

## ESTUDIO VOLTAMPEROMETRICO DE HÍBRIDOS DE NANOTUBOS DE CARBONO Y TRIFENILFOSFINA (NTC/PH<sub>3</sub>P) DOPADOS CON PLATA Y BORO

J. A. Azpeitia Vera<sup>1\*</sup>, V.E. Reyes Cruz<sup>1</sup>, A.A. Melo Lopez<sup>1</sup>, F. Legorreta Garcia<sup>1</sup>,  
P. González Morones<sup>2</sup>, C. Gallardo<sup>2</sup>, A. Abreu Corona<sup>3</sup>.

<sup>1</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>2</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.

<sup>3</sup> Universidad Politécnica de Pachuca, Departamento de Biotecnología, Carretera Pachuca -Ciudad Sahagún km 20, Ex-Hacienda de Santa Bárbara, 43830 Zempoala, Hgo.

\*E-mail: [felegorreta@hotmail.com](mailto:felegorreta@hotmail.com)

### RESUMEN

Desde su descubrimiento, los nanotubos de carbono (NTC) han sido estudiados para diferentes aplicaciones, entre ellas su posible uso en la generación de energía limpia y como catalizadores. Actualmente varios investigadores coinciden que las propiedades fisicoquímicas de los NTC mejoran considerablemente al modificar su área superficial con la funcionalización e incorporación de moléculas (polímeros, proteínas, aminoácidos) y nanopartículas metálicas. En este estudio se evalúa la catálisis de hidrógeno generada por híbridos de nanotubos de carbono y trifenilfosfina (PH<sub>3</sub>P) dopados con Ag y B (NTC/PH<sub>3</sub>P+Ag & NTC/PH<sub>3</sub>P+B) en presencia de NaNO<sub>3</sub>. Dichos híbridos fueron caracterizados mediante FTIR, SEM y EDS para determinar la presencia de grupos funcionales y analizar su morfología. El estudio catalítico se realizó mediante la técnica de voltamperometría cíclica con electrodos de pasta de carbono (EPC). Los resultados indicaron que el híbrido NTC/PH<sub>3</sub>P+Ag presenta una mejor evolución de H<sub>2</sub>, en comparación con NTC/PH<sub>3</sub>P+B y el híbrido sin metal NTC/PH<sub>3</sub>P.

**Palabras Clave:** Híbridos de nanotubos de carbono, Boro, Plata, electrodos de pasta de carbono

## 1. INTRODUCCIÓN

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 [1-3]. Varios investigadores, coinciden que la generación de grupos funcionales carboxilos e hidroxilos sobre la superficie de los NTC son importantes para la incorporación de moléculas y nanopartículas metálicas (Ag, Au, B, Co, Cu, Pb, Ru...). Lo cual permite mejorar las propiedades de los NTC y ampliar sus aplicaciones en medicina, industrias químicas y automotrices. Así como su aplicación en la generación de energía y su uso como catalizadores [4]. Estudios voltamperométricos con electrodos de pasta de carbono (EPC) han mostrado su viabilidad en la evaluación de una amplia variedad de enzimas, biopolímeros y nanomateriales con propiedades predeterminadas [5-6]. Es por ello que en esta investigación se utiliza este arreglo electroquímico para analizar las mejoras que aportan la incorporación de nanopartículas de  $\text{PH}_3\text{P}$  y partículas Ag o B en NTC como catalizador en la evolución de  $\text{H}_2$  en medio de  $\text{NaNO}_2$ .

## 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### 2.1. Síntesis y caracterización de híbridos

#### 2.1.1. Síntesis de híbridos de NTC/ $\text{PH}_3\text{P}$ con Ag y B

Se utilizaron NTC grado reactivo fabricados por Nano-lab, con una pureza de 97%, para sintetizar el híbrido de NTC/ $\text{PH}_3\text{P}$  con un microondas Anton paar monowave 300. Para dopar al híbrido NTC/ $\text{PH}_3\text{P}$  con nanopartículas de Ag y B, se realizó una termoreducción con  $\text{H}_2\text{O}$  en el microondas. La caracterización de FTIR de los híbridos se realiza a 100 escaner y a una resolución  $16 \text{ cm}^{-1}$  en un espectrómetro de infrarrojo de la marca Thermo Nicolet, modelo MAGNA 550. Mientras que el análisis morfológico se realizó con SEM de 30.0 kV a 50 000 y a 100 000 aumentos, junto con el análisis elemental EDS, en un microscopio de la marca JEOL®, modelo JSM-74101F.

#### 2.1.2. Preparación de los electrodos de pasta de carbono modificados: EPC-NTC, EPC-NTC/ $\text{PH}_3\text{P}$ , EPC-NTC/ $\text{PH}_3+\text{Ag}$ y EPC-NTC/ $\text{PH}_3\text{P}+\text{B}$

Para el electroanálisis voltamperométrico, se utilizó una celda típica de tres electrodos, como electrodo de trabajo se utilizaron electrodos de pasta de carbono (EPC) como

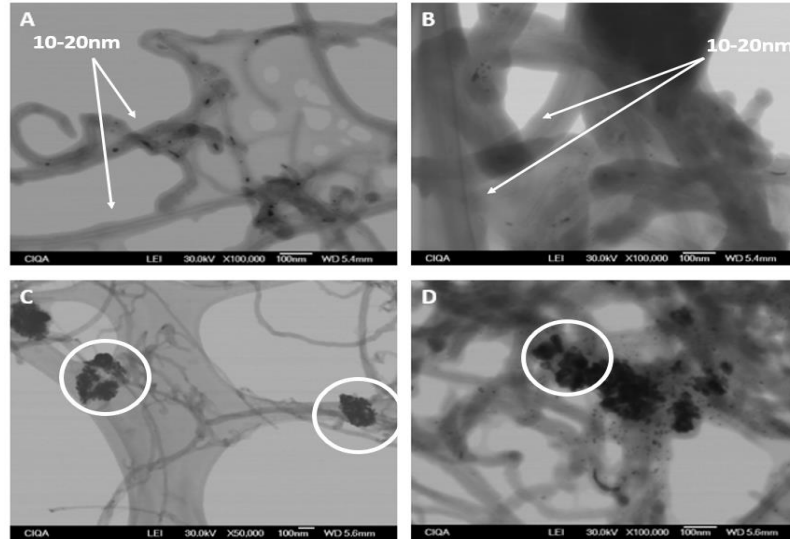
contraelectrodo se utilizó una barra de grafito y como electrodo de referencia un electrodo de calomel saturado. Los electrodos de trabajo se prepararon mezclando grafito (GF), muestra de híbrido (Ag, B y PH<sub>3</sub>P) y de nanotubos de carbono, en una proporción en peso (wt) y aceite de silicón. La proporción para cada EPC modificado fue GF e híbrido 50:50 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 potenciostato. Para cada experimento la superficie del EPC modificado fue pulida y homogeneizada para asegurar la reproducibilidad de la respuesta electroquímica obtenida. Como solución de trabajo se preparó NaNO<sub>3</sub> al 0.1 M, manteniendo un pH entre 6-7. Los estudios voltamperométricos se llevaron a cabo a una velocidad de barrido de 25 mV •seg<sup>-1</sup> en un potenciostato/galvanostato Modelo 263A de la marca Princeton Applied Research, con una interfaz de usuario PowerSuite 2.56.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

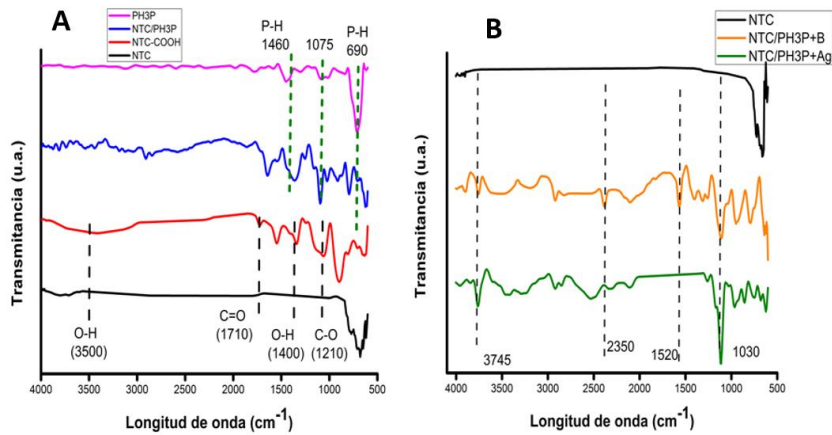
#### 3.1 Caracterización

En la figura 1A y 1B se aprecia, sobre el área superficial de los NTC, un recubrimiento metálico de boro con espesor de 10-20 nm. Mientras que en las figuras 1C y 1D de los NTC dopados con plata presentan ligeras zonas con recubrimiento y en los extremos de los NTC se aprecian aglomerados de nanopartículas metálicas en forma de racimos.

En la figura 2A, se observa el espectro correspondiente a los NTC funcionalizados, los cuales presentan las bandas características del -COOH y del enlace -OH en el plano en 3500 y 1200 cm<sup>-1</sup>. También se aprecian los estiramientos de los enlaces -C=O y -C-O en 1713 y 1200 cm<sup>-1</sup>, en comparación con los NTC puros, que no presentan ningún espectro. Mientras que para la figura 2B, se observan los espectros de PH<sub>3</sub>P y el híbrido NTC/PH<sub>3</sub>P en 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 aprecian los picos característicos de los enlaces -C-M (siendo M un metal) en 1030 y 3745 cm<sup>-1</sup>. En el híbrido NTC/PH<sub>3</sub>P+B se presenta la flexión 2350 cm<sup>-1</sup>, mientras que en el híbrido NTC/PH<sub>3</sub>P+Ag se tiene la flexión en 2500 cm<sup>-1</sup> atribuida a la plata en estado basal.



**FIGURA 1:** Micrografías SEM de los híbridos NTC/PH3P; A y B recubiertos con Boro en forma de recubrimiento (NTC/PH3P+B); C y D con zonas recubiertas y zonas con aglomerados de Plata (NTC/PH3P+Ag).



**FIGURA 2:** Espectros de FTIR, en la figura 2A se muestra los NTC-COOH y NTC/PH3P en comparación con los blancos NTC y PH3P puros. Mientras que en la figura 2B, se muestran los híbridos NTC/PH3P+B y NTC/PH3P+Ag en comparación con un NTC puro.

En la tabla 1 se muestra el análisis de EDS de los híbridos dopados con Ag y B. En la cual se observa la presencia del fósforo proveniente de la PH3P y las partículas metálicas de Ag y B.

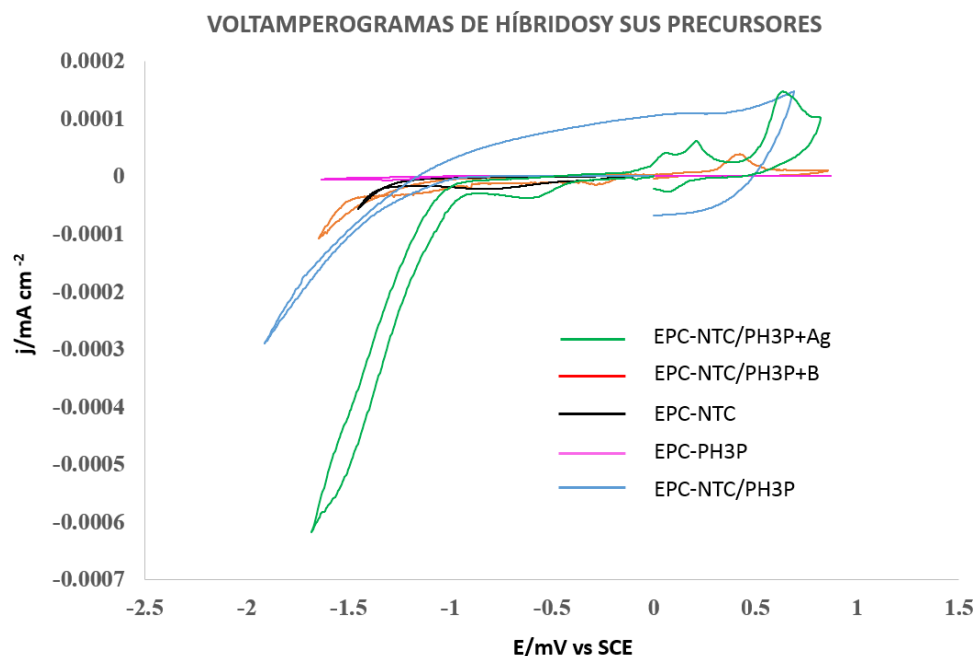
**Tabla 1:** Análisis elemental de los híbridos NTC/PH3P, NTC/PH3P+Ag y NTC/PH3P+B

Muestra	% wt			
	C	P	Ag	B
NTC/PH3P	98.91	1.09	---	---
NTC/PH3P+Ag	80.81	0.18	19.01	---
NTC/PH3P+B	90.83	0.15	---	9.02

### 3.2 Estudio Voltamperométrico.

En la figuras 3 se muestran los voltamperogramas de los híbridos (NTC/PH3P, NTC/PH3P+Ag y NTC/PH3P+B) y sus precursores (NTC y PH3P), iniciando el barrido en sentido catódico a una velocidad de barrido de 25 mV/s en una ventana de electroactividad de 1.5 V a -2.5V.

En la figura 3 se aprecia que en el EPC-PH3P, no presenta procesos de reducción. Por otra parte, en los voltamperogramas del ECP-NTC/PH3P y EPC-NTC/PH3P+Ag, se observa un proceso de reducción en el intervalo de -0.9 V a -1.3 V vs SCE atribuido a la evolución de hidrógeno. Además se observa que cuando se adiciona Ag al híbrido de NTC/PH3P, se tiene un incremento importante en la corriente catódica de -0.62 mA respecto a la que del NTC/PH3P de -0.28 mA, así como un desplazamiento a potenciales menos negativos. Este comportamiento indica que se está catalizando el proceso de la evolución de H<sub>2</sub>.



**Figura 3:** Voltamperograma cíclico en una ventana de potencial de -2.5 a 1.5 V, iniciando en dirección catódica, a una velocidad de barrido de 25 mV s<sup>-1</sup>, del híbrido de NTC/PH3P+Ag (línea verde) y del híbrido de NTC/PH3P+B (línea anaranjada) comparados con sus precursores.

En la misma figura también se puede apreciar que el EPC-NTC (línea negra) presenta 1 proceso de reducción a partir de -1.2 V vs SCE con una corriente de -0.69 mA. Además, se aprecia en la curva voltamperométrica del EPC-NTC/PH3P+B (línea naranja) 3 procesos de

reducción en los intervalos de  $-0.3$  V a  $-0.5$  V,  $-0.9$  V a  $-1.1$  V y de  $-1.2$  V a  $-1.4$  V, los cuales son atribuidos a la reducción del B, del medio y a la evolución de H<sub>2</sub> respectivamente. También se observa que se tiene una mayor corriente catódica ( $-0.3$  mA) en el híbrido sin B respecto al que híbrido sin metal ( $-0.1$  mA). Esta corriente mayor, corresponde a que se está llevando a cabo la evolución de H<sub>2</sub>.

#### 4. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en este trabajo, indican que el híbrido NTC/PH<sub>3</sub>P presenta una buena reducción de H<sub>2</sub> respecto al híbrido NTC/PH<sub>3</sub>P+B y a sus precursores PH<sub>3</sub>P y NTC. Mientras que al dopar al híbrido con plata (NTC/PH<sub>3</sub>P+Ag), el proceso de reducción mejora considerablemente la catálisis de la evolución de H<sub>2</sub>.

#### 5. 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 PROFOCIE por el apoyo financiero a esta investigación.

#### 6. REFERENCIAS

- [1] D.P. He, C. Zeng, C. Xu, N.C. Cheng, H.G. Li, S.C. Mu, M. Pan, *Langmuir*, 27 (2011), pp. 5582–5588
- [2] D.P. He, S.C. Mu, M. Pan, *Carbon*, 49 (2011), pp. 82–88
- [3] W.M. Zhang, P. Sherrell, A.I. Minett, J.M. Razal, *J. Chem. Energy Environ. Sci.*, 3 (2010), pp. 1286–1293
- [4] T. Charinpanitkul, A. Soottitantawat, N. Tonano, W. Tanthapanichakoon, *Mater. Chem. Phys.* 116 (2009) 125-128
- [5] L. González, V.E. Reyes-Cruz, J.L. Imbert, M.A. Veloz, Evaluación de fármacos antimalariales mediante voltamperometría cíclica, *Memorias en extenso del IV Congreso Nacional de Ciencia e Ingeniería en Materiales*, Pachuca, Hgo., Mex, 2013
- [6] S.M. Ghoreishi, M. Behpour, M. Delshad, A. Khoobi, Electrochemical determination of tyrosine in the presence of uric acid at a carbon paste electrode modified with multi-walled carbon nanotubes enhanced by sodium dodecyl sulfate, *Cent. Eur. J. Chem.*, 10 (2012), pp. 1824–1829