

### IV.3-ELABORACIÓN DE ELECTRODOS DE PASTA DE CARBONO PARA LA CARACTERIZACIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO DOPADOS CON BORO Y PLATA.

J. A. Azpeitia Vera<sup>a\*</sup>, V.E. Reyes Cruz<sup>a</sup>, A.A. Melo Lopez<sup>a</sup>, F. Legorreta García<sup>a</sup>, M.A. Veloz Rodríguez<sup>a</sup>, P. González Morones<sup>b</sup>.

<sup>a</sup> Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Carr. Pachuca-Tulancingo Km 4.5 s/n, Mineral de la Reforma, Hidalgo, C.P. 42184, México. Tel. y Fax: (01 771)7172-000 ext. 2282.

<sup>b</sup> Centro de Investigación en Química Aplicada, Laboratorio de Materiales Avanzados, Blvd Enrique Reyna No. 140, Col. San José de los Cerritos, C.P. 25294 Saltillo, Coahuila.

\* Autor de correspondencia: [antonio.azpeitia@gmail.com](mailto:antonio.azpeitia@gmail.com)

#### RESUMEN

Las técnicas electroquímicas como la voltamperometría y el uso de los electrodos de pasta de carbono (EPC) constituyen una herramienta útil para obtener resultados de caracterización reproducibles. En este estudio, se evalúa la actividad catalítica de nanotubos de carbono dopados con Ag y B (NTC/Ph<sub>3</sub>P+Ag & NTC/Ph<sub>3</sub>P+B) para la generación de hidrogeno (H<sub>2</sub>). Los NTC dopados fueron caracterizados mediante las técnicas FTIR, SEM con EDS. Dichos resultados indicaron la presencia de grupos funcionales, su composición química y su morfología. Por otra parte, se evaluó la actividad catalítica de dichos compuestos utilizando estudios voltamperométricos. Estos resultados indicaron que el EPC-NTC/Ph<sub>3</sub>P+Ag presenta una caída mayor de la corriente catódica con lo cual se pudo observar una mejor evolución de H<sub>2</sub>, en comparación con EPC-NTC/Ph<sub>3</sub>P+B y el EPC-NTC/Ph<sub>3</sub>P.

**Palabras Clave:** Electrodos de pasta de carbono, nanotubos de carbono, hidrogeno, voltamperometría cíclica

#### ABSTRACT

Electrochemical techniques such as the use of voltammetry and the carbon paste electrodes (EPC) are a useful tool for characterization reproducible results. In this study, the catalytic activity of carbon nanotubes doped with Ag is evaluated and B (NTC/Ph<sub>3</sub>P+Ag & NTC/Ph<sub>3</sub>P+B) for generating hydrogen (H<sub>2</sub>). Doped CNTs were characterized by the FTIR, SEM with EDS techniques. These results indicated the presence of functional groups, chemical composition and morphology. On the other hand, the catalytic activity of such compounds was evaluated using voltammetric studies. These results indicated that the EPC-NTC/Ph<sub>3</sub>P+Ag has a greater drop in the cathode current with which it was observed a better evolution of H<sub>2</sub>, compared with EPC-NTC/Ph<sub>3</sub>P+B and the EPC-NTC/Ph<sub>3</sub>P.

**Keywords:** Electrode paste carbon, carbon nanotubes, hydrogen, cyclic voltammetry.

## 1. INTRODUCCIÓN

Los electrodos de pasta de carbono (EPC) fueron introducidos por Adams a finales de los años 50 [1,2]. Las primeras modificaciones se llevaron a cabo en 1964 con los estudios de Kuwana y colaboradores en los que se incorporaban compuestos como ferroceno, antraquinona o 5-aminobenzofenona en el aglutinante líquido de la pasta [3,4]. En los últimos años los electrodos de pasta de carbono son los empleados con fines analíticos cuantitativos por su sencillez, versatilidad y facilidad de construcción, además de tener una buena reproducibilidad.

Se han publicado algunos trabajos sobre el empleo de electrodos modificados de pasta de carbono en análisis voltamperométrico, destacando la de Kalcher [5] en la que se describen diversos métodos de modificación y diferentes tipos de interacción entre sustrato y modificador. Los modificadores utilizados en mezcla directa deben reunir las siguientes condiciones: a) Ser insolubles o al menos adsorberse fuertemente sobre los componentes de la pasta de manera que se evite su disolución sobre la superficie del electrodo durante los experimentos y b) no sufrir transformaciones electroquímicas dentro del margen de potencial de la respuesta voltamperométrica de las especies analizadas, excepto en las aplicaciones catalíticas.

La modificación de electrodos de pasta de carbono ha dado lugar a la aparición de un gran número de trabajos en los últimos años. La finalidad de las modificaciones realizadas se ajusta básicamente a alguna de las áreas de aplicación que se han discutido en el apartado anterior, siendo actualmente de gran interés el análisis de reacciones catalíticas, especialmente las que van enfocadas a la aplicación en energías alternas como la generación de  $H_2$ .

Por otro lado, los nanotubos de carbono (NTC) han atraído el interés creciente como electrocatalizadores, debido a sus excelentes propiedades físico-químicas, incluyendo su alta conductividad eléctrica, estabilidad estructural y resistencia a la corrosión tanto en soluciones ácidas y básicas [6, 7, 8]. Varios investigadores, coinciden que la generación de grupos funcionales carboxilos e hidroxilos son importantes para la incorporación de moléculas y nanopartículas metálicas (Ag, Au, B, Co, Cu, Pb, Ru) al área superficial de los NTC con el objetivo de mejorar sus propiedades y ampliar sus aplicaciones en medicina, industrias químicas y automotrices, sobre todo para la generación de energía y en su aplicación como catalizadores [9].

Es por ello que en este trabajo se describe la síntesis y caracterización de los híbridos del tipo NTC/ $Ph_3P+M$  ( $M= Ag$  o  $B$ ). Donde se presenta el estudio voltamperométrico de un electrodo de pasta de carbono modificado con los híbridos de Boro y Plata (EPC-NTC/ $Ph_3P+M$ ), para poder evaluar su capacidad como catalizador en la evolución de  $H_2$  en medio de  $NaNO_3$ .

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 2.1 Síntesis de NTC/ $Ph_3P$ con Ag y B

Se utilizaron NTC grado reactivo fabricados por Nano-lab, con una pureza de 97%, para obtener NTC/ $Ph_3P$  dopado (híbrido) con un microondas Anton Para monowave 300. Para dopar al híbrido NTC/ $Ph_3P$  con nanopartículas de Ag y B, se realizó una termorreducción con  $H_2O$  en el microondas, siguiendo agitación y potencia constantes.

Para la caracterización de los híbridos, en el análisis FTIR se utilizó un espectrómetro de infrarrojo de la marca Thermo Nicolet, modelo MAGNA 550, para los estudios de análisis elemental y morfología, se ocupó un microscopio electrónico de barrido (SEM) con de la marca JEOL<sup>®</sup>, modelo JSM-74101F.

## 2.2 Preparación de los electrodos de pasta de carbono modificados: EPC-NTC, EPC-NTC/Ph<sub>3</sub>P, EPC-NTC/Ph<sub>3</sub>+Ag y EPC-NTC/Ph<sub>3</sub>P+B

La elaboración de los EPC se realizó de la siguiente manera; para el electrodo de trabajo se utilizaron electrodos de pasta de carbono modificados, preparados con NTC sin dopar y dopados con Ag y B, estos electrodos se prepararon mezclando grafito (GF), muestra de NTC dopado o sin dopar, en proporción 50:50 en peso (wt) con 0.3 mL de aceite de silicón. Los componentes fueron mezclados hasta homogenizar en un mortero de ágata. La pasta resultante se colocó en un tubo de 7cm de longitud con 0.2 cm de diámetro interno, un alambre de platino hace el contacto eléctrico con el EPC modificado y el potencióstato. Para cada experimento la superficie del EPC modificado fue removida para asegurar la reproducibilidad de la respuesta electroquímica. Las partes elementales de un electrodo de trabajo constan de una punta o superficie de contacto, como material de soporte un tubo de polipropileno para la pasta homogénea, la cual entra en contacto con un electrodo de platino (ver figura 1).



**Figura 1.** Partes de un Electrodo de Pasta de Carbono.

## 2.3 Estudio electroquímico

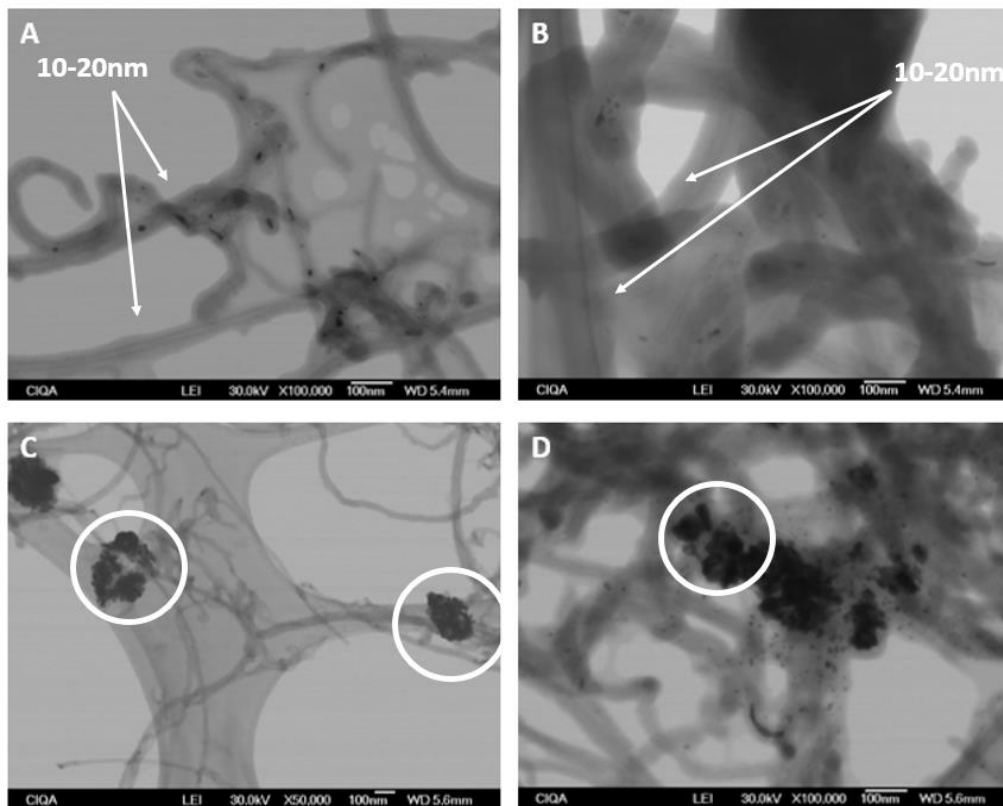
Los estudios voltamperométricos, se realizaron con una celda electroquímica típica de tres electrodos. Se utilizó como electrodo de trabajo los EPC con NTC dopados, como contraelectrodo se utilizó un electrodo dimensionalmente estable (DSA) y como referencia un electrodo de Calomel Saturado (SCE) inmerso en un capilar de Luggin, acoplados a un Potenciostato/Galvanostato marca PAR modelo 263 A manejado con el software Power Suite versión 3.1, como electrolito soporte se utilizó una solución de NaNO<sub>3</sub> al 0.1 M, manteniendo un pH entre 6-7.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1 Caracterización morfológica y química los híbridos de NTC

La figura 2 muestra las imágenes de SEM sobre la superficie de los NTC dopados con Boro y Plata. En los NTC dopados con Boro (fig. 2A y 2B) se observa una película con espesor de 10-20 nm que corresponde a un recubrimiento con presencia de nanopartículas metálicas de B. Mientras que los NTC

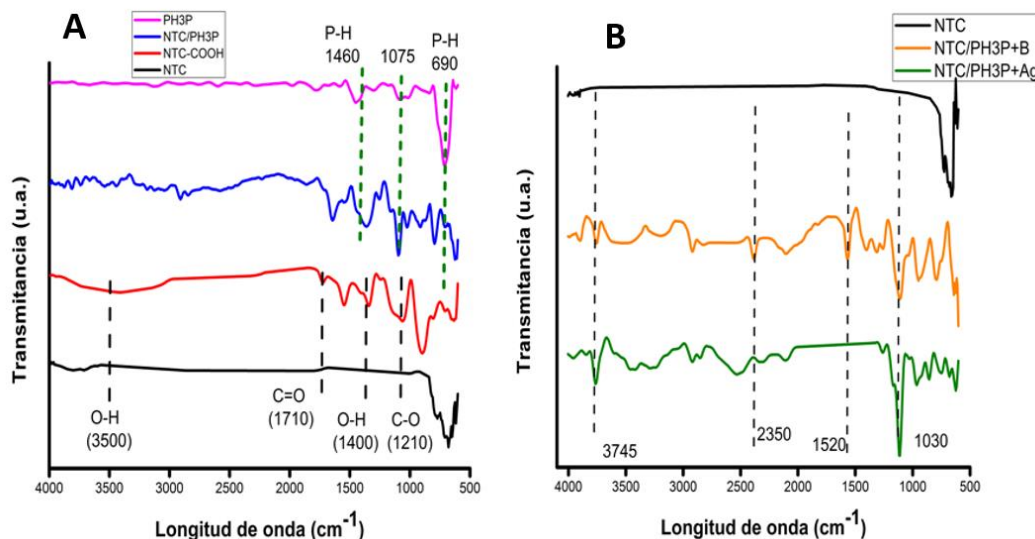
dopados con plata (fig. 2C y 2D), se observaron pequeñas zonas con recubrimiento metálico y zonas con aglomerados de nano partículas de Ag, en las cavidades del NTC en forma de racimo.



**Figura 2.** Micrografías SEM de los híbridos recubiertos con Boro en forma de recubrimiento (NTC/Ph<sub>3</sub>P +B); fig. 2A y con zonas recubiertas y zonas con aglomerados de Plata NTC/Ph<sub>3</sub>P +Ag 2B fig. 2C y 2D.

En la figura 3A, se observa el espectro correspondiente a los NTC-COOH los cuales presentan las bandas características del -COOH, para el enlace -OH se observaron las flexiones fuera y dentro del plano en 3500 y 1200 cm<sup>-1</sup>. Las bandas para los enlaces -C=O y -C-O se encuentran en 1713 y 1200 cm<sup>-1</sup>, en comparación con los NTC puros que no presentan grupos funcionales. Mientras que para la figura 3B, se observan los espectros de Ph<sub>3</sub>P y el híbrido NTC/Ph<sub>3</sub>P en los cuales se aprecian las bandas características del -P-H en 1460 y 690 cm<sup>-1</sup>, dejando en evidencia la presencia del -C-P en la banda 1075. Además, se muestran los picos característicos de los enlaces -C-M (siendo M un metal) en 1030 y 3745 cm<sup>-1</sup>. Para el híbrido NTC/PH<sub>3</sub>P+Ag se muestra la flexión en 2500 cm<sup>-1</sup> atribuida a la plata en estado basal.

Para corroborar el análisis FTIR, se realizó un análisis elemental sobre los híbridos dopados con Ag y B, resultados que se muestran en la tabla 1, donde se observa el porcentaje en masa del fósforo proveniente de la Ph<sub>3</sub>P y los contenidos de Ag y B de los recubrimientos metálicos.



**Figura 3.** Espectros de FTIR, en la figura 3A se muestra los NTC-COOH y NTC/Ph<sub>3</sub>P en comparación con los blancos NTC y Ph<sub>3</sub>P puros. Mientras que en la figura 3B, se muestran los híbridos NTC/Ph<sub>3</sub>P +B y NTC/Ph<sub>3</sub>P+Ag en comparación con un NTC puro.

**Tabla 1.** Análisis elemental de los híbridos NTC/Ph<sub>3</sub>P, NTC/Ph<sub>3</sub>P +Ag y NTC/Ph<sub>3</sub>P +B

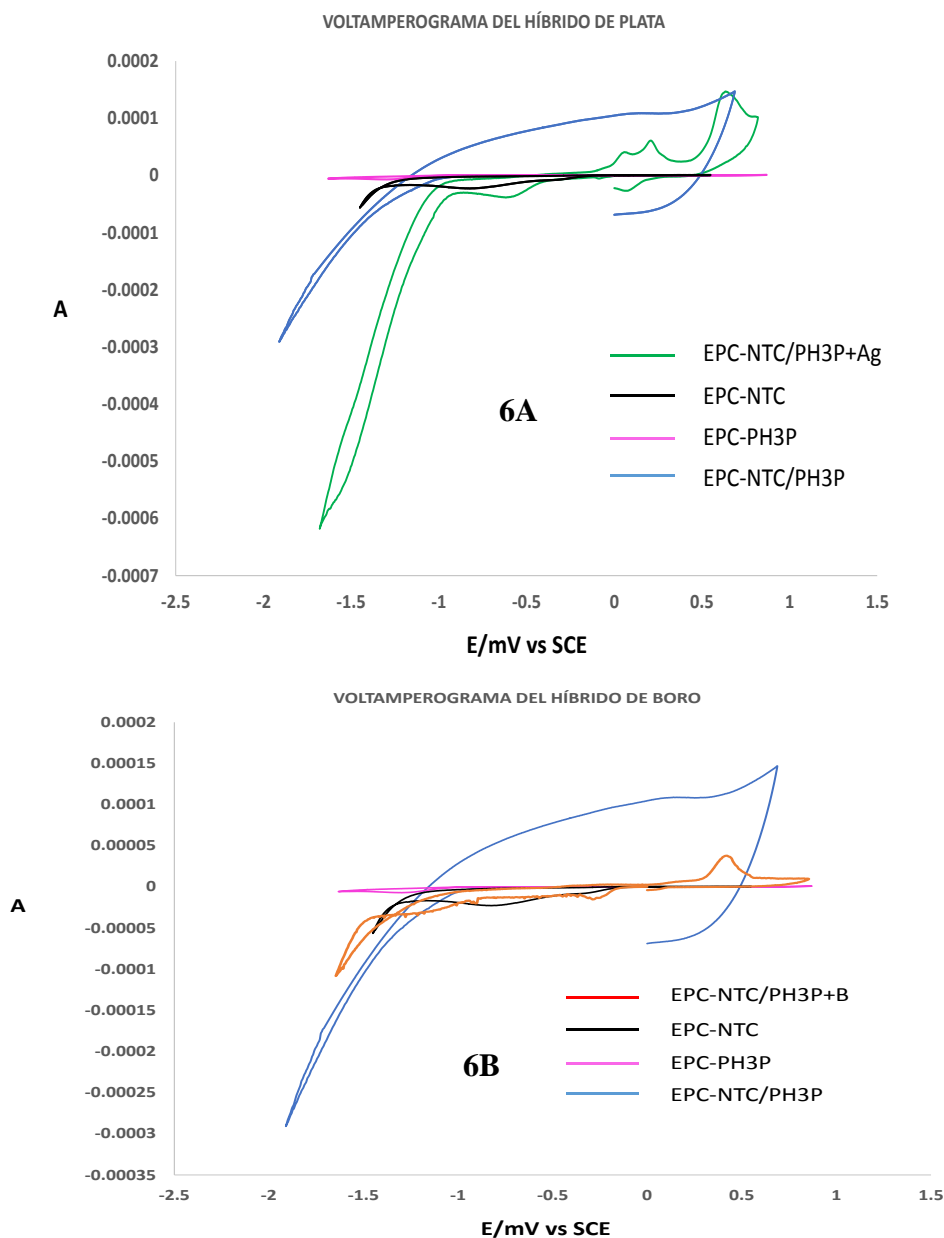
Muestra	% wt			
	C	P	Ag	B
NTC/Ph <sub>3</sub> P	98.91	1.09	---	---
NTC/Ph <sub>3</sub> P +Ag	80.81	0.18	19.01	---
NTC/Ph <sub>3</sub> P +B	90.83	0.15	---	9.02

### 3.2 Análisis Voltamperométrico

La figura 4 muestra los voltamperogramas de los EPC- NTC/Ph<sub>3</sub>P dopados con Ag y B, iniciando el barrido en sentido catódico a una velocidad de barrido de 25 mV/s en un electrolito de 0.1 M de NaNO<sub>3</sub>. La ventana de electroactividad se fijó entre los potenciales de -2.5V a 1.5 V.

En la figura 4A, se observa que en el EPC- Ph<sub>3</sub>P, no presentan procesos de reducción. Mientras que, en los voltamperogramas de los ECP- NTC y EPC-NTC/Ph<sub>3</sub>P, se muestran procesos de reducción en el intervalo de -0.9 V a -1.3 V vs SCE atribuidos a la evolución de hidrógeno. Sin embargo, cuando se adiciona Ag al EPC-NTC/Ph<sub>3</sub>P, se observa que existe una caída mayor de la corriente catódica con respecto al que no contiene Ag (-0.62 mA - -0.28 mA, respectivamente), correspondiente a una reacción típica de evolución de H<sub>2</sub>. En la figura 4B, se observa nuevamente que EPC-Ph<sub>3</sub>P no muestra un proceso de reducción, mientras que los EPC-NTC se aprecia una caída en la corriente catódica a partir de un potencial de -1.3 V. Por otra parte, la curva voltamperométrica del EPC- NTC/Ph<sub>3</sub>P +B, presenta un proceso de reducción a potenciales más catódicos (-1.42 V) y tiene una corriente catódica menor que el EPC- NTC/Ph<sub>3</sub>P (-0.1 mA y de -0.3 mA respectivamente). Finalmente, se observa que el

EPC-NTC/Ph<sub>3</sub>P+Ag (fig. 4A) tiene una mayor corriente de reducción atribuida a la evolución típica de H<sub>2</sub> que el EPC- NTC/Ph<sub>3</sub>P+B (fig. 4B).



**Figura 4.** Voltamperogramas cíclicos obtenidos en un 4A) EPC-NTC/Ph<sub>3</sub>P +Ag y 4B) EPC-NTC/Ph<sub>3</sub>P +B, iniciando en dirección catódica, a una velocidad de barrido de 25 mVs<sup>-1</sup>, comparados con sus precursores.

#### 4. CONCLUSIONES

La elaboración de electrodos de pasta de carbono es una técnica fácil y económica, además su desempeño mediante la técnica de voltamperometría constituye una buena alternativa para el estudio de

reacciones catalíticas como la que se demostró en el presente estudio, cuyos resultados indicaron que el EPC-NTC/Ph<sub>3</sub>P+Ag presenta una mejor evolución de H<sub>2</sub>, en comparación con el EPC-NTC/Ph<sub>3</sub>P+B. Sin embargo, cuando se compara el EPC-NTC/Ph<sub>3</sub>P que no contiene metal con el EPC-NTC/Ph<sub>3</sub>P +B, éste presentó mejores resultados de reducción de H<sub>2</sub>.

### AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud al CONACYT por el apoyo otorgado al expositor en sus estudios de doctorado, al CIQA por la caracterización de los híbridos, y al grupo de trabajo del Dr. Víctor Esteban Reyes Cruz por el apoyo a esta investigación.

### BIBLIOGRAFÍA

- [1] Patriarche, G. J., Kauffmann, J. M., & Viré, J. C. (1983). *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*, 1(4), 469-474.
- [2] Urbaniczky, C., & Lundström, K. (1984). *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, 176 (1), 169-182.
- [3] Kuwana, T., & French, W. G. (1964). *Analytical Chemistry*, 36(1), 241-242.
- [4] Schultz, F. A., & Kuwana, T. (1965). *Journal of Electroanalytical Chemistry (1959)*, 10(2), 95-103.
- [5] Kalcher, K. (1990). *Electroanalysis*, 2(6), 419-433.
- [6] D.P. He, C. Zeng, C. Xu, N.C. Cheng, H.G. Li, S.C. Mu, M. Pan, *Langmuir*, 27 (2011), pp. 5582–5588.
- [7] D.P. He, S.C. Mu, M. Pan, *Carbon*, 49 (2011), pp. 82–88
- [8] W.M. Zhang, P. Sherrell, A.I. Minett, J.M. Razal, *J. Chem, Energy Environ. Sci.*, 3 (2010), pp. 1286–1293.
- [9] T. Charinpanitkul, A. Soottitantawat, N. Tonano, W. Tanthapanichakoon, *Mater, Chem. Phys.* 116 (2009) 125-128.