andes, Bóxido de grafenootá, Colombia, pp. 1–10, 2018.
- [16] J. Baas, “Síntesis y caracterización de un material híbrido triple a base de óxido grafeno para su aplicación en capacitores electroquímicos,” Centro de investigación científica de Yucatán, 2015.
- [17] A. Hornés, “Cermets bimetálicos de CuNi o CuFe combinados con CeO₂ u óxidos mixtos relacionados (Ce-Gd y Ce-Tb) aplicables como ánodos de pilas de combustible SOFC para oxidación directa de metano,” Universidad Autónoma de Madrid, 2010.
- [18] A. Pérez, “Estudio del efecto de algunos parámetros de síntesis en la pseudocapacitancia de películas de polipirrol sintetizadas electroquímicamente,” Universidad de los Andes, 2017.
- [19] D. Aráujo, “Desarrollo de nuevos materiales de carbono nanoestructurados y su aplicación en condensadores electroquímicos,” Universidad Veracruzana, 2015.

- [20] C. Zhong, Y. Deng, W. Hu, J. Qiao, L. Zhang, and J. Zhang, "A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, no. 21, pp. 7484–7539, 2015, doi: 10.1039/c5cs00303b.
- [21] J. Zarria-Romero, A. Osorio, J. Pino, B. Shiga, and D. Vivas-Ruiz, "Effect of the industrial nanoparticles TiO₂, SiO₂ and ZnO on cell viability and gene expression in red bone marrow of *Mus musculus*," *Rev Peru Med Exp Salud Publica*, vol. 34, no. 3, pp. 436–444, 2017.
- [22] R. Fernández, "Materiales porosos nanoestructurados obtenidos en sólidos porosos para aplicaciones como electrodos en dispositivos electro químicos," Universidad Autonoma de Madrid, 2007.
- [23] G. Andrade, "Activación y caracterización de materiales nanoestructurados (CNx y CST): Remoción de Cadmio," Instituto Potosino de investigacion cientifica y tecnolóxico de grafenoica, A.C., 2005.
- [24] R. Lucio, "Desarrollo de materiales nanoestructurados a partir de micelas con uso potencial como electrodos en capacitores electroquimicos," Universidad Autónoma de Nuevo León, 2007.
- [25] R. González-Huerta, M. Leyva, and O. Solorza-Feria, "Estudio comparativo de la reducción electrocatalítica de oxígeno sobre rutenio y su desempeño en una celda de combustible con membrana polimérica," *Rev. la Soc. Química México*, vol. 48, no. 1, pp. 1–6, 2004.
- [26] S. Chauque, "Desarrollo de materiales a base de dióxido de titania para empleo como electrodos negativos en baterías de ion litio," Universidad Nacional de Cordoba, 2017.
- [27] Y. Jarrouj Zoudi, "Diseño y fabricación de dispositivos por litóxido de grafenografía de nanoimpresión," p. 119, 2017.
- [28] L. Tepanecatl, "Acoplamiento de plasmones de superficies entre capas de grafeno distribuidas cuasiperiodicamente," Benemerita Universidad Autonoma de

Puebla, 2016.

- [29] M. Méndez, H. Rosu, and L. Torres, "Grafeno: el alótropo más prometedor del carbono," *Acta Univ.*, vol. 22, no. 3, 2015.
- [30] D. G. Papageorgiou, I. A. Kinloch, and R. J. Young, "Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites," *Próxido de grafeno. Mater. Sci.*, vol. 90, pp. 75–127, 2017, doi: 10.1016/j.pmatsci.2017.07.004.
- [31] C. Botas, "Síntesis y caracterización de materiales grafénicos. Aplicación en almacenamiento de energía," Universidad de Oviedo, 2013.
- [32] J. Osuna, "Conductividad eléctrica en función de la temperatura de compuestos de 3YTZP con nanoplaquetas de grafeno," Universidad de Sevilla, 2017.
- [33] M. Ramírez, "Materiales multifuncionales de nitruro de silicio con nanoestructuras reforzantes basadas en grafeno," Universidad Autónoma de Madrid, 2014.
- [34] V. I. Regina, "Materiales nanométricos para recubrimientos avanzados: El sistema Al₂O₃-TiO₂," Universidad de Valencia, 2012.
- [35] F. Filippin, E. Santos, and L. Avalué, "Determinación del área superficie real de electrodos de titanio modificado con platino por voltamperometría cíclica," *Rev. Matèria*, vol. 23, no. 02, 2018.
- [36] A. Maimone, S. Camero, and S. Blanco, "Characterization of titanium oxide obtained by heat treatment and electrochemical anodized," *Rev. la Fac. Ing.*, vol. 30, no. 1, pp. 189–200, 2015.
- [37] "The Effect of the preparation method of the Ir/SiO₂ catalysts doped with the TiO₂, reduced to high temperature (HT), to achieve the citral hidróxido de grafenoation," *Cienc. en Desarro.*, vol. 2, no. 2, pp. 81–91, 2006.
- [38] M. Diak *et al.*, "Photoactivity of decahedral TiO₂ loaded with bimetallic nanoparticles: Degradation pathway of phenol-1-¹³C and hydroxyl radical formation," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 200, pp. 56–71, 2017, doi:

10.1016/j.apcatb.2016.06.067.

- [39] M. Nevárez-Martínez, P. Espinoza-Montero, F. Quiroz-Chávez, and B. Ohtani, "Fotocatálisis: inicio, actualidad y perspectivas a través del TiO₂," *Av. en Química*, vol. 12, no. 2–3, pp. 45–59, 2017.
- [40] J. Carbajo, "Aplicación de la fotocatalisis solar a la degradación de contaminantes orgánicos en fase acuosa con catalizadores nanoestructurados de TiO₂," Universidad Autónoma de Madrid, 2013.
- [41] Y. Ochoa, Y. Ortegón, and J. Rodriguez, "Synthesis of TiO₂, anatase phase by the sol-gel method: Study of the effect of the presence of AcacH in the system," *Rev. Fac. Ing.*, no. 52, pp. 29–40, 2010.
- [42] J. Pascualsanz, "Evolución estructural del poli (etileno-co-vinilacetato) bajo el efecto de la presencia de nanopartículas de TiO₂ y la temperatura," Universidad Carlos III de Madrid, 2015.
- [43] F. Alférez, "Sintetizar y caracterizar de la resistencia a la corrosión de recubrimientos cerámicos de (SiO₂-TiO₂-ZrO₂-Bi₂O₃) producidos mediante la técnica sol-gel y depositados sobre las aleaciones de acero inoxidable AISI 316L y de titanio Ti6Al4V," Universidad Nacional de Colombia, 2017.
- [44] R. Martínez, "Desarrollo de recubrimientos basados en óxidos metálicos," pp. 8–25, 2019, [Online]. Available: file:///D:/Users/Core i5/Downloads/Desarrollo de decubrimientos basados en óxidos metálicos.pdf.
- [45] D. de la C. Romero, "Desarrollo de fotocatalizadores TiO₂ dopados con tierras raras y su aplicación en la oxidación de α -Metilttestosterona," Centro de investigacion en materiales avanzados, S.C., 2013.
- [46] J. Malo, M. Mejía, and J. Marín, "Photocatalysts Pt/S-TiO₂ obtained by photodeposition of Pt on S-TiO₂ synthesized from TiOSO₄ through the integrated method sol-gel/solvothermal at low temperatures," *Inf. Tecnol.*, vol. 29, no. 4, pp. 97–110, 2018.

- [47] J. Schneider *et al.*, "Understanding TiO₂ photocatalysis: Mechanisms and materials," *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 19, pp. 9919–9986, 2014, doi: 10.1021/cr5001892.
- [48] L. Martínez, "Determination of particle size by X-Ray diffraction," Universidad de Cantabria, 2018.
- [49] H. Quiroz, "Estudio de las propiedades físicas del TiO₂: Co como un semiconductor magnético diluido para aplicaciones en espintrónica," Universidad Nacional de Colombia, 2019.
- [50] J. Chacón, "CO₂ photoreduction with Ni-and-Mo-based catalysts in an optofluidic microreactor," Universidad de Cantabria, 2019.
- [51] K. Castañeda, I. Cuellar, and J. Castillo, "Dielectric relaxation studies in activated carbon doped Titanium Dioxide at high temperatures," *Ing. y Compet.*, vol. 19, no. 1, p. 101.108, 2017, doi: 10.25100/iyv.v19i1.2134.
- [52] C. García, L. Woolfolk, N. Martín, A. Granados, and J. De Los Reyes, "Evaluation of mono and bimetallic catalysts supported on Al₂O₃-TiO₂ in the reaction of hidrodechlorination of 1,2-Dichloroethane," *Rev. Mex. Ing. Química*, vol. 11, no. 3, pp. 463–468, 2012, [Online]. Available: <http://rmiq.org/new page/Pdfs/Vol. 11, No. 3/Cat5/Cat5.pdf>.
- [53] M. Garcia, "Síntesis y caracterización de fotocatalizadores mesoporosos de óxidos mixtos de TiO₂-Al₂O₃ Y TiO₂-ZrO₂," Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, 2010.
- [54] J. Chavez-Ramirez *et al.*, "Electrical characterization of thin films of Al₂O₃ deposited on GaAs by spray pyrolysis technique," *Rev. Matéria*, vol. 13, no. 1517–7076, pp. 130–135, 2008.
- [55] J. Chávez-Ramírez *et al.*, "Caracterización eléctrica de películas delgadas de Al₂O₃ depositadas sobre GaAs por la técnica de rocío pirolítico," *Matéria (Rio Janeiro)*, vol. 13, no. 1, pp. 130–135, 2008, doi: 10.1590/s1517-

70762008000100016.

- [56] L. Navarro, M. Salvador, A. Borrell, C. Gutiérrez-González, and R. Moreno, "Microestructura y propiedades mecánicas del composite SiC/Y-TZP/Al₂O₃ sinterizado por spark plasma sintering," *Material-ES*, vol. 1, no. 5, pp. 87–90, 2017.
- [57] C. Heidy, "Materiales compuestos de alúmina-zirconia para aplicaciones biomedicas," Universidad Nacional de la Plata, 2014.
- [58] O. Sánchez, "Estabilidad térmica de la interfaz en películas de TiN/Al₂O₃ sobre InGaAs," Centro de investigación y de estudios avanzados del instituto politécnico nacional, 2010.
- [59] C. Martinez, "Degradación de compuestos orgánicos mediante fotodegradación y combustión catalítica empleando catalizadores de Pt/y-Al₂O₃, Pt/y-Al₂O₃- TiO₂ y Pt/TiO₂," Universidad Autónoma Metropolitana, 2014.
- [60] W. Zhang, C. Li, and R. Li, "Sol-gel Preparation of TiO₂-Al₂O₃ Composite Materials to Promote Photocatalytic Activity," *Nanosci. & Nanotechnol*óxido de grafenoy-Asia, vol. 5, no. 1, pp. 8–14, 2015, doi: 10.2174/2210681205666150611191945.
- [61] L. Camacho, "Estudio del efecto de diferentes surfactantes en la síntesis de γ -Al₂O₃ como soporte en catalizadores base Pt," Instituto Politécnico Nacional, 2016.
- [62] M. Hernandez, J. Jurado, and F. Capel, "Influencia de la incorporación de CeO₂ y de Al₂O₃ sobre el envejecimiento y las propiedades eléctricas y mecánicas de la circonita tetragonal," *Bol. la Soc. Esp. Ceram. y Vidr.*, vol. 29, no. 4, pp. 245–248, 1990.
- [63] N. Alonso-Vante, *Electroquímica y electrocatálisis*. 2003.
- [64] R. Torres, "Envejecimiento artificial para el BaO-TiO₂, utilizado como elemento dielectrico de un capacitor," Universidad Autonoma de Nuevo Leon, 2002.

- [65] E. Restrepo, M. Monsalve, A. Gonzalez, F. Vargas, G. Latorre, and E. López, "Influence of residual stress on adhesion of Al_2O_3 -40% TiO_2 coatings fabricated by flame sprayed," *Bol. la Soc. Esp. Ceram. y Vidr.*, vol. 55, no. 6, pp. 219–227, 2016, doi: 10.1016/j.bsecv.2016.09.001.
- [66] G. Chávez-Esquivel, V. Suarez-Toriello, and J. De los Reyes, "Hidrodesulfuración de 4,6-dimetildibenzotiofeno con catalizadores níquel-tungsteno soportados en óxidos mixtos Al_2O_3 - ZrO_2 ." 2012.
- [67] L. E. Zamora, "Study of the magnetic semiconductor of the Fe-doped ZnO system obtained by mechanical alloy," *Rev. la Acad. Colomb. Ciencias Exactas, Fis. y Nat.*, vol. 44, no. 172, pp. 716–728, 2020, doi: 10.18257/RACCEFYN.1130.
- [68] A. García, "Influencia de la temperatura en el comportamiento eléctrico de los materiales: Análisis de su compresión y dificultades de aprendizaje," *Investig. em Ensino Ciências*, vol. 11, no. 1, pp. 67–83, 2006.
- [69] W. Patiño, "Efecto de la alúmina (Al_2O_3) sobre la conductividad eléctrica de la escoria del proceso de obtención de ferróníquel," Universidad pedagógica de grafenoica y tecnolóxico de grafenoica de colombia, 2018.
- [70] J. Hernández *et al.*, "Determinación de propiedades eléctricas de BaTiO_3 dopado con Gd^{3+} ," *Tópicos Investig. en Ciencias la Tierra y Mater.*, vol. 3, pp. 198–204, 2016.
- [71] L. Farrera, "Conductores, semiconductores y aislantes." p. 9, 2008.
- [72] A. Mendieta, D. Mendoza, E. Mendoza, A. Mendoza, and L. Mera, "Semiconductores." ResearchGate, Ecuador, Manabí, 2022.
- [73] V. J. Cruz-Delgado, M. Esparza-Juárez, M. España-Sánchez, B. Rodríguez-Hernández, A. Ávila-Orta, and F. Medellín-Rodríguez, "Nanocompuestos poliméricos semiconductores de PET/MWCNT: preparación y caracterización," *Superf. y Vacío*, vol. 20, no. 2, pp. 6–11, 2007.
- [74] F. Mendoza, "Medición de propiedades eléctricas en películas delgadas de

dióxido de vanadio,” Universidad de Puerto Rico, 2006.

- [75] A. García Carmona and A. M. Criado, “Física de semiconductores en la enseñanza básica de la electrónica: primeros pasos de un proceso de transposición didáctica,” *Enseñanza las Ciencias. Rev. Investig. y Exp. didácticas*, vol. 29, no. 1, pp. 89–100, 2011, doi: 10.5565/rev/ec/v29n1.71.
- [76] G. Pedroza, “Evaluación de la actividad foto-catalítica y toxicológica de materiales nano-estructurados de dióxido de titanio dopado con cobre,” Universidad autonoma de aguascalientes, 2016.
- [77] M. Ferreira and O. Paulino, “Enseñanza de semiconductores en tiempos de pandemia: experimentando una secuencia didáctica interactiva,” *Mag. las Ciencias Rev. Investig. e Innovación*, vol. 6, no. 1, pp. 44–52, 2021, doi: 10.33262/rmc.v6i1.922.
- [78] A. García, “Construcción de significados de física de semiconductores en educación secundaria: fundamentos y resultados de una investigación,” *Rev. Bras. Ensino Física*, vol. 28, no. 4, pp. 507–519, 2006, doi: 10.1590/s1806-11172006000400013.
- [79] W. González and H. Mancini, “Ciencia de los Materiales.” ResearchGate, p. 286, 2002.
- [80] F. Filippin, E. Santos, and L. Avalué, “Semiconductor properties óxido de grafeno titanium oxide formed on glass/Ti/TiO₂ substrates in diluted acid solution,” *An. AFA*, vol. 28, no. 2, pp. 45–49, 2017.
- [81] D. A. Baño Morales, “Síntesis de partículas nanométricas y submicrométricas de dióxido de titanio (TiO₂) para la formación de películas nanoestructuradas,” Escuela Politécnica Nacional, 2017.
- [82] M. Machado, “Síntesis y caracterización de membranas de TiO₂ y TiO₂/Al₂O₃, soportadas y no soportadas obtenidas,” Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, 2014.

- [83] A. Lara, "Síntesis de composites Cobre-Alúmina obtenidos por molienda y el efecto de la microestructura en las propiedades mecánicas," Universidad Autónoma de Querétaro, 2012.
- [84] J. Játiva, "Estudio de transporte eléctrico y magnético de $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ dopada con Al_2O_3 para 10,20 y 30% en peso," Universidad Nacional de Colombia, 2008.
- [85] R. Martinez, "Estudio de composites basados en grafeno aplicados a la biotecnología de grafeno," Universidad Pontificia, 2021.
- [86] F. Del Río, "Diseño, preparación y caracterización de composites con grafeno obtenido por exfoliación de grafito como fase dispersa," Universidade de Santiago de Compostela, 2018.
- [87] L. Labra, "Métodos de preparación de grafeno y derivados a partir de grafito y su incursión en la obtención de nanocompuestos polímero/grafeno," Centro de investigación en química aplicada, 2012.
- [88] A. Montes-Villagrán and S. A. Martel-Estrada, "Posibilidades de nanocompuestos madera-plástico en el diseño de productos," *Cult. Científica y Tecnológica*, vol. 18, no. 3, pp. 1–21, 2021, doi: 10.20983/culcyt.2021.3.3.1.
- [89] S. Sánchez, "Fabricación y análisis de las propiedades mecánicas de materiales compuestos de matriz aluminio reforzadas con grafeno," Escuela Técnica Superior de Ingeniería, 2021.
- [90] O. Redondo, "Desarrollo de recubrimientos poliméricos multicapa para aplicaciones antihielo y deshielo," Universidad Rey Juan Carlos, 2019.
- [91] E. Guisado, "Influencia de la adición de nanoestructuras de grafeno en el comportamiento de cerámicos avanzados sometidos a flexión," Universidad de Sevilla, 2021.
- [92] U. Cavdar, "Graphene Nano platelets reinforced a composite fabricated through Ultra-High frequency induction sintering," *Rev. Metal.*, vol. 57, no. 1, pp. 1–8,

- 2021, doi: 10.3989/REVMETALM.188.
- [93] V. Moreno, D. Ayala, and L. Paredes, "Micróxido de grafenografías de materiales vitrocerámicos obtenidos a partir de escoria, ceniza volante y casco de vidrio con adición de grafeno." Cartagena de indias, Colombia, p. 10, 2022.
- [94] J. Llorente, "Caracterización tribológica de materiales compuestos cerámica/grafeno," Universidad Autónoma de Madrid, 2021.
- [95] D. Mena, E. Acurio, R. Pachacama, and G. Tubón, "Revisión acerca de biosensores basados en grafeno para la detección del SARSCOV- 2.," *FIGEMPA Investig. y Desarro.*, vol. 12, no. 2, pp. 70–80, 2021, doi: 10.29166/revfig.v12i2.3519.
- [96] D. Mena, "Investigación acerca de la efectividad en el desarrollo de aplicaciones y dispositivos en el campo tecnológico usando materiales basados en grafeno contra el virus SARS-COV-2 (COVID-19)," Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, 2021.
- [97] R. Ramos and R. Sampayo, "Biopolímero con grafeno reducido en un colector de placa plana para la calefacción de afua sanitaria en San Martín de Porres," Universidad César Vallejo, 2020.
- [98] A. Masouras, D. Giannopoulos, B. Hasa, A. Katsaounis, and V. Kostopoulos, "Hybrid graphene nanoplatelet/manganese oxide electrodes for solid-state supercapacitors and application to carbon fiber composite multifunctional materials," *J. Energy Storage*, vol. 23, no. December 2018, pp. 515–525, 2019, doi: 10.1016/j.est.2019.04.025.
- [99] M. Segal, "Selling graphene by the ton," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 4, no. 10, pp. 612–614, 2009, doi: 10.1038/nnano.2009.279.
- [100] C. Garcia, "Adsorción de compuestos clorados en sílices dopadas: Cu/SiO₂, Fe/SiO₂ y Ag/SiO₂ para aplicaciones ambientales," Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, 2019.

- [101] G. Martínez, "Nanoestructuras de TiO₂ de baja dimensionalidad para la obtención fotocatalítica de hidrógeno," Universidad Politecnica de Catalunya, 2019.
- [102] P. Rodriguez, E. Neira, R. Sun Kou, and G. Picasso, "Catalysts based on Ru-Fe supported on titania for hydróxido de grafenoenation of methyl palmitate towards cethyl alcohol," *Rev Soc Quim Perú*, vol. 85, no. 4, p. 17, 2019.
- [103] Y. Zarazua-Aguilar, S. Paredes-Carrera, J. Sanchez-Ochoa, J. Avendano-Gomez, and S. Flores-Valle, "Influencia de la irradiación microondas/ultrasonido en la síntesis Sol-Gel de nanopartículas de dióxido de titanio para su aplicación en fotocátalisis," *Rev. Mex. Ing. Química*, vol. 16, no. 3, pp. 899–909, 2017.
- [104] J. Villarroel-rocha, D. Barrera, and K. Sapag, "Distribución de tamaño de poros de materiales mesoporos ordenados de sílice con poros de geometría cilíndrica utilizando el método macroscópico," *Mater. en Adsorcion y Catálisis*, vol. 7, no. September, 2014.
- [105] H. C. D. E. Diclorometano and Y. Cloroformo, "Catalytic hydrodechchlorination of dichloromethane , chloroform and tetrachloroethylene," *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia*, vol. 38, pp. 73–87, 2006.
- [106] D. Obregón, "Estudio comparativo de la capacidad de adsorción de cadmio utilizando carbones activados preparados a partir de semillas de aguaje y de aceituna," Pontifica Universidad Católica del Perú, 2012.
- [107] J. Castro, "Integración de los procesos heteróxido de grafenoéneos en el análisis de la cinética de producción de biodiesel usando enzimas inmovilizadas en un reactor por lotes," Universidad Nacional de Colombia, 2016.
- [108] F. Rodriguez-Reinoso, "Materiales en adsorción y catálisis," *Rev. del Grup. Espec. adsorcion la RSEQ*, no. 0, pp. 8–9, 2010.
- [109] N. Gómez-Jareño, "Recubrimientos mesoporosos y mesoestructurados de TiO₂-anatasa por el método sol-gel para aplicaciones en sistemas fotocatalíticos," Universidad Autónoma de Madrid, 2012.

- [110] N. Rab, F. Chong, Y. Ho, H. Mohamed, and W. Liam, "Glycerol-mediated facile synthesis of colored titania nanoparticles for visible light photodegradation of phenolic compounds," *Nanomaterials*, vol. 9, no. 11, pp. 1–19, 2019, doi: 10.3390/nano9111586.
- [111] J. Hernández Enríquez, R. García Alamilla, L. García Serrano, and Y. Cueto Hernandez, "Síntesis, caracterización y actividad fotocatalítica de óxido de titanio modificado con nitrógeno," *Bol. la Soc. Esp. Ceram. y Vidr.*, vol. 50, no. 5, pp. 245–252, 2011, doi: 10.3989/cyv.322011.
- [112] G. Pérez-Osorio *et al.*, "Photodegradation of erionyl dye in aqueous medium by sunlight and palladium catalysts," *Rev. Mex. Ing. Quim.*, vol. 18, no. 3, pp. 1027–1035, 2019, doi: 10.24275/uam/izt/dcbi/revmexingquim/2019v18n3/Perez.
- [113] R. Pujro, P. Crespo, P. Amoros, M. Blanco, and S. Cabrera, "La ruta de los atranos en la síntesis de óxidos mixtos mesoporosos $\text{Al}_2\text{Ti}_x\text{O}_{3-2x}$," *Rev. Boliv. Quim.*, vol. 24, no. 1, 2007.
- [114] G. Lozano-Hernández, E. Lozada-Ascencio, and A. Guevara-Lara, "Efecto de la composición del soporte sobre las estructuras superficiales de óxidos de níquel y molibdeno soportados en óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$," *Rev. Mex. Ing. Química*, vol. 5, no. 3, pp. 311–320, 2006.
- [115] S. Rozo-rincón, J. Gelves-díaz, J. Sánchez-molina, and J. Bautista-ruiz, "Characterization of ceramics , immersed in solutions of the system $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{ZrO}_2$ synthesized by the sol-gel method," *Rev. UIS Ing.*, vol. 16, no. 2, pp. 51–59, 2017.
- [116] G. Córdova, "Síntesis y caracterización de un óxido mixto de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-W}$: efecto de la composición en las propiedades ácido-básicas," Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, 2018.
- [117] E. Tinajero, "Obtención de anatasa (TiO_2) nanocrystalina codopada con Fe y Si para aplicaciones ópticas," Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, 2016.

- [118] P. Henrique, "PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE $\text{TiO}_2\text{:Co:Sb}$ NANOESTRUTURADO," UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS, 2016.
- [119] N. Cruz-González, J. L. Fernández Muñoz, M. Zapata-Torres, and M. García-Hipólito, "Efecto del gas utilizado en el tratamiento térmico y la impurificación con Eu en las propiedades estructurales de nanofibras de TiO_2 depositadas por electrohilado," *Superf. y Vacio*, vol. 26, no. 3, pp. 111–116, 2013.
- [120] M. Marticorena, "Aplicaciones de láseres pulsados al procesamiento de biomateriales," Universidad de Buenos Aires, 2007.
- [121] A. M. Carrillo, C. M. Urruchurto, J. G. Carriazo, S. Moreno, and R. A. Molina, "Structural and textural characterization of a colombian halloysite," *Rev. Mex. Ing. Qum.*, vol. 13, no. 3, pp. 563–571, 2014, [Online]. Available: <http://www.scielo.org.mx/pdf/rmiq/v13n2/v13n2a20.pdf>.
- [122] Maiti and Bidinger, " $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ coating deposition by means of oxyacetylene flame spray with carbon nanotubes in the coating structure," *Rev. Colomb. Mater.*, vol. 15, pp. 152–161, 2020.
- [123] L. Granados, "Mejoramiento de la resistencia mecánica de espumas cerámicas de alúmina (Al_2O_3) fabricadas por el método de réplica por medio de la inclusión de fases metálicas," Universidad de los Andes, 2014.
- [124] C. Computacionales, "Relación entre las propiedades texturales de los recubrimientos de TiO_2 con la degradación fotocatalítica de ácido grasos," Centro de investigacion en materiales avanzados, S.C., 2009.
- [125] M. Hinojosa Reyes, "Estudio de un sistema híbrido de degradación de etilbenceno: oxidación avanzada UV / $\text{TiO}_2\text{-In}$ acoplada a un biofiltro," Instituto Potosino de Investigacion Cientifica y Tecnológico de grafenoica, A.C., 2011.
- [126] I. Hómez, D. Rodríguez, J. Sánchez, and G. Arteaga, "Effect of Tin on $\text{PtSn/Al}_2\text{O}_3$ catalysts," *Ciencia*, vol. 12, no. 2, pp. 164–172, 2004.
- [127] J. Álvarez, "Degradación fotocatalítica de naproxeno utilizando $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

sintetizada mediante la metodoloxido de grafenoía: sol-gel, precipitación y sol-gel modificando con surfactantes,” Universidad de Guadalajara, 2020.

- [128] V. Gutiérrez, “Estudio del efecto del Pt en el catalizador CoMoS soportado en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ en la hidrogenación de guayacol,” Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, 2018.
- [129] Y. Piña, “Síntesis y caracterización de Al_2O_3 modificado con impurezas de $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ aplicado en la fotodegradación de contaminantes fenólicos usando luz UV,” Universidad Autónoma Metropolitana, 2018.
- [130] A. Velasco, “Estudio del desempeño fotocatalítico y propiedades de polvos de TiO_2 obtenidos por sonoquímica y sol-gel,” Universidad Autónoma de Querétaro, 2016.
- [131] Z. Castañeda-Soler, E. Vera-López, J. Gómez-Cuaspud, and J. Carda-Castelló, “Propiedades estructurales y ópticas del TiO_2 dopado con Nb,” *Qualicer*, pp. 201–214.
- [132] A. Guzmán, A. Fernández, Y. Franco, J. Bautista, and J. Rodríguez, “Estudio de las reacciones de hidrólisis y condensación del titanio en presencia de acetilacetona,” *Rev. Acad. Colomb. Cienc*, vol. 31, no. 121, p. 8, 2007.
- [133] R. Guasco, “Estudio de catalizadores $\text{NiPW/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ para la obtención de diésel verde por hidroconversión catalítica de aceite vegetal,” Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 2018.
- [134] A. Rodríguez, “Síntesis de nanomateriales óxido magnético- TiO_2 por estrategias del método de reacción en microemulsión aceite-en-agua y su evaluación fotocatalítica en la producción de H_2 ,” Centro de investigación en materiales avanzados, 2018.
- [135] J. F. Avilés Carrasco, “Estudio de la actividad fotocatalítica de TiO_2 - quitosano y su aplicación en el rango de luz visible,” Universidad de Chile, 2016.
- [136] M. Vargas Urbano, “Evaluación del efecto del dióxido de titanio (TiO_2) sobre

- cepas de *Escherichia coli* y *Staphylococcus aureus*,” Universidad del Cauca Popayán, 2012.
- [137] G. Lozano, “Síntesis y caracterización de catalizadores de NiO-MoO₃ soportados en óxidos mixtos TiO₂-Al₂O₃ para la eliminación de compuestos azufrados contenidos en diesel,” Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 2006.
- [138] B. Lorenzano, K. Márquez, R. Yañez, M. Camacho, and F. Manríquez, “Reactor para tratamiento de aguas residuales por fotocátalisis heteróxico de grafenoénea,” *Tópicos Investig. en Ciencias la Tierra y Mater.*, vol. 6, no. 6, pp. 80–88, 2019, doi: 10.29057/aactm.v6i6.5018.
- [139] J. Reyes-Gallegos, “Síntesis de semiconductores nanoestructurados de TiO₂-Al₂O₃ para degradación de patógenos vegetales,” Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, 2017.
- [140] J. M. H. Enríquez, L. A. G. Serrano, B. H. Z. Soares, R. G. Alamilla, B. B. Z. Resendiz, and T. D. A. Sánchez, “Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de N-TiO₂ – Anatasa,” vol. 21, no. 4, pp. 1–5, 2008.
- [141] E. Barajas, “Síntesis y caracterización de películas de TiO₂ y TiO₂-Al₂O₃ para aplicaciones de autolimpieza,” Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, 2010.
- [142] E. Tavárez, “Electroquímica y materiales inteligentes (Máquinas moleculares multielectrónicas),” Universidad Politécnica de Cartagena, 2018.
- [143] B. Dimas, “Síntesis sonoquímica de cristales bifásicos TiO₂(B)/Anatasa y su evaluación fotocatalítica,” Universidad Autónoma Metropolitana, 2018.
- [144] G. López, “Tratamiento de fenol utilizando celdas electroquímicas funcionando con los principios de oxidación anódica electróxido de grafenoenergación del reactivo de fenton y fotocátalisis,” Universidad Nacional Autónoma de México, 2010.
- [145] M. Leret, “Estudio de materiales cerámicos de alta constante dieléctrica basados

en $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$,” Univrsidad Autonoma de Madrid, 2010.

- [146] A. Ortiz, “Preparación electroquímica de materiales binarios a base de níquel (Ni-Zn y Ni- Al_2O_3) y su aplicación en la generación electrolítica de hidrógeno,” Centro de investigación y desarrollo tecnológico en electroquímica, 2011.
- [147] J. Rodríguez Rodríguez, “Síntesis y caracterización de óxido de grafeno reducido funcionalizado con nanopartículas metálicas. Aplicación en el desarrollo de sensores amperométricos basados en materiales nanoestructurados,” 2020.
- [148] S. Betancourt-Parra, M. Domínguez-Ortiz, D. Mosquera-Palacio, J. Herrera-Guerra, C. Ríos-Rendón, and C. Villa, “Functionalized enamel of ceramic tiles by sol gel technique,” *Ingenius, Revista Cienc. y Tecnol.*, no. 21, pp. 9–20, 2019, doi: 10.17163/ings.n21.2019.01.
- [149] J. H. Bautista-Ruiz, C. Ortiz, E. Vera, and J. E. Rodriguez-Paez, “Producción y caracterización de películas cerámicas sintetizadas por el método sol-gel para aplicación anticorrosiva: $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ sobre acero inoxidable y $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ sobre acero al carbón,” *Rev. Acad. Colomb. Ciencias*, vol. 31, no. 119, pp. 235–240, 2007.
- [150] F. Ferrer, “Capas finas de óxidos mixtos Zr-Si-O: Caracterización, propiedades ópticas y eléctricas,” Centro nacional de aceleradores, 2007.
- [151] J. Orea, “Fabricación y procesamiento de ceramicos nanocristalinos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiN}$ por aleado mecanico,” Instituto Politécnico Nacional, 2014.
- [152] J. Martín, *Adsorción física de gases y vapores por carbones*, Espagrafic. Secretariado de publicaciones de la universidad de Alicante.
- [153] Y. Lorena, “Compositos del sistema $\text{ZrO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ obtenidos por reacción-sinterización de zirconia y cemento de alta alúmina,” Universidad Nacional de la Plata, 2013.
- [154] S. Paredes, B. Hidalgo, G. Marin, and J. Prin, “Caracterización de microscopía electrónica analítica de la evolución microestructural del compuesyo CuIn_3Se_5

durante el crecimiento,” *Rev. Latinoam. Metal. y Mater.*, vol. 19, pp. 25–27, 1999.

- [155] K. Alva, “Efecto del porcentaje molar de Mg y temperatura de recocido sobre el tamaño de grano y conductividad eléctrica en el dopaje de películas semiconductoras de ZnO por el método sol-gel,” Universidad Nacional de Trujillo, 2018.
- [156] J. Herrera, “Efecto del dopado con hierro a semiconductores de óxido de zinc sobre su actividad fotocatalítica para la descontaminación de agua,” Universidad Nacional de Trujillo, 2019.
- [157] C. Rodriguez, “Variación de la resistencia eléctrica como función de la temperatura del sistema película delgada de SnO₂ – Superconductor cerámico,” Universidad Nacional de Trujillo, 2015.
- [158] B. Chavez, “Efecto de la temperatura de recocido sobre la densidad y movilidad de portadores de carga de películas semiconductoras de NiO dopadas a una concentración 3 molar con nanopartículas de oro,” Universidad Nacional de Trujillo, 2017.
- [159] A. Rodriguez, “Efecto del porcentaje de cobalto y temperatura de recocido en películas delgadas semiconductoras de óxido de níquel sobre el tamaño de los cristales y la conductividad eléctrica utilizando la técnica DRX y el método de cuatro puntas,” Universidad Nacional de Trujillo, 2018.

6. Anexos

La síntesis por sol-gel es el proceso más popular empleado en fase líquida de nanocompuesto y se ha utilizado para la producción de nanopartículas, comúnmente óxidos metálicos. En este proceso se parte de un material en forma de suspensión coloidal (sol) como precursor de una malla integrada (gel) de partículas discretas o de un entramado de polímeros interconectados [26][148]. Este proceso está conformado de tres partes principales: La preparación del sol, la gelación de este y la eliminación del solvente. Dentro del sistema se construye una red molecular esto a causa de la reacción de condensación, principalmente de especies hidrolizadas y la microestructura que se configura depende firmemente de las condiciones experimentales [149]. Una vez que los precursores están totalmente incorporados, se producen entonces las reacciones de hidrólisis que forma el producto dando lugar a la dispersión de partículas coloidales discretas en una fase líquida llamada sol. A medida que continúan produciéndose estas reacciones, se crea una matriz rígida porosa llamada gel. La deshidratación parcial del gel para la eliminación de la fracción líquida del disolvente a temperatura ambiente produce un residuo sólido elástico que se conoce como xerogel [76][150]. El último paso de este proceso es la calcinación del sol-gel que causa la aglomeración de las partículas, resultando en una polidispersión dependiendo de la temperatura de calcinación y de la duración [7]. Las reacciones más importantes que ocurren en el seno del sistema, durante la formación del sol y su transición a gel, son las de hidrólisis y condensación [41]. El diseño de microestructuras se puede obtener controlando los parámetros de gelación y tratamientos térmicos, los productos obtenidos pueden resultar ser amorfos debido a que requieren temperaturas altas para la calcinación a las que se pueden formar aglomerados que pueden ser muy duros y gruesos [151].

Este proceso posibilita tener un excelente control de la composición y pureza del producto por el hecho de que se trabaja con materiales puros [43]. El proceso de sol-gel

es muy interesante, esto se debe a sus diversas aplicaciones industriales ya que los soles o geles pueden ser empleados como productos finales en monolitos, fibras, recubrimientos, soles y geles húmedos. La cristalinidad del producto final, que se obtiene después de la eliminación del disolvente y los residuos de los poros por el envejecimiento, secado y recocido, depende de las condiciones experimentales [61]. De igual forma se selecciono este método de síntesis debido a que permite obtener soportes con mejores propiedades texturales [102].

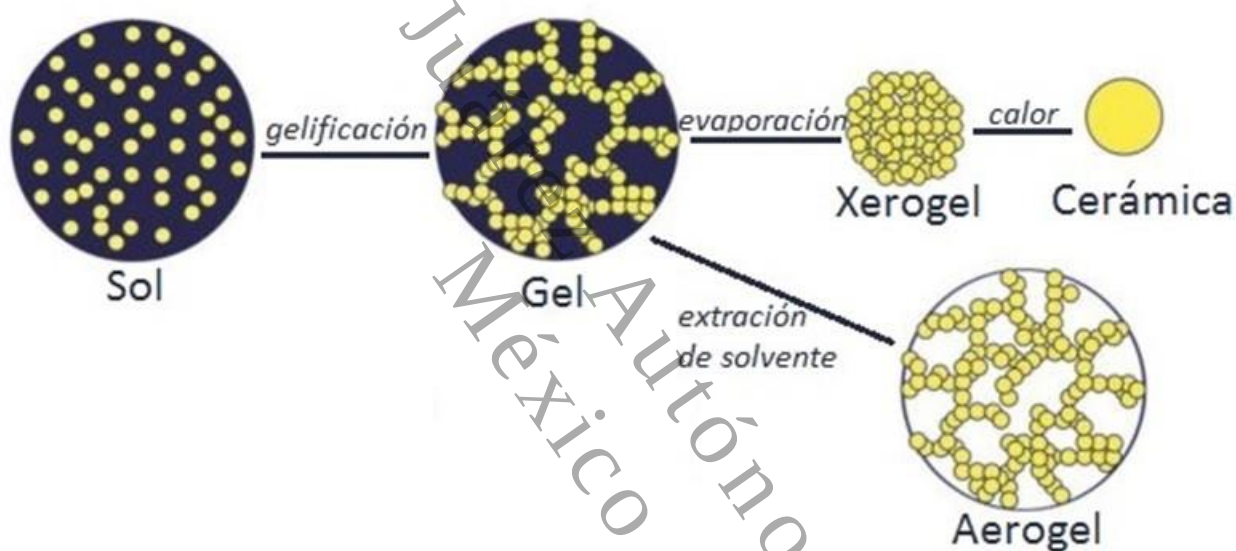


Figura 40. Esquema visual del proceso sol-gel para la obtención del material.

6.1 Fisorción de nitrógeno

La técnica de fisorción de gases es la más usual en la determinación de áreas superficiales y distribución de tamaños de poros de sólidos. Esta técnica se basa en la adsorción de nitrógeno a 77 K. Las isothermas obtenidas (representación del volumen de nitrógeno fisorbido en el sólido respecto a la presión relativa de nitrógeno) corresponden al proceso de adsorción y desorción del gas en el sólido, produciéndose

histéresis cuando la isoterma de adsorción no coincide con la de desorción. Los sólidos se pueden clasificar en función del tipo de isothermas que presenten.

Para la determinación de áreas superficiales, el método BET basado en la isoterma de Brunauer, Emmet y Teller es ampliamente utilizado. Esta teoría permite estimar el área de la superficie de la muestra a partir del volumen de la monocapa.

Donde V es el volumen de gas adsorbido a una presión parcial P de adsorbato, P_0 es la presión de saturación del N_2 a 77 K, V_m es el volumen de gas requerido para formar una monocapa y C es una constante relacionada con la energía de adsorción [23].

El área de la superficie (S) de la muestra (área BET), una vez conocido el volumen de gas adsorbido en la monocapa (V_m), se obtiene a partir de la ecuación:

Donde A es el número de Avogadro, M es el volumen molar del gas y N es el área ocupada por cada molécula de N_2 adsorbida (0.162 nm^2).

La UIPAC ha clasificado las isothermas de fisisorción en 6 tipos relacionas con las estructuras particulares de poros, las cuales se describen en la [Tabla 19](#).

Tabla 19. Clasificación de los tipos de isothermas según la UIPAC [100][106][107].

Isoterma	Características
Tipo I	Es la llamada isoterma de Lagmuir pertenecientes a solidos con características microporosas en la que los poros adsorbentes son menores

	a 2nm de diámetro y presentan áreas superficiales muy altas. La adsorción que exhiben este tipo de isothermas se origina a presiones relativamente bajas esto se ocasiona por la alta interacción entre el adsorbente y el adsorbato produciendo así la formación de una monocapa de adsorción. Es característica de materiales como carbonos activados y óxidos porosos.
Tipo II	Representa a los procesos de adsorción en solidos no porosos o macroporosos (>50nm). Su estudio está explicando por medio del modelo de BET. La cantidad adsorbida aumenta de manera lineal con la presión relativa y se incrementa rápidamente a presiones cercanas a la unidad además de que exhibe una adsorción de monocapa-multicapa.
Tipo III	Presenta los procesos de adsorción en solidos no porosos en la que las interacciones del adsorbente-adsorbato es débil, el hecho de que no exista meseta señala la formación de monocapa. No es común hallar este tipo de isothermas en la práctica.
Tipo IV	Es propia de materiales mesoporosos. En este tipo de isoterma el proceso de adsorción implica la formación inicial de una monocapa y la presión al ser incrementada produce a su vez la creación de una multicapa. Se caracteriza por la presencia de ciclos de histéresis el cual se relaciona a la condensación capilar en los mesoporos y el límite de la actividad adsorbida en el intervalo de presión relativamente alta. Las alúminas y las sílices son materiales representativos que exhiben este tipo de isothermas.
Tipo V	Es poco común y difícil de analizar, esta isoterma al igual que la isoterma tipo III, presenta interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero se obtiene solo con ciertos adsorbentes porosos. Además, nunca se consiguen distribuciones de tamaños de poros ni superficies específicas que sean fiables.

Tipo VI

Representa materiales adsorbentes no porosos con superficie completamente uniforme, este tipo de adsorción se da por escalones siendo el número de escalones el número de capas adsorbidas y la altura del escalón la capacidad de la monocapa. Son isothermas poco comunes solo para solidos como el argón o el kriptón sobre carbón negro grafitizado a temperaturas bajas.

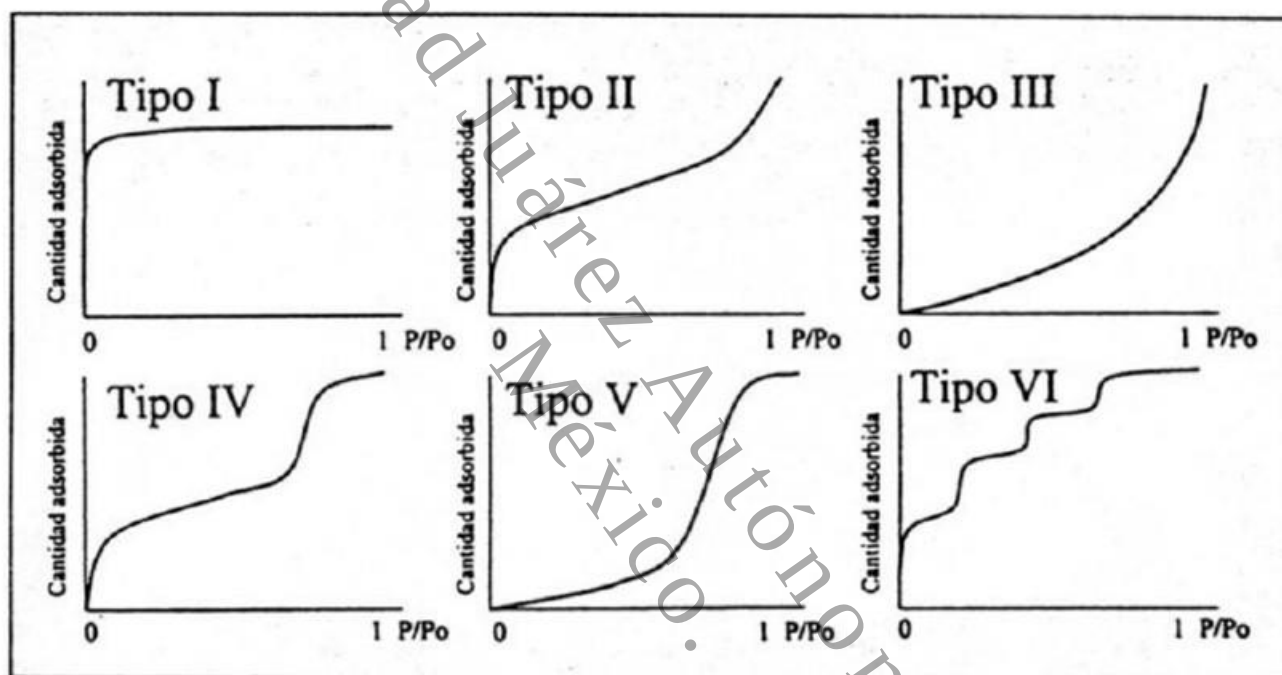


Figura 41. Tipos de isothermas según la UIPAC [107].

El ciclo de histéresis se manifiesta cuando el proceso de adsorción sigue una trayectoria y el proceso de desorción otra diferente. Los ciclos de histéresis de las isothermas están relacionados a fenómenos cinéticos pero, por lo general, suelen tratarse de verdaderos procesos de equilibrio [152]. Los ciclos de histéresis que se clasifican mediante la adsorción de N_2 y está relacionada con la estructura específica de los poros, según la IUPAC son: tipo H1, H2, H3, H4 y H5.

Tabla 20. Clasificación de los tipos de ciclo de histéresis según la UIPAC [100][106][107][108].

Ciclo de histéresis	Características
H1	Corresponde a aglomerados de forma esférica y poseen una distribución de tamaños de poros estrecha de mesoporos uniformes (formación de poros cilíndricos abiertos y cerrados). El ciclo es angosto mostrando las ramas de adsorción-desorción paralelas y casi verticales.
H2	Cuenta con una forma triangular y una rama de desorción ancha y completamente vertical, este ciclo de histéresis es para solidos con mesoporosidad más compleja donde los efectos de red son importantes y que exhiben poros en forma de cuello de botella o tintero. Este comportamiento se observó para óxidos inorgánicos porosos.
H3	Este tipo de histéresis es propio de solidos que están formados por paquetes laminares o con poros en forma de rendija, no se estabiliza a presiones relativas próximas a la presión de saturación. Un ejemplo de materiales que muestran este tipo de ciclo son los carbones activados.
H4	Muestran ramas de adsorción-desorción paralelas y casi horizontales, se encuentra en estructuras porosas con forma de láminas, pero muy estrechas, esto señala la presencia adicional de microporos, es muy frecuente en carbones activados.

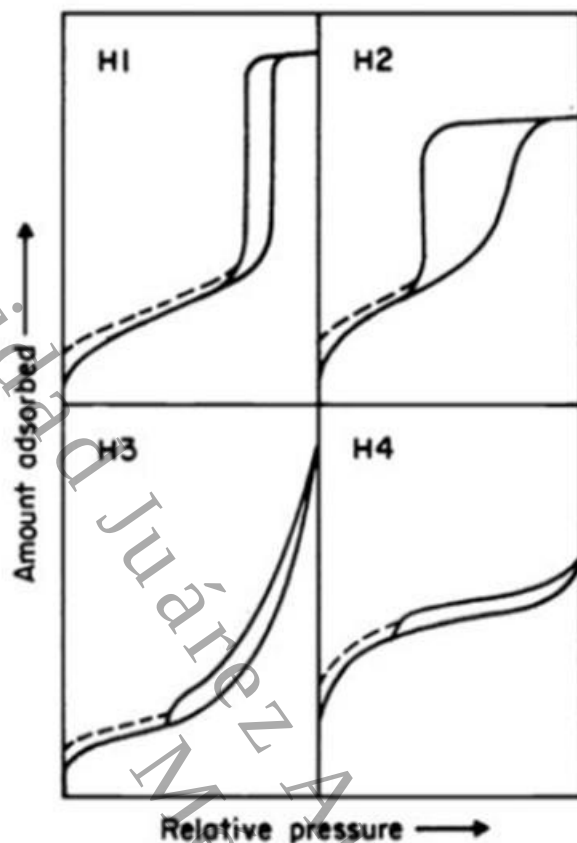


Figura 42. Tipos de ciclos de histéresis según la IUPAC [85].

La textura de los materiales se define por la geometría del espacio ocupado por huecos y poros. De la misma manera la porosidad está relacionado con la textura y el volumen de los poros en un material. Los sólidos porosos están morfológicamente clasificados dentro de los sólidos corpusculares y esponjosos [100].

La IUPAC recomienda la clasificación de los poros en relación con su amplitud crítica W :

Tabla 21. Clasificación de los tipos de poros.

Clasificación	Diámetro de poro (nm)
Microporos	$W < 2$

Mesoporos	$2 < W < 50$
Macroporos	$w > 50$

Los microporos también pueden agruparse en tres subgrupos, los cuales se observan en la [Tabla 22](#):

Tabla 22. Clasificación de los tipos de microporos.

Clasificación	Diámetro de poro (nm)
Supermicroporos	$0.7 < W < 2$
Ultramicroporos	$W < 0.7$
Ultraporos	$W < 0.35$

6.2 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X o cristalografía de rayos X es de enorme utilidad en el campo de la ciencia de los materiales dado que permite identificar, cuantificar y caracterizar las fases cristalinas presentes en un sólido [153]. Es una técnica consistente en hacer incidir un haz de rayos X monocromático a través de la muestra cristalina sujeta a estudio. Como consecuencia de la cristalinidad de la muestra, reflejada en las propiedades de simetría de las ordenaciones regulares de los átomos constituyentes, se produce un efecto de interferencia constructiva de las ondas de rayos X dispersadas por cada átomo, teniendo esta interferencia una amplitud máxima para ciertos ángulos de incidencia de la radiación sobre la muestra.

Esta técnica se basa en que cada sustancia cristalina exhibe un difractograma único, de esta manera las estructuras cristalinas se reconocen por comparación esto debido a que los rayos X tienen longitudes de onda de Angstroms del mismo orden que las distancias interatómicas de los componentes de las redes cristalinas [5][69]. La ley de interferencia que relaciona el espaciado entre planos cristalinos, característico de cada

fase, la longitud de onda incidente y el ángulo de dispersión, medido en los difractómetros, es la ley de Bragg.

6.3 Microscopia electrónica de barrido

La microscopia electrónica de barrido (SEM) se emplea para conseguir imágenes de gran resolución de los rasgos superficiales de los objetos, proporciona información acerca de la morfología y la estructura de una muestra a nivel micrométrico, su funcionamiento se basa en generar un haz de electrones para iluminar la muestra y con diferentes detectores se recogen después los electrones generados de la interacción con la superficie de la misma para crear una imagen que refleja las características superficiales de la misma, pudiendo proporcionar información de las formas, texturas y composición química de sus constituyentes [59][40]. Al incidir el haz de electrones sobre la muestra, interactúa con ella y se producen diversos efectos que serán captados y visualizados.

Esta técnica nos permite identificar, análisis de fases cristalinas y transiciones de fases en diversos materiales tales como metales, materiales compuestos y semiconductores. Composición de superficies y tamaño de grano. Valoración del deterioro de materiales, determinación del grado de cristalinidad y presencia de defectos.

6.4 Análisis termogravimétrico

El Análisis Termogravimétrico (TGA), mide la masa (pérdida o ganancia) de una muestra cuando ésta se somete a un programa controlado de temperatura. Por esta técnica pueden determinarse el porcentaje de pérdida de peso por descomposición, por deshidratación, por pérdida de disolvente o por pérdida de plastificante. También puede determinarse la estabilidad térmica u oxidativa, la descarboxilación, la pirolisis y el porcentaje de aditivos. Una curva TGA típica muestra los pasos de pérdida de masa relacionados con la pérdida de componentes volátiles (humedad, solventes, monómeros). La pérdida de masa de los materiales está relacionada a cambios como la

descomposición, sublimación, reducción, desorción, absorción, adsorción y vaporización [23].

6.5 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

En el microscopio electrónico de transmisión se irradia una muestra delgada con un haz de electrones. Parte de esos electrones son transmitidos, otra parte son dispersados y otra parte da lugar a interacciones que producen distintos fenómenos como emisión de luz, electrones secundarios y Auger, rayos X, etc. El microscopio electrónico de transmisión emplea la transmisión/dispersión de los electrones para formar imágenes, la difracción de los electrones para obtener información acerca de la estructura cristalina y la emisión de rayos X característicos para conocer la composición elemental de la muestra.

La aplicación de esta técnica permite determinar la morfología a nivel nanométrico: forma dimensiones y posición de microcristales o partículas observadas en la muestra; la cristalografía: posición de los planos cristalinos, estudio de los defectos; así como la composición química del material y la exposición de las caras expuestas en estos [59][40].

La microscopía electrónica constituye una técnica valiosa y directa en la caracterización de compuestos semiconductores, como método para establecer los posibles efectos de la cinética de crecimiento del cristal sobre su estructura óptima [154].

6.6 Espectroscopia ultravioleta visible (UV-VIS)

La espectroscopía UV-Vis está basada en el proceso de absorción de la radiación ultravioleta-visible (radiación con longitud de onda comprendida entre los 160 y 780 nm) por una molécula. La absorción de esta radiación causa la promoción de un electrón a un estado excitado. Los electrones que se excitan al absorber radiación de esta frecuencia son los electrones de enlace de las moléculas, por lo que los picos de

absorción se pueden correlacionar con los distintos tipos de enlace presentes en el compuesto. Debido a ello, la espectroscopía UV-Vis se utiliza para la identificación de los grupos funcionales presentes en una molécula. Las bandas que aparecen en un espectro UV-Vis son anchas debido a la superposición de transiciones vibracionales y electrónicas.

Aplicaciones

- Determinación de grupos funcionales en moléculas orgánicas
- Análisis de muestras bioquímicas
- Determinación de metales en compuestos de coordinación
- Análisis de semiconductores
- Medidas de color
- Determinación cuantitativa
- Seguimiento de la cinética de procesos químicos y bioquímicos

6.7 Medición de resistencias a cuatro puntas o método de Kelvin

La resistividad eléctrica es una propiedad material básica que cuantifica la oposición de un material al flujo de corriente; es el recíproco de la conductividad. La resistividad de un material depende directamente de la estructura atómica del material, así como de otros factores físicos ambientales como la temperatura a la que se encuentre o el estado en la que esté (líquido, sólido, gaseoso), también se incluye, el procesamiento y la humedad. La resistividad del material puede afectar las características de un dispositivo del que está hecho. Existen muchos métodos para determinar la resistividad de un material, pero la técnica puede variar según el tipo de material, la magnitud de la resistencia, la forma y el grosor del material [155][156].

Este método de resistencias a cuatro puntas es utilizado generalmente para medir la resistividad o conductividad eléctrica de algunos materiales finos y planos, como los semiconductores o los recubrimientos conductores ya que es de gran utilidad en

muchos experimentos y aplicaciones industriales. Esta técnica está basada en el método de Lord Kelvin es uno de los métodos más comunes y útiles, consiste en un mecanismo de cuatro puntas metálicas espaciadas igualmente, cada una de ellas con un sistema de acoplamiento para asegurar el contacto entra la punta y la superficie (pintura de plata). Con él es posible medir tanto materiales depositados en forma de películas delgadas como materiales en forma de pastillas [157].

La ventaja clave de la técnica de cuatro puntas es que elimina la contribución de la resistencia del cableado y los potenciales de contacto. Este método es muy útil para medir resistencias muy pequeñas o de muy bajo valor, tiene muchas aplicaciones en laboratorios de medición y caracterización de materiales con respecto a sus propiedades eléctricas. Es adecuada para medir resistividad eléctrica de muestras de diversas formas o geometrías [158][159].

El arreglo utilizado basado en el método de Lord Kelvin está básicamente constituido por un conductor plano que puede tener distintas formas (pastillas), que se encuentra en contacto con cuatro sondas óhmicas **C1**, **C2**, **C3** y **C4** a la misma vez, hechos de hilos de cobre ubicados de forma vertical encontrándose dentro de un mismo plano y separados por distancias iguales **d**. Se fuerza una corriente continua entre los dos contactos óhmicos externos, y un voltímetro mide la diferencia de voltaje entre los dos contactos óhmicos internos. La resistividad se calcula a partir de factores geométricos, la fuente de corriente y la medición de voltaje. Los dos contactos óhmicos externos se utilizan para obtener corriente y los dos contactos óhmicos internos se usan para medir la caída de voltaje resultante a través de la superficie de la muestra [155].

La distancia entre los electrodos es siempre constante, y aplicando un cierto voltaje (V) entre los electrodos más extremos, se mide la intensidad y la corriente (I) que circula y la diferencia de potencial que aparece entre los electrodos interiores.

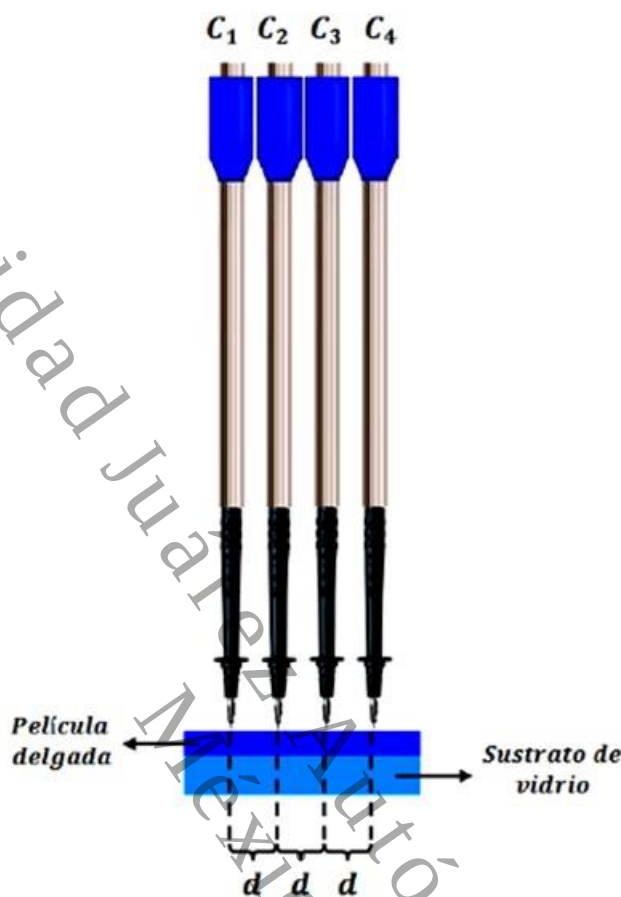


Figura 43. Esquema de la técnica de medición a cuatro puntas.

6.8 Voltamperometría cíclica

Es una de las técnicas electroquímicas potenciodinámicas que más se emplea para estudiar mecanismos de reacción, debido a que aporta información rápida de los procesos redox [1][8]. Es una técnica donde se analiza la variación de la corriente a medida que se modifica el potencial, se basa en aplicar un barrido de potencial al electrodo de trabajo tanto en el sentido directo como en el inverso, es decir realizando lo que se denomina barrido triangular de potencial. La corriente generada es provocada en ciertos intervalos de potencial, por un proceso faradaico y en otros por la doble capa eléctrica, para materiales que poseen comportamiento pseudocapacitivo la curva tendrá

la forma de un rectángulo [5]. Este programa de potencial se inicia en un valor inicial E_i hasta un valor de corte denominado E_f .

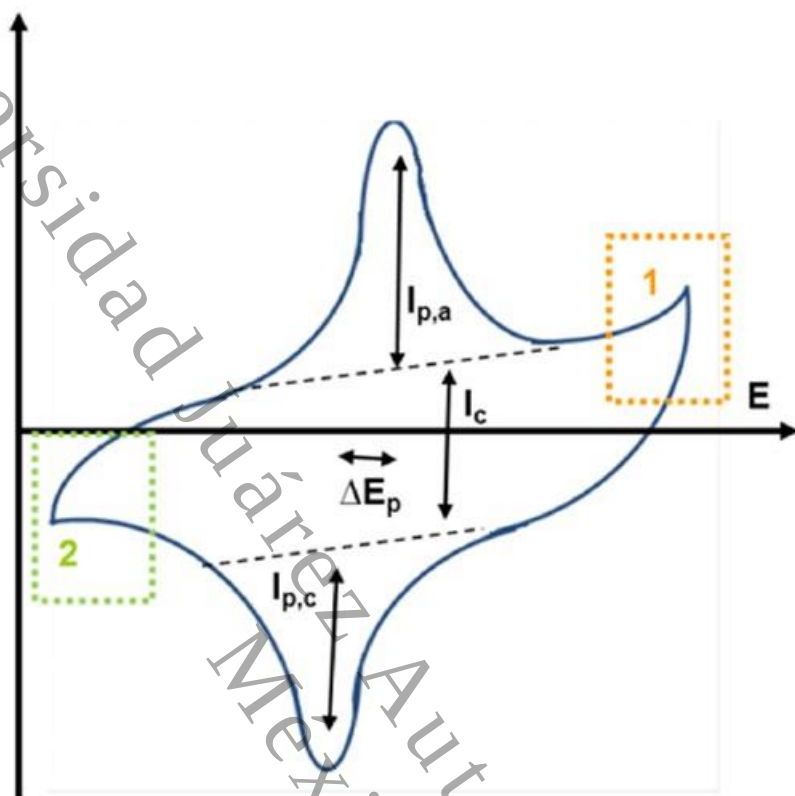


Figura 44. Representación esquemática de un voltamperograma cíclico.

6.9 Cronopotenciometría galvanostática

La cronopotenciometría galvanostática (GCPL) es una técnica electroquímica dinámica basada en la medición de la variación de la diferencia de potencial (ΔE) o voltaje (V) entre dos electrodos, en función del tiempo (t), durante la aplicación de una intensidad de corriente constante (I) [8].

El proceso de carga-descarga que se lleva a cabo con esta técnica, en el caso de supercondensadores de doble capa eléctrica (EDLCs), da lugar a ciclos con una forma triangular características.

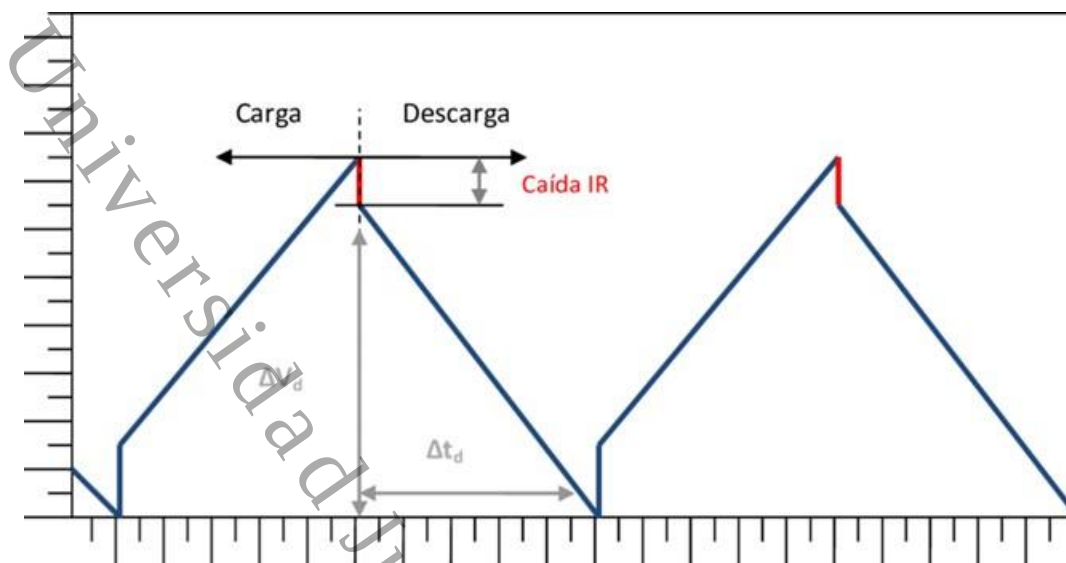


Figura 45. Representación esquemática del ciclo de carga-descarga obtenido mediante GCPL.

Diana Jazmin Gallegos Hernandez.pdf

 Universidad Juárez Autónoma de Tabasco

Detalles del documento

Identificador de la entrega

trn:oid:::3117:579931806

Fecha de entrega

17 abr 2026, 3:40 p.m. GMT-6

Fecha de descarga

17 abr 2026, 3:52 p.m. GMT-6

Nombre del archivo

Diana Jazmin Gallegos Hernandez.pdf

Tamaño del archivo

4.5 MB

156 páginas

25.428 palabras

186.104 caracteres

4% Similitud general

El total combinado de todas las coincidencias, incluidas las fuentes superpuestas, para ca...

Filtrado desde el informe

- Bibliografía
- Texto citado
- Coincidencias menores (menos de 15 palabras)
- Abstract

Fuentes principales

- 4%  Fuentes de Internet
- 0%  Publicaciones
- 0%  Trabajos entregados (trabajos del estudiante)

Marcas de integridad

N.º de alertas de integridad para revisión

-  **Caracteres reemplazados**
508 caracteres sospechosos en N.º de páginas
Las letras son intercambiadas por caracteres similares de otro alfabeto.
-  **Texto oculto**
24 caracteres sospechosos en N.º de página
El texto es alterado para mezclarse con el fondo blanco del documento.

Los algoritmos de nuestro sistema analizan un documento en profundidad para buscar inconsistencias que permitirían distinguirlo de una entrega normal. Si advertimos algo extraño, lo marcamos como una alerta para que pueda revisarlo.

Una marca de alerta no es necesariamente un indicador de problemas. Sin embargo, recomendamos que preste atención y la revise.

Fuentes principales

4%	 Fuentes de Internet
0%	 Publicaciones
0%	 Trabajos entregados (trabajos del estudiante)

Fuentes principales

Las fuentes con el mayor número de coincidencias dentro de la entrega. Las fuentes superpuestas no se mostrarán.

1	Internet	eprints.uanl.mx	<1%
2	Internet	hdl.handle.net	<1%
3	Internet	digital.csic.es	<1%
4	Internet	pt.scribd.com	<1%
5	Internet	digibuo.uniovi.es	<1%
6	Internet	ir.library.osaka-u.ac.jp	<1%
7	Internet	ipicyt.repositorioinstitucional.mx	<1%
8	Trabajos entregados	Universidad Juárez Autónoma de Tabasco on 2025-10-22	<1%
9	Internet	idus.us.es	<1%
10	Internet	www.coursehero.com	<1%
11	Internet	repositorio.uptc.edu.co	<1%

12	Internet	1library.co	<1%
13	Internet	burjcdigital.urjc.es	<1%
14	Internet	www.archivos.ujat.mx	<1%
15	Internet	repositorio.uchile.cl	<1%
16	Internet	tesis.ipn.mx	<1%
17	Internet	bdigital.unal.edu.co	<1%
18	Internet	tesisdigitales.umich.mx	<1%
19	Publicación	M. Troudi, Na. Sghaier, A. Boubaker, A. Kalboussi, A. Souifi. "Single photon counti...	<1%
20	Trabajos entregados	Universidad Juárez Autónoma de Tabasco on 2025-10-02	<1%
21	Internet	eprints.ucm.es	<1%
22	Internet	ri.ujat.mx	<1%