



# "INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE SÍNTESIS SOBRE LA ORIENTACIÓN CRISTALOGRÁFICA DE NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS PARA LA OXIDACIÓN DE LA GLUCOSA"

TESIS PRESENTADA POR:

(I.Q.) CARLOS FERNANDO BAUTISTA ALEGRÍA

PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRÍA EN ELECTROQUÍMICA** 

**FEBRERO**, 2017

## Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

REALIZADO POR:

I.Q. Carlos Fernando Bautista Alegría

DIRIGIDA POR: Dr. Federico Castañeda Zaldívar

## SINODALES

**Dr. Rene Antaño López** Presidente

**Dr. Julieta Torres González** Secretario

Dr. Luis Antonio Ortiz Frade Vocal

Firma

Firma

Firma

#### RESUMEN

La reacción de oxidación de la glucosa es de gran importancia a nivel científico y tecnológico, ya que la glucosa es uno de los monosacáridos más abundantemente encontrados en la naturaleza y su completa oxidación de glucosa produce alta energía (-2.87x10<sup>6</sup> J/mol). Los estudios a lo largo de las últimas décadas muestran que los catalizadores de metales nobles a base de platino y oro podrían potencialmente electro oxidar la glucosa, Aunque el platino se utiliza ampliamente como catalizador de electro-oxidación de la glucosa, los electrodo de platino no están libres de envenenamiento del catalizador por intermedios adsorbidos, por otro lado, aunque los electrodos de oro no exhiben fuerte efecto de envenenamiento, se requiere un mayor potencial de electro-oxidación de glucosa.

En este trabajo se presenta una ruta de síntesis de nanopartículas bimetálicas en conjunción con la caracterización para la oxidación de la glucosa. La síntesis química consiste en la deposición de la sal metálica de transición en semillas de nanopartículas de oro, dichas semillas de oro fueron obtenidas mediante métodos modificados, los metales de transición fueron platino y paladio. La oxidación electrocatalítica de la glucosa sobre electrodos compuestos de nanopartículas de Oro (NPsAu) ha sido estudiado mediante el uso de técnicas voltamperometrícas en una solución básica de KOH O.3M + 10Mm de glucosa, Utilizando un nuevo electrodo modificado, compuesto de nanopartículas bimetálicas soportadas en carbón vulcan y grafito para la experimentación como electro de trabajo, no mostro ninguna actividad en el potencial de interés, es decir -0.9V a 0.75V. Sin embargo, se observó un efecto catalítico positivo en la oxidación, oxidando la glucosa en un sobrepotencial en una corriente de pico en sentido anódico. La nanopartículas soportadas en carbón vulcan y grafito para y grafito ofrecen una manera fácil de preparar catalizadores altamente catalíticos.

#### ABSTRACT

The oxidation reaction of glucose is of great importance a scientific and technological level, since glucose is one of the most abundantly found in nature and its complete oxidation of glucose produces high energy (-2.87x106 J / mol). Studies over the past few decades what noble metal catalysts based on platinum and gold potentially electro-oxidize glucose, although platinum is widely used as an electro-oxidation catalyst for glucose, platinum electrodes are not Free of catalyst poisoning by adsorbed intermediates, on the other hand, although the gold electrodes do not exhibit a strong poisoning effect, a greater potential for electro-oxidation of glucose is required.

In this work, a bimetallic nanoparticle synthesis pathway is presented in conjunction with the characterization for glucose oxidation. The chemical synthesis consists of deposition of the transition metal salt in seeds of gold nanoparticles, said gold seeds were obtained by modified methods, the transition metals were platinum and palladium. The electrocatalytic oxidation of glucose on gold nanoparticle composite electrodes (NPsAu) has been studied by the use of voltammetric techniques in a basic solution of KOH O.3M + 10Mm glucose, using a new modified electrode composed of supported bimetallic nanoparticles In carbon vulcan and graphite for the experimentation like electro of work, did not show any activity in the potential of interest, that is to say -0.9V to 0.75V. However, a positive catalytic effect on oxidation was observed, oxidizing the glucose in an overpotential in an anodic peak current. The nanoparticles supported on vulcan carbon and graphite offer an easy way to prepare highly catalytic catalysts.

## AGRADECIMIENTOS

A Dios por darme la fortaleza y la esperanza en esta vida, a mis padres, en especial a mi madre por su eterno apoyo y esmerada dedicación, a mis hermanas por su adorable preocupación y a mis amigos por su comprensión y por llenar mis momentos de tristeza con alegría.

## ÍNDICE

INTRO	OD	UC	CÓN GENERAL (PREFACIO)	12
CAPÍ	τU	LO	I. INTRODUCCIÓN.	13
1.1.		Glu	cosa: química y su producción industrial	1
1	.1.	1.	Estructura	1
1	.1.	2.	Isómeros	3
1	.1.	3.	Rotámero	4
1	.1.	4.	Producción	5
1.2.		Eleo	ctro-oxidación de la glucosa	5
1	.2.	1	Electro-oxidación de glucosa enzimática	6
1	.2.	2	Electro-oxidación directa no enzimática de la glucosa	7
1	.2.	3	Electro-oxidación microbiana de glucosa	8
1.3.		Ácio	do glucónico	8
1.4.		Nar	nopartículas metálicas	8
1	.4.	1	Síntesis electroquímica	9
1	.4.	2	Descomposición térmica, sonoquímica y método fotoquímico	10
1	.4.	3	Deposición de metales en fase vapor	10
1	.4.	4	Reducción química de una sal metálica	10
1 0	.4. raa	5 anor	Reducción del ligante y su desplazamiento del complejo métalico	11
1.5.	. 9-	Cat	alizadores.	12
1.6.		σίΤ	os de soportes empleados	14
1.7.		Just	tificación	14
1.8.		Hip	ótesis.	15
1.9.		Obi	etivos	15
CAPÍ	τu	LO	2. Desarrollo Experimental.	16
CAPÍ	τU	LO	2. Desarrollo Experimental.	17
2.1		Rea	activos y materiales utilizados.	17
2.2		Gas	ses	18
2.3		Car	acterización fisicoquímica de electrocatalizadores	18
2	.3.	1	Espectrometría ultravioleta-visible. (UV-vis)	18
2.3.2		2	Difracción de rayos X (XRD)	18
2	.3.	3	Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)	18
2	.3.	4	Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)	19

2.4	Medición Electroquímica 19				
CAPÍTI	JLO 3. Antecedentes				
CAPÍTI	JLO 3. Antecedentes				
3.1	Antecedentes				
CAPÍTU para la	JLO 4. Síntesis, caracterización y evaluación de las nanopartículas electro-oxidación de la glucosa				
4.1	Modificación de propiedades catalíticas26				
4.2	Materiales sintetizados				
4.3	Descripción del método de síntesis28				
4.4	Caracterización fisicoquímica de los materiales sintetizados				
4.4	.1 Espectros UV-vis				
4.4	.2 Difracción de Rayos X (XRD)				
4.4	.3 Análisis EDS				
4.4	.4 Análisis TEM				
5.1	Determinación del área electroactiva 47				
5.2	Limpieza de los electros masivos 49				
5.3	Comportamiento de los electrodos masivos en medio básico52				
5.4 electi	Respuesta de los electrodos masivos en medio básico sobre la reacción roquímica de la Glucosa				
5.5	Preparación de los Electrodos con nanopartículas sintetizadas				
5.6	Respuesta de los electrodos con nanopartículas en medio básico 59				
5.7	Efecto de la concentración de Glucosa 64				
CONCLUSIÓN					
BIBLIO	GRAFÍA				

## ÍNDICE DE IMAGENES

Figura 1 Muestra la imagen peculiar de los isómeros de la glucosa D y L1	
Figura 2 Mutarrotación de la glucosa2	
Figura 3 Isomerización de la glucosa3	
Figura 4 Conformación de rotamero de -D-glocopiranosa3	
Figura 5 Ácido glucónico7	,
Figura 6 Diagrama esquemático de las diferentes ramas de la catálisis1	2
Figura 7 Mecanismo de D-glucosa sobre el Electrodo de Oro propuesto por (M. Pasta, 2010)2	2
Figura 8 Mecanismo de D-glucosa sobre el Electrodo de Platino23	3
Figura 9 Metodología General26	6
Figura 10 Esquema que ilustra la síntesis de nanopartículas tiol-estabilizado utilizando el Método Brust modificado2	7
Figura 11 Esquema que ilustra la síntesis de nanopartículas mono y bimetálicas2	8
Figura 12 Banda plasmon correspondiente a las nanopartículas de Oro (línea negra), Paladio (línea roja) y Platino (línea azul)	a 0
Figura 13 Banda plasmon correspondiente a las nanopartículas de Au-Pt3	1
Figura 14 Banda plasmon correspondiente a las nanopartículas de Au-Pd	2
Figura 15 Patrón de difracción Au/Vulcan-300°C3	3
Figura 16 Patrón de difracción Pt/Vulcan-300°C34	4
Figura 17 Patrón de difracción Pd/Vulcan-300°C3	5
Figura 18 Patrón de difracción AuPt/Vulcan-300°C36	6
Figura 19 Patrón de difracción AuPt/Vulcan-300°C3	7
Figura 20 Patrón de difracción AuPd/Vulcan-300°C38	8
Figura 21 Patrón de difracción AuPd/Vulcan-300°C38	8

Figura 22 Análisis de EDS de Pt40
Figura 23 Análisis de EDS de Pd40
Figura 24 Análisis de EDS de AuPt41
Figura 25 Análisis de EDS de AuPd41
Figura 26 Micrografía de nanopartículas de Platino 150kx42
Figura 27 Distribución de tamaño de partícula de Platino42
Figura 28 Micrografía de nanopartículas de Oro-Platino 150kx43
Figura 29 Distribución de tamaño de partícula de Oro-Platino43
Figura 30 Micrografía de nanopartículas de Oro-Paladio 150kx44
Figura 31 Distribución de tamaño de partícula de Oro-Paladio44
Figura 32 Micrografía de nanopartículas de Paladio 150kx45
Figura 33 Distribución de tamaño de partícula de Paladio45
Figura 34 Gráfica del área bajo el pico de desorción de oxígeno de oro a 50 mv/S48
Figura 35 Voltamperograma cíclico del platino policristalino en H2SO4 0.5 M a v = 50 mVs-149
Figura 36 Voltamperograma cíclico del oro policristalino en H2SO4 0.5 M a v = 50 mVs-150
Figura 37 Voltamperograma cíclico de la placa de Paladio en H2SO4 0.5 M a v = 50 mVs-151
Figura 38 Voltamperograma cíclico del oro masivo (a), Platino masivo (b) y Paladio masivo (c) en KOH 0.3M a V = 20 mVs-1 para un intervalo de barrido entre -0.39 V y +075 V, -0.9 V y +070 V y - 1.0V a 0.8V respectivamente
Figura 39 Voltamperograma cíclico del oro policristalino en presencia (rojo) y ausencia (azul) de glucosa 10Mm + KOH 0.3 M a v = 20 mVs-1 para un intervalo de barrido entre -0.6 V y +075 V y - 0.39 V y +0.75 V respectivamente
Figura 40 Voltamperograma cíclico de Platino policristalino en presencia (rojo) y ausencia (negro) de glucosa 10Mm + KOH 0.3 M a 20 mVs-1 para un intervalo de barrido entre -0.95 V y +0.45 V y - 0.9 V y +0.70 V respectivamente

Figura 41 Voltamperograma cíclico de placa de Paladio en presencia (rojo) y ausencia (negro) de glucosa 10Mm + KOH 0.3 M a 20 mVs-1 para un intervalo de barrido entre -1.0V y +0.7V.......57

Figura 42 Perfil de grafito en medio alcalino de KOH 0.3M, 10 mV s-158
Figura 43 Perfil Voltamperométrico de los electrodos con nanopartículas de Au, Pt y Pd en solución de KOH 0.3M, a 10mV s-1
Figura 44 Perfil voltamperométrico de los electrodos con nanopartículas bimetálicas de AuPt y
AuPd en solución de KOH 0.3M, a 10mV s-160
Figura 45 Perfil característico del electrodo de pasta de grafito con nanopartículas de Au en 0.3M de KOH+10mM de D-glucosa
Figura 46 Perfil característico de los electrodos de pasta de grafito con nanopartículas de Au y Au masivo en 0.3M de KOH+10mM de D-glucosa
Figura 47 Perfil característico del electrodo de pasta de grafito con nanopartículas de Pt en 0.3M de KOH+10mM de D-glucosa
Figura 48 Perfil característico de los electrodos de pasta de grafito con nanopartículas de Pt y Pt masivo en 0.3M de KOH+10mM de D-glucosa
Figura 49Perfil característico del electrodo de pasta de grafito con nanopartículas de Pd en 0.3M de KOH+10mM de D-glucosa
Figura 50 Perfil característico de los electrodos de pasta de grafito con nanopartículas de Pd y Pd masivo en 0.3M de KOH+10mM de D-glucosa
Figura 51 Perfil característico de los electrodos de pasta de grafito con nanopartículas en 0.3M de KOH+10mM de D-glucosa
Figura 52 Respuesta de los electrodos con nanopartículas de AuPd a diferentes concentraciones a una velocidad de barrido de 10mVs-164
Figura 53 Respuesta de los electrodos con nanopartículas de AuPd a diferentes concentraciones y velocidades de barrido
Figura 54 Respuesta de los electrodos con nanopartículas de AuPt a diferentes concentraciones a una velocidad de barrido de 10mVs-166
Figura 55 Respuesta de los electrodos con nanopartículas de AuPd a diferentes concentraciones y velocidades de barrido
Figura 56 Densidad de corriente vs velocidad a la un medio para las nanopartículas a AuPt a 10mM y 50 mM de Glucosa

Figura 57 Grafica $i_p v^{1/2} vs v^{1/2} de$ los procesos de I,II y III del estudio de 10mM y 50mM de la	
oxidación de glucosa con nanopartículas AuPt	.69
Figura 58 Densidad de corriente vs velocidad a la un medio para las nanopartículas a AuPd a	
10mM y 50 mM de Glucosa	70
Figura 59 Grafica $i_p v^{1/2} vs v^{1/2} de$ los procesos de I,II y III del estudio de 10mM y 50mM de la	
oxidación de glucosa con nanopartículas AuPt	70
Figura 60 Densidad de corriente vs concentración de glucosa para AuPd y AuPt	.71

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 variable modificada en metodología de síntesis del material
Tabla 2 Condiciones de síntesis empleadas30
Tabla 3 relación tamaño32
Tabla 4 Tamaño promedio del cristal obtenido del patrón de difracción del Platino35
Tabla 5 Tamaño promedio del cristal obtenido del patrón de difracción del Paladio
Tabla 6 Tamaño promedio del cristal obtenido del patrón de difracción del Oro-Platino37
Tabla 7 Tamaño promedio del cristal obtenido del patrón de difracción del Oro- Paladio
Tabla 8 Parámetro del área real de los materiales usados48
Tabla 9 Intensidades de pico en cada proceso de las diferentes concentraciones en NPs de   AuPd64
Tabla 10 intensidades de pico en cada proceso de las diferentes concentraciones en NPs de   AuPt67

## **INTRODUCCÓN GENERAL (PREFACIO)**

Las energías renovables son un tema de particular interés debido al incremento de la demanda energética, la volatilidad en el precio del petróleo y los diversos problemas ambientales ocasionados por el uso de combustibles fósiles. Dentro de las distintas fuentes catalogadas como energías renovables, las celdas de combustible han ganado popularidad debido a su elevada eficiencia, baja contaminación y su relación costo-beneficio en base a la energía demandada por los consumidores.

La electro-oxidación de la glucosa es un tema complejo que necesita un enfoque multidisciplinario en una investigación profunda, química orgánica, electroquímica, ciencias materiales y catálisis, que son ciertamente requeridas. Esta está directamente relacionado a algunas importantes posiciones de la sociedad moderna: energías renovables, energías de recuperación y aplicaciones de salud. Respecto a las materias mencionadas anteriormente, las celdas de combustible de glucosa, tratamiento de aguas residuales en celdas combustibles microbianas así como sensores de glucosa siendo la llave de la aplicación. Esta investigación va dedicado a la investigación y desarrollado a la oxidación de glucosa.

Por otro lado algunas reacciones electroquímicas dependen de las características estructurales de las nanopartículas; tamaño, cristalinidad, presencia de atomos con bajo número de coordinación; es decir son sensibles a los cambios en la energía superficial de los materiales, y el cambio de los sitios activos en la superficie.

Es por ello que en este trabajo se pretende sintetizar, caracterizar nanopartículas bimetálicas evaluando su actividad catalítica para la oxidación de glucosa, con la finalidad de evaluarlo como catalizador que presente alta selectividad, actividad y un costo rentable en la producción de ácido glucónico. CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN.

#### CAPITULO I. INTRODUCCIÓN.

En el primer capítulo, la molécula D +)-glucosa, el tema principal característico de la tesis, esta introducción describe su química, producción industrial y su utilización. Obviamente los detalles de este rol fundamental serán mencionados. Su electro-oxidación será discutido empezando desde su historia, clasificación y definición enfatizando las aplicaciones más importantes desarrolladas en este tema.

#### 1.1. Glucosa: química y su producción industrial

La glucosa, es un monosacárido (o simplemente azúcar), El nombre dado desde el mundo griego "glykys" que significa principalmente "dulce". Es un importante carbohidrato en biología. La célula viva y el intermedio metabólico lo utilizan como una fuente de energía requerida. La glucosa es una de los principales productos de la fotosíntesis y la respiración celular que empieza entre ambos, procariotas y eucariotas.

#### 1.1.1. Estructura

La glucosa es un monosacárido con formula molecular C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>. Siendo una hexosa, es decir, contiene 6 átomos de carbono, y es una aldosa, esto es, el grupo carbonilo está en el extremo de la molécula (es un grupo aldehído). Es una forma de azúcar que se encuentra libre en las frutas y en la miel. Su rendimiento energético es de 3,75 kilocalorías por cada gramo en condición estándar. Es un isómero de la fructosa, con diferentes posición relativa de los grupos –OH y =O.

La aldohexosa glucosa contiene dos estereoisómeros conocidos como D-Glucosa, tiene el OH del carbono asimétrico más alejado del grupo aldehído o cetona a la derecha. La Dglucosa es a menudo referida como a dextrosa monohidratada, o especialmente en la industria alimentaria simplemente se le denomina dextrosa (desde glucosa desxtrorotatorio) a este compuesto. La serie de la molécula (L-glucosa) tiene la el OH del



carbono asimétrico más alejado del grupo aldehído o cetona ala izquierda.

Figura 1 Muestra la imagen peculiar de los isómeros de la glucosa D y L.

Una disolución de glucosa tiende a formar un ciclo de seis (tipo de piranosa) o cinco vértices (tipo furanosa), en la piranosas el ciclo de cierra mediante un puente de oxígeno, entre el C1 y C5, en la figura 2, la formación de las dos formas cíclicas de la D-glucosa. Cuando el grupo aldehído en C-1 y el grupo hidroxilo en C-5 reaccionan para formar un enlace hemiacetálico, se pueden producir dos estereoisomeros, los anómeros  $\alpha$  y  $\beta$  que difieren únicamente en la estereoquímica del carbono hemiacetalico, La conversión de los anómeros  $\alpha$  y  $\beta$  se denomina mutarrotación.



Figura 2 Mutarrotación de la glucosa

#### 1.1.2. Isómeros

Los sacáridos con grupos funcionales idénticos pero con configuraciones espaciales diferentes tienen propiedades químicas y biológicas distintas. La estereoquímica es el estudio de la organización de los átomos en un espacio tridimensional. Se les llama estereoisómeros a los compuestos con enlaces químicos idénticos que se distinguen por tener los átomos en una configuración espacial diferente. Compuestos especulares no superponibles, comparables a un zapato derecho y uno izquierdo, se llaman enantiómeros. Las estructuras siguientes ilustran la diferencia entre la  $\beta$ -D-Glucosa y la  $\beta$ -L-Glucosa. Moléculas idénticas pueden hacerse corresponder rotándolas, pero los enantiómeros, que corresponden a imágenes reflejadas en un espejo, no pueden ser superpuestos. La glucosa es ilustrada frecuentemente en "forma de silla" que es la conformación predominante en disolución acuosa. La conformación de "bote" de la glucosa es inestable.



Figura 3 Isomerización de la glucosa

#### 1.1.3. Rotámero

Dentro de la forma cíclica de la glucosa, la rotación se puede producir alrededor del ángulo de torsión O6-C6-C5-O5 (denomina ángulo- $\omega$ ) para formar conformaciones de tres rotámeros como se muestra en el diagrama a continuación. En referencia a las orientaciones del ángulo- $\omega$  y el ángulo de O6-C6-C5-C4 las tres conformaciones de rotámeros escalonados estables se denominan gauche-gauche (gg), gauche-trans (gt) y trans-gauche (tg). Para metil  $\alpha$ -D-glucopiranosa en relación al equilibrio de moléculas en cada conformación de rotámeros se indica como 57: 38: 5 gg: gt: tg.



Figura 19 Conformación de rotamero de -D-glocopiranosa.

#### 1.1.4. Producción

Natural.

La glucosa es uno de los productos de la fotosíntesis en el planeta y algunos procariotes. En animales y hongos, la glucosa es el resultado de la extracción de glicógeno, un proceso conocido como glicógenolisis. En plantas la extracción del substrato es almidón.

En animales, la glucosa es sintetizada en el hígado y los riñones de las sustancias intermedias no carbohidratadas, como el piruvato y glicerol, por un proceso conocido como gluconeogénesis.

Comercial.

La glucosa es producida por medio de la hidrolisis enzimática de almidón. Muchos cultivos pueden ser usados como la fuente de almidón. Maíz, arroz, trigo, papas, mandioca, arruruz, y sagu son todos usados en varias partes del mundo. En los estados unidos, la maicena (a partir de maíz) es usado casi exclusivamente.

Este proceso enzimático tiene dos etapas, en el transcurso de 1-2 horas alrededor de 100°C, las enzimas hidrolizan el almidón en carbohidratos más pequeños que contienen en promedio de 5-10 unidades de glucosa. Algunas variaciones sobre este proceso brevemente calienta la mezcla de la mezcla del almidón a 130 ° C o más tiempo. Este tratamiento de calor mejora la solubilidad del almidón en agua, pero desactiva las enzimas, y la enzima fresca debe ser añadida a la mezcla después de cada calefacción.

En el segundo paso, conoceremos como la "sacarificación", el parcialmente almidón hidrolizado es completamente hidrolizado a glucosa usando la enzima de glucoamilaza desde el hongo aspergillus niger.

Las condiciones de reacción típicamente son de pH 4.0-4.5, 60°C, y una concentración de carbohidratos de 30-35% por peso. Bajo estas condiciones, el almidón puede ser convertido a glucosa al 96% de rendimiento después de 1-4 días. Todavía los altos rendimientos pueden ser obtenidos usando más soluciones diluidas. (Glucose Contributors, 2016)

#### 1.2. Electro-oxidación de la glucosa

La electrooxidación de la glucosa se estudió en primer lugar, hace unos cien años en un electrolito de ácido sulfúrico (Loeb, 1909), que atrae mucho interés debido a su potencial

aplicación en diversas áreas tales como el desarrollo de sensor de azúcar en la sangre y las células de combustible biológico. (Heller A, 2008) (E. Katz, 2003).

La electrooxidación de glucosa se puede dividir en tres categorías principales de acuerdo con el material catalítico que permite las reacciones de electrodo: enzimáticas, microbianos, y abiótica (no enzimática).

- Electro-oxidación enzimática emplea enzimas tales como la glucosa oxidasa y la glucosa deshidrogenasa en sus formas aisladas.
- Electro-oxidación no enzimática hace usos de los catalizadores no biológicos, por ejemplo, de metal noble o carbón activado.
- Electro-oxidación microbiana emplea todo el sistema enzimático de un microorganismo electro-activo.

Una visión general sobre cada una de estas ramas se informa en los párrafos siguientes.

#### 1.2.1. Electro-oxidación de glucosa enzimática

Las dos familias de enzimas que son los más ampliamente utilizados en la electrooxidación de la glucosa son glucosa oxidasas (GOx) y deshidrogenasas PQQ-glucosa (PQQ.GDH).

Estas oxidasas comprenden:

#### a) Las Oxidasas Férricas:

Catalasa, responsable de la pérdida de color y olor de vegetales congelados, y

**Peroxidasa**, que se encuentra en verduras y frutas cítricas. Su estudio es de gran interés en la industria de alimentos por ser una de las enzimas más estables al calor y requerir mayor tiempo de inactivación, con el agravante de que en ciertas condiciones puede regenerar su actividad con el tiempo;

**b) Las Oxidasas Cúpricas** pertenecen la poli fenol-oxidasa, tirosinasa, catecolasa, relacionadas con el Pardeamiento Enzimático y la ascórbico-oxidasa.

Las enzimas de tipo silvestre se derivaron originalmente, a partir de Aspergillus niger y Acinetobacter calcoaceticus respectivamente. Las enzimas de tipo silvestre se reemplazaron por las enzimas de ingeniería, producidas en otros organismos.

El propósito de su mutación y expresión de los organismos de las Naciones Unidas eran diferentes, para aumentar el rendimiento de la enzima, facilitaron la purificación de la

enzima, ampliaron la actividad específica, mejorar la estabilidad de la enzima, así como la selectividad de la glucosa.

El cofactor FAD de GOx está fuertemente ligado a apo-GOX; FADH2-GOX reacciona con  $O_2$  para producir FAD-GOX y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. El aparente potencial formal redox de GOX a 25 °C y pH 5.3 es de -0.063V (0.011V vs SHE): a pH 9.3 es de -0,200 V (0,010 V vs SHE). Sin embargo, de acuerdo con una estimación reciente del aparente potencial formal redox de GOX a pH 7.2 es de -0.048 V (vs SHE). La GOX es relativamente específica para la glucosa. En el medio de reacción electroquímicamente en el que la glucosa es oxidada por FADGOX, alrededor de 5.103 moléculas de glucosa que se oxidan por segundo. PQQ-GDH cataliza no sólo la oxidación de la glucosa, sino también de otros azúcares; el cofactor PQQ está moderadamente bien ligado a la apoenzima en presencia de Ca<sup>2+</sup> en exceso, lo que también estabiliza la unión de la PQQ-cofactor por la apoenzima, su potencial redox a pH 7.0, en presencia de Ca<sup>2</sup> + exceso, es de 10.5 mV (4mV vs SHE). A diferencia del FADH<sub>2</sub> de GOX, el PQQH2 de GDH no es oxidado por el O<sub>2</sub>. En el medio de reacción de pQQ-GDH, en el que se oxida la glucosa, 11800 moléculas de glucosa que se oxidan por segundo.

Además de que la PQQ-GDH, otros dos miembros de la familia deshidrogenasa han comenzado a ser aplicado en la detección electroquímica de glucosa. Estos son el NAD dependiente de la GDH y GDH dependiente de FAD. Estas enzimas se combinan la Independencia de oxígeno de PQQ-GDH con la especificidad de GOX, y es probable que sean más ampliamente utilizados en el futuro.

#### 1.2.2. Electro-oxidación directa no enzimática de la glucosa

La glucosa se electro-oxida directamente en ácido glucónico en una solución de ácido sulfúrico a un ánodo de plomo en 1909 por Loeb Walther. En 1937, la empresa Atlas Pudo fabricar comercialmente sorbitol por electro-reducción de la glucosa en una solución de NaOH-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en un electrodo de plomo amalgamado en una celda de diafragma. Los estudios de electro-oxidación y electro-reducción directa de la glucosa en pH básico (pH> 1), la solución continúan hasta la fecha. A pH 7.4 la glucosa ha sido directamente electro-oxidada, a una densidad de corriente de 1 mA cm<sup>2</sup>, en un electrodo recubierto con una 4,4'4pp, 4"-tetrasulfofostalociamina" complejo de óxido de molibdeno. Sin embargo, productos de oxidación parcial de la glucosa de manera irreversible se adsorben sobre los electrocatalizadores terminando de envenenarlos. Por lo tanto, los ensayos

7

electroquímicos de solución de glucosa biológica utilizan enzimas de glucosa. (Heller A, 2008)

#### 1.2.3. Electro-oxidación microbiana de glucosa

El primer estudio sobre electrooxidación microbiana de la glucosa se asocia directamente con el descubrimiento de R.ferrireducens.

R. ferrireducens. En lugar de la reducción de oxígeno con microbios aerobios, transfierio sus electrones a hierro (III) y otros minerales en su entorno (luz directa). Esta última afirmación se puedo aplicar a muchas bacterias diferentes de hierro-reductor; la captura con R. ferrireducens es que lo hace con tal eficiencia. Más del 80% de los electrones en su azúcar oxidado se transfieren directamente al "ánodo" en la que está unido. (Lovley, 2003)

#### 1.3. Ácido glucónico.

El ácido glucónico no se comercializa en forma cristalina sino que se ofrece en soluciones al 50%. La  $\delta$  lactona es comercializada en forma cristalina. Tanto el ácido, como sus lactonas, se utilizan fundamentalmente como acidulantes para alimentos. La  $\delta$  lactona es usada universalmente como un ácido latente en polvos para hornear, sustancias leudantes para panificación y mezclas para preparar tortas (Balcazar).



Figura 5 Ácido glucónico

#### 2. Síntesis de Nanopartículas bimetálicas

Los coloides metálicos, en la actualidad están bajo el nombre de nanopartículas metálicas, han sido utilizados desde la antigüedad para la fabricación de múltiples objetos. Por ejemplo, se han empleado durante siglos para dar color al vidrio y a la cerámica. A mediados del siglo XVII Andreus Cassius descubre el llamado "Purple of Cassius" un coloide de oro que se utiliza como pigmento del esmalte de vidrio y de la cerámica china. Sin embargo, el término "coloide" lo introdujo por primera vez Thomas Graham, en 1861, para describir a ciertas soluciones que presentaban velocidades de difusión muy lenta y/o incapacidad para atravesar una membrana semipermeable. Se definen como aquellos sistemas en los que un componente se encuentra disperso en otro, siendo las partículas dispersas mucho mayores que las moléculas del disolvente. El tamaño de estas partículas dispersas se encuentran entre 1nm (10<sup>-9</sup>m) y 1µm (10<sup>-6</sup>m).

Existen numerosos ejemplos de síntesis de nanopartículas solubles en agua y/o en disolventes polares con diferentes estabilizadores: trifenilfosfina, polivinilpirrol, alcanotioles, ácidos grasos y otros. Un caso particular, es cuando se utilizan tensoactivos o cationes de tetraalquilamonio de cadena larga donde se combinan los dos tipos de estabilización. Además, han aparecido en la literatura ejemplos de nanocluster estabilizados por moléculas del disolvente (tetrahidrofurano y dimetil sulfoxido).

Se conocen varios métodos para la síntesis de nanopartículas metálicas, entre los cuales se encuentran:

- Síntesis electroquímica.
- Descomposición térmica, fotoquímica o sonoquímica.
- Deposición del metal en fase vapor.
- Reducción química de una sal metálica.
- Reducción del ligante y desplazamiento de compuestos organométalicos.

#### 2.1. Síntesis electroquímica

La preparación de coloides mono- y bimetálicos de metales de transición mediante la síntesis electroquímica fue desarrollada por Reetz y colaboradores en 1994. El proceso puede ser dividido en seis pasos elementales:

- Disolución oxidativa del metal del ánodo.
- Migración de iones Mn<sup>+</sup> hacia el cátodo.
- Reducción y formación de átomos de metal cerovalentes en el cátodo.
- Formación de partículas metálicas por nucleación y crecimiento.
- Proceso de crecimiento y estabilización de las partículas.
- Precipitación de coloides metálicos.

Las ventajas de esta técnica con respecto a la reducción química es que en este caso no existe la contaminación por productos secundarios resultantes de la reducción. Además, esta técnica permite un elevado control sobre el tamaño de la partícula que se quiere obtener ajustando una serie de parámetros como la densidad de corriente, la distancia entre los electrodos, el tiempo y la temperatura de reacción y la polaridad del disolvente.

#### 2.2. Descomposición térmica, sonoquímica y método fotoquímico

Los complejos organometálicos de estado de oxidación cero se descomponen bajo la acción de la luz, el calor o la radiación ultrasónica para dar lugar a partículas metálicas cerovalentes en solución, las cuales son estabilizadas por un agente protector.

Así se encuentra descrita en la literatura la obtención de nanopartículas metálicas de metales de transición mediante termólisis o descomposición térmica de un complejo. La preparación de coloides metálicos también se puede llevar a cabo a partir de un complejo cerovalente como, por ejemplo, la termólisis de carbonilos metálicos como Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>.

La descomposición sonoquímica ofrece un atractivo método para la síntesis de nanopartículas metálicas y presenta algunas ventajas como la rápida velocidad de reacción y la capacidad para formar nanopartículas de tamaño pequeño. Sin embargo, las nanopartículas obtenidas por este método presentan una amplia distribución de tamaño.

#### 2.3. Deposición de metales en fase vapor

Conceptualmente, el método más simple para la preparación de los metales coloidales es la condensación del vapor de un átomo metálico en un determinado medio. La deposición del metal en fase vapor ha provisto a los químicos de varias rutas para la preparación de un amplio rango de coloides metálicos a escala preparativa. Esta técnica tiene el inconveniente de que no se obtienen distribuciones de partículas monodispersas, además de algunas dificultades técnicas.

#### 2.4. Reducción química de una sal metálica

El método más común para la preparación de nanopartículas metálicas es la reducción química de sales de metales en presencia de agentes estabilizadores. Este método de reducción química fue publicado por primera vez por Faraday en 1857 y actualmente se ha convertido en el método más efectivo en este campo. La principal ventaja de este método es su reproducibilidad y la posibilidad de obtener coloides monodispersos con una distribución estrecha de tamaños.

El mecanismo de formación de las nanopartículas se basa en primer lugar en la reducción de la sal metálica al correspondiente átomo metálico cerovalente. A continuación estos átomos actúan como centros de nucleación dando lugar a racimos atómicos o cluster cuyo crecimiento continúa a medida que se mantenga el suministro de átomos, formándose así la partícula. Sin embargo, son sólo estables cinéticamente, por esta razón es necesario estabilizar las partículas. Inmediatamente la partícula se envuelve de moléculas estabilizadoras que se absorben en la superficie de la partícula y de esta manera previenen la aglomeración.

Las nanopartículas de oro son las más extensamente estudiadas, fundamentalmente por ser las nanopartículas metálicas más estables. El protocolo para la preparación de coloides de oro fue desarrollado por Turkevich, en 1951, para la síntesis de partículas de oro de 20nm a partir de la reducción de [AuCl4]- con citrato sódico. En 1973, Frenz obtuvo por este método, pero regulando la relación entre el agente reductor/estabilizante (trisodio citrato), tamaños pre elegidos de las nanopartículas de oro, entre 17 y 147nm.

Sin embargo, recientemente se ha propuesto un modelo para explicar el tamaño de las partículas de oro.20 La formación de las partículas ocurre mediante la reducción del Au3+ a Au<sup>1+</sup> por la oxidación del citrato de trisodio a dicarboxi acetona, esta última se descompone con la temperatura a que se lleva a cabo la reacción. Los átomos de Au0 se forman por la disminución desproporcional de Au<sup>1+</sup>, lo que conlleva a una reacción de oxidación-reducción del Au<sup>1+</sup>. La nucleación requiere la formación de un complejo multimolecular entre la dicarboxi acetona y el AuCl, y en consecuencia, la velocidad de nucleación se ve afectada por la degradación que sufre la dicarboxiacetona por la temperatura. Este modelo cinético demuestra que el factor que determina el tamaño de las partículas no es el balance entre la velocidad de nucleación y crecimiento, sino es el balance entre la velocidad de nucleación de la dicarboxi acetona.

#### 2.5. Reducción del ligante y su desplazamiento del complejo organométalico

Este método consiste en que los ligantes de un complejo cerovalente pueden ser separados o eliminados a través de la reducción, generando partículas metálicas a bajas temperaturas.

Usando este procedimiento, Chaudret y colaboradores generaron nanopartículas de Pt y Pd estabilizadas con octanotiol, polímeros o ligante que contenían fosfina o grupos carboxílicos. Para ello, lograron descomponer el Pt  $(dba)^2$  y Pd  $(dba)^2$  (dba = dibencilidenacetona) en atmósfera de CO y H<sub>2</sub> a presión elevada.

También, está reportada la reducción de ligantes olefínicos de complejos organometálicos cerovalentes para preparar suspensiones coloidales. Así, la obtención de nanopartículas metálicas de Ru a partir del Ru (COD)(COT) (COD = 1.5 ciclooctadieno y COT 1.3.5 ciclooctatrieno) en THF, utilizando H<sub>2</sub> como reductor y en presencia de un polímero que actúa como estabilizador. De forma similar y con pilvinilpirrolidona como agente estabilizante, se han generado nanopartículas de Co y Ni a partir de Co (C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>)(COD) y Ni(COD)<sub>2</sub>, respectivamente.

El tamaño de las nanopartículas resultantes en todos los métodos de obtención citados, es un reflejo de la complejidad de su cinética de formación y depende de factores como la temperatura de reacción, las relaciones de concentraciones del precursor metálico (complejo o sal), agente reductor y/o estabilizador. Consecuentemente, el tamaño también viene determinado por la proporción relativa entre la velocidad de la nucleación y la velocidad de crecimiento de la partícula.

#### 3. Catálisis.

Normalmente, al hablar de un catalizador nos referimos a alguno que acelere la reacción, aunque también de manera estricta el catalizador puede acelerar o hacer más lenta la formación de una especie específica de producto. El catalizador modifica únicamente la velocidad de una reacción, pero no afecta su equilibrio termodinámico (H., 2001.)

La catálisis puede ser clasificada en tres tipos generales: homogénea, heterogénea y biocatálisis, tal como se ejemplifica en la fig 6.



Figura 6 Diagrama esquemático de las diferentes ramas de la catálisis

Un proceso catalítico heterogéneo incluye más de una fase: generalmente el catalizador es un sólido, en tanto que reactivos y productos son líquidos o gaseosos. La separación completa de la mezcla de producto fluido y catalizador sólido hace que la catálisis heterogénea sea atractiva desde el punto de vista económico, en particular porque muchos catalizadores son bastante valiosos y es necesario reutilizarlos (H., 2001.).

Además, la catálisis heterogénea puede mejorar la sustentabilidad de procesos químicos por medio de la intensificación de los procesos, pudiéndose dar la participación de múltiples eventos catalíticos permitiendo la reducción del consumo de energía. Estos procesos multicatalíticos son comunes en la producción de la denominada química fina (M. J. Climent, 2011).

El uso de estos materiales sólidos como catalizadores es una práctica común a nivel industrial, utilizándose en procesos petroquímicos (Arpe., 2010)

Para que ocurra una reacción catalítica, por lo menos uno y con frecuencia todos los reactivos deben unirse a la superficie. Dicha unión se le conoce como adsorción y se lleva a cabo por dos procesos: adsorción física y quimisorción.

El tipo de adsorción que afecta la velocidad de una reacción química es la quimisorción. En este caso, los átomos o las moléculas adsorbidos son retenidos por la superficie mediante fuerzas de valencia del mismo tipo, las que existen entre átomos enlazados que forman moléculas. Como resultado, la estructura electrónica de la molécula quimisorbida se perturba significativamente y adquiere alta reactividad. La interacción con el catalizador provoca la enlogación de los enlaces con el reactivo adsorbido, por lo cual se rompen con mayor facilidad.

En una contribución notable a la teoría de la catálisis, Taylor (1926) sugirió que la reacción no es catalizada en toda la superficie sólida, sino en ciertos sitios o centros activos. Los sitios activos, asimismo, llegan a considerarse como sitios donde los intermediarios de alta reactividad (es decir, especies quimisorbidas) se estabilizan el tiempo suficiente para reaccionar. Tal estabilización de un intermediario reactivo es clave en el diseño de cualquier catalizador. Sin embargo, para nuestros fines, definiremos el sitio activo como un punto sobre la superficie del catalizador que puede formar fuertes enlaces químicos con un átomo o una molécula adsorbidos. (H., 2001.).

#### 4. Tipos de soportes empleados

El grafito y distintos tipos de carbones se encuentren dentro de los materiales de electrodo más ampliamente utilizados en el campo de la electroquímica. Estos materiales, además de ser químicamente estables en la mayoría de los medios electrolíticos utilizados, se pueden obtener bajo la forma de polvos de muy alta área específica, que constituyen por sí sólo el soporte y la estructura de electrodo.

#### 5. Justificación.

La oxidación electrocatalítica de glucosa se ha estudiado ampliamente durante las últimas tres décadas, no sólo por la gran importancia en la detección de azúcar específicamente en sangre humana, sino también por su potencial para aplicaciones de usos en celdas de combustible, Para la producción de energía limpia, así como sensores de glucosa en la sangre para las áreas médicas.

Sin embargo se han encontrado diversos problemas en el proceso de oxidación electroquímica del producto de interés, entre los que destacan el envenenamiento de los

electrodos empleados, la poca selectividad de estos para la reacción de interés, la poca actividad electrocatalítica de los mismos electrodos.

El presente trabajo tiene la finalidad de evaluar las condiciones que permitan obtener nanopartículas mono y bimetálicas para mostrar el efecto electrocatalítico en la aplicación de celdas de combustible para la oxidación electrocatalítica de glucosa en medios alcalinos que podrían beneficiar tanto en sus propiedades catalíticas como en el mismo costo para obtener ácido glucónico de manera eficiente, siendo así este producto uno de los precursores de ciertos fármacos para la industria farmacéutica en nuestro país ya que este producto no se produce en dicho lugar, eliminando así cierta dependencia tecnológica de las empresas mexicanas que lo usan para sus procesos.

#### 6. Hipótesis

El uso y la modificación de ciertas características de las nanopartículas bimetálicas tales como el tamaño promedio y su orientación cristalográfica permiten generar un electrodo con mayor actividad electrocatalítica para la oxidación de glucosa.

#### 7. Objetivos

Objetivo general

Sintetizar nanopartículas bimetálicas modificando la técnica de síntesis para obtener diversas orientaciones cristalográficas mediante la caracterización física con Microscopía Electrónica de Transmisión Y Difracción de rayos X.

#### Objetivos específicos

Obtener nanopartículas monometálicas y bimetálicas mediante Síntesis de reducción química.

Obtener una caracterización morfológica y estructural de los nanomateriales obtenidos.

Estudiar los voltamperogramas obtenidos con diferentes tipos de nanopartículas en la oxidación de glucosa.

CAPÍTULO 2. Desarrollo Experimental.

## CAPÍTULO 2. Desarrollo Experimental.

#### Resumen

En este capítulo se detallan aspectos generales de los materiales y métodos utilizados en la síntesis y caracterización de los materiales. Las técnicas que se emplearon para la caracterización fisicoquímica son: Espectrometría ultravioletavisible, difracción de rallos X, Microscopia Electrónica de transmisión, Espectroscopia de Energía Dispersa. Para la evaluación electroquímica se realizaron estudios en celda electroquímica de 3 electrodos.

#### 1. Reactivos y materiales utilizados

Los reactivos empleados para la síntesis de preparación de nanopartículas metálicas y bimetálicas basadas en Platino (Pt), Oro (Au) y Paladio (Pd), las NPs Pt se utilizó ácido hexacloroplatinico H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>.6H<sub>2</sub>O (99% Aldrich), para las NPs de Au se utilizó ácido cloroaúrico trihidratado HAuCl<sub>4</sub>.3H<sub>2</sub>O (99% Aldrich), y para las NPs de Pd se utilizó Tetracloropaladato de sodio Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> (99% Aldrich), tolueno (99.9%) de J.T.Baker. bromuro de tetraoctilamonio (TOAB) (98.99% Aldrich),

El Agente reductor utilizado en todas las Síntesis de los catalizadores fue el Borohidruro de Sodio NaBH<sub>4</sub> (98.5%, Sigma-Aldrich).

El tiol utilizado en todas las síntesis fue la cadena n-dodecanotiol (Aldirch). Y para la limpieza de las NPs se utilizó alcohol etílico  $C_2H_6O$  ( $\geq$  99.5 Aldrich).

Durante el procedimiento de limpieza se utilizó ácido nítrico HNO<sub>3</sub> (65%) mezclado con ácido clorhídrico ácido HCI (65%) en proporción 3:1 ambos de J.T. Baker.

Para el procedimiento de funcionalización de empleó ácido sulfúrico H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (99%) de J.T. Baker, Para la limpieza de los electrodos masivos.

Durante las mediciones electroquímicas de utilizo D-Glucosa C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> (Sigma-Aldrich), Hidróxido de Potasio (KOH) (99% J.T. Baker) como electrolito. Y una celda convencional de tres electrodos usando Hg/HgO aq. y alambre de platino Como electrodo de referencia y contra electrodo respectivamente.

En la preparación de todas las soluciones se utilizó agua desionizada de ultra alta pureza (18.3 M $\Omega$ ).

#### 2. Gases

Nitrógeno. Empleado en la evaluación electroquímica de los distintos catalizadores, fue suministrado por praxiar y usado sin ningún tratamiento previo.

#### 3. Caracterización fisicoquímica de las nanopartículas.

#### 3.1.1. Espectrometría ultravioleta-visible. (UV-vis)

Los catalizadores fueron caracterizados por espectrometría ultravioleta-visible, estos fueron dispersos en hexano se realizaron con el objetivo de determinar la presencia, así como la ubicación de la banda plasmon característica de las nanopartículas metálicas, debido a que la presencia de esta banda será evidencia de la presencia de nanopartículas metálicas. Los UV-vis se realizaron con un espectrofotómetro HP 8453, a un barrido de onda de 200 a 900 nm, con Hexano como medio para dispersar las muestras.

#### 3.1.2. Difracción de rayos X (XRD)

Las nanopartículas (catalizadores) fueron caracterizadas por difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) empleando un equipo Bruker D8 ADVANCE, con una radiación Cu K $\alpha$ , operado a 40Kv y 40mA. Con un paso de 0.04s-1. Los parámetros de red así como el tamaño de cristal se estimaron tomando en cuenta la posición del plano de reflexión (1 1 1) en 2 theta grados y el ancho a la altura media de los picos (FWHM), empleando la ecuación de scherrer descrita en la ecuación 1.

Ecuación 1 L=  $\frac{0.9\lambda}{B_{2\theta}\cos\theta_B}$ 

Donde L es el tamaño promedio de partícula,  $\lambda$  es la longitud de onda para la radiación de Cu K $\alpha$  (1.5406Å), B<sub>20</sub> es el ensanchamiento del pico y  $\Theta_B$  es el ángulo correspondiente al pico máximo.

#### 3.1.3. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Mediante microscopia electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) y energía dispersiva de rayos X (EDS) fue posible determinar la composición de los catalizadores. Las mediciones se realizaron en un microscopio electrónico JEOL JSM 6510-L-V/LCS con un filamento de tungsteno con resolución y magnificación máximas de 3.0 nm y 5000,000 respectivamente. Mediante el analizador de energía

dispersiva de rayos X (MOD. Dxprime) acoplado a microscopio se analizó la composición de los catalizadores donde se realizó una medición por muestra.

#### 3.1.4. Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)

Las imágenes de alta resolución de las nanopartículas fueron obtenidas mediante un microscopio de alta resolución JOEL JEM\_10080000 K-V, Con una resolución de 0.1nm y una magnificación máxima de 800,000x. Las muestras para el análisis TEM fueron preparadas a partir de la dispersión de las nanopartículas en tolueno, donde una gota de la solución fue depositada sobre una rejilla de cobre a temperatura ambiente.

#### 4. Caracterización Electroquímica

La actividad electroquímica de los catalizadores sintetizados fue evaluada mediante Voltamperometría Cíclica usando una estación de trabajo electroquímico (potensiostato carseat 2273) y Biologic. Todos los experimentos fueron hechos a temperatura ambiente, en una celda convencional de tres electrodos usando Hg/HgO aq. Como electrodo de referencia y alambre de platino Como contra electrodo. Para la limpieza de los electrodos masivos consistió en realizar 100 barridos cíclicos en el rango de potencial entre 0.22V y 1.5 V para el platino, para el Oro fue de 0.22 V y 1.6 V y para el paladio de -0.2 V a 1.4 V en una solución de 0.5 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> burbujeado con nitrógeno usada como electrolito soporte, así como para la oxidación de la glucosa se utilizó un medio básico usando 0.3M de KOH como electrolito soporte. En la sección experimental se especifica el potenciostato utilizado en cada caso.

CAPÍTULO 3. Antecedentes.

## CAPÍTULO 3. Antecedentes.

#### **1** Antecedentes

Diversos estudios han mostrado que el Paladio posee una mayor actividad catalítica que el platino. (Z.Liu, 2006). El Paladio es conocido para catalizar la oxidación de CO y además de otros hidrocarburos (F.Garin., 2004). La configuración electrónica del paladio (Pd) es muy similar a la del Platino (Pt), y el Oro (Au), sin embargo la adsorción de adsorbatos es menor. Estas diferencias radican en que la banda-d de Paladio (Pd) está más cercana al núcleo, y a que la densidad de electrones d disponibles para enlazarse es menor. Estos cambios promueven una menor interacción con los enlaces  $\pi$  del Pd, lo cual conduce una química de reacción única. Adicionalmente, el potencial de oxidación del Paladio (Pd) es mayor que para la del platino, y los óxidos de paladio son más estables (W. Vielstich, 2004). Los enlaces interatómicos débiles entre los átomos de Pd, comparados a Pt o Au, permiten la formación de especies sub-superficiales, cuyo papel aún no está bien establecido. Además, el Paladio posee una constante de red muy similar a la del Platino. (W. Vielstich, 2004).

En el capítulo 2 se habló que el tipo de soporte de carbón afecta el desempeño y la estabilidad de los catalizadores en celdas de combustibles. Los metales como el Au, Pd y Pt soportados en carbón forma parte importante de en área de búsqueda de nuevos catalizadores para las celdas de combustible de glucosa directa (DGFC), en años recientes los metales nobles soportados en carbón han sido evaluados como catalizador en celdas de combustible mostrando una buena actividad a lo largo del potencial de operación en el sistema, además de una menos carga metálica. (Debika Basu, 2010).

En este contexto, Ha. Et ál. Sintetizaron partículas de Pd soportadas sobre carbón Vulcan XC-72@ y los resultados fueron comparables con los obtenidos en DFAFC (S. Ha, 2005). Recientemente, en el centro de investigación y desarrollo tecnológico en electroquímica (CIDETEQ), M. Guerra Balcázar desarrollo nanopartículas de Au y AuAg sobre carbón Vulcan X C-72@ mostrando buena estabilidad y alto desempeño cuando fue comparado con Au/C. (M. Guerra Balcázar, 2011).

Exceptuando que las nanopartículas sean soportadas en diferentes sustratos de carbón, como en CNT (S.Yang, 2008). Generalmente los promotores utilizados son metales nobles o metales raros y metales no-nobles con la gran ventaja de ser abundantes y de bajo costo, diferentes estudios se han realizado con aleaciones de nanopartículas con el cual pretenden mejorar dichas propiedades catalíticas. El estudio de Pd-Co para la reacción de reducción de oxígeno ha sido realizado por diversos autores (Y.-C.Wei, 2011) (Y.-C. Wei, 2010). M. Guerra Balcázar utilizo nanopartículas de AuAg soportadas en carbón vulcan para la oxidación de glucosa en una micro celda de combustible sin membrana laminar de glucosa (M. Guerra Balcázar, 2011). Así como B. Sinhg utilizo nanopartículas de PtAu/C para la detección electroquímica de glucosa no enzimática, donde la electrocatálisis mostro una excelente respuesta sobre la glucosa que a otros azucares estructuralmente relacionados (Laffir, 2010)

Por otra parte, se han realizado estudios de oxidación de monóxido de carbón sobre electrodos modificados con nanopartículas de oro con tamaños entre 2nm y 41 nm, donde se encontró que la actividad electrocatalítica para la reacción estudiada, disminuyendo la velocidad a medida que el tamaño de partícula es mayor (Dongsheng Geng, 2007).

El oro exhibe una actividad electrocatalítica alta solamente en electrolitos básicos o neutros debido al hecho de que el mecanismo de oxidación de glucosa involucra la formación de una capa de AuOH (M. Pasta, 2010). La cual es más favorable a valores de pH altos. La formación de la capa de AuOH es una reacción sensible a la superficie lo cual indica que la reacción de oxidación de glucosa en diferentes superficies de oro monocristalinas procede con diferentes velocidades (M.W. Hsiao, 1996).





Diferentes literaturas coinciden en que la oxidación de la glucosa sobre platino tiene tres regiones de potenciales que pueden ser distinguidas.

En el primer pico de le atribuye a la deshidratación y adsorción de la glucosa sobre la superficie del Platino.

El segundo pico hace referencia a la oxidación de la glucosa adsorbida por las especies de los OHads. Por la oxidación directa de la glucosa desde el bulk a lactona, que por hidrolisis produce gluconatos (Debika Basu, 2010).

Por último el tercer pico es posible relacionarlo a la oxidación de residuos de carbón contenido sobre la superficie del platino (cheing, 2001).


Figura 8 Mecanismo de D-glucosa sobre el Electrodo de Platino

Mientras que la oxidación de glucosa sobre Paladio, durante el barrido positivo, aparece un pequeño desnivel a -0.76 V/mse y un pico a -0.43V/mse. Para el barrido inverso, la oxidación tiende a ocurrir en un rango de potencial en el que los óxidos pegados a la superficie empiezan a reducirse (Kadirgan, 1991).

Al tratarse de una reacción en la cual está involucrando procesos de adsorción, la concentración de la especie electroactiva también tiene un efecto en la extensión de la reacción y la manera en la cual se lleva la reacción a cabo. (Larri A. Larew and Dennis C. Johnson, 1996) Que el mecanismo mediante el cual se lleva a cabo la reacción de oxidación de la glucosa sobre electrodos policristalinos depende de la reacción obtenida en función de la concentración de glucosa.

En este estudio las nanopartículas fueron sintetizadas por el método de síntesis química de dos fases, o también conocido como método brust, esta síntesis se llevó a cabo bajo cierta modificación de parámetros, como temperatura, relación del tiol: metal, concentración de la sal metálica, tiempo de agregación del tiol y duración de síntesis, caracterizados por distintas técnicas fisicoquímicas y su actividad fue estudiada en términos de la electro-oxidación de D-glucosa.

CAPÍTULO 4. Síntesis, caracterización y evaluación de las nanopartículas para la electro-oxidación de la glucosa.

# CAPÍTULO 4. Síntesis, caracterización y evaluación de las nanopartículas para la electro-oxidación de la glucosa.

En este capítulo los resultados de la síntesis y la caracterización de las nanopartículas de Oro, Platino y Paladio se utilizaron como catalizadores, soportadas en carbón vulcan XC-72®. Los catalizadores fueron sintetizados por el método de sol-gel empleando Borohidruro de Sodio (NaBH<sub>4</sub>) como agente reductor, inicialmente se evaluó el efecto de la banda plasmon, característica principal de las nanopartículas de metales nobles, seguido de la distribución y tamaño de la nanopartícula, posteriormente la evaluación de la composición elemental de los catalizadores, finalmente, su actividad electrocatalítica fue evaluada en distintas concentraciones de glucosa. Los materiales sintetizados muestran una distribución homogénea y un tamaño de partícula menor a 20nm.

#### 1. Modificación de propiedades catalíticas

Como se ha mencionado anteriormente en el capítulo anterior, la actividad catalítica de las nanopartículas depende de una gran variedad de factores, el efecto de tamaño de la nanopartícula así como su composición química, ambas sobre la actividad electrocatalíticas que los materiales presenta para la oxidación de D-glucosa.

En este trabajo se sintetizó una aleación de AuPd/C y AuPt/C con el propósito de modificar estas propiedades y observar el comportamiento para la reacción de interés.

#### 2. Materiales sintetizados

De manera general en el siguiente esquema se observa la metodología que se llevó a cabo durante el proceso de investigación.





Figura 9 Metodología General.

De acuerdo a lo descrito anteriormente, es del estudio de interés de esta tesis, el efecto que tiene el tamaño de partícula y su composición química para la reacción de oxidación de D-glucosa. Para poder llevar a cabo lo anterior se sintetizaron

diferentes materiales, en la tabla 1 se resumen los métodos y estrategias empleadas para la obtención de los mismos.

Material	Método	Variable	Tamaño
		modificada	nanopartícula
Au/C	Brust	Duración síntesis	2-10 nm
Pt/C		Metal : tiol	6-25 nm
Pd/C		Duración síntesis.	2-10 nm
AuPd/C		Duración síntesis.	2-20 nm
AuPt/C		Metal: tiol	10-45 nm

Tabla 1 variable modificada en metodología de síntesis del material

#### 3. Descripción del método de síntesis

La síntesis química de nanopartículas se ha reportado ampliamente (M.Brust, 1994) (Balcazar), esta se realizó por el método de Brust modificado, el procedimiento está basado por Aaron E. Saunders. Et ál. (Saunders., 2003). Previo a los procedimientos establecidos anteriormente básicamente consiste en la transferencia de la sal metálica en solución acuosa a una fase orgánica, donde esta se reduce para formar la nanopartícula metálica. Este método de síntesis presenta varias ventajas, entre las que se encuentran: la facilidad experimental, así como el control del tamaño de partícula.



Figura 10 Esquema que ilustra la síntesis de nanopartículas tiol-estabilizado utilizando el Método Brust modificado.

La metodología para la síntesis de NPs bimetálicas se detalla en la figura 11 Este método consiste en la reducción de precursores metálicos 4.2 ml de 0.03 M de HAuCl<sub>4</sub> más 3.3 ml de 0.03 M de Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>, se le agregó una solución de 50 ml de Tolueno conteniendo 1g de TOAB (1.8mmol), La transferencia completa de los iones metálicos de la fase acuosa a la fase orgánica ocurre después de 30 minutos de agitación vigorosa en cuyo punto la fase acuosa es separada o desechada.

Posteriormente se Agitó vigorosamente mientras se agregaba la solución reductora acuosa 2.5 ml de 0.4 M NaBH<sub>4</sub> (1mmol) agregando una gota cada segundo,

Una vez que se obtiene el precursor metálico, el color es monitoreado y cambia de rojo a café obscuro. La solución se vuelve completamente negra después de aproximadamente 20 gotas, una gota adicional del reductor cambia el color a negra en cuyo punto el resto de la solución fue agregada.

La dispersión monocristalina resultante fue agitada por 24 horas en cuyo punto 200 µI de Docecanotiol que es una capa de ligante más fuerte que el TOAB. La dispersión obtenida se purificó varias veces con etanol.



Figura 11 Esquema que ilustra la síntesis de nanopartículas mono y bimetálicas.

Se han encontrado que las variables que afectan el tamaño final de las nanopartículas son: la temperatura de reacción, la relación del agente protector/sal metálica y la velocidad de adición del agente reductor. En base al análisis anterior se eligieron las condiciones descritas.

Con las condiciones de la tabla 2. Fueron seleccionadas con el propósito de reducir el tamaño de la nanopartícula, en esta síntesis se obtuvieron diferentes tamaños de partículas no mayores a 50 nm.

Condiciones empleadas.									
Mue	estra	temperatur a (°C)	tamaño (nm)	tipo de tiol	Ag. Reducto r	Tiemp o de agreg. Tiol	Proporción del precursos (%)	Concentració n Relación/Tiol	tiempo síntesis
Platino		25	4	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> SH	NaBH <sub>4</sub>	15″	100	10:1	24 hrs
Paladio		25	5	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> SH	NaBH <sub>4</sub>	15″	100	6:1	24 hrs
Au-Pt	M1	25	*33	CH3(CH2)11 SH	NaBH <sub>4</sub>	5″	60/40	100:1	7 hras
	M3	25	*19	Octanotio I	NaBH <sub>4</sub>	5′′	60/40	100:1	7 hras
Au-Pd	1	5	*2	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> SH	NaBH <sub>4</sub>	15″	60/40	100:1	7 hras
		25	2	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> SH	NaBH <sub>4</sub>	15″	80/20	6:1	24 hrs

Tabla 2 Condiciones de síntesis empleadas

En este trabajo se sintetizaron mediante este método, nanopartículas de Pt, Pd, AuPd y AuPt, empleando diferentes condiciones de síntesis, en el caso del material bimetálico se empleó una composición de 60% Au y 40% Pd ó Pt, a excepción de una muestra que en la cual su composición fue de 80% AU y 20% Pd.

#### 4. Caracterización fisicoquímica de los materiales sintetizados

Previo a los procedimientos de purificación se evaluaron la calidad y composición, las técnicas de caracterización involucradas incluyen UV-vis, Difracción de rayos de X, Microscopia Electronica de Barrido, Microscopia Electrónica de Transmisión.

#### 4.4.1. Espectros UV-vis

En la figura 12 se muestra los espectros de adsorción de las nanopartículas de Au, Pt, Pd, AuPd, AuPt, sintetizadas, en algunos espectros presentan la banda plasmon, donde la literatura marca (Hosteler, 1998), su intensidad y posición está fuertemente ligada al tamaño de las nanopartículas, en nuestro caso es evidente que solo las muestras de Oro y Paladio presentan esta banda de manera visible.



Figura 12 Banda plasmon correspondiente a las nanopartículas de Oro (línea negra), Paladio (línea roja) y Platino (línea azul).

Tal y como se mencionó en el párrafo anterior, la intensidad y posición de la banda plasmon correspondiente a nanopartículas mono-metálicas dependen del tamaño de estas. En la tabla 3 se muestra la relación entre el tamaño de partícula obtenido mediante TEM y la banda plasmon donde a simple vista se puede observar que las

nanopartículas con un tamaño menor a 2 nm no presentan la banda visiblemente, lo cual concuerda con lo reportado en literatura (Hosteler, 1998).

Tabla 3 relacion tamano	Tabla	3 relación	tamaño
-------------------------	-------	------------	--------

Metal	Tamaño Promedio	Posición de Banda	Intensidad
(nanopartícula)	(nm)	plasmon	
Oro (Au)	5nm	546	0.51
Paladio (Pd)	5nm	324	0.83
Platino (Pt)	4nm	-	-

Como se muestra en la tabla 3, la banda plasmon determinada en el análisis de UVvis, muestra el rango característico donde se reportan en literatura, A.J. Martins explica que las nanopartículas de platino no se muestra la banda plasmon, se encontró que la fracción de la población de clúster depende del pH de la solución acuosa y que la respuesta de las nanopartículas de Pt a las variaciones de pH tiene un efecto de memoria (histéresis), (A.J. Martins).

A manera de comparación en la siguiente figura se presenta los espectros de absorción de las nanopartículas de AuPt y AuPd en la cual se observa la variación de la banda plasmon típicas de las nanopartículas metálicas.



Figura 13 Banda plasmon correspondiente a las nanopartículas de Au-Pt.



Figura 14 Banda plasmon correspondiente a las nanopartículas de Au-Pd.

Es importante señalar que en el caso de las nanopartículas de AuPt no mostro presencia de banda plasmon, excepto las muestras M4 y M2 donde se alcanza apreciar un ligero desnivel a 400 y 290 nm respectivamente. Seol Ji Kim, comenta que los niveles de energía que hay entre las interacciones de hibridación entre los plasmones de superficie del núcleo de oro y la corteza de platino para un core-shell de oro coloidal adsorbido en platino. Los dos plasmones de nanoesferas son un acoplamiento anti-simétricamente (anti-enlazante) en modo de plasmon  $\omega^+$  y un Modo de plasmones simétricamente junto  $\omega^{-}$  (unión). La hibridación de las resonancias de plasmon parece estar fuertemente en asimétrica debido al fuerte acoplamiento entre los plasmones de superficie del núcleo oro y el platino adsorbido.(Seol Ji Kim, 2008). Mientras que para las nanopartículas AuPd estás presentan la banda plasmon en 300 a 450 nm aproximadamente, en donde se hace notar que en el caso de una mezcla de nanopartículas tanto del oro-paladio y oroplatino, estas presentan dos máximos en el espectro de UV-vis correspondiente a la banda plasmon de cada uno de los metales, mientras que las aleaciones nanopartículas de oro-paladio y oro-platino no presentan un máximo entre dichos valores de los materiales monometálicos, sin embargo nuestras nanopartículas bimetálicas, es necesario un estudio más amplio para poder describir adecuadamente la composición y estructura de las mismas.

#### 4.4.2. Difracción de Rayos X (XRD)

Los patrones de difracción fueron obtenidos como se mencionó en el capítulo 2 empleando un equipo Bruker D8 ADVANCE con una radiación Cu K $\alpha$ , operado a 40Kv y 40mA. Con un paso de 0.04s-1. Los parámetros de red así como el tamaño de cristal se estimaron tomando en cuenta la posición del plano de reflexión (1 1 1) en 2 theta grados y el ancho a la altura media de los picos (FWHM), empleando la ecuación de scherrer descrita en la ecuación 1.

Las figuras muestran los patrones de difracción de rayos X obtenidos para Au/Vulcan, Pt/Vulcan, Pd/Vulcan, AuPt/Vulcan y AuPd/Vulcan. Con el objetivo de determinar las orientaciones predominantes. Donde se observó claramente en todos los materiales aparecen los picos correspondientes a las orientaciones (111), (200), (220), (113), (222).con estructura cubica centrada en las caras (FCC).



Figura 15Patrón de difracción Au/Vulcan-300°C

En la figura 15 el Oro exhibe principalmente los planos (111), (200) y (220) ubicados a 38.24° 44.37° y 64.76° respectivamente.



Figura 1621 Patrón de difracción Pt/Vulcan-300°C

La figura 16 muestra los patrones de difracción de rayos X del Platino obtenidos en carbón Vulcan, el primer pico localizado a 39.76° en 20 corresponde su plano principal cristalino (111), los picos restantes son característicos del platino (200), (220), (113), (222) localizados a 40.21°, 46.24°, 67.64° y 81.49°, respectivamente.

#### Tabla 4 Tamaño promedio del cristal obtenido del patrón de difracción del Platino

d	λ (νμ)	20	intensidad	Cosθ	а	b	β	hkl	INT/2
13.45579599	0.15406	39.76	2970	0.940766626	46.66	45.83	0.014442	111	1485
13.75701977	0.15406	46.24	1253.58	0.920167595	46.66	45.83	0.014442	200	626.79
13.72749122	0.15406	67.61	674.79	0.831936898	68.07	67.15	0.016008	220	337.395
13.18013032	0.15406	81.46	695.93	0.759207317	81.94	80.89	0.01827	113	347.965
13.53010932	promedio								

De los patrones de difracción de la muestra de Platino se calculó el tamaño promedio de cristal utilizando la ecuación descrita en la sección anterior los cuales se presentan los datos en la tabla 4. Para el cálculo se utilizó cada pico de cada patrón de difracción. Para un promedio de tamaño más verídico.



Figura 17 Patrón de difracción Pd/Vulcan-300°C

	Tabla 5 Tam	año promedio	del cristal obtenido	del patrón de	difracción del Paladio
--	-------------	--------------	----------------------	---------------	------------------------

D	l (nm)	2q	intensidad	Cosq	а		b	hkl	INT/2
25.4112764	0.15406	40.1193	593.89	0.93970218	40.32	39.88	0.007656	111	296.945
22.4264051	0.15406	46.69	214.22	0.91862773	46.96	46.45	0.008874	200	107.11
21.8561456	0.15406	68.25	137.6	0.8288345	68.49	67.91	0.010092	220	68.8
24.401537	0.15406	82.13	115.46	0.75540064	82.49	81.92	0.009918	113	57.73
23.523841	Promedio								

Para el caso de las nanopartículas bimetálicas, se observó la presencia de picos de difracción de ambos metales, siendo estos un poco más grandes y no tan definidos que la de las nanopartículas monometálicas.



Figura 18 Patrón de difracción AuPt/Vulcan-300°C

Tabla 6 Tamaño promedio del cristal obtenido del patrón de difracción del Oro-Platino.

	d	λ (νμ)	20	intensidad	Cosθ	а		β	hkl	INT/2
Au	22.59955479	0.15406	38.32	7127.56	0.94494037	38.5	38.008	0.0085608	111	3563.78
	13.5039627	0.15406	44.42	3260.23	0.92625139	44.89	44.05	0.014616	200	1630.115
	11.94831525	0.15406	64.74	1673.79	0.84553069	65.35	64.31	0.018096	222	836.895
	10.2014291	0.15406	77.67	1552.5	0.78025119	78.52	77.2	0.022968	311	776.25
	14.56331546	promedio								
Pt	4.373834098	0.15406	39.58	1998.44	0.94129643	41.16	38.608	0.0444048	111	999.22
	2.665765423	0.15406	46.03	1371.89	0.92088137	48.54	44.26	0.074472	200	685.945
	6.773479643	0.15406	67.19	779.17	0.83395884	69.77	67.91	0.032364	222	389.585
	9.1966167	0.15406	81.92	923.31	0.75659655	83.43	81.92	0.026274	311	461.655
	5.752423966	promedio								



Figura 19 Patrón de difracción AuPt/Vulcan-300°C

En la Figura 18 a 19 se observan los patrones de difracción de rayos X de las nanopartículas de AuPt, los cuales revelaron una estructura cúbica centrada en las caras (fcc) en todos los casos. A la derecha se muestra un detalle de las reflexiones (111) de estos difractogramas, en él se puede observar cómo para las nanopartículas de AuPt este, aparecen dos pico ligeramente unidos aproximadamente en 38,7 °, entre los pertenecientes al Au (20 = 38,2°) y al Pt (20 = 39,8°), acorde con la naturaleza bimetálica de las nanopartículas AuPt.



Figura 20 Patrón de difracción AuPd/Vulcan-300°C



D  $\lambda (\nu \mu)$ 2θ intensidad β hkl INT/2Cosθ а AuPd 6.42252652 0.15406 38.08 2287.24 39.7 37.97 111 1143.62 0.94562159 0.030102 3.84806417 0.15406 45.57 46.24 43.28 200 460.04 920.08 0.92243415 0.051504 20.4704622 0.15406 65.62 485.48 0.84141821 65.17 64.56 0.010614 222 242.74 4.94050378 0.15406 78.42 532.11 0.77615345 80.52 77.78 0.047676 311 266.055 8.92038916 promedio



Figura 21 Patrón de difracción AuPd/Vulcan-300°C

En la figura 21 se muestran los patrones de difracción de rayos X de las nanopartículas de AuPd, a diferentes parámetros de los cuales revelaron como en

los anteriores difractogramas de las nanopartículas Oro-Platino, una estructura cúbica centrada en las caras (fcc) en todos los casos. Se muestra un detalle de las reflexiones (111) de estos difractogramas, en él se puede observar cómo para las nanopartículas de AuPd este pico aparece centrado aproximadamente en 39,5 °, entre los pertenecientes al Au ( $2\theta = 38,2^{\circ}$ ) y al Pd ( $2\theta = 40.5^{\circ}$ ), acorde con la naturaleza bimetálica de las nanopartículas Au/Pt.

De manera general se sabe que cada uno de los picos en un patrón de difracción corresponde a las diferentes orientaciones presentes en un cristal, de igual manera la intensidad relativa de estos picos está relacionada con la preferencia que existe en un cristal a determinada orientación, en el caso de la mayoría de los metales nobles, existen dos picos que principales que están relacionados con las orientaciones preferenciales tal como el Oro, Platino y Paladio con (111) y (200), así como la intensidad de estos dos picos está relacionada con la proporción de estas. Como se puede observar en la figura anterior en los espectros de difracción de cada una de las muestras, la intensidad de los picos así como la relación entre ellos es diferente, lo anterior es indicio de que la estructura de las nanopartículas depende de las condiciones de síntesis empleadas, es decir la temperatura de reacción, la relación del agente protector, así como el tiempo de reacción son determinantes para que las nonopartículas sintetizadas tengan una orientación preferencial.

#### 4.4.3. Análisis EDS

Previo a la caracterización estructural, la composición elemental de los catalizadores de cada muestra fue determinada por SEM-EDS, en este caso para saber con exactitud la proporción de los metales que se constituyen las nanopartículas bimetálicas (oro-platino y oro-paladio), el cual se muestra en las siguientes figuras.

Con dicho estudio se pudo determinar la composición de las nanopartículas bimetálicas, cabe mencionar que la composición de los materiales que la conforman es similar a la que se empleó para los precursores en la síntesis. Es decir la composición de las sales metálicas.

39





Figura 23 Análisis de EDS de Pd

Metal	Proporción de precursores %	Proporción en NPs %	% teórico
Pd	14.47	8.77	17.37

En la figura 22 y 23 muestra el análisis del SEM-EDS, en el cual muestra la presencia de Pt Y Pd respectivamente y se aprecia la presencia de platino a una cantidad del 15.18%, mientras que para el paladio solo muestra un total de 8.77% en toda la muestra,



Figura 24 Análisis de EDS de AuPt



Figura 25 Análisis de EDS de AuPd

#### 4.4.4. Análisis TEM

En las siguientes figuras se muestra la micrografía de las nanopartículas sintetizadas, así mismo se muestra los histogramas correspondientes a la

distribución del tamaño de las partículas de cada síntesis. Todas las muestras se encuentran con el agente protector, en una dispersión con tolueno, excepto la figura 28 de muestra de las partículas de AuPt, ya soportadas en carbón vulcan XC-72.



Figura 26 Micrografía de nanopartículas de Platino 150kx



Figura 27 Distribución de tamaño de partícula de Platino.



Figura 28 Micrografía de nanopartículas de Oro-Platino 150kx

12.34 nm







Figura 22 Micrografía de nanopartículas de Oro-Paladio 150kx





Figura 31 Distribución de tamaño de partícula de Oro-Paladio.



Figura 32 Micrografía de nanopartículas de Paladio 150kx

2.81nm



Figura 33 Distribución de tamaño de partícula de Paladio

CAPÍTULO 5. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA.

### CAPÍTULO 5. Caracterización electroquímica.

En este trabajo se presenta únicamente la respuesta de los electrodos masivos y las nanopartículas metálicas sintetizadas de Oro, Platino y Paladio como comparación con los electros modificados con las nanopartículas bimetálicas sintetizadas. Así como la metodología de elaboración de los electrodos utilizados en la experimentación. El material fue electroquímicamente evaluado mediante voltamperometría cíclica (CV) usando una estación de trabajo electroquímico (potensiostato/galvanostato Biologic VSP), en una celda convencional de tres electrodos, como electrodo de referencia se usó Hg/HgO aq. Y el alambre de platino como contra electrodo. Todo experimento se burbujeo con gas nitrógeno durante un tiempo de 10 minutos.

#### 1. Determinación del área electroactiva

La determinación del área electroactiva resulta ser un parámetro importante para poder normalizar la actividad electroquímica de los materiales con diferentes características para ciertas reacciones específicas.

Para el caso de las superficies de los electrodos fue posible determinar este parámetro en función de la carga relacionada a la desorción de Hidrogeno y oxígeno (para el caso del electrodo de oro) obtenidos en un voltamperograma en medio básico, KOH 0.3M, 10mV s<sup>-1</sup> para los electrodos modificados y 50 mV s<sup>-1</sup> para los electrodos masivos en el rango de potencial para cada electrodo de las partículas de Oro, Platino, Paladio y las partículas bimetálicas, valor con el cual es posible determinar el área real aproximada del electrodo empleado.

A continuación se presenta las siguientes cargas relacionadas con los electrodos utilizados en el transcurso de esta tesis.

Adsorción y desorción del oxígeno sobre Oro reportado en la literatura.

Adsorción de oxígeno: 200 µC/cm<sup>2</sup>

Desorción de oxígeno: 380µC/cm<sup>2</sup>

Adsorción y desorción de hidrogeno sobre platino reportados en la literatura.

Monocapa de Desorción de H<sub>2</sub> 120 µC/cm<sup>2</sup>

Desorción de hidrogeno sobre paladio reportados en la literatura.

Monocapa de Desorción de H2 1551.66 µC/cm<sup>2</sup>

Para determinar el área bajo el pico de desorción de oxígeno y del hidrogeno, se utilizó el método de integral bajo la curva mediante el software Origin Lab 9.0.



Figura 34 Gráfica del área bajo el pico de desorción de oxígeno de oro a 50 mv/S.

#### A= 2.712097x10<sup>-6</sup> V.A

Se transforma el área de A<sub>H2</sub> dada en A\*V en C mol<sup>-1</sup>

$$A_{H2} = \frac{A_{REA} B_{AJO} E_{L} PICO}{VELOCIDAD DE BARRIDDO} = \frac{A_{*V}}{VS-1} = AS = C$$

Se obtiene el área real (Ar)

Si se considera la adsorción del oxígeno (Oads), entonces el Ar=AAu0200µC cm<sup>-2</sup>

Si se considera la desorción de oxígeno (Odes), entonces el Ar=AAu0380µC cm<sup>-2</sup>

 $Ar = 5.424194 \times 10^{-5} \text{ C} / 380 \times 10^{-6} \text{ C cm}^{-2} = 0.142741 \text{ cm}^{-2}$ 

En la siguiente tabla se muestran los valores del área real de los materiales sintetizados.

Material	Área Real (cm <sup>2</sup> )	Material	Área Real (cm <sup>2</sup> )
Au (masivo)	0.1427	NPs Au	4.612e-2
Pt (masivo)	4.5743	NPs Pt	4.28
Pd (masivo)	13.4736	NPs Pd	4.8676
NPs AuPd	4.054e-3	NPs AuPt	2.709e-2

Tabla 8 Parámetro del área real de los materiales usados.

#### 2. Limpieza de los electros masivos

La superficie de los electrodos masivos de Pt, Au y Pd fue pulida con lija N° 1000, posteriormente se sónico durante un tiempo de 15 min con acetona, la limpieza del electrodo consistió en realizar 50 barridos cíclicos en el rango de potencial entre 0.22V y 1.5 V para el platino, para el Oro fue de 0.22 V y 1.6 V y para el paladio - 0.2 V a 1.4 V en una solución de 0.5 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> burbujeado con nitrógeno, contenida dentro de una celda convencional de tres electrodos usando Hg/HgO aq. y alambre de platino Como electrodo de referencia y contra electrodo respectivamente.



Figura 35 Voltamperograma cíclico del platino policristalino en H2SO4 0.5 M a v = 50 mVs-1

En la figura 35 se muestra el voltamperograma del electrodo de Platino masivo, donde puede identificar tres regiones muy particulares de este perfil. Llamaremos la región I donde se observa la adsorción (picos de barrido catódico) y desorción (picos del barrido anódico) de hidrogeno (-0.2V a 0.1V); la región II corresponde a la reducción de la capa de óxidos (0.5V) formadas sobre la superficie del Platino durante el barrido anódico de la región III.

Cabe mencionar en este punto que es trascendental obtener reproducibilidad entre los voltamperogramas de la limpieza del Platino, incluyendo la corriente límite entre cada experimento, no debe diferir en más de un 5% entre cada limpieza, dado que los procesos farádaicos como no farádaicos están directamente relacionados con la disponibilidad de los sitios activos en la superficie del Platino. (Osawa., 2006).



Figura 36 Voltamperograma cíclico del oro policristalino en H2SO4 0.5 M a v = 50 mVs-1

El electrodo de oro también se limpia mecánicamente por abrasión con partículas de Y-alúmina y posteriormente se somete a sonicar con acetona durante 5 min. Luego se activa electroquímicamente realizando 50 barridos por voltamperotría cíclica entre 0.20V y 1.60V VS Hg/HgO utilizando una velocidad de barrido de 50 mVs-1 en una disolución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M. La figura 36 corresponde al voltaperograma típico para la activación del electrodo de Oro, del cual, puede definirse dos regiones características de una superficie limpia. La región II (1.0V a 1.5V) corresponde a la formación de monocapas de óxidos de oro que se presentan a potenciales superiores a 1.0V VS Hg/HgO durante el barrido anódico sobre los

átomos de oro que se encuentran en la superficie del electrodo. En la región I, el pico próximo a 0.9V corresponde a la reducción de la monocapa de óxidos previamente formada durante el barrido anódico. (Nugent, 1997) (O'Mullane, 2000).



Figura 3723 Voltamperograma cíclico de la placa de Paladio en H2SO4 0.5 M a v = 50 mVs-1

En la figura 37 podemos observar el perfil del paladio, sobre la solución de ácido sulfúrico el comportamiento es similar al Platino, donde la aparece a potenciales de -0.1 a 0.2 la región característica del Hidrogeno, así como la formación de óxidos a potenciales positivos (0.6V a 1.6V) y consecuentemente la reducción de los mismo (0.5V).

#### 3. Comportamiento de los electrodos masivos en medio básico

Para la determinación de las ventanas hacia la previa oxidación de la glucosa con las nanopartículas de AuPt y AuPd se realizaron las siguientes pruebas con los electrodos masivos, una de ellas fue determinar los blancos en solución KOH 0.3M. En la figura 38 se presentan los voltamperogramas obtenidos de estos materiales en medio básico, de manera general es posible observar el mismo comportamiento típico de oxidación y reducción de estos materiales en medio alcalino.

En la figura 38 se observa el voltamperograma a), correspondiente al perfil del Oro masivo en solución de KOH 0.3M. Con una velocidad de barrido de 20 mVs-1. Dicho estudio podemos observar la aparición de un pico en el barrido anódico (0.58V) VS Hg/HgO correspondiente a la oxidación del oro (Formación de capas de óxidos de oro) y subsecuentemente en el barrido catódicos aparece un segundo pico al cual se le atribuye a la reducción de óxidos formados en el anterior barrido anódico (0.14V).

Sin embargo se aparece un tercer pico catódico a -0.083V atribuido a la desorción de iones hidróxido OH<sup>-</sup> así como la adsorción de los iones OH<sup>-</sup>.

El voltamperograma b), se muestra el perfil del Platino masivo en solución de KOH 0.3M a una velocidad de barrido de 20 mVs.1 en esta solución alcalina mostró las características de un electrodo de platino incluyendo la región de Hidrogeno (-0.9V a -0.6V), la región de formación de óxidos (0.1V a 0.5V) por consecuente la aparición del pico de reducción de óxidos (-0.2V).

Como se puede apreciar en el voltamperograma c) En una solución de hidróxido de potasio de 0.3M, se puede identificar varias regiones muy particulares del Paladio como hemos mencionado anteriormente con el perfil característico del electrodo de Platino policristalino. De igual manera podemos observar la región a la cual nosotros llamamos región de Hidrogeno, donde se observa la adsorción (picos de barrido catódico) y desorción (picos del barrido anódico) de hidrogeno (-0.4V a -1.0V); También podemos observar el pico que corresponde a la formación de óxidos de paladio (-0.2V a 0.6V) consecuentemente también el pico de reducción de la capa de óxidos (-0.35V) formadas sobre la superficie del Paladio durante el barrido anódico.



Figura 38 Voltamperograma cíclico del oro masivo (a), Platino masivo (b) y Paladio masivo (c) en KOH 0.3M a V = 20 mVs-1 para un intervalo de barrido entre -0.39 V y +075 V, -0.9 V y +070 V y - 1.0V a 0.8V respectivamente.

## 4. Respuesta de los electrodos masivos en medio básico sobre la reacción electroquímica de la Glucosa

En la figura 39. Muestra la respuesta del oro masivo en la oxidación de D-Glucosa 10Mm en solución de KOH 0.3M en comparación con el perfil del blanco (solución de KOH 0.3M). El mecanismo para la oxidación de la glucosa como se ha venido trabajando anteriormente se menciona que ocurre un paso múltiple en el electrodo de Oro, el primer paso mediante la quimisorción de aniones de hidróxido sobre la superficie de Oro. Dando inicio a la formación de hidróxidos de Oro adsorbidos (AuOHads), que se cree que son el componente catalítico del electrodo. El primer pico a -0.27 V puede ser atribuido a la electrosorción de glucosa en forma de gluconolactona intermediario adsorbido relacionando un protón por una molécula de glucosa.

La molécula de glucosa reacciona con los sitios de AuOHads para dar lugar al intermediario gluconolactona. La acumulación del intermediario bloquea los sitios activos del electrodo en la superficie inhibiendo la oxidación directa de la glucosa que conduce a la disminución de densidad de corriente. (Jungang Wang, 2014).



Figura 39 Voltamperograma cíclico del oro policristalino en presencia (rojo) y ausencia (azul) de glucosa 10Mm + KOH 0.3 M a v = 20 mVs-1 para un intervalo de barrido entre -0.6 V y +075 V y - 0.39 V y +0.75 V respectivamente.

El segundo pico de Oxidación aparentemente a potenciales más positivos de 0.23V, la población de sitios AuOHads sobre la superficie del electrodo incrementa y subsecuentemente se lleva a cabo la oxidación catalítica de los intermediarios. Un cambio más positivo en el potencial alrededor de 0.44 V da lugar a la formación óxidos de Oro sobre la superficie del Electrodo. Esto resulta en la disminución del número de sitios de AuOH<sub>ads</sub> sobre la superficie del electrodo y controlando así la oxidación electrocatalítica de la glucosa y los subproductos. (Mauro Pastaa, 2010). En el barrido a potenciales negativos, la reducción de los Óxidos de Oro en la superficie puede ocurrir a potenciales más negativos que 0.16 V, suficientes sitios activos en la superficie podrían estar disponibles para la oxidación directa de la glucosa, lo que resulta un fuerte incremento en la corriente anódica con un pico a 0.134 V. (Mauro Pastaa, 2010).



Figura 40 Voltamperograma cíclico de Platino policristalino en presencia (rojo) y ausencia (negro) de glucosa 10Mm + KOH 0.3 M a 20 mVs-1 para un intervalo de barrido entre -0.95 V y +0.45 V y - 0.9 V y +0.70 V respectivamente.

En la figura 40 La voltamperometria cíclica se realizó desde -1.0V a 0.7V con respecto al electrodo de referencia Hg/HgO a una velocidad de barrido de 20mVs-1 utilizando como electrodo de trabajo el Pt masivo, en un solución de KOH 0.3M. más 10Mm. D-glucosa .

En este voltamperograma hay 3 picos de oxidación (A1, A2 y A3) a -0.8719V, -0.6752V Y -0.1919V VS Hg/HgO Y Un pico anódico A que es atribuido a la glucosa. Aparte de del picos catódico que es menos prominente que el voltamperograma del blanco (sin glucosa). (Debika Basu, 2010). Estos resultados son de acuerdo a esta celda con glucosa en la electrooxidación dado a la literatura. (Debika Basu, 2010). El pico A1 (-0.8719V) aparece debido a la quimisorción y deshidrogenación de glucosa, este pico coincide con el pico de desorción de hidrogeno sobre el electrodo de platino. El intermediario deshidrogenado formado por electro-oxidación a A1, conduciendo a la formación de estructuras de gluconato por etapas sucesivas. El pico A2 (-0.6752V) aparecen los OH- adsorbidos en la superficie del Platino por la oxidación directa de la glucosa desde el bulk de lactona, que por hidrolisis produce gluconato. El pico tres (0.1919V) es obtenido en la superficie del catalizador ya oxidado y puede ser debido a la oxidación de los residuos adsorbidos, asi como el pico C2 que se le atribuye a la reducción OH- adsorbidos desde la superficie catalítica.(Debika Basu, Synthesis and characterization of PteAu/C catalyst for glucose, 2011)

El ácido glucónico como producto principal debido a la oxidación de un intermediario adsorbido deshidratado directamente o desde la hidrolisis de glucona-Y-lactona, donde puede ser formados a partir de intermediarios deshidrogenados adsorbidos. (Debika Basu, A study on direct glucose and fructose alkaline fuel cell, 2010).



Figura 41 Voltamperograma cíclico de placa de Paladio en presencia (rojo) y ausencia (negro) de glucosa 10Mm + KOH 0.3 M a 20 mVs-1 para un intervalo de barrido entre -1.0V y +0.7V.

En la fig 41. Se observa la respuesta de oxidación de glucosa con la placa de paladio como electrodo de trabajo, en el cual, mostró un comportamiento similar a lo reportado en la literatura. La oxidación de la glucosa se observa en los barrido de potencial catódicos a -0.39V y en el barrido de potencial en sentido anódico a -0.006V, a potenciales más positivos, se observa la señal característica de los óxidos de paladio, en el cual se da a potenciales mayores a 0.4V consecuentemente viene la reducción de óxidos donde se lleva a cabo a un potencial de -0.33V formados durante el barrido en sentido anódico, pero de igual manera se observa una ligera meseta formado a potenciales mayores a 0.6V donde se le atribuye a la oxidación de residuos formados en la superficie de paladio, de tal forma que también se observa un ligero pico de reducción atribuidos a los mismos.

#### 5. Preparación de los Electrodos con nanopartículas sintetizadas.

Las nanopartículas sintetizadas soportadas en carbón vulcan, se obtienen en forma de polvo, para poder realizar el estudio electroquímico de las nanopartículas fue necesario fijarlas en algún sustrato conductor, que no generara algún tipo de respuesta que nos perturbe en nuestro estudio electroquímico.

La preparación de los electrodos con las nanopartículas soportadas en CV se realizó mezclando 0.7 g de grafito (Alfa Aesar 99.999 5%) con 0.15 g de aceite de silicón (Sigma-Aldrich DC 200) y 0.3 g de las nanopartículas de las muestras mencionadas anteriormente, hasta obtener una pasta maleable que se coloca en el interior de un cilindro de plástico con un diámetro interno de 0.3 cm. Se preparó también un electrodo de la misma manera pero sin adicionar nanopartículas para que fungiera de blanco. El contacto eléctrico con la pasta se hace por medio de un alambre de cobre.



Figura 42 Perfil de grafito en medio alcalino de KOH 0.3M, 10 mV s-1

6. Respuesta de los electrodos con nanopartículas en medio básico Una vez establecidos dicho potenciales y estudiado sus picos característicos de cada perfil, se llevaron a cabo el estudio de las nanopartículas bimetálicas sintetizadas.

En la figura 43. Es posible observar que el comportamiento de las nanopartículas metálicas es muy similar a la respuesta de los electrodos masivos observados anteriormente en solución de 0.3M de KOH a 10 mV s<sup>-1</sup>. Donde se observa la formación de óxidos de Oro a 0.3V así como la reducción de los mismos a 0.2V, de tal manera pasa lo mismo con el electrodo de Oro a potenciales relativos como a 0.4V y a 1.85V respectivamente, así como lo mismo suele ser la respuesta típica del electrodo de Platino y Paladio donde se aprecia a distinguir la región de Hidrogeno a potenciales cercanos a -0.5V, lo cual también suele aparecer misma región con los electrodos masivos a mismos potenciales.



Figura 43 Perfil Voltamperométrico de los electrodos con nanopartículas de Au, Pt y Pd en solución de KOH 0.3M, a 10mV s-1
Con el objetivo de confirmar la presencia de los metales, así como evaluar el área electroquímica superficial se llevaron a cabo experimentos de voltamperometría cíclica, la figura 44. Muestra los experimentos voltamperométricos de AuPt y AuPd, en ella las regiones de la formación y reducción de óxidos pueden ser identificadas.

Donde se puede ver con claridad que en dicho estudio, en la figura # inciso a), ocurren dos mesetas atribuyendo a la reducción característica de cada metal. Mostrando así la reducción a 0.15V por parte del Oro, desplazando un poco a potenciales más negativos. En seguida podemos ver la segunda reducción a potenciales negativos a -0.2V, donde se muestra claramente que pertenece al perfil del paladio. Por otra parte en la figura 44 inciso b) podemos ver el comportamiento de las nanopartículas de AuPt, el cual tiene una tendencia similar a las nanopartículas de AuPd en medio alcalino, sin embargo la densidad de corriente es más elevada que las mismas nanopartículas de AuPt.



Figura 44 Perfil voltamperométrico de los electrodos con nanopartículas bimetálicas de AuPt y AuPd en solución de KOH 0.3M, a 10mV s-1

## 7. Respuesta de los electrodos con nanopartículas en la oxidación de glucosa

La actividad catalítica de las nanopartículas hacia la previa oxidación de la glucosa se estudió en una solución de KOH 0.3M mediante voltametría cíclica. Con el cual se obtuvieron los perfiles característicos de los electrodos modificados, donde se observó la formación de óxidos, así como su reducción. En la siguiente figura se presentan los perfiles típicos de los materiales sintetizados de manera similar a los electrodos masivos pero a ahora con la presencia de glucosa a 10mM.



Figura 45 Perfil característico del electrodo de pasta de grafito con nanopartículas de Au en 0.3M de KOH+10mM de D-glucosa.



Figura 4624 Perfil característico de los electrodos de pasta de grafito con nanopartículas de Au y Au masivo en 0.3M de KOH+10mM de D-glucosa.



Figura 4725 Perfil característico del electrodo de pasta de grafito con nanopartículas de Pt en 0.3M de KOH+10mM de D-glucosa.



Figura 48 Perfil característico de los electrodos de pasta de grafito con nanopartículas de Pt y Pt masivo en 0.3M de KOH+10mM de D-glucosa.



Figura 4926 Perfil característico del electrodo de pasta de grafito con nanopartículas de Pd en 0.3M de KOH+10mM de D-glucosa.



Figura 50 Perfil característico de los electrodos de pasta de grafito con nanopartículas de Pd y Pd masivo en 0.3M de KOH+10mM de D-glucosa.



Figura 51 Perfil característico de los electrodos de pasta de grafito con nanopartículas en 0.3M de KOH+10mM de D-glucosa.

## 8. Efecto de la concentración de Glucosa

La concentración de la glucosa se evaluó para los diferentes materiales sintetizados, a una temperatura ambiente, las concentraciones empleadas de glucosa fueron de 5mM, 10mM, 50mM, 100mM y 500mM. La figura 52, muestra el comportamiento electroquímico para la reacción de interés en el rango de concentraciones empleadas para dicho estudio a una velocidad de barrido de 10mV/s.



Figura 52 Respuesta de los electrodos con nanopartículas de AuPd a diferentes concentraciones a una velocidad de barrido de 10mVs-1

CONCENTRACIÓN	PROCESO		PROCESO		PROCESO		PROCESO		PROCESO	
Mm	I		П		Ш		IV		V	
	Ea (mV)	la (mA)	Ea (mV)	la (mA)	Ea (mV)	la (mA)	Ea (mV)	la (mA)	Ea (mV)	la (mA)
5	0.1835	0.0275	NA	NA	0.1199	0.0148	-0.0653	0.0121	NA	NA
10	0.1591	0.0401	NA	NA	0.1055	0.0304	-0.0803	0.0407	NA	NA
50	0.1685	0.0676	DEPOSITO	DEPOSITO	0.1005	0.041	-0.1289	0.0854	-0.0509	0.0495
100	0.1978	0.3781	DEPOSITO	DEPOSITO	0.1542	0.2605	-0.0946	0.3329	0.0027	0.3511
500	0.2907	0.357	0.6324	0.1334	0.2028	0.2615	-0.0316	0.208	HOMBRO	HOMBRO

Tabla 9 Intensidades de pico en cada proceso de las diferentes concentraciones en NPs de AuPd.

Como se puede observar para la concentración más baja a 5mM la respuesta del electrodo es relativamente pequeña (figura 53, inciso a) donde si bien es cierto en los diferentes estudios mostrados en la figura 20, la principal diferencia se aprecia en el segundo y tercer pico de oxidación, a medida que incremente la concentración aparece un traslape de varios procesos de oxidación para el electrodo como se había mostrado en la tabla 2.





Figura 53 Respuesta de los electrodos con nanopartículas de AuPd a diferentes concentraciones y velocidades de barrido

tal y como se puede ver en la tabla, el proceso III al cual se le atribuye a la oxidación de la glucosa por parte de los nanocatalizadores de oro, fue disminuyendo su densidad de corriente, lo cual puede ser relacionados con el envenenamiento por parte del paladio que surgen de los residuos adsorbidos sobre la superficie del electrodo.



Figura 54 Respuesta de los electrodos con nanopartículas de AuPt a diferentes concentraciones a una velocidad de barrido de 10mVs-1

En la figura 54 se muestra el comportamiento de la oxidación de la glucosa a diferentes concentraciones con respecto a las nanopartículas de Oro-Platino, como se puede observar no difiere tanto concentraciones bajas. Sin embargo el desfasamiento de pico puede ser evidente a altas concentraciones de glucosa,

CONCENTRACIÓN	PROCESOS		PROCESOS		PROCESOS		PROCESOS		PROCESOS	
Mm	I		II		111		IV		V	
	$E_{2}(m)/$	(mV) la (mA)	Ea (mV)	la	Ea (mV)	la	Ea (mV)	la (mA)	Ea (mV)	la
	Ea (mv)			(mA)		(mA)				(mA)
5	-0.2091	0.3296	0.3058	0.336	0.1793	0.0982	-0.3342	-0.2066	NA	NA
10	-0.2015	0.3909	0.1663	0.424	0.2004	0.3183	-0.3216	-0.0691	NA	NA
50	-0.1737	0.8019	0.3573	0.9998	0.2254	0.8435	-0.2715	0.2029	0.1512	0.8903
100	-0.1389	0.8223	0.3533	0.6616	0.2048	0.9255	-0.1754	0.3718	0.1538	0.8223
500	-0.0245	1.1638	0.3745	1.2491	0.4846	1.4425	0.0052	0.08103	NA	NA

Tabla 10 intensidades de pico en cada proceso de las diferentes concentraciones en NPs de AuPt..



Figura 55 Respuesta de los electrodos con nanopartículas de AuPt a diferentes concentraciones y velocidades de barrido.

Con los voltamperogramas anteriores, se realizó un análisis clásico con el cual se graficó  $i_p$  vs v<sup>1/2</sup>, figura 56 y 58 e  $i_p$  v<sup>1/2</sup>vs v<sup>1/2</sup>, figura 57 y 59, de dicho análisis se observa que la reacción de oxidación de glucosa sobre los electrodos es un proceso irreversible en el intervalo de velocidades estudiadas, en el cual puede existir la posibilidad de reacciones químicas acopladas.



Figura 56 Densidad de corriente vs velocidad a la un medio para las nanopartículas a AuPt a 10mM y 50 mM de Glucosa.



Figura 57 Grafica  $i_P v^{1/2} vs v^{1/2} de$  los procesos de I,II y III del estudio de 10mM y 50mM de la oxidación de glucosa con nanopartículas AuPt.



Figura 58 Densidad de corriente vs velocidad a la un medio para las nanopartículas a AuPd a 10mM y 50 mM de Glucosa.



Figura 59 Grafica  $i_P v^{1/2} vs v^{1/2} de$  los procesos de I,II y III del estudio de 10mM y 50mM de la oxidación de glucosa con nanopartículas AuPt.



Figura 60 Densidad de corriente vs concentración de glucosa para AuPd y AuPt.

En este grafica podemos observar la intensidad de pico versus concentración de la especie de interés, en la cual podemos observar los electrodos perfilados presentan una tendencia que no es tan lineal con los electrodos con nanopartículas de AuPd y AuPt, con lo cual podemos atribuir que dichos electrodos pueden ser afectados por dicho envenenamiento a medida que Aumenta la concentración. Como se pudo mostrar en las tablas 5 y 6, la intensidad de corriente empieza a disminuir cuando se aumenta la concentración. Hay que tener en cuenta que unas de las complicaciones en otros estudios sobre la reacción de oxidación de glucosa es sobre el envenenamiento de los electrodos por ciertas especies que se presentan dentro de la reacción, como se ha mencionado anteriormente, las especies originadas de tan solo el platino o paladio, donde cabe mencionar del cual dentro de la reacción de estos metales nobles se involucra el origen de residuos adsorbidos sobre la superficie del electrodo, evitando así la acumulación de óxidos y las especies de OH<sup>-</sup> Adsorbidas sobre la misma.

## CONCLUSIÓN

En el trabajo se sintetizaron diferentes metales nobles para la obtención de las nanopartículas, el cual cabe mencionar que la síntesis empleada fue modificada el tiempo de agregación del tiol, mostrando mejor respuesta en tamaño menores a 5 nm. Esto comparado con el resultado de las nanopartículas elaboradas con el método original, obteniendo partículas menores a 12 nm.

Cabe mencionar que mediante un balance de materia, para la obtención de las nanopartículas de platino y paladio, el método utilizado, no es un método muy eficiente, ya que hay menor rendimiento de este producto.

Las nanopartículas sintetizadas muestran la obtención de la orientación cristalográfica (111) y (200), siendo este una característica principal de las nanopartículas de estos metales, favoreciendo así la actividad catalítica de las nanopartículas.

La actividad electrocatalítica de los electrodos modificados en pasta de grafito con nanopartículas es un mayor que la de los electrodos masivos con al menos un orden de magnitud, además resultó interesante la actividad de los electrodos modificados con AuPt y AuPd como era de esperarse ya que a pesar de su bajo contenido en los metales, este presenta una actividad significativa hacia la reacción de interés.

Variando ciertos parámetros experimentales tales como la concentración de glucosa, velocidades de barrido, la exploración de los potenciales limites, aparentemente existen mecanismos un tanto diferentes por medio del cual se lleva a cabo la reacción de oxidación de la glucosa, como se ha visto en los diferentes electrodos con diferentes metales nobles, obteniendo diferente respuesta en la intensidad de los picos de oxidación así como en la forma del voltamperograma.

Los tres electrodos de pasta de grafito con nanopartículas metálicas, donde podemos apreciar la oxidación de la glucosa a los mismos parámetros, se hacen

evidente de los tres metales, cuál de ellos tiene un comportamiento con mayor significado para la oxidación de la misma, donde el Oro mostró mayor selectividad y actividad así como se observó en las gráficas que tiende a utilizar con al menos un orden de magnitud de diferencia con respecto el masivo, sin embargo con al menos dos tantos referente al Platino y el Paladio.

Utilizando un nuevo electrodo modificado, compuesto de nanopartículas bimetálicas soportadas en carbón vulcan y grafito, como se ha visto en los voltamperogramas, no mostro ninguna actividad en el potencial de interés, es decir -1.2V a 0.9V. Generalizando dichos potenciales. Sin embargo, se observó un efecto catalítico positivo en la oxidación, oxidando la glucosa en un sobrepotencial en una corriente de pico en sentido anódico. 0.16V (Au), -0.2611V (Pd), -0.6845V, -0.3323V (Pt). Lo anterior puede ser indicio de que los electrodos modificados presentan mayor selectividad para la reacción de interés y que alguna manera las oxidaciones posteriores se ven inhibidas, presentándose dicho fenómeno con el electrodo modificado con nanopartículas bimetalicas.

El empleo de pasta de grafito permitió que los nonamateriales empleados puedan ser más eficientes y beneficiosos en sentido económico.

Por todo lo anterior podemos decir que los electrodos modificados puedes ser viables para producir dicha oxidación. Así como el empleo de un segundo metal que permita reducir la cantidad de oro empleado modificando las propiedades catalíticas que puede significar ahorro, en cuestiones económicas, sin embargo los resultados pueden ser afectados por el mismo envenenamiento de dichos materiales empleados.

## **BIBLIOGRAFÍA**

- A.J. Martins, M. B. (s.f.). Platinum Nanoparticles as pH sensor for intelligent packaging. *university of Minho*.
- Arpe., H. J. (2010). *Industrial Organic Chemistry.* Alemánia.: Editorial Wiley-VCH GmbH.
- Balcazar, M. G. (s.f.). Tesis de maestría CIDETEQ (2008).
- cheing, E. G. (2001). Analizing the electroxidation of ethyleneglycol and glucose over platinum-modified gold electrocatalysts in alkaline electrolyte. *Electro*.
- Debika Basu, S. B. (2010). A study on direct glucose and fructose alkaline fuel cell. *Electrochemica acta*, 5775–5779.
- Debika Basu, S. B. (2010). Synthesis and characterization of PtAu/C catalyst for glucose electro-oxidation for the application in direct glucose fuel cell. *department of chemical engineering*, 14923 14929.
- Debika Basu, S. B. (2011). Synthesis and characterization of PteAu/C catalyst for glucose. *international journal o f hydrogen energy*, 14923-14929.

Dongsheng Geng, G. L. (2007). Nanoparticles research. DOI.

- E. Katz, S. A. (2003). Handbook of fuel cells:fundamental, technology and applications. Wiley.
- F.Garin. (2004). Environmental catalysis . Catal. Today, 89,255.
- Glucose Contributors, W. . (2016). *Glucose*. Obtenido de https://en.wikipedia.org/wiki/Glucose
- H., S. F. (2001.). "Elementos de ingeniería de las reacciones químicas". Cap. Catálisis y reactores catalíticos. 3º edición.
- Heller A, F. B. (2008). Electrochmical Glucose sensor and their applications in diabetes. *chem rev*, 2485-2505.

Hosteler. (1998). langmuir vol 14, 1.

Jungang Wang, X. C. (2014). Electrochemical Oxidation and Determination of Glucose in Alkaline Media Based on Au (111)-Like Nanoparticle Array on Indium Tin Oxide Electrode. *Electrochimica Acta*, 174-186.

- Kadirgan, I. B. (1991). The electrocatalytic properties of palladium electrodes for the oxidation od D-glucose un alkaline medium.
- Laffir, B. S. (2010). PtAu/C based bimetallic nanocomposites for non-enzymatic electrochemical glucose detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*.
- Larri A. Larew and Dennis C. Johnson. (1996). J. Electrochem. Soc, 143, 759.
- Loeb, W. (1909). Sugar descomposition. III. *Electrolisis of dextrose. Biochem*, 132-144.
- Lovley, C. S. (2003). Electricity generation by direct oxidation of glucose in mediatorless microbial fuel cells. *Nature Biotechnology*, 1229-1232.
- M. Guerra Balcázar, F. C. (2011). Performance of Au and AuAg nanoparticles supported on Vulcan in a glucose lamaninar membraneless microfuel cell. *J.Power Source*.
- M. J. Climent, A. C. (2011). Chem. Rev., 111, 1072-1133.
- M. Pasta, R. R. (2010). Gold Bulletin . 42-57.
- M.Brust, M. W. (1994). J.Chem Soc. Chem., 7 801.
- M.W. Hsiao, R. A. (1996). J. Electrochem. Soc., , 143, 759.
- Mauro Pastaa, F. L. (2010). Mechanism of glucose electrochemical oxidation on gold surface. *electrochemica acta*, 561–5568.
- Nugent, L. B. (1997). *Electrochim acta*, 43-53.
- O'Mullane, L. B. (2000). Solid state electrochem, 285-297.
- Osawa., k. k. (2006). Journal of electroanalytical chemistry, 299-307.
- S. Ha, R. L. (2005). performance chraracterization of Pd/C nanocatalyst for direct formic acid fuel cell. *J. Power Sources*, 139.
- S.Yang, X. Z. (2008). Nanoparticles supported on functionalized multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) and electrooxidation formic acid. *J.Power Sources*.
- Saunders., A. E. (2003). Growth kinetics and metastability of monodisperse tretaoctylammonium bromide capped gold nanocrystals. *Department chemical engineering*.
- Seol Ji Kim, D.-J. J. (2008). Hybridized suface-plasmon resonance of platinum calloid-adsorbed gold nonospheres. *materials letters*, 151-742.
- W. Vielstich, A. L. (2004). Handbook of fuel cells.

- Y.-C. Wei, C.-W. L.-W. (2010). structure-activity relationship of Pd-Co/C electrocatalysts for oxygen reduction reaction . *J. Hydrogen Energy*.
- Y.-C.Wei, C.-W. I. (2011). Synergistic effect of Co alloying and surface oxidation on oxygen reduction reaction performance for the Pd electrocatalysts. *J.Hydrogen Energy*.
- Z.Liu, L. M. (2006). Nanostructured Pt/C and Pd/C catalysts for direct formic acid fuel cell. *J. Poer Sources*, 161 831.
- A. Larew, L., & Johnson, D. C. (1989). Concentration dependence of the mechanism of glucose oxidation at gold electrodes in alkaline media. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry,* 262(1–2), 167-182.
- Adzic, R. R., Hsiao, M. W., & Yeager, E. B. (1989). Electrochemical oxidation of glucose on single crystal gold surfaces. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 260(2), 475-485.
- Aoun, S. B., Bang, G. S., Koga, T., Nonaka, Y., Sotomura, T., & Taniguchi, I. (2003). Electrocatalytic oxidation of sugars on silver-UPD single crystal gold electrodes in alkaline solutions. *Electrochemistry Communications, 5*(4), 317-320.
- Aoun, S. B., Dursun, Z., Koga, T., Bang, G. S., Sotomura, T., & Taniguchi, I.
  (2004). Effect of metal ad-layers on Au(111) electrodes on electrocatalytic oxidation of glucose in an alkaline solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, *567*(2), 175-183.
- Borkowska, Z., Tymosiak-Zielinska, A., & Shul, G. (2004). Electrooxidation of methanol on polycrystalline and single crystal gold electrodes. *Electrochimica acta, 49*(8), 1209-1220.
- Burke, L. (1994). Premonolayer oxidation and its role in electrocatalysis. *Electrochimica acta, 39*(11), 1841-1848.
- Chen, L., Fujita, T., Ding, Y., & Chen, M. (2010). A Three-Dimensional Gold-Decorated Nanoporous Copper Core–Shell Composite for Electrocatalysis

and Nonenzymatic Biosensing. *Advanced Functional Materials*, 20(14), 2279-2285.

- Cuevas-Muñiz, F. M., Guerra-Balcázar, M., Castaneda, F., Ledesma-García, J., & Arriaga, L. G. (2011). Performance of Au and AuAg nanoparticles supported on Vulcan in a glucose laminar membraneless microfuel cell. *Journal of Power Sources, 196*(14), 5853-5857.
- Cui, Y., Ren, B., Yao, J.-L., Gu, R.-A., & Tian, Z.-Q. (2006). Synthesis of AgcoreAushell Bimetallic Nanoparticles for Immunoassay Based on Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B, 110*(9), 4002-4006.

El-Deab, M. S., Sotomura, T., & Ohsaka, T. (2005). Oxygen reduction at electrochemically deposited crystallographically oriented Au (100)-like gold nanoparticles. *Electrochemistry communications, 7*(1), 29-34.