

Study and characterization of MWCNT / Nafion interface in the presence of different electrochemical probes

Estudio y caracterización de la interfase MWCNT/Nafión en presencia de diferentes sondas electroquímicas

A.A. Arrocha Arcos¹, M. Miranda Hernández*¹

Instituto de Energías Renovables.

Universidad Nacional Autónoma de México.

*Corresponding author: mmh@ier.unam.mx

Abstract

In this paper the optimization of the composition of film electrodes using MWCNT and Nafion is reported. It is shown that the amount of Nafion is important to achieve a stable film. The electrochemical characterization of these electrodes in different electrolytes such as $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ and ascorbic acid (AA) was carried out and the electroactive area was up to four times the geometric area. An optimized film electrode allows the immobilization of enzymatic cofactor FAD and electrodeposition of silver nanometric particles; the stability against several cycles of anodic stripping indicates that particles are trapped into the electrode matrix. The results show that it is possible the design and optimization of MWCNT/Nafion film electrodes that ensure large reaction areas with potential applications in: electrocatalysis, electroanalysis and immobilization of enzymes (macromolecules).

Resumen

En este trabajo se presenta la optimización de la composición de electrodos de película preparados con MWCNT y Nafión, se demuestra que la cantidad de Nafión es importante para lograr una película estable. La caracterización electroquímica de estos electrodos en diferentes electrolitos acuosos, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ y Ácido Ascórbico (AA); permitió evaluar el área electroactiva y se obtiene un aumento de hasta 4 veces el área geométrica. El electrodo de película optimizado permite la inmovilización del cofactor enzimático FAD y el electrodeposición de partículas nanométricas de plata; la estabilidad frente a varios ciclos de redisolución anódica indica que las partículas quedan atrapadas en la matriz del electrodo. Los resultados muestran que es posible el diseño y la optimización de electrodos de película de MWCNT/Nafión que aseguren grandes áreas de reacción con potenciales aplicaciones en electrocatálisis, electroanálisis e inmovilización de enzimas (macromoléculas).

1. Introducción

Hoy en día se han publicado gran cantidad de reportes relacionados con el uso de nanotubos de carbono multipared (MWCNT) en los temas de electroanálisis, electrocatálisis, inmovilización de enzimas y como material de electrodo para celdas de combustible [1-2]. Cuando se emplean materiales de carbono como electrodos de película (CFE); llama la atención que en su elaboración

se describen diferentes composiciones. Es decir, además del material de carbono, se utiliza un agente dispersante (binder) del cual se argumenta que facilita su aplicación y asegura buena adherencia en los colectores de corriente. Los dispersantes más comunes pueden ser solventes: dimetilsulfoxido (DMSO), dimetilformamida (DMF), etanol y metanol. También se reportan polímeros tales como: Nafión, polianilinas, polipirroles y quitosan. Considerando un tipo de dispersante, se reportan diferentes relaciones de material de carbono/dispersante, aún para aplicaciones similares [3-7]. Esta variedad muestra el interés de la comunidad científica por mejorar el desempeño de estos electrodos. Sin embargo, es importante considerar que las diversas aplicaciones involucran procesos en la interfase electrodo/electrolito, por lo tanto, está claro que el comportamiento y respuesta de cada interfase depende de su composición.

De lo anterior se deriva la necesidad de contar con un electrodo de composición fija que pueda asegurar una catálisis estable, alta sensibilidad, con áreas activas que impacten positivamente en la capacidad catalítica, y que además permita la inmovilización de enzimas. Considerando que uno de los dispersantes más usados en la elaboración de CFEs con MWCNT es el Nafión, en este trabajo se reporta la caracterización de electrodos de película de nanotubos de carbono multipared MWCNT/Nafión. Se optimiza su composición, mediante el seguimiento de las respuestas voltamperométricas obtenidas con diferentes sistemas electrolíticos. También se realiza la inmovilización del cofactor enzimático FAD y el electrodeposición de partículas de plata. Con esto se pretenden explorar sus potenciales usos como soportes de catalizadores químicos y/o biológicos.

2. Estudio electroquímico de películas de Nafión

El Nafión (Perfluorinated ion-Exch RSN 5 % en peso en alcohol) es un ionómero desarrollado por Dupont [8], ampliamente utilizado como membrana en celdas de combustible, y que mezclado con solventes como alcoholes de cadena corta permite la dispersión de MWCNT y formar películas. Dada su naturaleza polimérica, se cree que ofrece una matriz en la cual el material de carbono se soporta, además de facilitar la adherencia al colector. Para describir el papel que desempeña como componente en CFE, se prepararon películas de Nafión de diferente

composición (Tabla 1), se aplica 1 μL sobre carbono vítreo (GC) de área geométrica de 0.07 cm^2

Tabla 1. Composición de las películas de Nafión.

Table 1. Composition of Nafion films.

Película de Nafión	Composición Nafión % (peso/vol.)
NF1	0.025
NF2	0.05
NF3	0.2

La respuesta de voltamperometría cíclica obtenida en $10\text{ mM } [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/ 1\text{ M KCl}$ a 200 mV/s , correspondiente a las películas de Nafión, se muestra en la Figura 1 y se compara con la respuesta del electrodo de GC libre. Para GC y la película NF1, se describe la respuesta típica de reducción/oxidación del ion ferricianuro (Reacción 1); aunque en NF1 estos procesos tienen menor corriente y los potenciales del máximo de corriente se muestran muy desplazados (irreversibilidad). Mientras que las películas NF2 y NF3 no muestran corriente apreciable. Las respuestas de la Figura 1 indican que la película se distribuye de manera diferente tal que bloquea la superficie del electrodo de GC y esto depende de su concentración. El hecho que las películas de Nafión bloqueen la superficie del electrodo colector indica que, en los electrodos de película de carbono (CFE,) las respuestas electroquímicas observadas corresponden exclusivamente al material de carbono utilizado

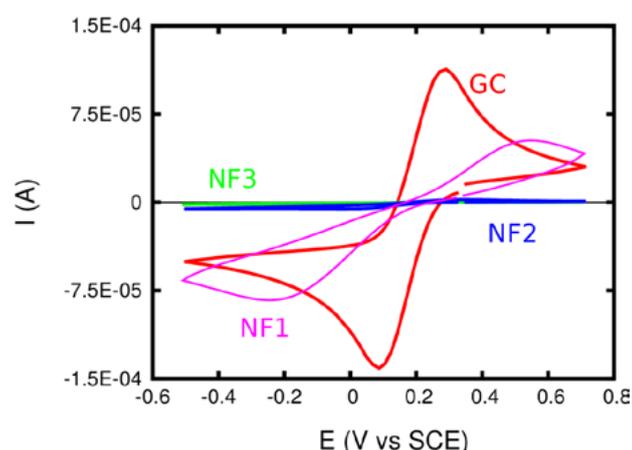
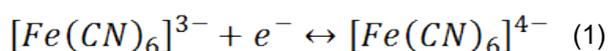


Figura 1. Respuesta de voltamperometría cíclica obtenida en $10\text{ mM } [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/ 1\text{ M KCl}$, 200 mV/s , correspondiente a las películas de Nafión.

Figure 1. Cyclic Voltammetry response obtained in $10\text{ mM } [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/ 1\text{ M KCl}$, 200 mV/s corresponding to Nafion films.

3. Estudio electroquímico de electrodos de película MWCNT/Nafión (MWCFE)

Los nanotubos de carbono multipared (MWCNT) usados en este estudio son de origen comercial con 95% de pureza, longitud entre $5\text{--}15\ \mu\text{m}$, diámetro interno $2\text{--}7\text{ nm}$ y diámetro externo 10 nm . Los MWCNT se trataron por reflujo en 100 ml de HNO_3 al 60% durante 24 horas, y fueron lavados y neutralizados

con agua Mili-Q. Se elaboraron electrodos de película con diferente cantidad de nanotubos y Nafión con concentraciones 0.05 y 0.2%. En la Tabla 2 se muestra su composición, además la nomenclatura con la cual se hará referencia en el texto.

Tabla 2. Composición de los electrodos de película MWCNT/Nafión (MWCFE)

Table 2. Composition of MWCNT/ Nafion film electrodes (MWCFE).

Tipo de electrodo	MWCNT (mg)	Composición Nafión % (peso/vol.)
MWCFE1	1	0.05
MWCFE2	3	0.05
MWCFE3	1	0.2
MWCFE4	3	0.2

La comparación de la respuesta voltamperométrica obtenida en $10\text{ mM } [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/ 1\text{ M KCl}$ a 200 mV/s entre los electrodos MWCFE y GC libre se muestra en la Figura 2. Se observa que las corrientes de pico tanto de reducción como de oxidación (I_{pc} , I_{pa} , respectivamente) para MWCFE1 son ligeramente mayores que las respuestas del GC. Así mismo, un aumento de la cantidad de nanotubos en MWCFE2, resulta en un aumento de las corrientes de pico que superan a GC, además de ligeras contribuciones capacitivas, originadas por la presencia de grupos oxigenados en los nanotubos, producto del tratamiento químico. Para MWCFE3 y MWCFE4 no se observan cambios apreciables con respecto al GC.

La relación de I_p vs. $v^{1/2}$ (v : velocidad de barrido) es una relación lineal definida por la ecuación de Randles-Sevcik [9], mediante la cual se evalúa el área electroactiva de cada electrodo considerando las respectivas respuestas a diferentes velocidades de barrido (no mostradas). En la Tabla 3 se observa un aumento, hasta cuatro veces más grande que el área geométrica del GC. Estos resultados son muy importantes, y hay que recordar que una de las ventajas que brindan los materiales nanoestructurados es precisamente aprovechar su gran área, siendo pocos los trabajos que reportan el aumento de área electroactiva más allá del doble no más del doble con respecto al área geométrica [1-3].

Tabla 3. Valores de área electroactiva (A) y E_p

Table 3. Electroactive area (A) and E_p values.

MWCFE	A (mm^2)/ [$\text{Fe}(\text{CN})_6$] $^{3-}$	ΔE_p (mV)/ [$\text{Fe}(\text{CN})_6$] $^{3-}$	A (mm^2)/ [$\text{Ru}(\text{NH}_3)_6$] $^{3+}$	A (mm^2)/ AA
MWCFE1	21	100	-	-
MWCFE2	28	100	9.3	13.9
MWCFE3	19	192	-	-
MWCFE4	22	100	-	10.33
GC	7	100	7	9.8

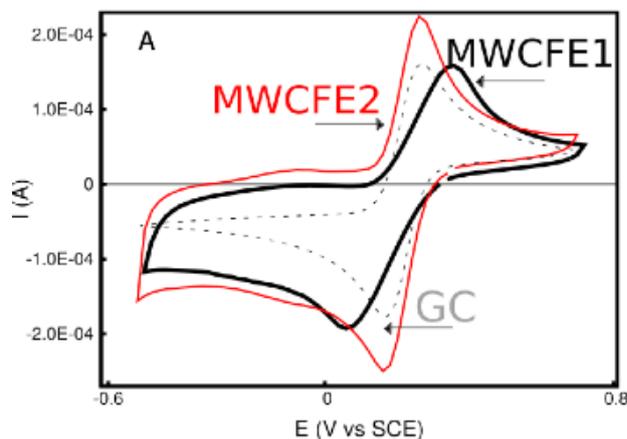


Figura 2. Comparación de la respuesta voltamperométrica obtenida en 10 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ /1M KCl a 200 mV/s, correspondiente a los electrodos indicados en la figura.

Figure 2. Comparison of voltammetric response obtained in 10 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ /1M KCl at 200 mV/s, corresponding to the electrodes in the figure.

Por otra parte, en el contexto de la electroquímica se requiere evaluar la reversibilidad de la reacción redox involucrada (Reacción 1). Para una reacción reversible de transferencia de un electrón, se define $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} \cong 59$ mV, donde E_{pa} y E_{pc} son los potenciales de pico anódico y catódico, respectivamente. De los resultados de la Figura 2 se obtiene ΔE_p , que se reporta en la Tabla 3. Si bien los valores distan de lo requerido para la reversibilidad, se puede considerar que los MWCFE son buenos materiales de electrodo, siendo el electrodo MWCFE2 el que muestra mayor área y, por tanto, el seleccionado para continuar el estudio con otros sistemas electrolíticos.

4. Estudio de electroquímico del electrodo MWCFE2

La respuesta de voltamperometría correspondiente al MWCFE2 en el sistema 10 mM $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ /1M KCl a diferentes velocidades de barrido se muestra en la Figura 3. De estas respuestas se evalúa el área electroactiva de la manera que se describió en la sección anterior, y se reportan en la Tabla 3. Se observa que MWCFE2 sigue presentando el mayor valor de área electroactiva.

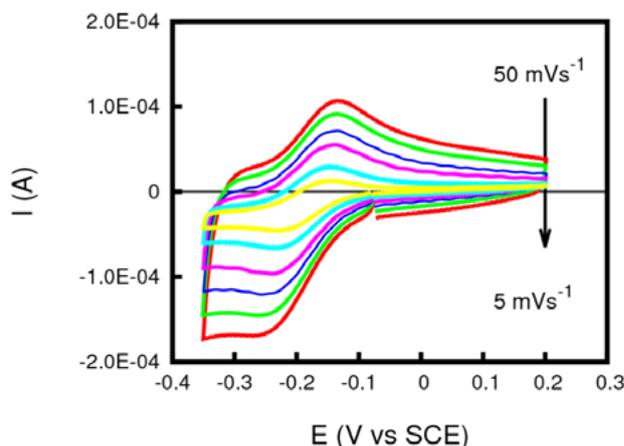


Figura 3. Voltamperometría cíclica correspondiente al MWCFE2 en el sistema 10 mM $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ /1M KCl a diferentes velocidades de barrido indicadas en la figura.

Figure 3. Cyclic Voltammetry corresponding to MWCFE2 in 10 mM $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ /1M KCl at different scan rates indicated in the figure.

Uno de los usos de los MWCNT es en sensores para aprovechar su gran área activa, para evaluar el electrodo MWCFE2 en tales aplicaciones, se eligió el sistema 10 mM AA /1M de KCl/ 100 mM KH_2PO_4 / KH_2PO_4 a pH =7. Se evaluó el área electroactiva a diferentes velocidades de barrido, siguiendo la metodología descrita en [9]. La Tabla 3 reporta los valores, MWCFE2 muestra el valor mayor en comparación con otros electrodos. Es importante observar que el electrodo optimizado (MWCFE2) siempre presenta los valores mayores de área en diferentes electrolitos.

El electrodo MWCFE2 se evaluó como sensor, al realizar adiciones al estándar. La Figura 4 muestra la respuesta de barrido lineal correspondiente al agregar adiciones de AA al sistema 1M de KCl/ 100 mM KH_2PO_4 / KH_2PO_4 a pH =7, hasta una concentración total de 10 mM AA. Se obtuvo una sensibilidad de 1.82×10^{-8} Acm²/M. Es importante mencionar que para tener un punto de comparación se consideró el trabajo de Kumar y Beckett [10], es decir, se elaboró un electrodo MWCNT/Nafion reportado y al ser evaluado se obtuvo una sensibilidad de 0.938×10^{-8} Acm²/M, por lo tanto MWCFE2 es dos veces más sensible.

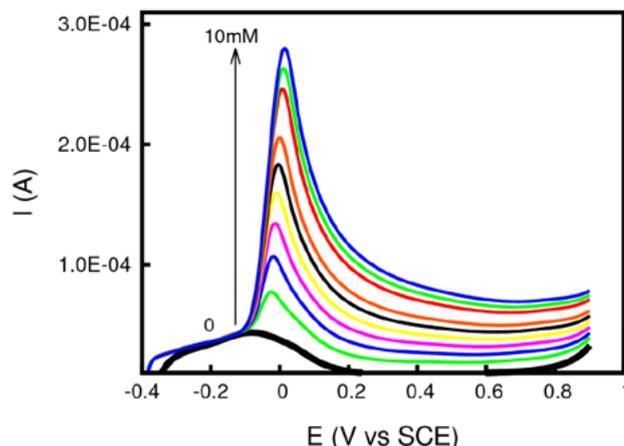


Figura 4. Respuesta de barrido lineal de potencial para diferentes adiciones de AA al sistema 100 mM KH_2PO_4 / KH_2PO_4 , 1M KCl a pH =7, hasta una concentración total de 10 mM.

Figure 4. Response of linear sweep potential corresponding to different additions of AA into 100 mM KH_2PO_4 / KH_2PO_4 , 1M KCl solution at pH =7, until 10mM.

Actualmente, se ha reportado el uso de MWCNT como matrices para soportar catalizadores metálicos dispersos y de esta manera aumentar el área de reacción [11-12]. Con la finalidad de evaluar la aplicación de MWCFE2 para estos fines, se estudio el electrodeposición de plata a partir del sistema 1mM AgNO_3 /1M KNO_3 . Mediante voltamperometría cíclica se determinó el intervalo de potencial donde se lleva a cabo el electrodeposición. Posteriormente se seleccionó un valor de -0.3 V vs. SSE y se aplicó durante 30 s para obtener partículas de plata. En la Figura 5A se comparan las imágenes de SEM correspondientes al electrodo MWCFE2 sin y con depósito de plata. Se observan claramente partículas de tamaño nanométrico totalmente dispersadas. Para evaluar la estabilidad de las partículas depositadas, se llevó a cabo una redisolución anódica en una

disolución con concentración 100 mM fosfatos/1 M KCl MWCFE2 a pH 7 mediante un barrido de potencial en dirección positiva respecto al OCP (-0.5 V). Se muestra que durante 30 ciclos en la solución libre de plata el depósito no se disuelve. Esto indica que la plata se ha quedado atrapada en la matriz de nanotubos (Figura 5B).

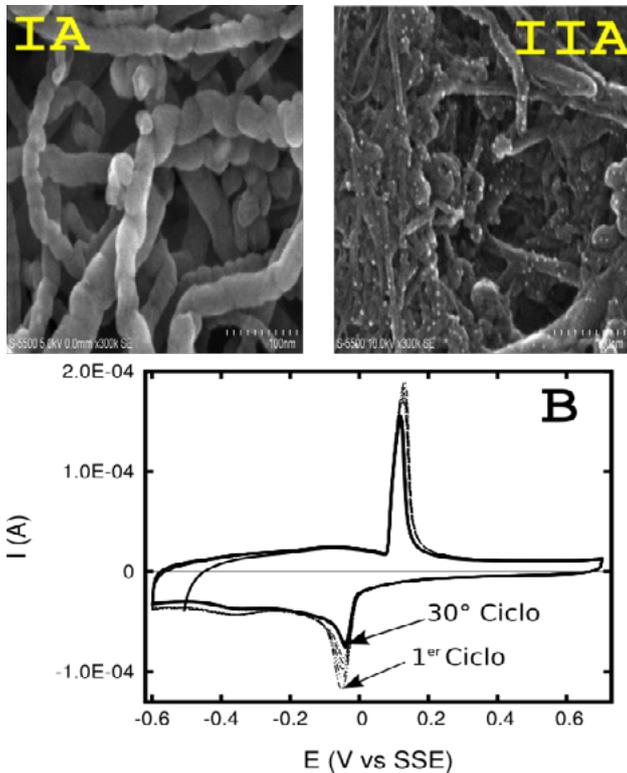


Figura 5. Imágenes de SEM correspondientes al electrodo MWCFE2 sin (IA) y con depósito de plata (IIA), (B) barrido de potencial de redisolución anódica iniciado en -0.5 V en dirección positiva, en una disolución con concentración 100 mM fosfatos/1 M KCl a pH =7.

Figure 5. SEM images corresponding to MWCFE2 electrode without (IA) and with silver (IIA), (B) sweep potential of anodic stripping, started in -0.5 V to positive direction in 100 mM phosphate/1 M KCl solution at pH =7.

La inmovilización de enzimas con propiedades redox se ha vuelto relevante para diversas aplicaciones sean analíticas, bioceldas ó sistemas híbridos de biocatálisis, entre otros [1-2]. Específicamente la inmovilización del cofactor enzimático FAD (Flavina Adenina Mononucleótido) ha sido reportada frecuentemente debido a su respuesta electroquímica reversible y se ha convertido en un sistema “modelo” para evaluar interfases de materiales de carbono [5]. En este trabajo, se realizó una incubación de 4 horas de 140 μ M (FAD), 14 μ M carbodiimida (EDC) en una disolución con concentración 100 mM fosfatos /1M KCl pH=7. Posteriormente, se dejó desorber por un día y se aplicó agitación durante 2 horas a 1000 rpm. Finalmente, se realizó un lavado para remover el excedente (en buffer) durante 12 horas. La Figura 6 muestra la respuesta obtenida en el intervalo de -0.6 a 0.55 V vs. SCE con una velocidad de barrido de 5mV/s en una disolución con concentración 100 mM de fosfatos/1 M KCl, pH 7. La respuesta obtenida en -0.48 V (aprox.) corresponde a la reducción/oxidación del cofactor FAD. La forma bien definida indica que se encuentra formando un enlace

covalente promovido por la molécula de EDC debido al enlace amida entre los carboxilos del MWCFE2 con la amina primaria de la molécula de FAD. Es importante señalar la presencia de otros procesos de oxidación y reducción en el intervalo -0.3 a 0.05 V vs. SCE asociados a los grupos oxigenados del material de carbono. Estos procesos no interfieren en el comportamiento del cofactor.

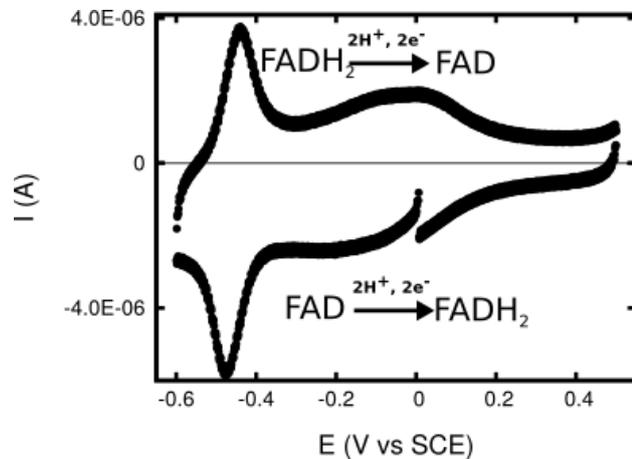


Figura 6. Voltamperometría cíclica correspondiente a la inmovilización del cofactor enzimático FAD en una disolución con concentración 100 mM fosfatos/1 M KCl a pH 7 y 5 mV/s. de velocidad de barrido

Figure 6. Cyclic voltammetry corresponding to the immobilization of the enzymatic cofactor FAD in 100 mM phosphate/1M KCl solution, at pH = 7, 5 mV/s.

5. Conclusiones

Se demostró que el Nafión bloquea la superficie del electrodo colector, este hecho es importante porque asegura que las respuestas de corriente observadas correspondan exclusivamente al material de carbono utilizado en la preparación de los CFE. Los resultados muestran que es posible el diseño y la optimización de electrodos de película de MWCNT con potenciales aplicaciones como soporte de catalizadores químicos y/o biológicos que aseguren grandes áreas de reacción.

6. Agradecimientos

Este trabajo se realizó con el financiamiento del proyecto PAPIIT-DGAPA-UNAM (IN201815). Los autores agradecen al Ing. Rogelio Morán Elvira por el apoyo técnico en la obtención de las imágenes de SEM. Andrés A. Arrocha Arcos agradece la beca otorgada por el CONACYT para estudios de Doctorado.

7. Bibliografía

- [1] Shi J, Claussen JC, McLamore ES, ul Haque A, Jaroch D, Diggs AR. A comparative study of enzyme immobilization strategies for multi-walled carbon nanotube glucose biosensors. *Nanotechnology* 2011; 22(35):355502.
- [2] Carrara S, Baj-Rossi C, Boero C, De Micheli. G. Do Carbon Nanotubes contribute to Electrochemical Biosensing. *Electrochimica Acta* 2014; 128:102–112.
- [3] Salinas-Torres D, Huerta F, Montilla F, Morallón E. Study on electroactive and electrocatalytic surfaces of single walled carbon nanotube-modified electrodes.

Electrochimica Acta 2011; 56(5):2464–2470.

[4] Guo RX, Xu Q, Wang DY, Hu XY. Trace determination of clenbuterol with an MWCNT-Nafion nanocomposite modified electrode. *Microchimica Acta* 2008; 161(1-2):265–72.

[5] Zhao HZ, Sun JJ, Song J, Yang QZ. Direct electron transfer and conformational change of glucose oxidase on carbon nanotube-based electrodes. *Carbon* 2010; 48(5):1508–14.

[6] Zolgharnein J, Shariatmanesh T, Babaei A. Multivariate optimization of a new 4-chlorophenol sensor fabricated by modification of glassy carbon electrode using Ni(OH)₂ nanoparticles-carbon nanotubes (NNH-MWCNTs). *Sensors Actuators B Chem* 2013; 186:536-544.

[7] Goldman D, Lellouche JP. An easy method for the production of functional polypyrrole/MWCNT and polycarbazole/MWCNT composites using nucleophilic multi-walled carbon nanotubes. *Carbon* 2010; 48:4170–7.

[8] Mauritz K, Moore RB. State of understanding of nafion. *Chemical Reviews* 2004; 104(10):4535–85.

[9] Bard AJ, Faulkner LR. *Potential Sweep Methods In: Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*. Second. Harris D, editor. John Wiley & Sons, Inc.; 2001 p.248-278

[10] Kumar S, Vicente-Beckett V. Glassy carbon electrodes modified with multiwalled carbon nanotubes for the determination of ascorbic acid by square-wave voltammetry. *Beilstein J Nanotechnology* 2012; 3(1):388–96.

[11] Tsai YC, Hsu PC, Lin YW, Wu TM. Electrochemical deposition of silver nanoparticles in multiwalled carbon nanotube-alumina-coated silica for surface-enhanced Raman scattering-active substrates. *Electrochemical communications* 2009; 11(3):542–5.

[12] Dong RX, Shih P-T, Shen SY, Lin JJ. Polymer-assisted dispersion of carbon nanotubes and silver nanoparticles and their applications. *RSC Advances* 2013; 3(44):22436.