



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E
INDUSTRIAS EXTRACTIVAS



DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA EN METALURGÍA Y MATERIALES
SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

Í Síntesis y caracterización de nanopartículas de Pt, Ni y Au soportadas en nanotubos de carbono para el estudio de procesos redox interfaciales en presencia de glucosa

PRESENTA:

Eunice Jiménez Marín

ASESORES:

DR. JORGE ROBERTO VARGAS GARCÍA
DR. ARTURO MANZO ROBLEDO

México D.F., Enero 2016



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D. F., siendo las 12:00 horas del día 16 del mes de diciembre del 2015 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de: ESIQIE

para examinar la tesis titulada:

“Síntesis y caracterización de nanopartículas de Pt, Ni y Au soportadas en nanotubos de carbono para el estudio de procesos redox interfaciales en presencia de glucosa”.

Presentada por el alumno:

JIMÉNEZ	MARÍN	EUNICE							
Apellido paterno	Apellido materno	Nombre(s)							
		Con registro:	B	1	3	0	6	8	7

aspirante de:

MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA METALÚRGICA

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis


DR. JORGE ROBERTO VARGAS GARCÍA


DR. ARTURO MANZO ROBLEDO


DRA. MARÍA DE LOS ÁNGELES HERNÁNDEZ PÉREZ


DRA. ELSA MIRIAM ARCE ESTRADA


DRA. LUCÍA TÉLLEZ JURADO


DR. HÉCTOR JAVIER DORANTES ROSALES



PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES

ESUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México, D.F. el día 07 del mes de enero del año 2016, el (la) que suscribe Eunice Jiménez Marín alumno(a) del Programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Metalúrgica, con número de registro B130687, adscrito(a) a la sección de estudios de posgrado e investigación E.S.I.Q.I.E., manifiesto(a) que es el (la) autor(a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del (de la, de los) Dr. Jorge Roberto Vargas García y el Dr. Arturo Manzo Robledo, y cede los derechos del trabajo titulado Síntesis y caracterización de nanopartículas de Pt, Ni y Au soportadas en nanotubos de carbono para el estudio de procesos redox interfaciales en presencia de glucosa, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del (de la) autor(a) y/o director(es) del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones eunice_jmarin@hotmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Ing. Eunice Jiménez Marín
Nombre y firma del alumno(a)

INDICE GENERAL

Resumen

Introducción	1
--------------------	---

Capítulo I Antecedentes

1 Oxidación de Glucosa	3
1.1 Sensores Basados en Nanocompositos	4
1.1.1 Materiales Nanoestructurados para Dispositivos de Detección de Glucosa	5
1.2 Nanotubos De Carbono (NTC)	6
1.2.1 Propiedades De Los Nanotubos De Carbono	7
1.3 Funcionalización Nanotubos De Carbono	8
1.3.1 Funcionalización Covalente	9
1.3.1.1 Funcionalización Por Oxidación	10
1.4 Nanopartículas Metálicas	11
1.5 Incorporación De Nanopartículas Metálicas Sobre NTC	11
1.5.1 Métodos Físicos	12
1.5.1.1 Sputtering	12
1.5.1.2 Radiación De Electrones	13
1.5.1.3 Evaporación	13
1.5.2 Métodos Químicos	13
1.5.2.1 Electrólisis	13
1.5.2.2 Co-Precipitación	13
1.5.2.3 Intercambio Iónico	14
1.5.2.4 Descomposición Térmica Fase-Vapor	14

INDICE GENERAL

Capítulo II Desarrollo Experimental

2.1 Funcionalización de NTC	17
2.2 Incorporación de Nanopartículas Metálicas Sobre NTC	18
2.3 Caracterización Estructural y Morfológica	19
2.3.1 Espectroscopía Raman	20
2.3.2 Espectroscopía Infrarroja (FT-IR)	20
2.3.3 Difracción De Rayos X (DR-X)	20
2.3.4 Microscopía Electrónica De Barrido (MEB-AR)	20
2.3.5 Microscopía Electrónica De Transmisión de alta resolución (MET-AR)	21
2.4 Evaluación Electroquímica	21
2.4.1 Preparación De Tinta Para Electrodo De Trabajo	21
2.4.2 Sistema Para La Evaluación Electroquímica	21
2.4.3 Voltametría Cíclica	22
2.4.1.1 Activación Del Electrodo De Trabajo	22
2.4.1.2 Oxidación de Glucosa	22
2.4.4 Espectroscopia Electroquímica Diferencial De Masas (DEMS)	23

Capítulo III Resultados y Discusión

3.1 Efecto de la Funcionalización en la Calidad y Pureza de los NTC	24
3.1.2 Grupos Funcionales Sobre los NTC	25
3.1.3 Evolución Estructural y Morfológica	26
3.2 Incorporación de Platino Sobre NTC	30
3.3 Incorporación de Níquel / Oro Sobre NTC	35
3.4 Evaluación Electroquímica	39
34.1 Efecto de la Funcionalización en el Desempeño Electroquímico de Platino	

sobre NTC	39
3.4.2 Voltametría Cíclica de Ni/ f_N -NTC y Au/ f_N -NTC	41
3.5 Oxidación de Glucosa	42
3.5.1 Efecto del Tipo de Electrocatalizador	41
3.5.2 Efecto del pH	43
3.5.3 Efecto de la concentración de Glucosa	44
3.6 Análisis de los Productos de Oxidación de Glucosa por DEMS	47

INDICE DE FIGURAS

Figura	Página
1.1. (a) Nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT) con final de capa, (b) Nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT)	7
1.2. Técnicas utilizadas para la funcionalización de NTC	9
1.3. Representación esquemática de la funcionalización agregando grupos carboxilo (COOH) a la superficie del NTC	10
1.4. Métodos de incorporación de NPMs	12
1.5. Etapas del proceso de descomposición térmica	15
2.1. Representación esquemática del desarrollo experimental	16
2.2. Representación esquemática del equipo para incorporación de NP-metálicas	18
2.3. Representación esquemática del sistema utilizado en la evaluación electroquímica	22
3.1. Espectros Raman de NTC sin funcionalizar y NTC funcionalizados	24
3.2. Espectros FT-IR de NTC sin funcionalizar y NTC funcionalizados	26
3.3. Efecto de los tratamientos de funcionalización de NTC	27
3.4. (a) NTC sin funcionalizar y (b) daños en las paredes de los NTC al funcionalizarse	29
3.5. Patrón DR-X de los materiales Pt/ f_{N-S} -NTC y Pt/ f_N -NTC	30
3.6. Efecto de los tratamientos de funcionalización de NTC en la dispersión y tamaño de las partículas de Pt	32
3.7. Imagen de MET-AR para el material Pt/ f_N -NTC	33
3.8. Imagen de MET-AR de nanopartícula de Pt	34
3.9. Patrón DR-X del material Ni/ f_N -NTC	35
3.10. Patrón DR-X del material Au/ f_N -NTC	36
3.11. Imágenes de MEB de los materiales Ni/ f_N -NTC y Au/ f_N -NTC	37
3.12. Imagen de MET-AR para el material Au/ f_N -NTC	38
3.13. Curvas de voltametría cíclica para las diferentes muestras con Pt y su correspondiente funcionalización en una solución de H ₂ SO ₄ 0.5 M a	

100 mVs ⁻¹	39
3.14. Curvas de voltametría cíclica para los materiales (a) Ni/ <i>f_N</i> -NTC en una solución de NaOH y (b) Au/ <i>f_N</i> -NTC en una solución H ₂ SO ₄ , ambos a una velocidad de 100 mVs ⁻¹ 41	40
3.15. Curva de voltametría cíclica para (a) Pt/ <i>f_N</i> -NTC, (b) Ni/ <i>f_N</i> -NTC y (c) Au/ <i>f_N</i> -NTC en glucosa 0.5 M a una velocidad de barrido de 5 mVs ⁻¹ . Insertos: característica de los materiales en ausencia de glucosa	42
3.16. Curva de voltametría cíclica para (a) Pt/ <i>f_N</i> -NTC, (b) Ni/ <i>f_N</i> -NTC y (c) Au/ <i>f_N</i> -NTC en PBS a una velocidad de de barrido de 100 mVs ⁻¹	44
3.17. Curvas de voltametría cíclica para los materiales Pt/ <i>f_N</i> -NTC y Au/ <i>f_N</i> -NTC en medio neutro, variando la concentración de glucosa. Inserto: gráficas de corriente vs concentración	46
3.18. (a)Corriente vs potencial para el material Pt/ <i>f_N</i> -NTC para la electro-oxidación de glucosa (0.5 M) en H ₂ SO ₄ ; y (b) corriente ión (señal masa) vs potencial obtenido por DEMS para la producción de CO ₂ (m/z=44). La velocidad de barrido fue de 2 mVs ⁻¹	48

INDICE DE TABLAS

Tabla	Página
2.1. Concentración de ácidos y tiempo de funcionalización de los NTC	17
2.2. Condiciones para la síntesis de NPM	19
2.3. Contenido metálicos e identificación de muestras	19
3.1 Contenido de Fe estimado por EDS	28
3.2 Contenido de Fe y Pt estimado por EDS	31
3.3 Contenido de Fe, Ni y Au estimado por EDS	38

RESUMEN

En la presente investigación se muestran los resultados de diferentes tratamientos de funcionalización sobre nanotubos de carbono y su efecto en la incorporación de nanopartículas de platino, níquel y oro en su superficie. Se determinaron las condiciones óptimas del método de Descomposición Térmica en Fase Vapor para la incorporación de las partículas metálicas sobre la superficie de los nanotubos de carbono. Finalmente, se evaluaron las propiedades electroquímicas de los materiales resultantes para su potencial aplicación en el desarrollo de un sensor de glucosa.

Los nanotubos de carbono fueron funcionalizados mediante dos tratamientos. El primer tratamiento consistió en una mezcla de ácidos; $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (12.5% v/v) por un tiempo de 6 h para eliminar el carbono amorfo proveniente de la síntesis de los NTC. Para el segundo tratamiento solo se utilizó HNO_3 (40% v/v) por un tiempo de 24 h para eliminar trazas de catalizadores (Fe); ambos tratamientos generaron grupos funcionales. La incorporación de las nanopartículas metálicas se realizó mediante el proceso de Descomposición Térmica en Fase Vapor utilizando acetilacetato de platino y níquel y dimetil-acetilacetato de oro como precursores de la fase metálica.

Las propiedades electroquímicas de los materiales obtenidos, se evaluaron en los procesos redox de glucosa mediante Voltametría Cíclica y Espectroscopia Diferencial de Masas (DEMS). Se utilizó una celda electroquímica convencional de tres electrodos. Se utilizaron como electrolitos H_2SO_4 (0.5 M), NaOH (0.5 M) y PBS (pH= 7.2) Los resultados indican que los NTC funcionalizados con HNO_3 tienen una mejor eliminación de Fe que los NTC funcionalizados en una mezcla de ácidos. Los resultados electroquímicos indican que el Fe inhibe los procesos de óxido-reducción característicos del metal incorporado en turno. Los materiales Pt/ f_N -NTC presentan una relativa-alta selectividad para oxidar la glucosa en medio ácido respecto a los demás materiales obtenidos (Ni/ f_N -NTC y Au/ f_N -NTC). El mejor desempeño podría estar asociado a una mejor interacción del Pt con la

glucosa en un medio ácido. Los resultados indican que en el material Pt/ f_N -NTC se están llevando a cabo reacciones directas de oxidación de glucosa y en el caso del material Au/ f_N -NTC las reacciones de oxidación de glucosa se realizan de manera indirecta.

INTRODUCCIÓN

En la búsqueda de nuevos materiales no-enzimáticos que actúen como sensores electroquímicos para la detección de glucosa, la literatura indica que las partículas metálicas soportadas sobre materiales base carbono (vulcan, nanotubos de carbono) tienen un mejor desempeño catalítico que los materiales convencionales (enzimas) [1].

El uso de nanotubos de carbono (NTC) como soporte de nanopartículas metálicas (NP-M) como ha aumentado en los últimos años debido a sus propiedades únicas que incluyen elevada área superficial, fuerte resistencia a ácidos y bases, excelente conductividad eléctrica y elevada estabilidad química debido a la hibridación sp^2 de los átomos de carbono [1-4]. La presencia de grupos funcionales en la superficie de los nanotubos puede generar reactividad y ayudar a promover reacciones de transferencia de electrones, así como a mejorar las interacciones entre las partículas metálicas y el carbono para los procesos de óxido-reducción [5]. Además, la naturaleza de las partículas metálicas puede promover selectividad de las especies químicas absorbidas sobre los nanotubos [1, 6].

Varios metales (Pt, Au, Pd, Ni, Cu) [7], aleaciones (Pt-Pb, Pt-Ir, Pt-Au) [8], y óxidos metálicos (CuO, Co_3O_4) [9] nanoestructurados han sido explorados directamente como electrodos para los procesos redox de glucosa. Sin embargo, un problema severo en estos materiales es la inestabilidad catalítica bajo la aplicación de potencial [1,6]. Para solucionar este problema los materiales nanoestructurados han sido soportados sobre nanotubos de carbono, nanofibras de carbono, nanotubos de TiO_2 y vulcan, los cuales no solo ayudan a facilitar la transferencia de electrones durante los procesos electroquímicos, sino también ayudan a una buena dispersión de las partículas, mejorando la estabilidad y a disminuir la carga metálica en los electrodos [6]. El Pt fue el primer material que demostró tener una actividad catalítica para la oxidación de glucosa [10]. Debido a su excelente compatibilidad biológica, el Au es uno de los materiales más atractivos para la fabricación de diversas clases de biosensores. Así, el Au ha sido

considerado para desarrollar sensores no enzimáticos para la detección de glucosa [1]. El Ni por su parte, es el material más económico que podría mayor selectividad para moléculas orgánicas, tal como la glucosa [11]. Con estos antecedentes, se espera que las NP de Pt, Ni, o Au soportadas sobre los NTC puedan generar electrodos selectivos, sensitivos y estables para el desarrollo de biosensores en la detección de glucosa.

Hoy en día se han desarrollado diversos métodos para la incorporación de nanopartículas metálicas sobre los NTC que incluyen sputtering, haz de electrones, electrodeposición y chemical vapor deposition (CVD). A pesar de los significativos avances, aún persisten deficiencias en el control de tamaño y dispersión de las partículas metálicas y aún existe un conocimiento limitado de la interacción que existe entre las partículas metálicas y los NTC. Particularmente, los métodos de fase vapor tienen ventajas sobre los métodos en fase acuosa debido a la eliminación de las etapas de secado y calcinación que pueden alterar el tamaño y distribución de las partículas metálicas sobre los NTC. En particular el método de Descomposición Térmica en Fase-Vapor ha reportado una excelente dispersión de nanopartículas de Pt sobre los NTC [12].

Debido a la importante funcionalidad de las nanoestructuras metal/NTC, este trabajo de tesis tiene como objetivo sintetizar nanoestructuras del tipo Pt/NTC, Ni/NTC y Au/NTC para investigar su desempeño electroquímico en la detección de glucosa.

Los objetivos particulares son:

- 1.- Encontrar las condiciones óptimas para el depósito de NP de Pt, Ni y Au sobre CNT por el método de descomposición térmica.
- 2.- Encontrar el método de funcionalización adecuado de los NTC para no afectar su desempeño electroquímico como material soporte.
- 3.- Investigar la actividad de las NP de Pt, Ni y Au soportadas sobre NTC en los procesos redox de glucosa por medio de técnicas electroquímicas (Voltametría cíclica y DEMS).

CAPÍTULO I. ANTECEDENTES

1 OXIDACIÓN DE GLUCOSA

La oxidación electroquímica de la glucosa ha sido un tema interesante en electroquímica por varias décadas por la íntima relación entre la oxidación de glucosa y celdas de combustibles biológicos y biosensores [13-17]. Extensos estudios para el desarrollo de sensores de glucosa han mostrado varios factores, como materiales de electrodo, estructuras de superficie media, pH y temperatura, influencia sensitiva en la oxidación de glucosa [18-27].

Diabetes es una de las enfermedades más serias que afecta alrededor de 200 millones de personas en todo el mundo. Por lo que una rápida y confiable estimación de los niveles de concentración en la sangre se ha vuelto un deber a investigar [11]. Razón por la cual los biosensores de glucosa se han vuelto un elemento importante en los diagnósticos clínicos. Uno de los factores más importantes en investigaciones subyacentes a la oxidación de glucosa es el desarrollo de un sensor de glucosa practico que pueda monitorear convenientemente la concentración de glucosa en la sangre a bajo costo. En general hay dos tipos de sensores de glucosa [28-31]:

- 1) **Sensor bioelectroquímico:** usualmente con una alta selectividad pero poco tiempo de vida (varios meses).
- 2) **Sensor electroquímico:** basado directamente en la electro-oxidación de un electrodo modificado con una membrana selectiva que es más estable, pero usualmente más pobre en la selectividad.

Como se menciona anteriormente una de las limitaciones más importantes en los biosensores de glucosa son su poco tiempo de estabilidad y también la dificultad en el proceso de transferencia de electrones entre el centro electroactivo y la superficie del

electrodo. Para poder vencer estas barreras, los investigadores de este campo han tratado de hacer uso de los beneficios asociados con las nanoestructuras, como son nanomateriales basados en carbón y nanopartículas metálicas (NPs) [32-33].

Los nanotubos de carbono (NTC), debido a su estabilidad química e inactividad, fuerte habilidad de adsorción y un alto aspecto en radio, son altamente útiles en la inmovilización de glucosa oxidada y el proceso de transferencia de electrones [1, 34]. El resultado de la incorporación de nanopartículas metálicas en la superficie de NTC es la formación de nanoestructuras híbridas con propiedades sinérgicas. Los NTC en combinación con NP metálicas como Pt, Ag, Au, Cu, Ni y bimetales han sido utilizados en biosensores de glucosa [6].

Sin embargo, la aplicación de estos tipos de sensores se ha visto limitada por las toxicidades de elementos de metales pesados presentes en las aleaciones o la inestabilidad y fácil disolución a operaciones normales de trabajo [1].

1.1 SENSORES BASADOS EN NANOCOMPOSITOS

Los materiales de carbono han recibido gran atención en las últimas década con el surgimiento del área de nanociencia [35]. La utilización de nanomateriales de carbono también incrementan las posibilidades en la transferencia de carga. Esto incluye la modificación de electrodos con diferentes tipos de carbón en intervalos manométricos, polvo de carbón, nanotubos de carbono, hojas de grafeno y capsulas de carbono [36-38]. Las propiedades intrínsecas de los materiales de carbono pueden ser explicados basados en la naturaleza del enlace del carbono en sus formas alotrópicas [35].

Aunque las nanoestructuras basadas en materiales de carbono son relativamente un área reciente, su impacto en el ámbito de desarrollo de biosensores ha incrementado significativamente en las últimas décadas como un acercamiento al estudio de

biomoléculas. Tales progresos pueden ser atribuidos a la intensa investigación en el desarrollo de nanocompositos aplicables en los dispositivos electroquímicos por sus propiedades electrónicas únicas [39].

Las nanopartículas metálicas son materiales muy interesantes con propiedades electrónicas y electrocatalíticas únicas que dependen de su tamaño y morfología [20, 40]. La eficiencia de sus propiedades electrónicas y electroquímicas, se vuelven en ese tipo de materiales nanoestructurados interesantes para aplicaciones tecnológicas.

Plata, platino, paladio, cobre, cobalto y otros metales han sido extensivamente explorados para el desarrollo de biosensores por la capacidad de incrementar su señal cuando un componente biológico se mantiene en contacto con la superficie nanoestructurada [41-42].

El uso creciente de materiales nanoestructurados para mejorar la comunicación electrónica de materiales biológicos y la superficie del electrodo juega un papel importante en la detección de pequeñas cantidades de sustancias moleculares [39].

1.1.1 MATERIALES NANOESTRUCTURADOS PARA DISPOSITIVOS DE DETECCIÓN DE GLUCOSA

Los materiales nanoestructurados son muy conocidos como herramientas interesantes con propiedades físicas y químicas específicas debido a los efectos de su tamaño cuántico (*quantum size*) y el área de superficie larga que le provee propiedades únicas y específicas comparadas con los materiales a granel. La exploración de estas diferentes características provee la posibilidad de mejorar las propiedades de los biosensores e incrementa el poder de detección en todo tamaño y en una morfología controlada. Interesantes enfoques han sido reportados acerca del alto incremento en las propiedades electrónicas cuando nanoestructuras metálicas son usadas como componentes para la modificación de electrodos. Esto incluye la utilización de materiales nanoestructurados con diferentes

formas tales como nanopartículas, nanotubos de carbono, nanoalambres u hojas de grafeno, cuya orientación refleja sus propiedades finales [43].

La oxidación de glucosa ha sido objeto de estudio en electroquímica por muchos años, la cual en las últimas dos décadas es investigada usando electrodos metálicos que incluyen metales nobles (Pt, Pd, Rh y Au) y óxidos metálicos de transición (CuO, NiO y CoO).

El platino fue el primer material descubierto que mostró un efecto electrocatalítico en respuesta a la oxidación de glucosa. Sin embargo, un sensor utilizando un electrodo de Pt sufre de envenenamiento por absorber intermediarios. En contraste, un electrodo de Au parece ser electrocatalíticamente más activo para la oxidación de glucosa en electrolitos neutros y alcalinos, y no muestra señal de absorber intermediarios. También se han probado aleaciones que contienen Pt, Ru, Pb, Au, Cu, Bi, Pb y Tl y se ha reportado que estos materiales mejoran la sensibilidad y selectividad de los electrodos para la oxidación de glucosa. Cabe mencionar que el Ni también muestra una gran capacidad para llevar a cabo esta reacción, sin embargo ha sido muy poco estudiado [6, 20, 40].

1.2 NANOTUBOS DE CARBONO (NTC)

Hay dos tipos de nanotubos de carbono, *i.e.* nanotubos de carbono de pared simple (SWCNTs) y nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs). Los últimos fueron los primeros en descubrirse y ser descritos como fibras de grafito (Figura 1). SWCNTs son fuertemente relacionados con los fullerenos y muestran diámetros muy uniformes.

Ambos tipos de nanotubos pueden ser preparados por el método de descarga de arco, ablación de laser o por deposición química de vapor (CVD). Todas estas técnicas tienen problemas con la baja pureza que obtienen los nanotubos. Los nanotubos crudos frecuentemente contienen especies, como partículas poliédricas, catalizadores metálicos, carbón amorfo y pequeños fullerenos. Hay mucho que investigar en el área de purificación

de los nanotubos y hay varias técnicas que se han descubierto para la preparación uniforme y muestras limpias, como oxidación, tratamientos ácidos, recocido, ultrasonificación, microfiltración, separación ferromagnética, funcionalización y cromatografía [39].

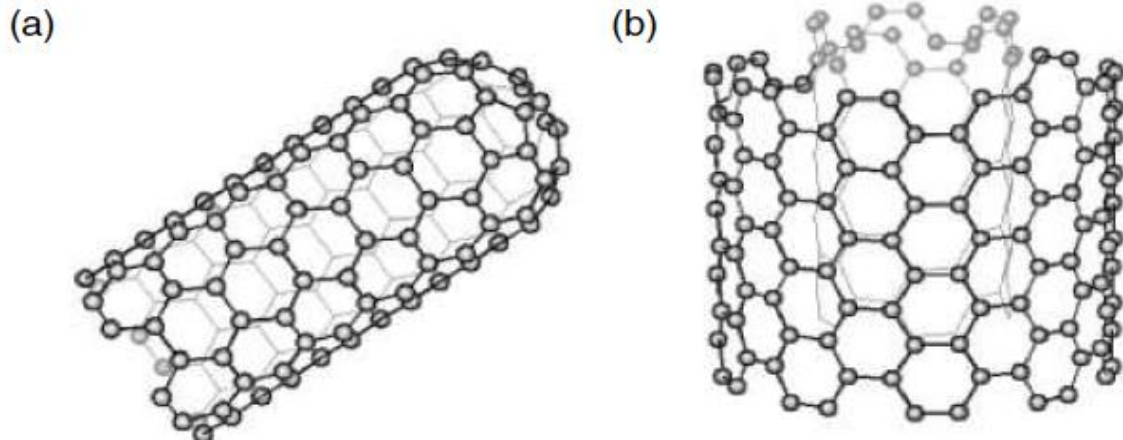


Figura 1.1. (a) Nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT) con final de capa, (b) Nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT)

1.2.1 PROPIEDADES DE LOS NANOTUBOS DE CARBONO

Los nanotubos de carbono se han vuelto muy importantes en las últimas décadas, especialmente en la nanotecnología, ya que los nanotubos tienen propiedades electrónicas y mecánicas únicas. El enlace C-C es uno de los enlaces más fuertes en la naturaleza, dando a los nanotubos una alta resistencia a la tracción y una alta rigidez. Los nanotubos también tienen un alto módulo de Young en la dirección axial (la relación de tensión a la tensión que indica la elasticidad de una sustancia). Como nanotubos son muy flexibles, pueden ser usados para aplicaciones en materiales compuestos que necesitan propiedades anisotrópicas. También tienen propiedades electrónicas y químicas similares a las del grafeno, como alta conductividad, especificidad química e inercia.

Las propiedades de conducción son influenciadas por el tamaño del *band-gap*, que a su vez está relacionada con el tamaño del nanotubo. También tienen propiedades inusuales como la red de helicidad y la elasticidad, mientras que muestran un área de superficie

grande que puede ser usada en procesos catalíticos o de absorción.

A diferencia del grafito, la reactividad química de los nanotubos está relacionada con el desajuste del orbital- π , causado por su curvatura. Por lo tanto, el pequeño diámetro de los nanotubos, lo vuelve más reactivo y, ya sea por sus paredes laterales o la modificación de capa final puede ser alcanzado de manera selectiva. Esta propiedad puede ser utilizada en la purificación de los nanotubos de carbono [39].

1.3 FUNCIONALIZACIÓN NANOTUBOS DE CARBONO

La manipulación y aplicación de los NTC ha sido limitada debido a que son altamente insolubles en medios acuosos y en la mayoría de los solventes comunes; sin embargo, mediante la modificación superficial por medio del acoplamiento de grupos químicos en la superficie, en los extremos y en la cavidad interna, pueden volverse solubles en solventes orgánicos y en soluciones acuosas.

La funcionalización de NTC es un área en crecimiento dentro del campo de la nanotecnología que tiene como objetivo incrementar la afinidad de los tubos y mejorar su reactividad química con otras moléculas. Para llevar a cabo lo anterior, se han empleado diversas técnicas. La Figura 1.2 muestra las técnicas utilizadas para la funcionalización de NTC [44-45].

En la actualidad existe gran interés en desarrollar protocolos de funcionalización, ya que cada uno de ellos busca la selectividad para una aplicación específica. La funcionalización permite la manipulación dirigida de los nanotubos y con ello producir materiales planificados: Ingeniería Molecular de los NTC [46].

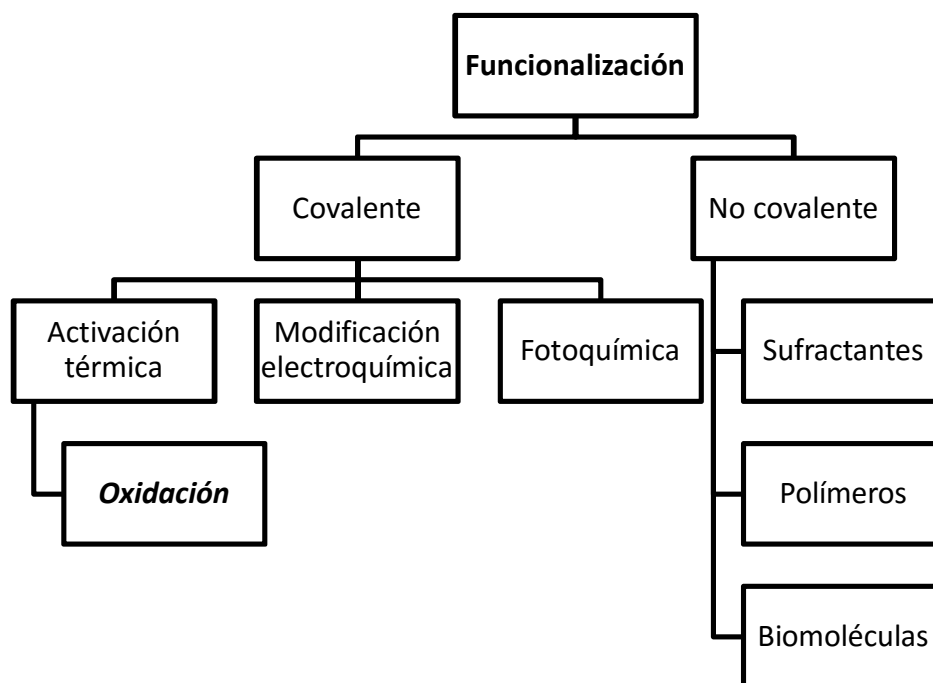


Figura 1.2. Técnicas utilizadas para la funcionalización de NTC

1.3.1 FUNCIONALIZACIÓN COVALENTE

La incorporación de grupos funcionales covalentemente unidos a la superficie de NTC ha permitido incrementar la afinidad de este tipo de nanoestructuras con otros materiales, ya que, una vez incorporado el grupo funcional, es susceptible de ser transformado en otro grupo funcional a través de reacciones químicas subsecuentes.

Para formar un enlace covalente se requiere la ruptura de enlaces en las paredes de los NTC bajo condiciones de reacción drásticas mediante los ácidos concentrados. Lo anterior, puede causar un daño permanente en las paredes del nanotubo y disminuir su desempeño en las aplicaciones en que sean empleados [37].

La funcionalización covalente de NTC forma una variedad de grupos funcionales, a través de reacciones de derivación, por ejemplo, un grupo funcional de tipo ácido carboxílico (-COOH) puede ser convertido en amina (-CO-NH), éster (-CO-OCH), o tiol (-CH-SH). El tratamiento de nanotubos de carbono con especies reactivas derivadas del cloro, flúor y

bromo (halogenación) ha demostrado ser un procedimiento útil para la funcionalización de NTC [38].

1.3.1.1 FUNCIONALIZACIÓN POR OXIDACIÓN

La oxidación es un tipo de funcionalización covalente que permite la modificación superficial de NTC. Esta técnica ha sido ampliamente usada para la purificación y funcionalización de NTC. El proceso de oxidación permite la formación de grupos funcionales superficiales primordialmente de tipo carboxílico (-COOH). Este proceso puede ser realizado por varias técnicas y diversos reactivos, tales como H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{O}_2+\text{H}_2\text{SO}_4$, HNO_3 , $\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{SO}_4$, NaClO , HCl , ozono, aire, etc. Usualmente, la cantidad y tipo de grupos superficiales generados depende de la ruta de oxidación utilizada [39-40].

Los grupos carboxilo introducidos por oxidación representan sitios útiles para posteriores modificaciones, ya que permiten el acoplamiento de moléculas a través de la formación de enlaces tipo amida o éster, tal como se muestra en la Figura 1.3.



Figura 1.3. Representación esquemática de la funcionalización agregando grupos carboxilo (COOH) a la superficie del NTC.

Por este método, los NTC pueden estar provistos de una amplia gama de grupos funcionales frecuentemente utilizados como enlazadores de moléculas como ácidos nucleicos, enzimas o nanopartículas metálicas [41-42].

1.4 NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

Los NTC son materiales versátiles que exhiben diferentes propiedades que dan lugar a respuestas alterativas para diferentes requerimientos, aunado a las excepcionales propiedades que poseen las nanopartículas metálicas (NPMs) hace que la combinación de propiedades de estos materiales nos lleve a un nuevo tipo de material con características específicas aplicables a dispositivos sensoriales, catálisis heterogénea, celdas de combustible y electrocatálisis, almacenamiento de gases, biosensores, etc. Además estudios realizados [33] han demostrado que la conductividad eléctrica de los NTC se incrementa con la deposición de metales nobles en la superficie de los NTC.

1.5 INCORPORACIÓN DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS SOBRE NTC

Las propiedades de los NTC en combinación con las propiedades físicas y químicas de las nanopartículas metálicas (NP-M) han tomado un gran interés para aplicaciones en campos muy específicos de la nanotecnología, tales como: sensores moleculares, celdas solares, almacenamiento de hidrógeno, biosensores y aplicaciones electrocatalíticas [43-47]. Es por esto que diversas aplicaciones se han enfocado al estudio de la formación de nanoestructuras que integren las propiedades de ambos materiales mediante la incorporación de metales nanoparticulados sobre la superficie de los NTC [48-49], dando origen a una nueva clase de materiales con propiedades dependientes principalmente del tamaño y forma de las NP-M incorporadas.

Diversas técnicas se han desarrollado para la incorporación controlada de NPM sobre NTC, las cuales se han derivado de diversos métodos, que se basan en la obtención de NP-M mediante los procesos de reducción de sales de metales nobles y de transición en presencia de NTC. La adhesión de las NP-M formadas sobre las paredes de los NTC mediante este proceso, es garantizada por fuertes interacciones tipo Van der Waals. Durante el proceso de depósito, los NTC pueden actuar simplemente como sustrato o

como templete, ayudando a determinar las dimensiones y características finales de las NP-M.

Las numerosas técnicas desarrolladas para la síntesis de NTC decorados provee diferentes grados de control en el tamaño y distribución de nanopartículas sobre la superficie de los NTC. Estos métodos pueden dividirse en dos categorías: métodos físicos y métodos químicos, Figura 1.4.

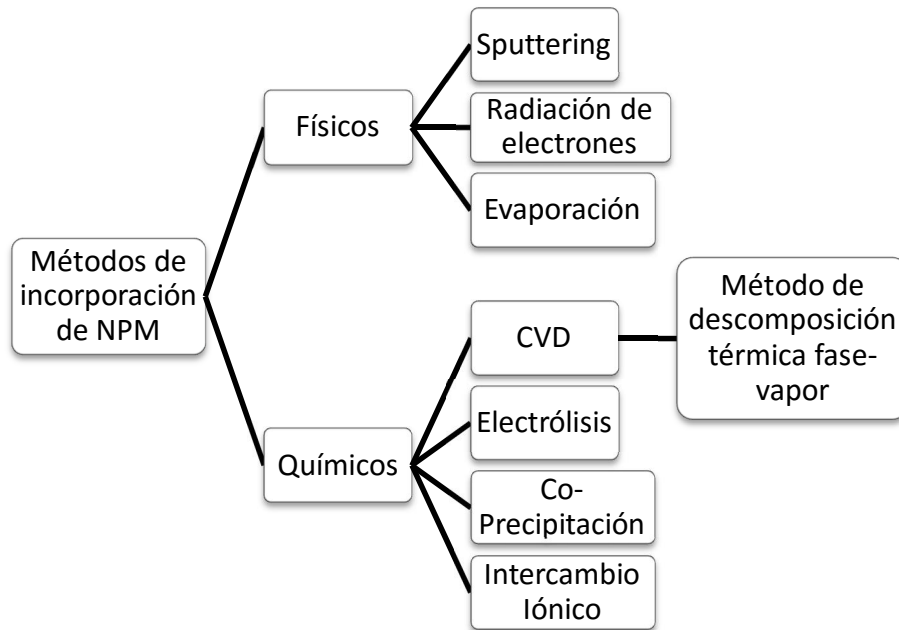


Figura 1.4. Métodos de incorporación de NPMs

1.5.1 MÉTODOS FÍSICOS

1.5.1.1 SPUTTERING

La deposición por *Sputtering* es un método eficiente para la síntesis de estos materiales, mediante este método, nanopartículas metálicas de tamaño uniforme pueden ser convenientemente depositadas sobre la superficie de las paredes externas de los NTC haciendo una selección adecuada de los cátodos metálicos, controlando la corriente y el tiempo de exposición de la muestra.

1.5.1.2 RADIACIÓN DE ELECTRONES

Este método tiene la ventaja de permitir una reducción y nucleación homogénea, lo cual permite la dispersión de pequeñas nanopartículas de tamaños de entre 2.5 y 4 nm.

1.5.1.3 EVAPORACIÓN

Entre estos métodos se incluye la deposición por evaporación térmica y la deposición por evaporación de haz de electrones. Estos métodos tienen las ventajas de controlar el tamaño de las nanopartículas metálicas sobre la superficie de los NTC variando la temperatura de evaporación y el tiempo de deposición [50].

1.5.2 MÉTODOS QUÍMICOS

1.5.2.1 ELECTRÓLISIS

Este es un proceso de uso limitado debido al hecho de que los iones metálicos pueden ser transformados a nanopartículas metálicas sobre NTC utilizados como soporte solamente cuando el potencial redox de los iones metálicos es más alto que el de los NTC. Debido a lo anterior algunos metales como Cu y Ag no pueden ser depositados sobre NTC por esta técnica.

1.5.2.2 CO-PRECIPITACIÓN

En este procedimiento, las soluciones que contienen la sal metálica se ponen en contacto con una base bajo agitación, con el fin de precipitar en forma de hidróxidos o carbonatos.

La selección de sales y álcalis depende principalmente del costo de los mismos, la solubilidad del solvente (agua) y lo más importante, que la introducción de componentes que causen efectos negativos en el catalizador sea nula.

Los álcalis Na⁺, K⁺, NH₄⁺; hidróxidos, carbonatos y bicarbonatos pueden ser utilizados con agentes precipitadores, sin embargo hidróxido de amonio es usualmente preferido, debido a la ausencia de cationes de residuo. Al emplear este método se deben controlar

muchas variables como son: la eficiencia de mezclado, orden de adición de las diferentes soluciones a utilizar, la temperatura, el tiempo de precipitación, el procedimiento de filtrado y lavado.

1.5.2.3 INTERCAMBIO IÓNICO

La técnica de intercambio iónico consiste en colocar en contacto el material soporte con una solución del precursor metálico usado normalmente bajo la forma de complejo amino, manteniéndose el sistema en agitación por un tiempo determinado.

El intercambio iónico que resulta del reemplazo de los cationes de compensación, estos cationes se encuentran distribuidos a través de la estructura intercrystalina, produce una mejor dispersión del metal comparada con el método de impregnación. Sin embargo, presenta grandes limitaciones en cuanto a la adición del metal, siendo éste el parámetro limitante. Las variables más importantes para este método son: tipo y concentración del metal precursor, pH de la solución acuosa, tipo de soporte, su punto isoeléctrico y la evolución del pH en la polarización de la superficie del soporte.

1.5.2.4 DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA EN FASE VAPOR

El proceso de descomposición térmica consiste básicamente en una modificación de la técnica de CVD, en la cual existen dos etapas principales. En la primera etapa el soporte de carbono (NTC, carbón Vulcan) es impregnado con vapores del precursor metalorgánico sublimado dentro de un reactor en vacío. En la segunda etapa la temperatura es incrementada para provocar la descomposición térmica del precursor sublimado y promover la formación de NP en la superficie del soporte. Este método ha reportado una alta dispersión de las partículas metálicas y tamaños de partícula menores a 2.5 nm [51, 52]. Estas características lo hacen especial al compararlo con otras técnicas de incorporación de partículas (Figura 1.5).

En general, la morfología y estructura del depósito dependen de diferentes variables que ocurren en el proceso de descomposición térmica, como son: las reacciones, velocidad del depósito, transporte de masa, temperatura de depósito y presión dentro del reactor.

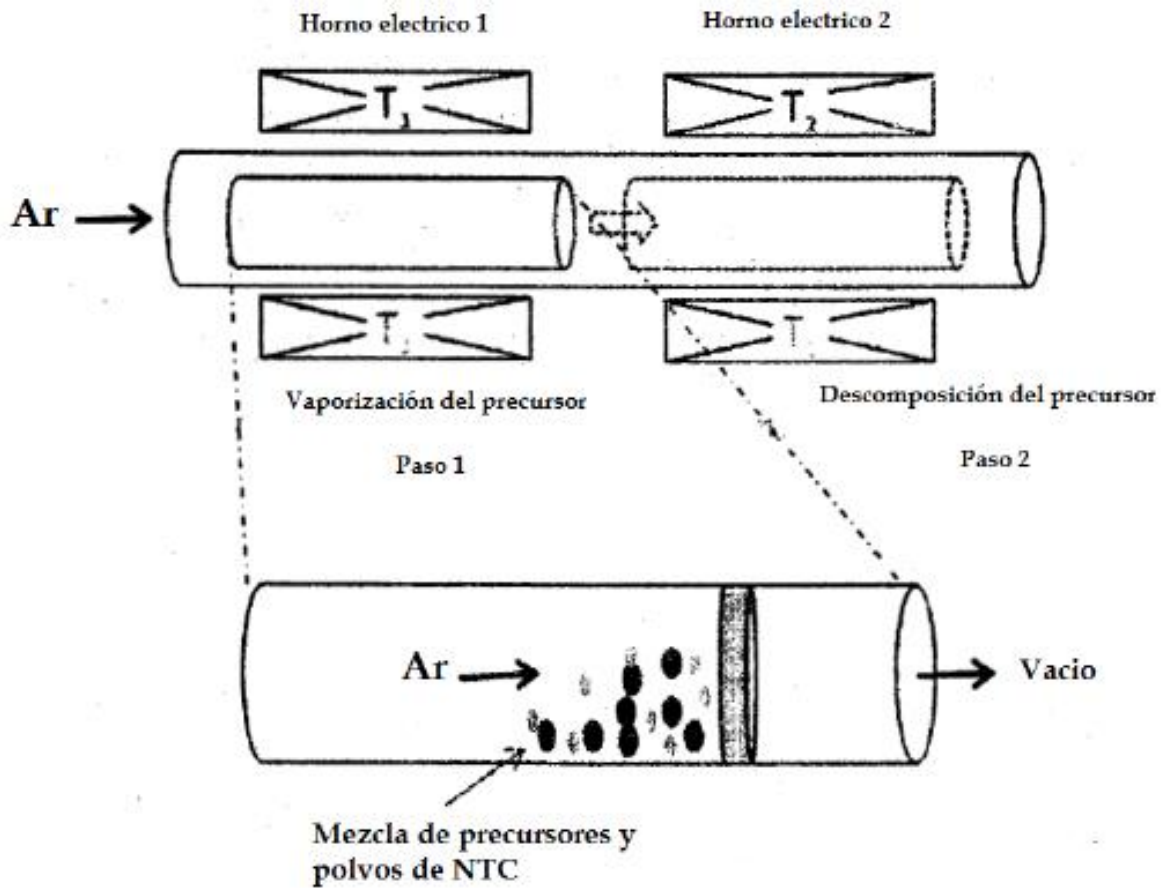


Figura 1.5. Etapas del proceso de descomposición térmica

CAPÍTULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para un mejor entendimiento del desarrollo experimental, a continuación se representa en la Figura 2.1 un diagrama general del desarrollo experimental seguido en esta tesis.

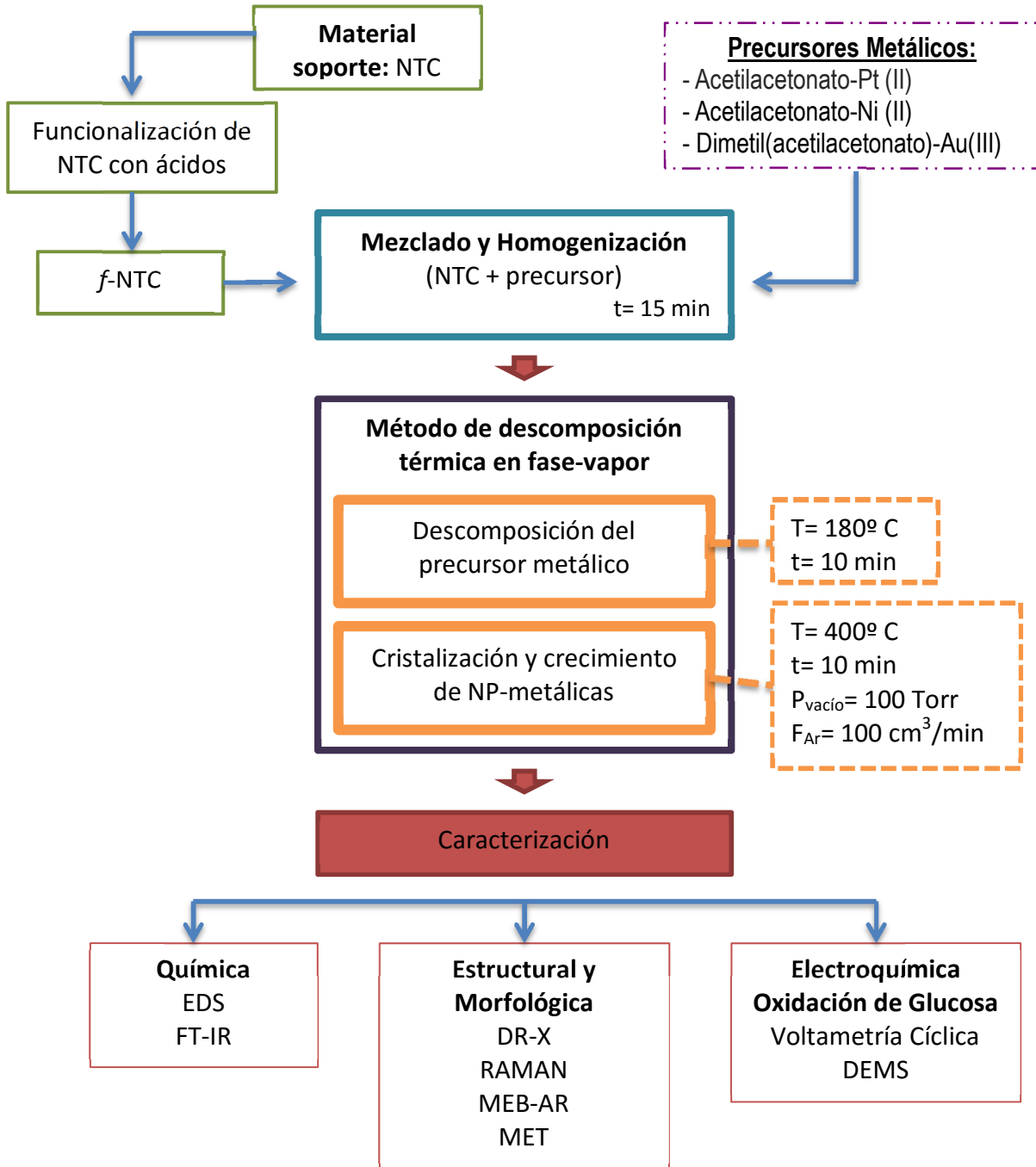


Figura 2.1. Representación esquemática del desarrollo experimental

2.1 FUNCIONALIZACIÓN DE LOS NTC

Se llevaron a cabo dos tratamientos de funcionalización; uno con HNO_3 y el otro con una mezcla de $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ (3:1 M) para investigar el efecto en la cristalinidad y pureza de los NTC, así como para investigar los grupos funcionales generados sobre su superficie. La Tabla 2.1 muestra la concentración de ácidos y tiempo de funcionalización en cada tratamiento de acuerdo a datos típicos reportados en la literatura.

Tabla 2.1. Concentración de ácidos y tiempo de funcionalización de los NTC

Funcionalización	Nomenclatura de la Muestra	Ácido Nítrico + Ácido Sulfúrico en agua destilada (%v/v)	Ácido Nítrico en agua destilada (%v/v)	Tiempo (h)	Ref.
$\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$	f_{N-5} -NTC	12.5	--	6	53
HNO_3	f_N -NTC	--	40	24	53

La primera funcionalización consistió en colocar una muestra de los NTC en un matraz con la mezcla de ácido sulfúrico y nítrico sobre una parrilla magnética. Posteriormente, el matraz se conectó a un sistema de reflujo con enfriamiento de agua y se controló la temperatura en un intervalo de 90-100 °C durante 6 h con agitación magnética. Una vez transcurrido el tiempo de funcionalización, los NTC se filtraron y se lavaron con agua destilada 10 veces para eliminar los remanentes de ácidos. Obteniendo así la muestra: f_{N-5} -NTC.

En la segunda funcionalización, los NTC se colocaron en un matraz que contenía la solución de HNO_3 40% v/v. De acuerdo a la literatura, el uso de HNO_3 exclusivamente ayuda a eliminar trazas de catalizadores como Fe, proveniente de la síntesis. El matraz se conectó a un sistema de reflujo con enfriamiento de agua. Dicho sistema se mantuvo en un intervalo de 90-100 °C durante 24 h. Al término de este tiempo se hicieron varios lavados (10 veces) de los NTC con agua destilada, para después filtrar al vacío y así eliminar los remanentes de HNO_3 . Obteniendo así la muestra: f_N -NTC.

2.2 INCORPORACIÓN DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS SOBRE NTC

Las nanopartículas de Platino (Pt), Níquel (Ni) y Oro (Au), fueron incorporadas sobre la superficie de NTC mediante el método de *Descomposición Térmica Fase-Vapor*, el cual consiste en la descomposición catalítica de un precursor metalorgánico activada por la presencia de grupos funcionales en la superficie de los NTC. Como precursores metálicos se utilizaron: acetilacetonato de Pt ($C_{10}H_{14}O_4Pt$), acetilacetonado de Ni ($C_{10}H_{14}O_4Ni$) y dimetil-acetilacetonato de Au ($C_7H_{13}AuO_2$).

La Figura 2.2. muestra el equipo utilizado para la incorporación de NP metálicas sobre NTC.

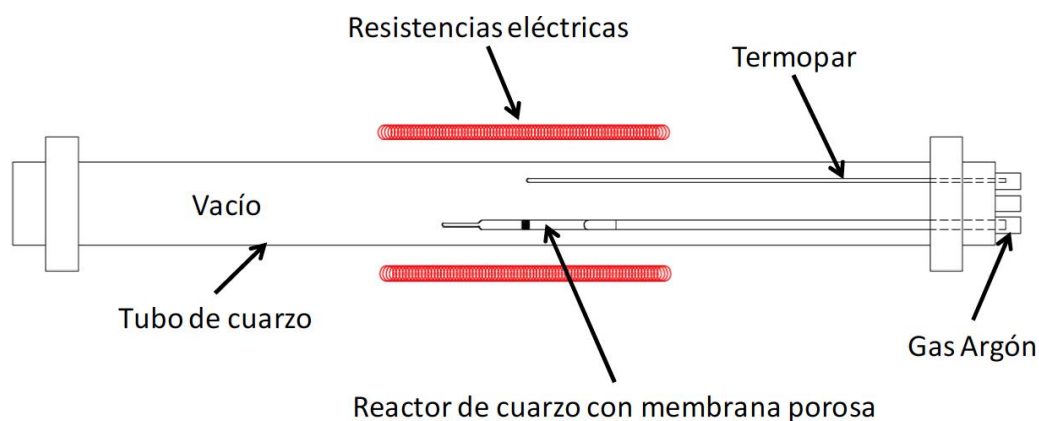


Figura 2.2. Representación esquemática del equipo para incorporación de NP-metálicas

Las condiciones utilizadas para realizar la incorporación de nanopartículas metálicas se resume en la Tabla 2.2. El proceso de *Descomposición Térmica Fase-Vapor* consiste en dos etapas consecutivas:

- **Etapla 1:** una mezcla del precursor metálico y NTC se colocan dentro de un reactor de cuarzo con una membrana porosa que a su vez está dentro del reactor tubular a una presión de 5-7 Torr y se calienta a 180° C durante 10 min.
- **Etapla 2:** el reactor de cuarzo con membrana porosa, es reubicado dentro del reactor en una zona donde la temperatura es de 400° C, se mantiene por 10 min. En esta segunda etapa, se introduce gas argón con un flujo de 100 cm³/min.

Tabla 2.2. Condiciones para la síntesis de NPM

Etapa 1	Condiciones de Depósito
Temperatura de evaporación del precursor (T_{evap})	180° C
Tiempo (t)	10 min
Presión total (P_{Tot})	7-11 Torr
Etapa 2	Condiciones de Depósito
Temperatura de evaporación del precursor (T_{evap})	400° C
Tiempo (t)	10 min
Presión total (P_{tot})	7-11 Torr
Flujo de Argón (F_{Ar})	140 cm ³ /min

El contenido metálico nominal en cada una de las muestras (p.e. Pt/NTC) fue del 10% en relación al peso total de la muestra. La Tabla 2.3 indica la identificación de las muestras en función del tipo de metal incorporado y el tratamiento de funcionalización. Las muestras resultantes de la incorporación de Pt y Ni se sintetizaron con NTC provenientes de los dos tratamientos de funcionalización. Mientras que la muestra resultante de la incorporación de Au se sintetizó con NTC funcionalizados únicamente con HNO₃.

Tabla 2.3. Contenido metálicos e identificación de muestras

Metal	Contenido nominal (%)	Identificación de muestra
Pt	10	Pt/ f_{N-S} -NTC y Pt/ f_N -NTC
Ni	10	Ni/ f_{N-S} -NTC y Ni/ f_N -NTC
Au	10	Au/ f_N -NTC

2.3 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MORFOLÓGICA

Se utilizaron diferentes técnicas para investigar la estructura cristalina, morfología, tamaño de partícula, composición elemental y dispersión de la fase metálica de todas las muestras preparados en esta investigación, las cuales incluyen: Espectroscopia RAMAN e

infrarroja (FT-IR), Difracción de Rayos X (DR-X), Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y de Transmisión de alta resolución (MET-AR).

2.3.1 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Para conocer la cristalinidad y pureza de los NTC sin funcionalizar y después de haber sido sometidos a diferentes tratamientos se utilizó la técnica de Raman. Los espectros Raman fueron obtenidos usando un espectrómetro Jobin Yvon Horiba HR 800 con un láser de una longitud de onda de 532 y 633 nm en el intervalo de 100 a 3100 cm^{-1} .

2.3.2 ESPECTROSCOPIA INFRAROJA (FT-IR)

Para investigar la naturaleza de los grupos funcionales generados en la superficie de los NTC se empleó la técnica de FT-IR. Estas mediciones se realizaron en un equipo Thermo Electron Nicolet 380 en un intervalo de 300 a 4000 cm^{-1} .

2.3.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DR-X)

Para conocer la estructura cristalina y estimar el tamaño de partícula de los metales (Pt, Ni y Au) incorporados sobre NTC, se utilizó la técnica DR-X. Los patrones DR-X se obtuvieron en un difractómetro marca BRUKER, modelo D8 FOCUS equipado con un detector de alta velocidad Lynx Eye y una radiación monocromática Cu-K α (1.5405 Å). Los patrones DR-X se obtuvieron a una velocidad de 8°/min, en un intervalo de $2\theta = 20^\circ$ a 100° a 35 kV y 25 mA y con un incremento de 0.02°.

2.3.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE ALTA RESOLUCIÓN (MEB-AR)

La morfología superficial de los NTC y la presencia de la fase metálica, fueron investigadas en un Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo (FESEM) JEOL JSM-6701F, acoplado con un detector para microanálisis Energy Dispersive Spectroscopy (EDS).

2.3.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN DE ALTA RESOLUCIÓN (MET-AR)

La morfología y el tamaño de los NTC así como la dispersión de las nanopartículas metálicas sobre estos, se observaron en un Microscopio Electrónico de Transmisión JEM 220FS. La preparación de la muestra consistió en su dispersión en alcohol isopropílico, utilizando un baño ultrasónico convencional durante 15 min. Con una micropipeta se tomó una alícuota y se colocó en una rejilla cobre para MET. Por último la muestra se dejó secar a temperatura ambiente para su observación en el microscopio.

2.4 EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA

La actividad electrocatalítica de los materiales obtenidos por el método de descomposición térmica (Tabla 2.3) fue evaluada en la reacción de oxidación de glucosa. Para tal fin, se utilizaron tanto la técnica convencional de voltametría cíclica como la técnica acoplada a espectrometría de masas (DEMS).

2.4.1 PREPARACIÓN DE TINTA PARA ELECTRODO DE TRABAJO

Para la evaluación electroquímica se prepararon tintas (suspensiones) de cada material. En un vial de 5 mL se pesaron 2 mg de muestra, 900 μ L de isopropanol, 100 μ L de Nafión y 100 μ L de agua desionizada. Posteriormente, para dispersar las partículas se sometieron en baño ultrasónico por 30 min. Finalmente se depositaron 10 μ L de la tinta en la sección transversal de un electrodo de carbón vítreo (3 mm de diámetro), previamente pulido.

2.4.2 SISTEMA PARA LA EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA

Para la técnica de voltametría cíclica se utilizó una celda electroquímica de tres electrodos; un cilindro de grafito como contra-electrodo, un electrodo normal de hidrogeno (ENH) como electrodo de referencia y como electrodo de trabajo la barra de carbón vítreo sobre la cual se colocó la tinta descrita anteriormente. El potencial aplicado en la celda fue controlado a partir de un Potenciostato (Autolab 30-2), como se muestra en la Figura 3.2.

Como electrolito se utilizaron soluciones de H_2SO_4 0.5 M, NaOH 0.5 M y PBS (solución bufer de sulfatos; pH= 7.4) dependiendo del tipo de metal a evaluar.

Las respuestas de las técnicas fueron procesadas con ayuda del software General Purpose Electrochemical (GPS). Todos los potenciales están referidos al potencial normal de hidrogeno (ENH).

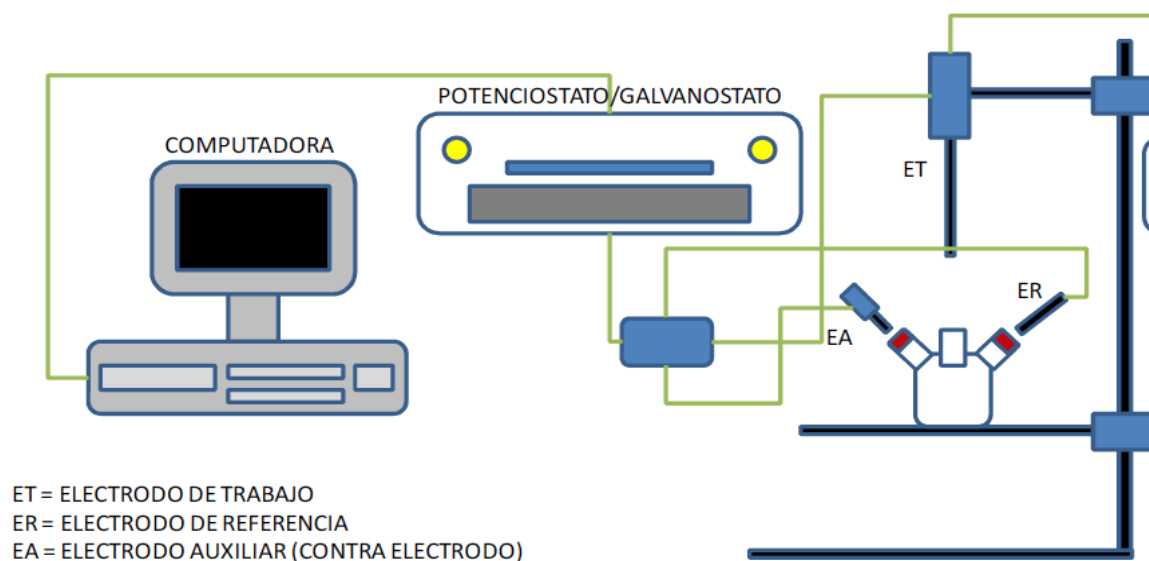


Figura 2.3. Representación esquemática de la celda de tres electrodos utilizado en la evaluación electroquímica

2.4.3 VOLTAMETRÍA CÍCLICA

2.4.1.1 ACTIVACIÓN DEL ELECTRODO DE TRABAJO

Previo a las mediciones, se burbujeo argón durante 5 minutos en cada una de las soluciones para eliminar el oxígeno disuelto. Para la limpieza del electrodo se aplicaron 50 ciclos a una velocidad de 100 mVs^{-1} en una ventana de potencial de -0.7 a 0.45 V.

2.4.1.2 OXIDACIÓN DE GLUCOSA

Para estas mediciones se agregó glucosa al electrolito base en concentraciones que variaron de 0.0001 a 1M. En estas mediciones se realizaron 2 ciclos a una velocidad de 5 mVs^{-1} .

2.4.4 ESPECTROSCOPIA ELECTROQUÍMICA DIFERENCIAL DE MASAS (DEMS)

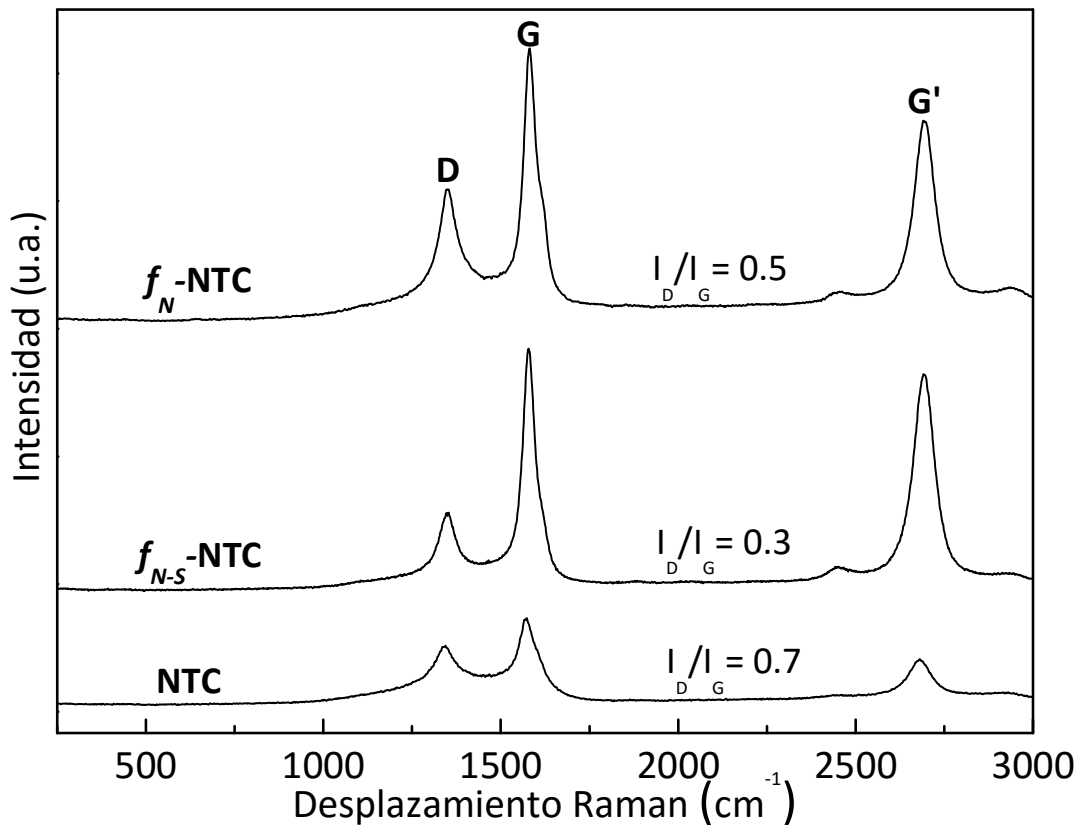
La técnica DEMS se utilizó para la detección en tiempo real de las especies volátiles y gaseosas generadas en la interfaz electrodo-electrolito [vía pesos moleculares (m/z)] en la reacción de oxidación de glucosa. Se empleó una celda DEMS convencional con arreglo típico de tres electrodos, como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de hidrógeno (ENH) preparado con un electrolito H_2SO_4 0.5 M y como contra-electrodo un alambre de platino. Para el electrodo de trabajo se depositaron 10 μ L de tinta del catalizador formando una película uniforme sobre la sección transversal de una barra de carbón vítreo (3 mm de diámetro), previamente pulido. La interface entre la celda y el sistema de vacío consiste en una membrana porosa de Teflón (Scimant, 60 μ m espesor, 0.2 μ m diámetro de poro y 50% porosidad) [54].

La celda fue conectada a un espectrómetro de masas PFEIFFER a través de una válvula automática, que permite el aislamiento de la fuente de iones provenientes de la celda electroquímica, teniendo así una pequeña pre-cámara. Una bomba rotatoria evacua ésta pre-cámara, donde el vacío de la cámara contenedora del detector es obtenido a partir de otra bomba rotatoria. La cantidad alcanzada de especies por el detector puede ser controlada con una válvula dosificadora localizada entre la celda y la pre-cámara.

CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 EFECTO DE LA FUNCIONALIZACIÓN EN LA CALIDAD Y PUREZA DE LOS NTC

La Figura 3.1 muestra los espectros Raman de los nanotubos de carbono en su estado original (NTC) y después de haber sido sometidos a los tratamientos de funcionalización; f_{N-S} -NTC y f_N -NTC. Los espectros presentan tres bandas alrededor de 1349, 1576 y 2689 cm^{-1} . La banda en 1359 cm^{-1} , está relacionada a los defectos en las paredes (pentágonos, heptágonos), vacancias y carbono amorfo; banda D. La banda en 1576 cm^{-1} , está asociada con la naturaleza gráfica de la muestra y las vibraciones C-C del carbono; banda G. La banda G' (2689 cm^{-1}) es una resonancia característica de defectos y desorden inducido [55]. La relación entre las intensidades relativas D y G (I_D/I_G), es conocida como el índice de cristalinidad en los NTC, es decir, cuanto más pequeño sea el valor I_D/I_G , menor será el



número de defectos en los NTC.

Figura 3.1. Espectros Raman de NTC sin funcionalizar y NTC funcionalizados

Los valores I_D/I_G para los materiales NTC, $f_{N-S-NTC}$ y f_{N-NTC} son: 0.7, 0.3 y 0.5 respectivamente. Esto indica que los NTC funcionalizados en una mezcla de ácidos ($H_2SO_4 + HNO_3$) presentan un mejor grado de cristalinidad respecto a los NTC funcionalizados en HNO_3 . Estos resultados son consistentes con lo reportado en la literatura, la cual sugiere que una mezcla de $H_2SO_4 + HNO_3$ ayuda a eliminar el carbono amorfo.

3.1.2 GRUPOS FUNCIONALES SOBRE LOS NTC

La Figura 3.2 muestra los espectros FT-IR de los NTC en su estado original y después de haber sido funcionalizados con los diferentes tratamientos. Dichos espectros se presentan en un intervalo de 4000 a 500 cm^{-1} .

Para los NTC sin tratamiento el espectro IR muestra bandas importantes en 3359 cm^{-1} (atribuidas a las vibraciones de estiramiento OH), 2920 y 2981 cm^{-1} (asignadas a las vibraciones de estiramiento asimétricas y simétricas C-H), y 1582 cm^{-1} (asignadas a la vibración de estiramiento del doble enlace C=C). La presencia de estos grupos funcionales sobre los NTC sin tratamiento sugiere que ellos fueron generados durante su producción y en particular el grupo OH durante su exposición a la humedad del ambiente.

La Figura 3.2 muestra que las mismas bandas de absorción permanecen en el tratamiento en una mezcla de ácidos ($f_{N-S-NTC}$), sin embargo hay cambios en su intensidad. La banda relacionada a las vibraciones de estiramiento OH disminuye su intensidad, sugiriendo que los NTC pudieran absorber menor humedad del ambiente.

En el caso del tratamiento de funcionalización con HNO_3 también se generan grupos hidroxilos (OH y C-H) y adicionalmente grupos carboxílicos del tipo C=O a diferencia del tratamiento en la mezcla de ácidos. El aumento de las intensidades en las bandas puede atribuirse a una mayor cantidad de grupos funcionales en la superficie de los NTC.

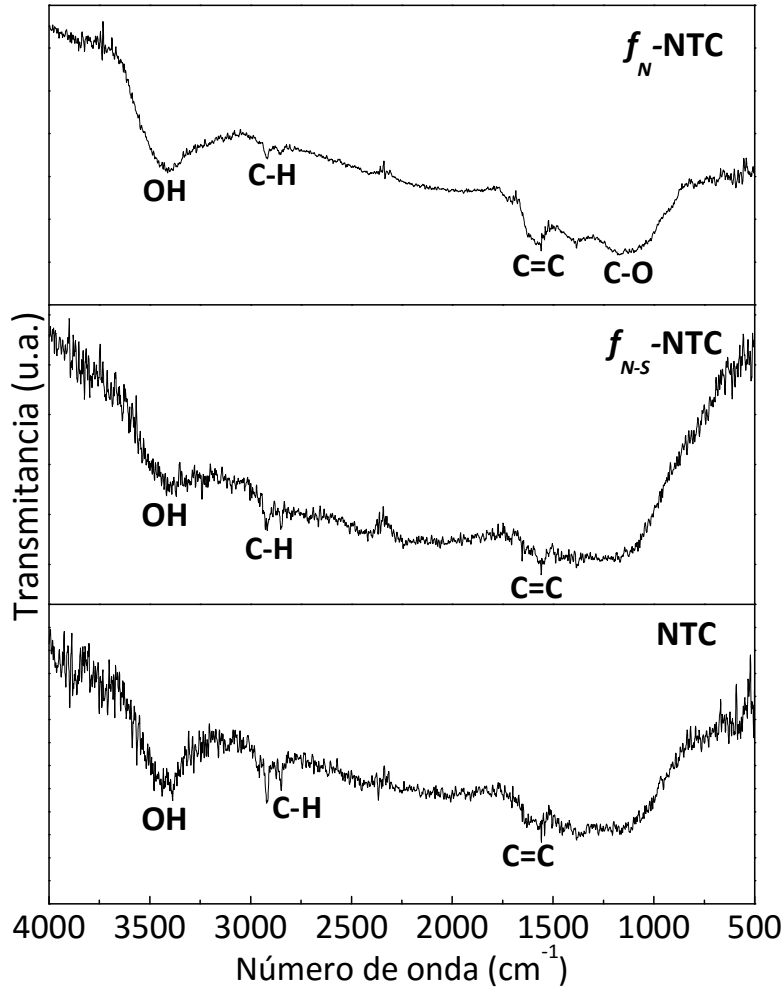


Figura 3.2. Espectros FTIR de NTC sin funcionalizar y NTC funcionalizados

3.1.3 EVOLUCIÓN ESTRUCTURAL Y MORFOLÓGICA

La Figura 3.3 muestra las imágenes de MEB de los NTC sin funcionalizar (NTC) y después de haber sido sometidos a los tratamientos de funcionalización (f_{N-S} -NTC y f_N -NTC). En las imágenes se puede observar que los NTC sin tratamiento muestran una superficie suave. Sin embargo, los materiales f_{N-S} -NTC y f_N -NTC presentan protuberancias superficiales. Estas protuberancias, sugieren la formación de defectos sobre las paredes de los NTC ya que a mayor cantidad de protuberancias (f_N -NTC) la relación I_D/I_G es mayor (0.5) al ser funcionalizados. Esto es, los tratamientos de funcionalización parecen eliminar la cantidad de carbono amorfo pero incrementan la cantidad de defectos estructurales superficiales de los NTC.

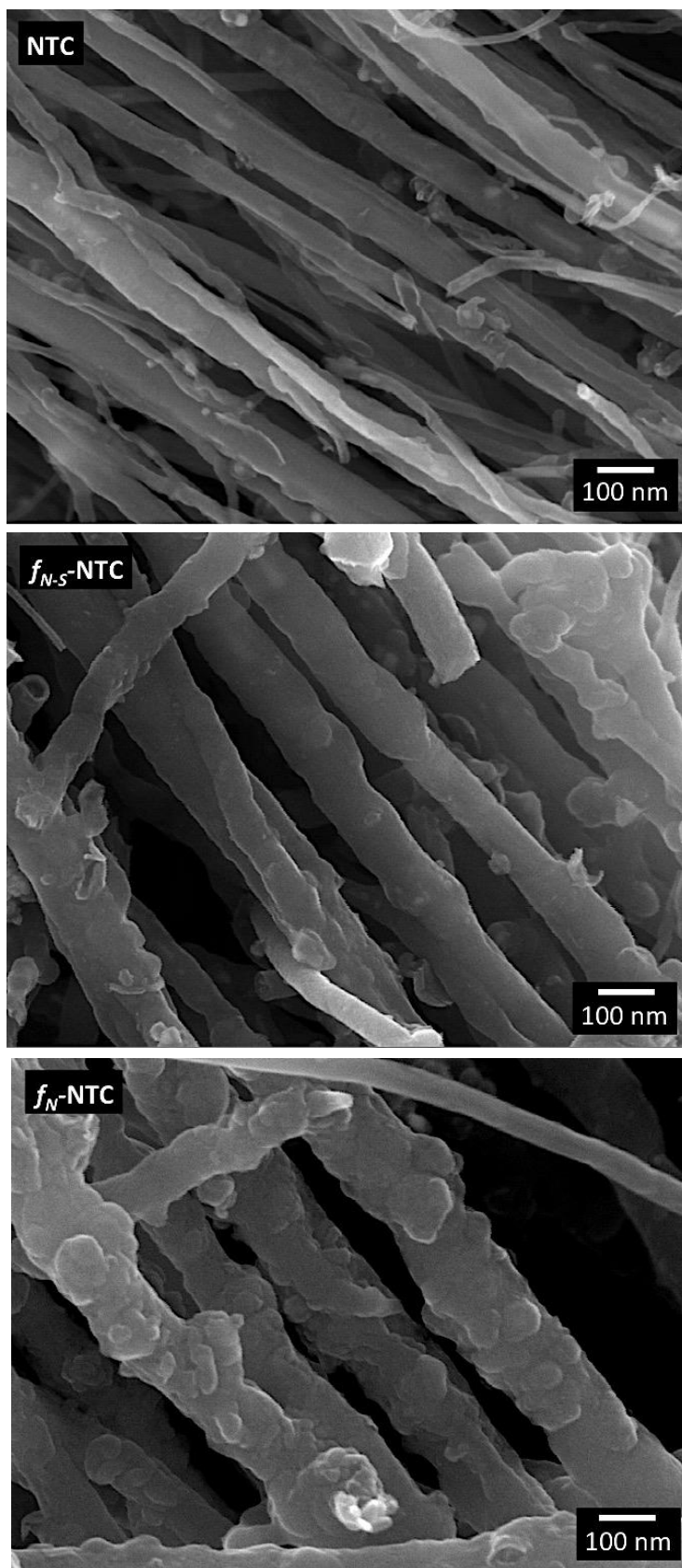


Figura 3.3. Efecto de los tratamientos de funcionalización de NTC

La Tabla 3.1 muestra el contenido de Fe estimado por análisis semicuantitativo EDS para los materiales NTC, f_{N-S} -NTC y f_N -NTC. Los resultados indican que los NTC sin ningún tratamiento tienen un alto contenido de Fe proveniente de la síntesis. El Fe va disminuyendo con la funcionalización. El tratamiento más efectivo para quitar el Fe resultó ser la funcionalización con HNO_3 , tal como lo reporta la literatura.

Tabla 3.1. Contenido de Fe estimado por EDS

Muestra	EDS (% peso) Fe
NTC	6
f_{N-S} -NTC	4
f_N -NTC	2

La Figura 3.4 muestra imágenes de MET-AR de los nanotubos sin funcionalizar y con la funcionalización en una mezcla de ácidos. La Figura 3.4a confirma la naturaleza tubular de las muestras. Se observa una considerable capa de carbono amorfo en las paredes externas consistente con los resultados Raman para esta muestra en particular ($I_D/I_G = 0.7$). En la Figura 3.4b se observa que las paredes externas del nanotubo se colapsan formando ondulaciones, las cuales podrían estar asociadas con las protuberancias observadas por MEB resultantes de la funcionalización en una mezcla de ácidos ($I_D/I_G = 0.33$).

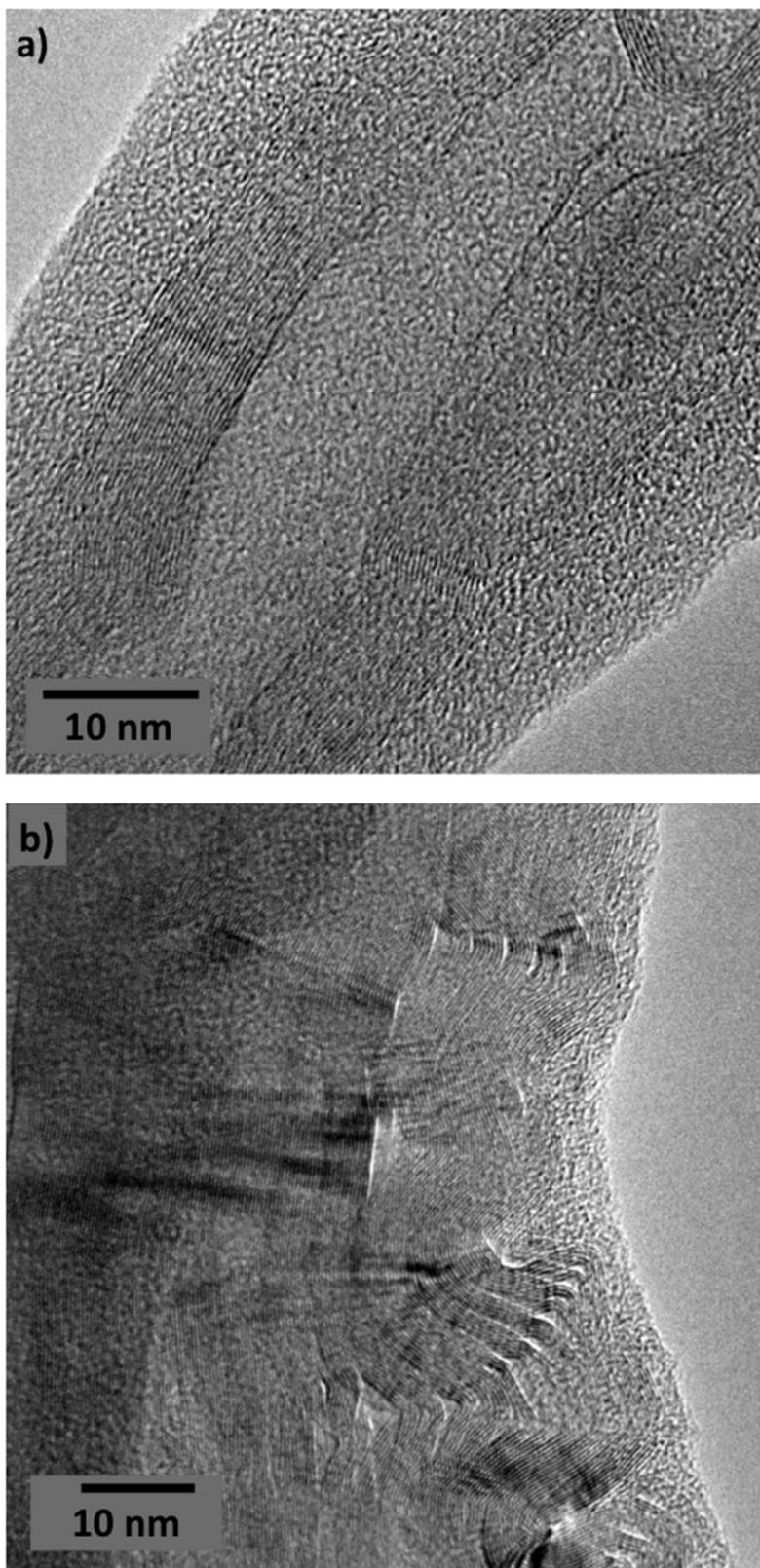


Figura 3.4. (a) NTC sin funcionalizar y (b) daños en las paredes de los NTC al funcionalizarse

3.2 INCORPORACIÓN DE PLATINO SOBRE NTC

La Figura 3.5 muestra los patrones DR-X de los NTC funcionalizados con los dos tratamientos de funcionalización a los cuales se les ha incorporado Pt. Los NTC presentan reflexiones en $2\theta = 25.9^\circ$ y 42.6° , correspondientes a los planos (002) y (100) de la estructura tipo grafito de los NTC (JPCDS 012-0212). Las reflexiones en $2\theta = 39.5^\circ$, 45.9° , 67.3° y 81.2° , corresponden apropiadamente a los planos (111), (200), (220) y (311) de la estructura fcc de Pt de acuerdo a la carta JCPDS 04-0802. En particular, la muestra Pt/ f_N -NTC, presenta un pico ancho alrededor de $2\theta = 45^\circ$, el cual puede interpretarse como el traslapamiento del plano (100) de la estructura tipo grafito (42.6°) con el plano (200) de la estructura fcc del Pt (45.9°). El ancho considerable de las reflexiones de Pt para los NTC sugieren un tamaño de cristal del orden de nm. El tamaño de cristal utilizando la ecuación de Sherrer a partir de la reflexión Pt (111) para los materiales Pt/ f_{N-S} -NTC y Pt/ f_N -NTC es de: 4.3 y 3.6 nm, respectivamente.

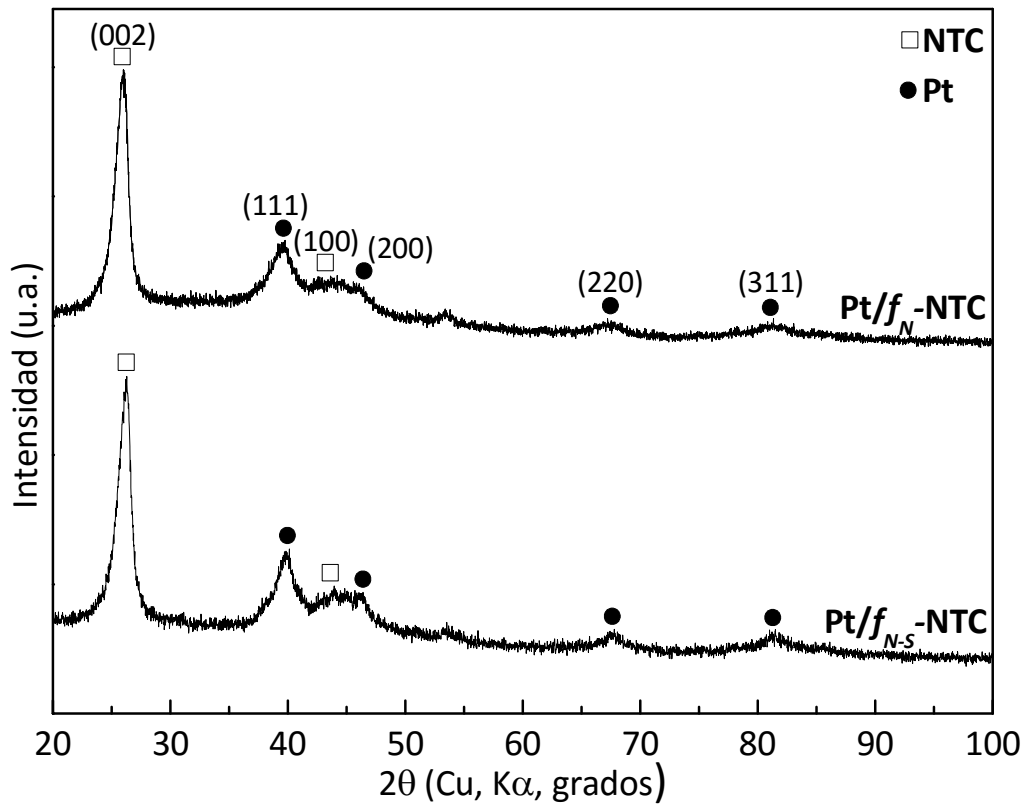


Figura 3.5. Patrón DR-X de los materiales Pt/ f_{N-S} -NTC y Pt/ f_N -NTC

Las imágenes de MEB de la Figura 3.6 muestran el efecto que tienen los tratamientos de funcionalización en el tamaño y distribución de las partículas de Pt sobre los nanotubos. Los NTC fucionalizados en una mezcla de ácidos ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$) presentan un tamaño de partícula mayor respecto a los NTC funcionalizados en HNO_3 . Sin embargo, ambos NTC presentan una dispersión de partículas de Pt altamente homogénea sobre su superficie.

Tabla 3.2 muestra el contenido de Pt y Fe estimado por análisis semicuantitativo EDS para Pt/f_{N-S} -NTC y Pt/f_N -NTC. Estos resultados revelan que el funcionalizar con HNO_3 tiene una mayor eficiencia para eliminar el Fe, que el funcionalizar con $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$, tal como lo indica la literatura.

Tabla 3.2. Contenido de Fe y Pt estimado por EDS

Muestra	EDS (% peso)	EDS (% peso)
	Fe	Pt
Pt/f_{N-S} -NTC	4	6
Pt/f_N -NTC	2	2

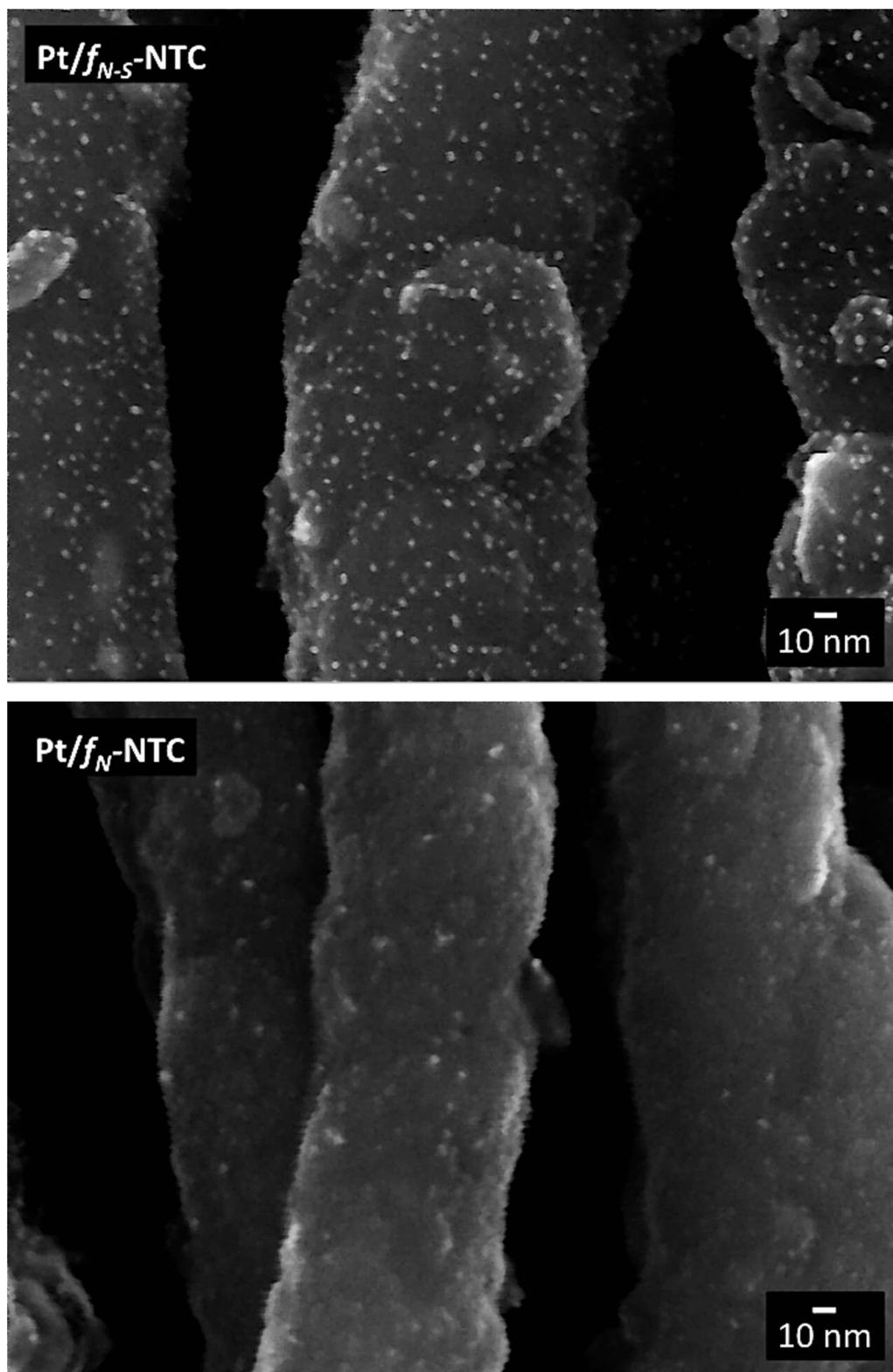


Figura 3.6. Efecto de los tratamientos de funcionalización de NTC en la dispersión y tamaño de las partículas de Pt

La Figura 3.7 muestra las imágenes de MET-AR del material Pt/ f_N -NTC. La imagen revela que las partículas de Pt están uniformemente dispersas sobre las paredes de los NTC funcionalizados. Las partículas de Pt exhiben una distribución de tamaños entre 1.5 y 5.3 nm con un tamaño de partícula promedio de 2.9 nm (inserto), lo cual es consistente con lo observado en DR-X.

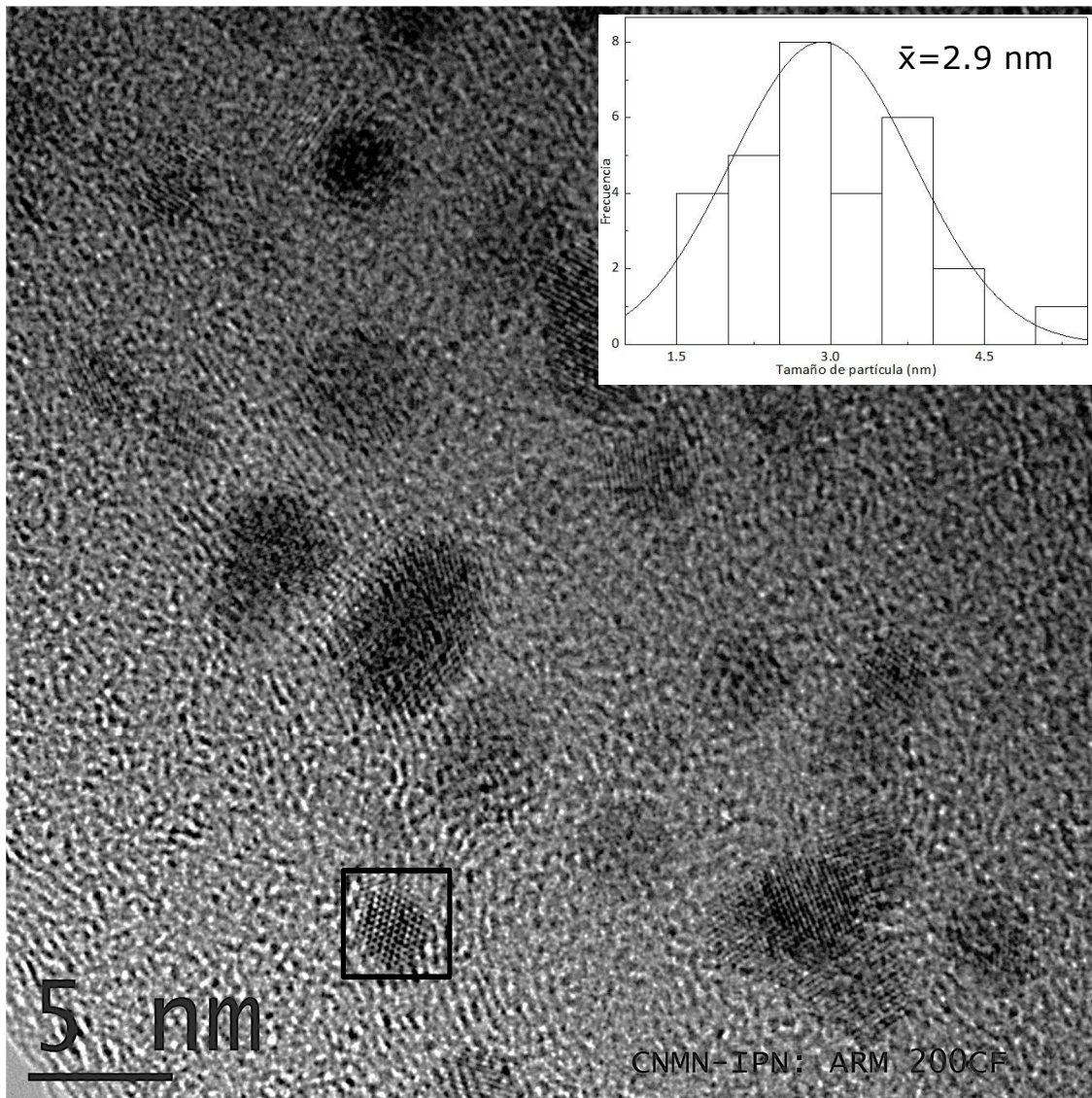


Figura 3.7 Imagen de MET-AR para el material Pt/ f_N -NTC

La Figura 3.8 muestra la amplificación de una partícula monocristalina de Pt. La resolución atómica de esta imagen permitió determinar la distancia y la relación interplanar mediante el Software Digital Micrograph. Las distancias identificadas fueron 0.22 nm correspondiente al plano (111) y 0.22 nm correspondiente al plano (-1-1-1), observadas a lo largo del eje de zona [0 1 1]. La distancia de 0.22 nm corresponde apropiadamente a la distancia interplanar (111) de la estructura fcc Pt reportada en la carta JPCDS 04-0802. Se determinó el ángulo entre los planos (111) y (-1-1-1) es de 70.5°. El patrón de difracción de TEM (inserto) confirma la estructura fcc de la partícula Pt observada a lo largo del eje de zona [011].

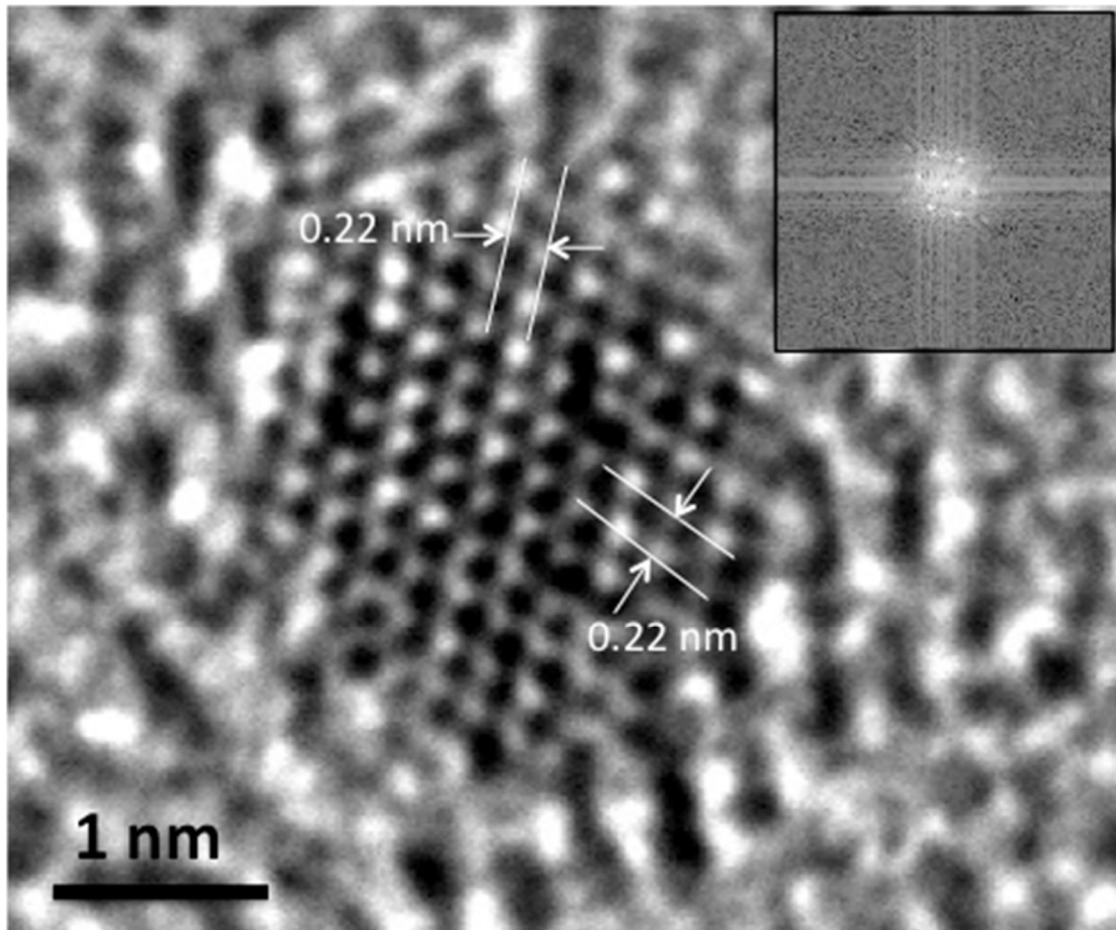


Figura 3.8 Imagen de MET-AR de nanopartícula de Pt

3.3 INCORPORACIÓN DE NÍQUEL / ORO SOBRE NTC

Debido a que la funcionalización con HNO_3 promueve una mejor eliminación de Fe, el cual podría inhibir los procesos de óxido-reducción del Pt, se optó por este tratamiento exclusivamente para la incorporación de las partículas de Ni y Au sobre NTC.

La Figura 3.9 y 3.10 muestra los patrones DR-X de las muestras $\text{Ni}/f_N\text{-NTC}$ y $\text{Au}/f_N\text{-NTC}$ respectivamente. Las reflexiones en $2\theta = 25.9^\circ$, corresponde al plano (002) de la estructura tipo grafito de los NTC.

La muestra $\text{Ni}/f_N\text{-NTC}$, presenta reflexiones en $2\theta = 37.3^\circ$, 43.0° y 62.6° que corresponden a los planos (101), (012) y (110), de la estructura romboédrica de NiO, reportadas en la carta JCPDS 22-1189. La oxidación de Ni podría atribuirse a la presencia de grupos funcionales del tipo C-O y OH debido a la potencial absorción de agua de la solución durante el tratamiento de funcionalización en HNO_3 . El tamaño de cristal estimado a partir de la ecuación de Sherrer utilizando la reflexión Ni (111) es de: 4.5 nm.

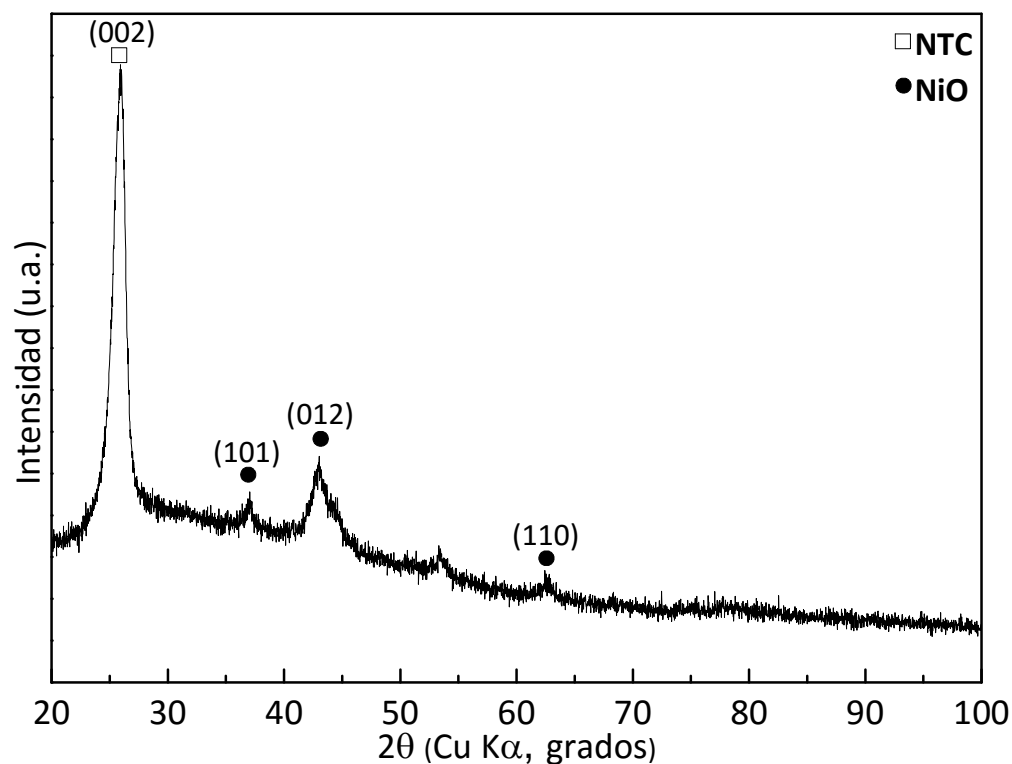


Figura 3.9. Patrón DR-X del material $\text{Ni}/f_N\text{-NTC}$

La Figura 3.10 muestra el patrón DR-X de Au/ f_N -NTC. Las reflexiones observadas en $2\theta = 38.1^\circ$, 44.3° , 64.5° , 77.5° y 81.7° corresponden a los planos (111), (200), (220), (331) y (222) de la estructura fcc de Au reportados en la carta JCPDS 04-0784. En este caso el tamaño de cristal estimado a partir de la ecuación de Sherrer para la reflexión Au (111) es de: 6.8 nm.

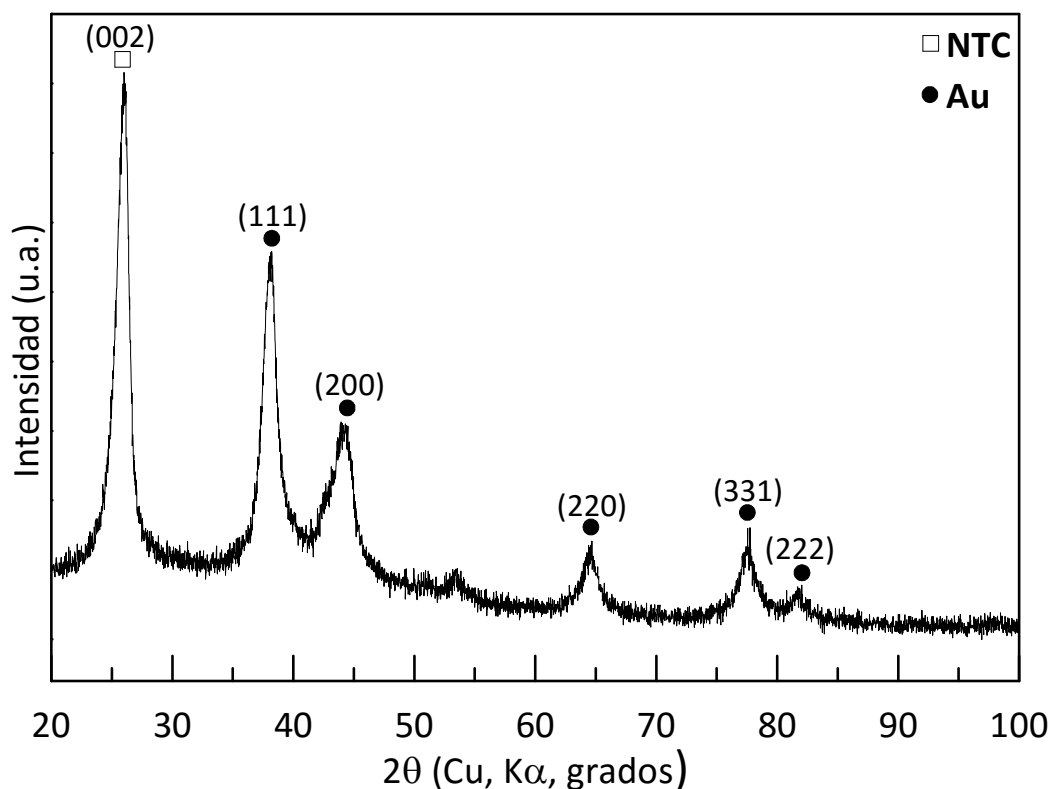


Figura 3.10. Patrón DR-X del material Au/ f_N -NTC

La Figura 3.11 presenta las imágenes de MEB de los materiales Ni/ f_N -NTC y Au/ f_N -NTC. Las imágenes revelan claramente que las partículas de Ni y Au se depositaron sobre la superficie de los NTC funcionalizados con HNO_3 . Sin embargo, las partículas de Ni presentan un mayor tamaño y una menor dispersión respecto a las partículas de Pt y Au. De acuerdo al tamaño de cristal de Ni y Au estimado por la ecuación de Sherrer, las partículas observadas en las imágenes de MEB pudieran ser aglomerados de cristales más pequeños.

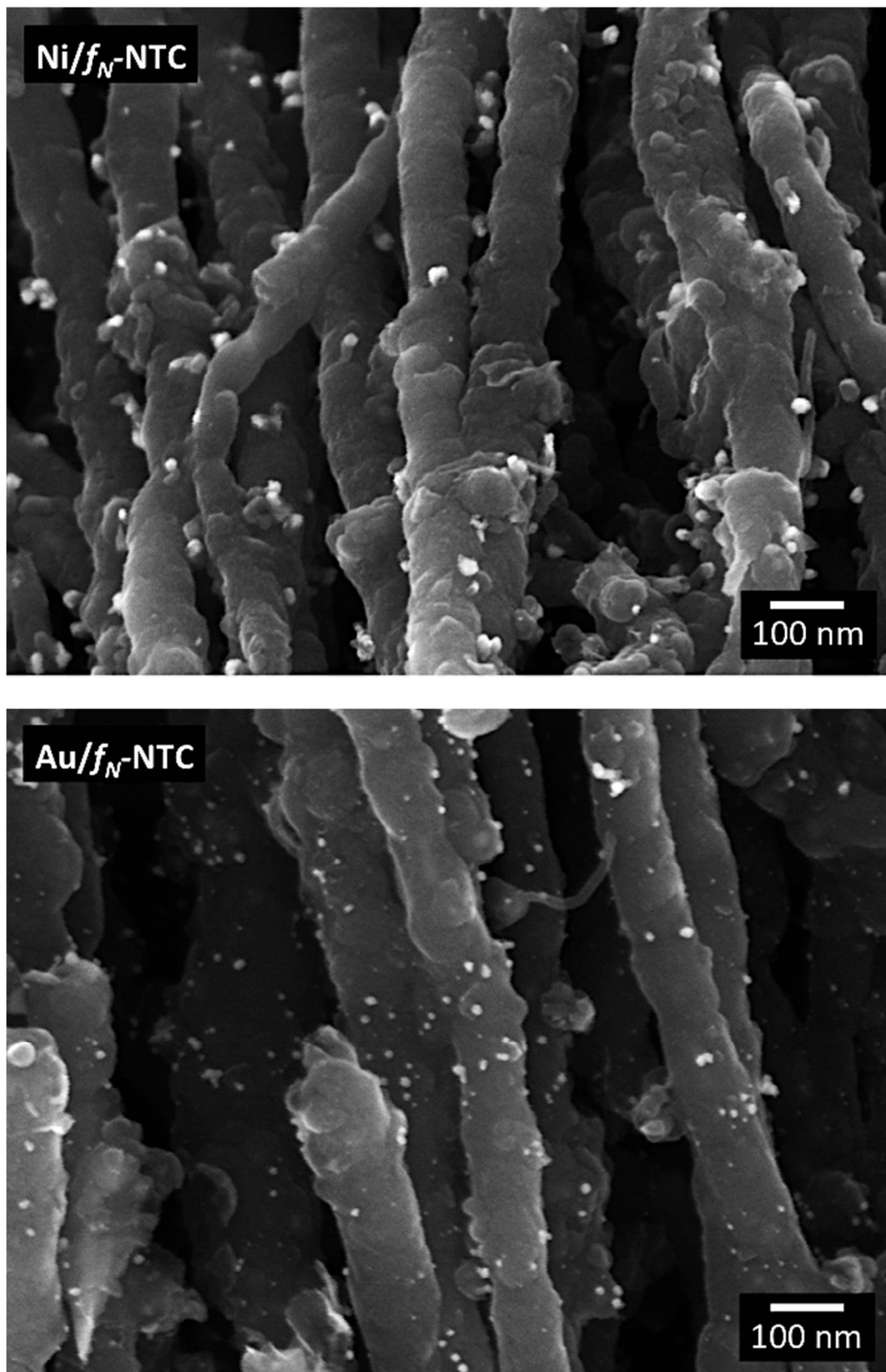


Figura 3.11. Imágenes de MEB de los materiales Ni/f_N-NTC y Au/f_N-NTC

La Tabla 3.3 resume el análisis elemental de las muestras Ni/ f_N -NTC y Au/ f_N -NTC determinado por EDS. Estos resultados indican que la eficiencia para incorporar las partículas metálicas es relativamente baja.

Tabla 3.3. Contenido de Fe, Ni y Au estimado por EDS

Muestra	EDS (% peso)	EDS (% peso)	EDS (% peso)
	Fe	Ni	Au
Ni/ f_N -NTC	2	3	--
Au/ f_N -NTC	2	--	6

La Figura 3.12 muestra la imagen de MET-AR para la muestra Au/ f_N -NTC. En dicha imagen se observa claramente que las partículas de Au muestran diferentes tamaños de partícula y que su dispersión sobre las paredes de los NTC no es tan homogénea comparadas con las partículas de Pt. Las partículas de Au exhiben una distribución de tamaños entre 1.9 y 12.5 nm con un promedio de tamaño de partícula de 6.2 nm, lo cual es consistente con lo observado en DR-X. La distancia interplanar observada es de 0.23 nm la cual coincide con la distancia entre los planos (111) de la estructura fcc del Au.

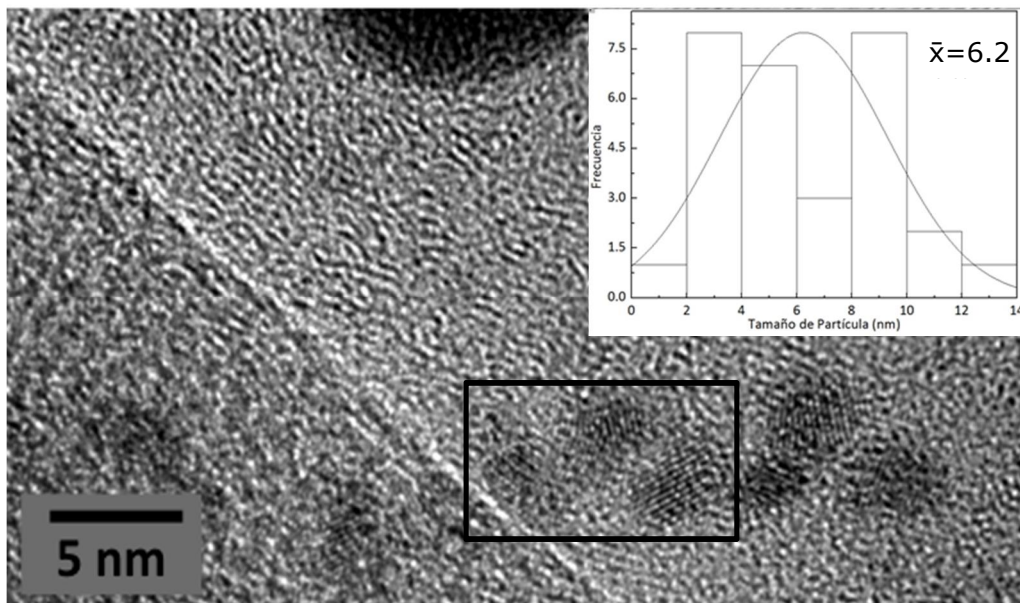


Figura 3.12 Imagen de MET-AR para el material Au/ f_N -NTC

3.4 EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA

3.4.1 EFECTO DE LA FUNCIONALIZACIÓN EN EL DESEMPEÑO ELECTROQUÍMICO DE PLATINO SOBRE NTC

Voltametría Cíclica

Las curvas de voltametría cíclica para los materiales que contienen Pt se caracterizaron en una solución de H_2SO_4 0.5 M en un intervalo de 0.05 a 1.2 V/ENH a una velocidad de 100 mVs^{-1} . La Figura 3.13 muestra las curvas de voltametría cíclica obtenidas de los materiales Pt/f_{N-S} -NTC y Pt/f_N -NTC después de 50 ciclos. La respuesta corriente-potencial permanece constante después del ciclo 20. Los NTC que fueron funcionalizados en la mezcla de ácidos ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$) y después se les incorporó Pt, no presentan los procesos de óxido-reducción característicos del Pt. Por el contrario, muestran una característica similar al carbón vítreo. En el caso del material Pt/f_N -NTC se observan claramente las características de los procesos de óxido-reducción del Pt, incluyendo los picos de adsorción de hidrógeno en 0.11 y 0.24 V, y que pueden ser asociados a las caras cristalográficas (110) y (100) del Pt [56-57]. Estos resultados sugieren que el mayor contenido de Fe presente en los NTC funcionalizados con la mezcla de ácidos (ver Tabla 3.2) pudiera inhibir los procesos de óxido-reducción del Pt.

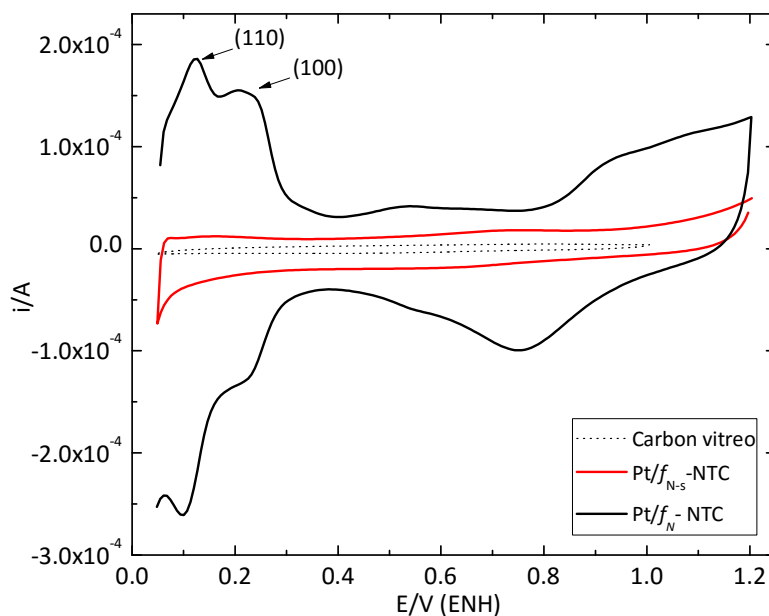


Figura 3.13. Curvas de voltametría cíclica para las diferentes muestras con Pt y su correspondiente funcionalización en una solución de H_2SO_4 0.5 M a 100 mVs^{-1}

3.4.2 VOLTAMETRÍA CÍCLICA DE Ni/ f_N -NTC y Au/ f_N -NTC

Los materiales Ni/ f_N -NTC se caracterizaron en una solución alcalina de NaOH 0.5 M. El intervalo de potencial fue fijado entre -0.6 y 0.4 V/ENH. Los materiales Au/ f_N -NTC se evaluaron en una solución de H₂SO₄ 0.5 M en un intervalo de 0.05 a 1.6 V/ENH. Ambas mediciones se realizaron a una velocidad de 100 mVs⁻¹, usando voltametría cíclica.

Las Figuras 3.14 muestran las curvas de voltametría cíclica para los materiales (a) Ni/ f_N -NTC y (b) Au/ f_N -NTC, respectivamente. Después de 50 ciclos, la respuesta corriente-potencial permanece constante. En la Figura 3.14a se observa el proceso de óxido-reducción característico de óxidos de Ni con un proceso anódico ca. en 0.8 V y el un proceso catódico ca. en 0.68 V [11]. Mientras que la Figura 3.14b muestra la curva de voltametría cíclica para el material Au/ f_N -NTC con los picos característicos de óxido-reducción del Au. El pico anódico en 1.4 V y el catódico en 1.15 V [1]. Estos resultados indican que el tratamiento de funcionalización con HNO₃ permite una mayor interacción del metal noble en turno hacia procesos de óxido-reducción característicos de Ni y Au.

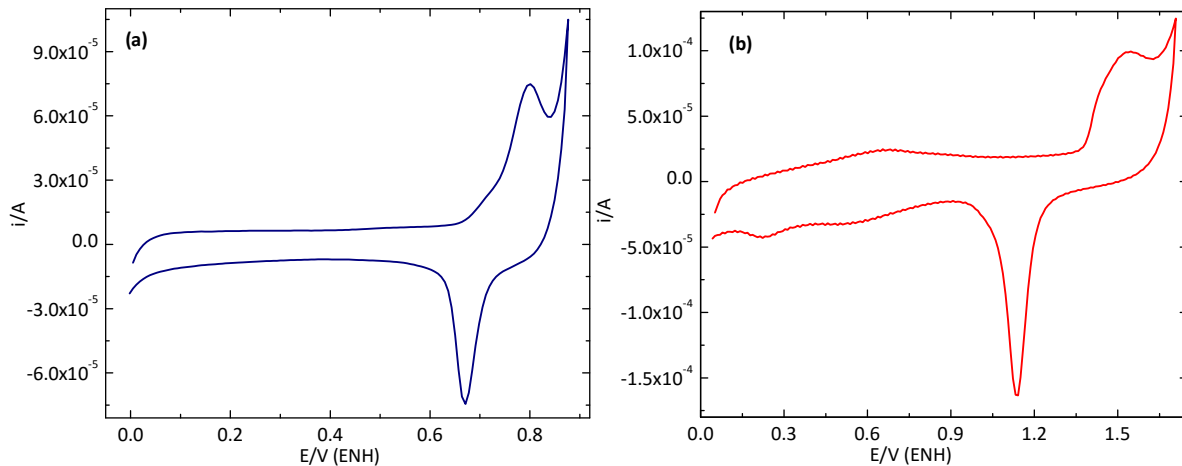


Figura 3.14. Curvas de voltametría cíclica para los materiales (a) Ni/ f_N -NTC en una solución de NaOH 0.5 M y (b) Au/ f_N -NTC en una solución de H₂SO₄ 0.5 M, ambos a una velocidad de 100 mVs⁻¹

3.5 OXIDACIÓN DE GLUCOSA

3.5.1 EFECTO DEL TIPO DE ELECTROCATALIZADOR

El desempeño electrocatalítico de los materiales Pt/ f_N -NTC, Au/ f_N -NTC y Ni/ f_N -NTC para la reacción de oxidación de glucosa se evaluó por voltametría cíclica a una velocidad de 5 mVs⁻¹ durante dos ciclos en un intervalo de potencial específico para cada material. Los materiales Pt/ f_N -NTC y Au/ f_N -NTC se evaluaron en una solución de H₂SO₄ con una concentración 0.5 M de glucosa en un intervalo de 0.05 a 1.2 V/ENH y 0.05 a 1.6 V/ENH, respectivamente. El material Ni/ f_N -NTC fue evaluado en una solución de NaOH con una concentración de 0.5 M de glucosa en un intervalo de -0.6 a 0.4 V/ENH.

La Figura 3.15 muestra las curvas de voltametría cíclica en la reacción de oxidación de glucosa para los materiales (a) Pt/ f_N -NTC, (b) Ni/ f_N -NTC y (c) Au/ f_N -NTC. En la Figura 3.15a se observa la aparición de un primer pico alrededor de 0.8 V en el barrido anódico, el cual está atribuido a la oxidación de glucosa y un segundo pico de oxidación alrededor de 0.42 V para el barrido catódico. Esto indica que el Pt tiene una relativa-alta selectividad para oxidar la glucosa en medio ácido.

La Figura 3.15b muestra la curva de voltametría cíclica para el material Ni/ f_N -NTC en presencia de glucosa. Es evidente que no se observa algún proceso redox. La baja actividad de oxidación puede atribuirse a la interacción de la glucosa en el medio alcalino y la degradación que sufre la glucosa al estar en contacto con NaOH. A la vez, la ausencia de algún tipo de proceso redox sugiere que el material no es selectivo en éste intervalo de potencial la degradación de la molécula de prueba.

Para el material Au/ f_N -NTC (Figura 3.15c), se puede observar que los procesos de oxidoreducción corresponden al Au y no a la glucosa. La presencia del pico alrededor de 1.2 V confirma la reducción de Au. Estudios muy recientes, del 2015, coinciden con la falta de actividad catalítica del Au en los procesos redox de glucosa [58].

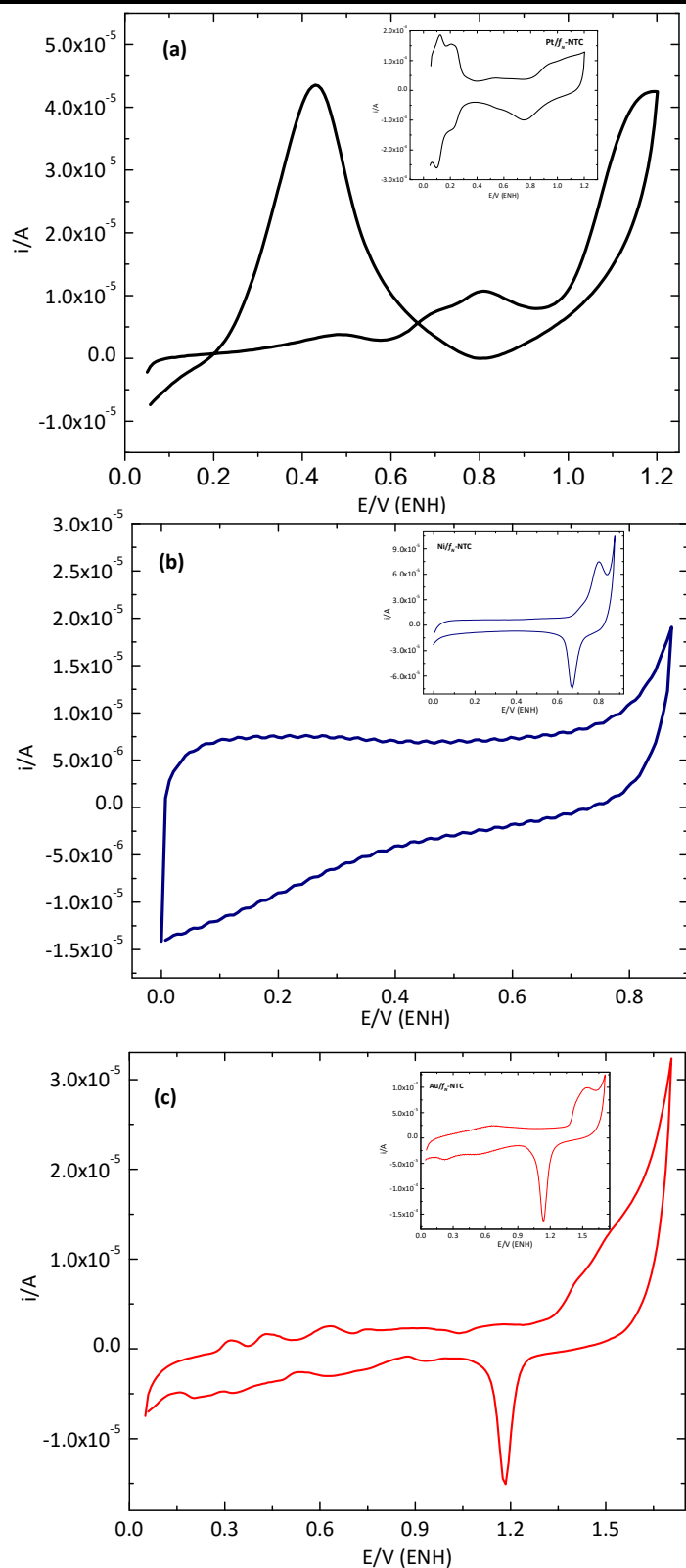


Figura 3.15. Curva de voltametría cíclica para (a) Pt/ f_N -NTC, (b) Ni/ f_N -NTC y (c) Au/ f_N -NTC en glucosa 0.5 M a una velocidad de barrido de 5 mVs^{-1} . Insertos: característica de los materiales en ausencia de glucosa

Bajo este contexto, nótese por ejemplo, que en el material basado en níquel los procesos interfaciales para la generación de corriente faradaica están altamente bloqueados en presencia de glucosa (Figura 3.15b); situación que puede estar ligada a la baja actividad del níquel a las condiciones de potencial (y pH) del sistema afectando severamente los procesos redox atribuidos al níquel. Por otro lado, durante la oxidación de glucosa en oro (Figura 3.15c) los procesos faradaicos en presencia de glucosa están altamente disminuidos, esto puede estar atribuido a una interacción indirecta de glucosa con las nanopartículas en la zona de aplicación del potencial, sin afectar los procesos redox atribuidos al oro.

3.5.2 EFECTO DEL PH

Por otro lado, en medio neutro (para semejar las condiciones del cuerpo humano), se preparó una solución salina de fosfatos (PBS) para usarse como electrolito base. Para tal solución, se colocaron 800 mg de KCl, 0.1285 mg de NaCl, 268.07 mg de $\text{Na}_2\text{HPO}_4(7\text{H}_2\text{O})$ y 27.21 mg de KH_2PO_4 en un matraz volumétrico y se aforó a 100 mL con agua desionizada. El pH resultante para PBS fue de ca. 7.2.

La Figura 3.16 muestra las curvas de voltametría cíclica para los materiales Pt/ f_N -NTC, Ni/ f_N -NTC en la solución de fosfatos (PBS) en un intervalo de potencial de -0.6 a 0.45 V/ENH a una velocidad de 100 mVs^{-1} . Para el material Au/ f_N -NTC, se amplió el intervalo de potencial debido a que es un material inerte [58].

En la Figura 3.16 se observa que la región de adsorción-desorción de hidrógeno para el material Pt/ f_N -NTC se encuentra alrededor de -0.5 V. El pico alrededor de -0.1 puede atribuirse a la señal de Pt. Sin embargo, para la muestra Ni/ f_N -NTC (Figura 3.16, curva (b)) no se puede observar ninguna región de adsorción-desorción de hidrógeno, ni ningún pico que corresponda a los procesos redox característicos de Ni. En el caso del material Au/ f_N -NTC (Figura 1.16, curva (c)), se observa un pico en barrido anódico alrededor de 0.1 V que puede atribuirse a la señal de oxidación de Au en medio neutro.

En general, estos perfiles indican que los procesos redox del metal en turno son modificados y desplazados a potenciales más negativos debido al pH (tal como lo indica la ecuación de Nernst). Esta modificación de pH afecta, por lo tanto, la característica típica de níquel (con respecto a NaOH) y oro (con respecto a H₂SO₄). Sin embargo, en platino los procesos redox intrínsecos-característicos persisten en la solución de PBS (Figura 3.16, curva (a)).

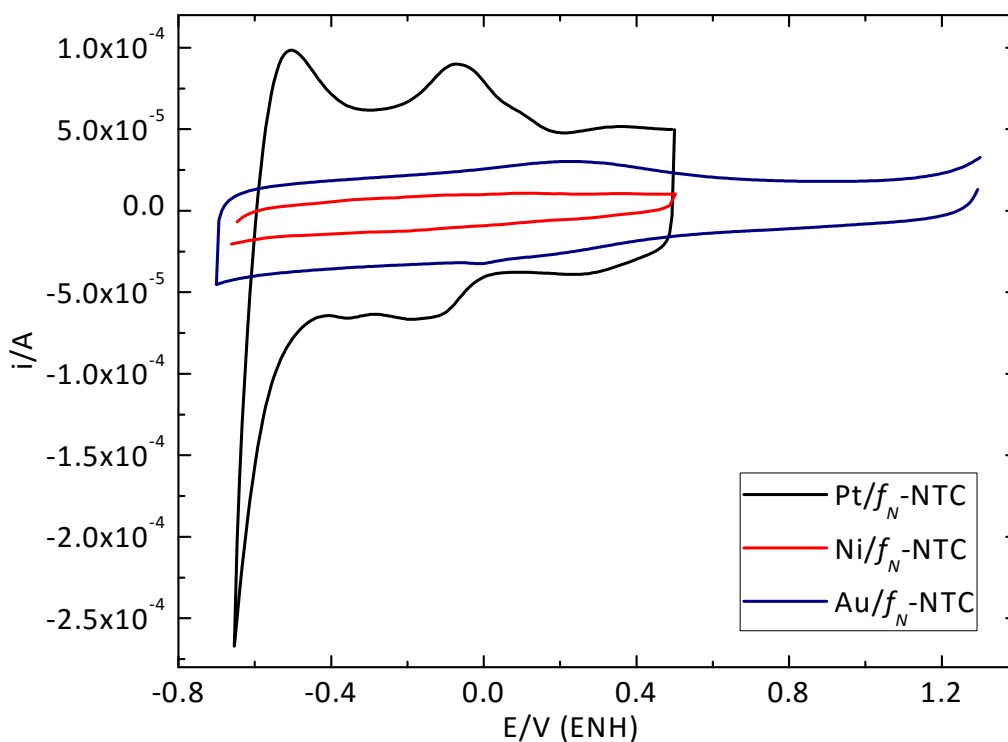


Figura 3.16. Curva de voltametría cíclica para (a) Pt/ f_N -NTC, (b) Ni/ f_N -NTC y (c) Au/ f_N -NTC en PBS a una velocidad de de barrido de 100 mVs^{-1}

3.5.3 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE GLUCOSA

Con base a los resultados anteriores los procesos redox interfaciales en presencia de glucosa fueron analizados para los materiales Pt/ f_N -NTC y Au/ f_N -NTC, debido a que el material de níquel fue inactivo en los intervalos de potencial en estudio como puede deducirse de la Figura 3.16 (curva b). La Figura 3.17 muestra las curvas de polarización en presencia de diferentes concentraciones de glucosa, para las muestras Pt/ f_N -NTC y Au/ f_N -

NTC respectivamente, en una solución buffer (PBS) y a una velocidad de barrido de 5 mVs^{-1} .

La Figura 1.17a muestra los perfiles corriente-potencial obtenidos a diferentes concentraciones de glucosa (0, 0.001, 0.1 y 1.0 M), en un intervalo de potencial de -0.3 a 0 V/RHE para el material Pt/ f_N -NTC. En este intervalo es evidente que la corriente farádica debida a la interacción de glucosa con platino aumenta en función de la concentración; de acuerdo a la tendencia mostrada en el inserto a un potencial constante de -0.15 V. En principio, la glucosa esta siendo absorbida en los sitios del metal (Pt) para promover una reacción del tipo: $\text{Pt}^+ + \text{G}^{n+1} \rightarrow \text{Pt} - \text{G}^{n+1} \rightarrow \text{Pt} - \text{G}^{n+1} \rightarrow \text{Pt} + \text{G}^{n+1}$, esto bajo las condiciones de pH dadas por el electrolito soporte (PBS). Aunque bajo las concentraciones experimentales descritas no es posible conocer los productos de la oxidación, es claro que los fenómenos interfaciales debido a la variación de la concentración de glucosa pueden ser medidos y usados en sensores electroquímicos.

Por otra parte, durante la polarización en el material Au/ f_N -NTC los procesos electroquímicos son diferentes. Para éste caso, notéese que para las concentraciones de glucosa en estudio (0, 0.001 y 1.0 M) dos picos son evidentes (zonas A y B en la Figura 3.17b). Sin embargo, estos picos están desplazados hacia potenciales más positivos a altas concentraciones de glucosa (zona A' y B'). Además, la corriente farádica a altos potenciales catódicos aumenta. Este fenómeno implica que la curva característica corriente-potencial es más bien atribuida a la reacción de evolución de hidrógeno (HER). Entonces, para éste proceso la adición de glucosa promueve la activación de la HER al modificar el pH-local en la interfaz electrodo-electrolito.

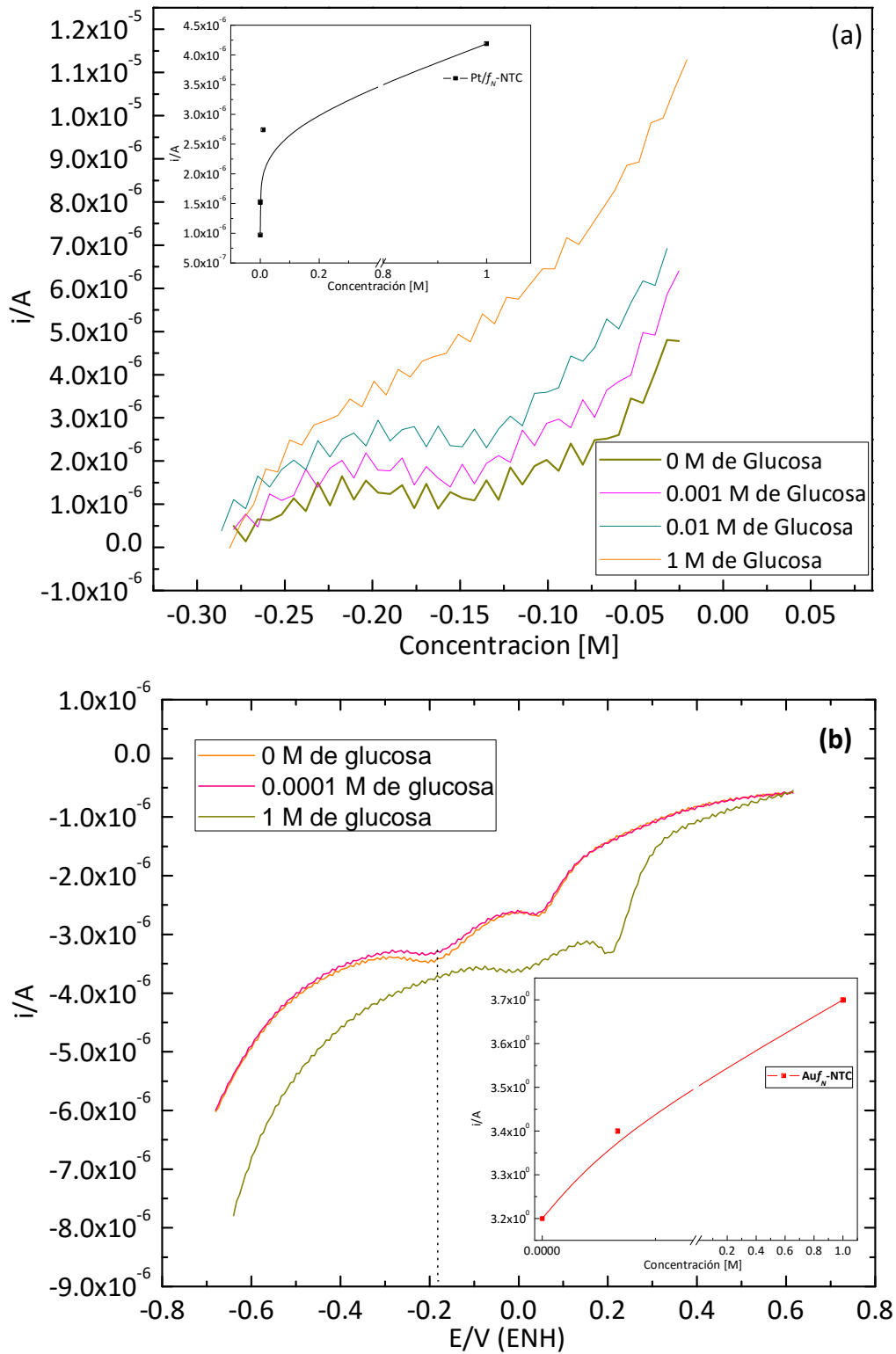


Figura 3.17. Curvas de voltametría cíclica para los materiales (a) Pt/f-NTC y (b) Au/f-NTC en medio neutro, variando la concentración de glucosa. Inserto: gráficas de corriente vs concentración

3.6 ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS DE OXIDACIÓN DE GLUCOSA POR DEMS

La técnica DEMS permite la detección *in-situ* de las especies generadas durante procesos interfaciales en reacciones electroquímicas, obteniendo así el perfil corriente iónica vs potencial, simultáneamente con el de perfil corriente farádica vs potencial. Para verificar los posibles productos de la oxidación de glucosa, se investigó el material Pt/ f_N -NTC ya que fue el que reportó una mejor actividad en medio ácido.

La Figura 3.19a muestra el espectro de masas registrado en tiempo real para las curvas de voltametría cíclica del material Pt/ f_N -NTC, en un intervalo de potencial de -0.05 a 1.2 V, en H₂SO₄ con una concentración 0.5 M de glucosa, con una velocidad de barrido de 2 mVs⁻¹ (Figura 3.19b). En la curva (a) (peso molecular vs corriente iónica) se observa la señal de masa (m/z) correspondiente a CO₂ (44), la cual coincide con el potencial del pico anódico asociado a los procesos de oxidación de glucosa. La técnica DEMS pone en evidencia que la corriente farádica generada a partir de 0.8 V corresponde a la producción de la señal de masa asignada a dióxido de carbono, Figura 3.19b.

La literatura reporta que algunos de los productos resultantes de la oxidación de glucosa son los gluconatos y OH⁻ [6, 11]. Sin embargo, no se había podido comprobar de manera experimental los mecanismos de reacción. Este resultado es importante desde el punto de vista en que el mecanismo de oxidación de glucosa se está llevando de manera directa sobre el material Pt/ f_N -NTC. de acuerdo a la reacción electrónica: $C_6H_{12}O_6 + 6H_2O \rightarrow 6CO_2 + 24 e^- + 24 H^+$

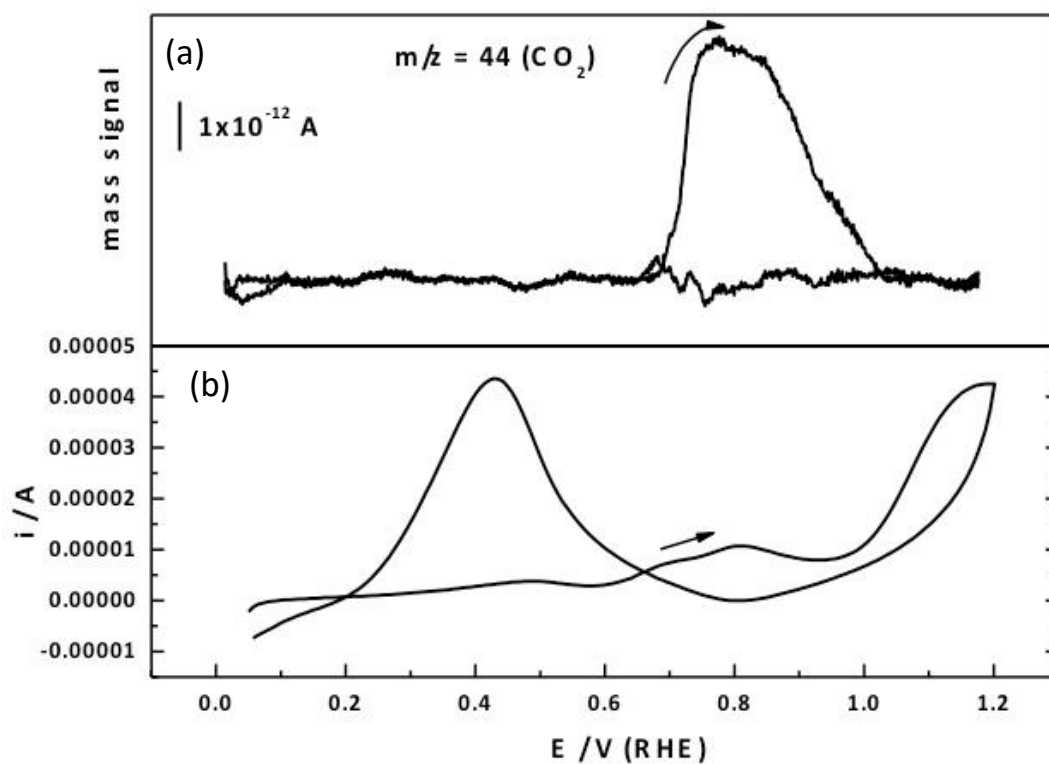


Figura 3.19. (a) Corriente vs potencial para el material Pt/ f_N -NTC para la electro-oxidación de glucosa (0.5 M) en H_2SO_4 ; y (b) corriente ión (señal masa) vs potencial obtenido por DEMS para la producción de CO_2 ($m/z=44$). La velocidad de barrido fue de 2 mVs^{-1}

CONCLUSIONES

- Se encontró que las mejores condiciones del proceso de Descomposición Térmica Fase-Vapor para lograr una dispersión homogénea de las partículas metálicas sobre los NTC son una presión total menor de 7 Torr y una temperatura de descomposición térmica del precursor (M-acetilacetato, M=Pt, Ni, Au) de 180 °C. Mientras que la temperatura óptima de cristalinización de las partículas metálicas fue de 400 °C.
- El mejor método de funcionalización de los NTC que no afectó su desempeño electroquímico como soporte de las nanopartículas metálicas fue el tratamiento con ácido nítrico al 40% v/v en un intervalo de 90-100 °C por 24 h.
- Los procesos redox interfaciales sobre los materiales en estudio en presencia de glucosa están íntimamente ligados a sus propiedades intrínsecas dadas por el método de síntesis, como fue demostrado por las técnicas estructurales y morfológicas convencionales. Sin embargo, estos procesos también están vinculados al pH local: interfaz electrodo-electrolito. Para el caso del oro, la presencia de glucosa podría disminuir el pH desplazando la cinética de evolución de hidrógeno a potenciales más positivos. Mientras que en el platino, los procesos corresponderían a fenómenos puramente electroquímicos, incluyendo la electrooxidación de glucosa. Los resultados anteriores indican que en el material Pt/ f_N -NTC se están llevando a cabo reacciones directas de oxidación de glucosa y en el caso del material Au/ f_N -NTC las reacciones de oxidación de glucosa se realizan de manera indirecta. Es decir, que ambos materiales tienen una potencial aplicación para medir los niveles de glucosa en la sangre de manera directa o indirecta respectivamente.

BIBLIOGRAFÍA

1. Maxime Gougis, Amel Tabet-Aoul, Dongling Ma, Mohamed Mohamedi. Laser synthesis and tailor-designing of nanosized gold onto carbon nanotubes for non-enzymatic electrochemical glucose sensor. *Sensors and Actuators B* 193 (2014), 363-360.
2. Yi Cheng, Changwei Xu, Lichao Jia, Julian D. Gale, Lili Zhang, Chang Liu. Pristine carbon nanotubes as non-metal electrocatalysts for oxygen evolution reaction of water splitting. *Applied Catalysis B: Environmental* 163 (2015) 96-104.
3. Xiaoyan Li, Yuanxiang Liu, Lichun Zheng, Mingjun Dong, Zhonghua Xue, Xiaoquan Lu, Xiuhui Liu. A novel nonenzymatic hydrogen peroxide sensor based on silver nanoparticles and ionic liquid functionalized multiwalled carbon nanotube composite modified electrode. *Electrochimica Acta* 113 (2013) 170-175.
4. Jingjing Jiao, Huina Zhang, Li Yu, Xiaoqing Wang, Rui Wang. Decorating multi-walled carbon nanotubes with Au nanoparticles by amphiphilic ionic liquid self-assembly. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 408 (2012) 1-7.
5. V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis, J. Parthenios, D. Tasis, A. Siokou, I. Kallitsis, C. Galiotis. Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. *Carbon* 46 (2008) 833-840.
6. Huagui Nie, Zhen Yao, Xuemei Zhou, Zhi Yang, Shaoming Huang. Nonenzymatic electrochemical detection of glucose using well-distributed nickel nanoparticles on straight multi-walled carbon nanotubes. *Biosensors and Bioelectronics* 30 (2011) 28-34.
7. Park, S., Chung, T.D., Kim, H.C., 2003. *Anal. Chem* 75, 3046-3049.
8. Wang J., 2008. *Chem. Rev.* 108, 814-825.
9. Zhang, X.J., Wang, G.F., Liu, X.W., Wu, J.J., Li, M., Gu, J., Liu, H., Fang, B., 2008. *J. Phys. Chem. C* 112, 16845-16849.

10. Han-Wei Lei, Bingliang Wu, Chuan-Sin Cha, Hideaki Kita. Electro-oxidation of glucose on platinum in alkaline solution and selective oxidation in the presence of additives. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 382 (1995) 103-110.
11. R.M. Abdel Hameed. Amperometric glucose sensor based on nickel nanoparticles/carbon Vulcan XC-72R. *Biosensors and Bioelectronics* 47 (2013) 248-257.
12. C. Mercado-Zúñiga, J.R. Vargas-García, M.A. Hernández-Pérez, M-Z- Figueroa-Torres, F. Cervantes-Sodi, L.M. Torres-Martínez. Synthesis of highly dispersed platinum particles on carbon nanotubes by in situ vapor-phase method. *Journal of Alloys and Compounds* (2014).
13. S.J. Yao, A.J. Appleby, A. Goreil, H.R. Cash and S.K. Wolfson, *Nature (London)*, 224 (1965) 921.
14. K. Lemke and R. Lustermaan, *Bioelectrochem. Bioenerg.*, 26 (1991) 43.
15. S. Suzuki, *Biosensor, Koudansya*, 1984.
16. G. Reach and G.S. Wilson, *Anal. Chem.*, 64 (1992) 381 A.
17. I.T. Bea, Xuekun Xing, C.C. Liu and E. Yeager, *J. Electroanal. Chem.*, 284 (1990) 33.
18. E. Skou, *Electrochim. Acta*, 22 (1977) 313.
19. L.E. Essis Yei, B. Beden and C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.*, 246 (1988) 349.
20. M.F.L. De Mele, H.A. Videla and A.J. Arvia, *Bioelectrochem. Bioenerg.*, 10 (1983) 239.
21. M.F.L. De Mele, H.A. Videla and A.J. Arvia, *J. Electrochem. Soc.*, 129 (1982) 2267.
22. C.C. Liu, L.B. Wingard, Jr., S.K. Wolfson Jr., S.J. Yao, A.L. Drash and J.G. Shiller, *Bioelectrochem. Bioenerg.*, 6 (1977) 19.
23. H. Lerner, J. Giner, J.S. Soelder and C. Colton, *J. Electrochem. Soc.*, 126 (1979) 43.
24. J. Giner, L. Marincic, J.S. Soelder and C.K. Colton, *J. Electrochem. Soc.*, 128 (1981) 2106.
25. S. Hughes, P.L. Meschi and D.C. Johnson, *Anal. Chim. Acta*, 132 (1982) 11.
26. P. Suarez, S.G. Sun and H.H. Wu, *Kexue Tongbao*, 22 (1991) 1707 (in Chinese).
27. D.S. Bindra and G.S. Wilson, *Anal. Chem.*, 61 (1989) 2566.

-
-
28. S.J. Yao, S. Guvench, M.G. Guvench, A.E. Kuller, L.-T. Chan and S.K. Wolfson Jr., *Bioelectrochem. Bioenerg.*, 26 (1991) 221.
 29. D.J. Harrison, R.F.B. Turner and H.P. Baltes, *Anal. Chem.*, 60 (1980) 2002.
 30. S.V. Sasso, R.J. Pierce, R. Walla and A.M. Yacynych, *Anal. Chem.*, 62 (1990) 1111.
 31. L. Wang, X.Gao, L. Jin, Q. Wu, Z. Chen, Amperometric glucose biosensor base don silver nanowires and glucose oxidase, *Sensors and Actuators B: Chemical* 176 (2013) 9-14.
 32. R.B. Rakhi, K. Sethupathi, S. Ramaprabhu, A glucose biosensor base don deposition of glucose oxidase onto crystalline gold nanoparticle modified carbón nanotube electrode, *Journal of Physical Chemistry A* 113 (2009) 3190-3194.
 33. M. Yang, Y. Yang, Y. Liu, G. Shen, R. Yu, Platinum nanoparticles-deped sol-gel/carbon nanotubes composite electrochemical sensors and biosensors, *Biosensors and Bioelectronics* 21 (2006) 1125-1131.
 34. M.V. Jose, S. Marx, H. Murata, R.R. Koepsel, A.J. Russell, Direct electron transfer in a mediator-free glucose oxidase-baed carbon nanotube-coated biosensor, *Carbon* 50 (2012) 4010-4020.
 35. Rivas, G.A., et al.: Carbon nanotubes for electrochemical biosensing. *Talanta* 74(3), 291–307 (2007).
 36. Zheng, W., et al.: A glucose/O₂ biofuel cell base on nanographene platelet-modified electrodes. *Electrochem. Commun.* 12(7), 869–871 (2010).
 37. Pumera, M.: Graphene-based nanomaterials and their electrochemistry. *Chem. Soc. Rev.* 39(11), 4146–4157 (2010).
 38. Fang, B., Kim, J.H., Yu, J.S.: Colloid-imprinted carbon with superb nanostructure as an efficient cathode electrocatalyst support in proton exchange membrane fuel cell. *Electrochem. Commun.* 10(4), 659–662 (2008).
 39. Core concepts in supramolecular chemistry and nanochesmetry, 2007. Pags.: 266-267, 272-274.
 40. R.R. Adzic, M.W. Hsiao, E.B. Yeager, Electrochemical oxidation of glucose cristal gol surface, *J. Electroanal. Chem* 260 (1989) 475-485.

41. Park, K.W., et al.: Chemical and electronic effects of Pt/Ni and Pt/Ru/Ni alloy nanoparticles in metanol electrooxidation. *J. Phys. Chem. B* 106(8), 1869-1877 (2002).
42. El-Deab, M.S., Ohsaka, T.: An extraordinary electrocatalytic reduction of oxygen on gold nanoparticles-electrodeposited gold electrodes. *Electrochem. Commun.* 4(4), 288-292 (2002).
43. Roberto A.A. Luz, Rodrigo M., Jost and Frank N. Crespilho. *Nanomaterials for Biosensing*. Pags.: 36-41.
44. C. Mercado Zuñiga, J.R Vargas-García, F. Cervantes-Sodi, M. Trejo-Valdez, R. Torres-Martínez, *Applied Optics* 52 (2013), E22-27.
45. Balasubramanian Kanna and Burghard Marko, *Chemical Functionalized Carbon Nanotubes*, *Nano Small Micro Article* (2005).
46. R. Raúl, A. Maity, A. Mitra, P. Kumbhakar. A.K Mitra, *Journal of Nanoparticle Research* 13 (2011), 5749-5757
47. Y. Yuan, J.A. Smith, G. Goenaga, D.J. Lou, Z. Luo, J. Liu, *Journal of Power Sources* 196 (2011) 6160-6167.
48. W. Li, Z. Chen, L. Xu, Y. Yan, *Journal of Power Sources* 195 (2010), 2534-2540.
49. R. Orináková, A. Orinák, *Fuel* 90 (2011), 3123-3140.
50. G.H. Jeong, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 19 (2009), 1009-1012.
51. B. Wu, Y. Kuang, X. Zhang, J. Cheng, *Nano Today* 6 (2011), 75-90.
52. M. Scarselli, L. Camilli, P. Castrucci, F. Nanni, S. Del Gobbo, E. Gautron, S. Lefrant, M. De Crescenzi, *Carbon* 50 (2012), 875-884.
53. Evaluation of mild acid oxidation treatments for MWCNT functionalization. *Carbon* 47 (2009) 2970-2975.
54. M. Robledo, A. Boucher, A.-C., Pastor, E. And Alonso Vante, *Fuel Cells* 2 (2002) 109-116.

-
-
55. V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis, J. Parthenios, D. Tasis, A. Siokou, I. Kallitsis, C. Galiotis. Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. *Carbon* 46 (2008) 833-840.
56. P. Sivakumar, R. Ishak, V. Tricoli, *Electrochimica Acta* 50 (2005), 3312-3319
57. B.M. Leonard, Q. Zhou, Q. Wu, F.J. Disvalo, *Chemistry of Materials* 23, (2011) 1136- 1146
58. Roya Sedghi, Zahra Pezeshkian. Fabrication of non-enzymatic glucose sensor based on nanocomposite of MWCNTs-COOH-Poly (2-aminothiophenol)-Au NPs. *Sensors and Actuators B* 219 (2015) 119.124.
59. Dureid Qazzazie, Michaela Beckert, Rolf Mülhaupt, Olena Yurchenko, Gerald Urban. A nitrogen-doped graphene electrocatalyst for selective oxygen reduction in presence of glucose and D-gluconic acid in pH-neutral media. *Electrochimica Acta* 186 (2015) 579–590.
60. Kamal Elouarzaki, Raoudha Haddad, Michael Holzinger, Alan Le Goff, Jessica They, Serge Cosnier. MWCNT-supported phthalocyanine cobalt as air-breathing cathodic catalyst in glucose/O₂ fuel cells. *Journal of Power Sources* 255 (2014) 24e28.