

**Centro de Investigación Científica y de Educación
Superior de Ensenada, Baja California**



**Maestría en Ciencias
en Nanociencias**

**Diseño y fabricación de un sensor electroquímico basado en
nanoestructuras unidimensionales de óxido de rutenio**

Tesis

para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
Maestro en Ciencias

Presenta:

Lizeth Alvarez Villa

Ensenada, Baja California, México
2021

Tesis defendida por

Lizeth Alvarez Villa

y aprobada por el siguiente Comité

Dr. Hugo Alejandro Borbón Núñez

Director de tesis

Miembros del comité:

Dr. Luis Antonio Ríos Osuna

Dr. Abraham Marcelino Vidal Limón

Dr. Víctor Julián García Gradilla



Dr. Sergio Fuentes Moyado

Coordinador del Posgrado en Nanociencias

Dra. Rufina Hernández Martínez

Directora de Estudios de Posgrado

Lizeth Alvarez Villa © 2021

Queda prohibida la reproducción parcial o total de esta obra sin el permiso formal y explícito del autor y director de la tesis.

Resumen de la tesis que presenta **Lizeth Alvarez Villa** como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Nanociencias.

Diseño y fabricación de un sensor electroquímico basado en nanoestructuras unidimensionales de óxido de rutenio

Resumen aprobado por:

Dr. Hugo Alejandro Borbón Núñez
Director de tesis

Este trabajo de tesis consistió en el diseño y fabricación de un sensor electroquímico a base de nanoestructuras unidimensionales (nanotubos y nanocables) autosoportadas de óxido de rutenio, para la detección de peróxido de hidrógeno. La fabricación del nanomaterial se realizó por la técnica de electrodeposición, usando RuCl_3 como precursor y una amperometría lineal a un voltaje constante de $-0.69 \text{ V vs Ag/AgCl}$, variando la carga desde 2 a 8 C. Además se emplearon dos tipos de plantillas de sacrificio: membranas de alúmina anodizada (AAO) y membranas de policarbonato, con un tamaño de poro de 100 nm y 200 nm. Posterior al depósito las plantillas se eliminaron de las siguientes maneras: las de AAO se disolvieron con una solución de NaOH 3 M, y las de policarbonato con dos métodos distintos: disolviendo en diclorometano puro y por medio de un tratamiento térmico a $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Los materiales se caracterizaron morfológicamente mediante Microscopía Electrónica de Barrido y Microscopía Electrónica de Transmisión, donde se observó un crecimiento favorecido de los nanotubos empleando plantillas de AAO, mientras que, al utilizar membranas de policarbonato, se observó un crecimiento preferencial de nanocables. Del análisis químico realizado con Espectroscopía Foelectrónica de Rayos X y Espectroscopía de Dispersión de Energía de Rayos X, se determinó que se tiene una mezcla de especies de rutenio, principalmente especies oxidadas de rutenio. El análisis estructural por Difracción de Electrones de Área Selecta arrojó un material policristalino de compuesto de cristales de Ru y RuO_2 . Para la fabricación del sensor, se utilizaron cintas de cobre y de carbono como colectores de electrones. Se realizó la caracterización electroquímica mediante voltametría cíclicas de -1 a 1.5 V vs Ag/AgCl en solución 0.1 M de PSB, a un pH de 7.4. Se concluyó que la de cinta de carbono tiene mejor sinergia con la respuesta del material debido a su baja electroactividad hacia el H_2O_2 a comparación con la cinta de cobre. Además, se pudo confirmar que las nanoestructuras unidimensionales autosoportadas de RuO_x pueden detectar electroquímicamente al H_2O_2 , presentando cambios en la corriente catódica y anódica proporcional a su concentración. Se determinó un límite de detección de $93 \text{ } \mu\text{M}$ y una sensibilidad de $6.12 \times 10^{-3} \frac{\mu\text{A}}{\mu\text{M cm}^2}$.

Palabras Clave: Detección de peróxido de hidrogeno, nanoestructuras unidimensionales, nanotubos, nanocables, óxido de rutenio, sensor electroquímico.

Abstract of the thesis presented by **Lizeth Alvarez Villa** as a partial requirement to obtain the Master of Science degree in Nanoscience.

Design and fabrication of an electrochemical sensor based in Ruthenium Oxide unidimensional nanostructure

Abstract approved by:

Ph D. Hugo Alejandro Borbón Núñez
Thesis Director

This thesis consists in the fabrication and design of an electrochemical sensor based in self-supported Ruthenium Oxide unidimensional nanostructures for Hydrogen Peroxide detection. Two types of templates were used to growth unidimensional nanomaterials: Anodized Aluminum Oxide (AAO) and polycarbonate membranes, with 100 and 200 nm pore sizes. The nanostructures were fabricated by electrodeposition using RuCl_3 as precursor and a constant voltage of -0.69 V vs Ag/AgCl, with different amounts of depositions charge, from 2 to 8 C. The AAO templates remotion were performed using a 3 M NaOH, and for polycarbonate templates were used two routes: dissolved by pure dichloromethane and by a thermal treatment at 500°C . The materials were morphological analyzed by Scanning Electron Microscopy and Transmission Electron Microscopy, observing in general, that the 100 and 200nm RuO_x -AAO nanostructures present nanotube shape, in contrast with 100 nm RuO_x -polycarbonate nanostructures have nanowire grown preference. The chemical characterization was performance with X-ray Photoelectron Spectroscopy and Energy Dispersive spectroscopy, obtained a mix of Ruthenium and Ruthenium Oxide species, with predominance of oxides. The structural analysis by Selected area Diffraction determined a polycrystal material with mix of Ru and RuO_2 crystals. Were used Copper and Carbon tapes as electron collector for the sensor. The electrochemical characterization was performed in a 0.1 M in PSB at 7.4 pH solution, using cyclic voltammetry with range of -1 to 1.5 V vs. Ag/AgCl, in which ones could be determined that the C-tape present a better synergy with RuO_x nanostructure than Cu-tape, because present a lower electroactivity towards H_2O_2 than Cu-tape. Also was analyzed the sensor performance in H_2O_2 detection, showing a proportional change in the cathodic and anodic current with the H_2O_2 concentration, as well as a detection limit of $93 \mu\text{M}$ and a sensibility of $6.12 \times 10^{-3} \frac{\mu\text{A}}{\mu\text{M cm}^2}$.

Keywords: Electrochemical sensor, hydrogen peroxide detection, nanostructure unidimensional, nanotubes, nanowires, Ruthenium Oxide.

Dedicatoria

Este trabajo está dedicado a mi familia, principalmente a mis padres Dalia Villa Espinoza y German Gerardo Alvarez Portillo, por la educación y cariño que he recibido de ustedes durante toda mi vida, que me ha hecho la persona que soy ahora. De igual manera a mis hermanos German y Eduardo Alvarez Villa, por estar ahí cuando siempre que los necesito.

Agradecimientos

Al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada (CICESE), al Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN) y a la Universidad Autónoma de Baja California (UABC), por brindarme las instalaciones, equipos, material y los conocimientos necesarios para la realización de este trabajo de tesis.

A mi director de tesis Hugo Alejandro Borbón Núñez por permitirme ser su alumna, así mismo, darme la atención necesaria, brindándome su experiencia y respaldarme en mis ideas descabelladas.

A mis sinodales el Dr. Víctor Julián García Gradilla, el Dr. Abraham M. Vidal Limón y el Dr. Luis Antonio Ríos Osuna, por compartirme su tiempo para dar seguimiento al proyecto y la revisión de la escritura tesis. De igual manera, por brindarme sus valiosas retroalimentaciones llenas de sabiduría y la facilitación de equipo y material.

A los técnicos Israel Gradilla Martínez, Francisco Medina Ruiz, David Alejandro Domínguez Vargas y Roberto Carlos Carrillo Torres, por auxiliarme en la caracterización morfológica, estructural y química de mi material.

Al Dr. José Manuel Romo Herrera y al Dr. Gabriel Alonso Nuñez, por proporcionarme las instalaciones y equipos necesarios para la realización del proyecto.

Al Ing. Fernando Solorio Soto, al M.C. Jorge Luis Vázquez, al M.C. Irving Brian Becerril Castro, a la Ing. Daniela Fausto y a la M.C. Adriana Sigüenza, por su asistencia técnica en los procesos de fabricación, caracterización y tratamiento de datos.

A mi familia que me ha dado todo en esta vida y han sido una parte indispensable para la culminación de esta etapa de mi carrera. A mis compañeros y amigos que me han acompañado en todo el proceso haciéndolo más ameno e interesante.

Al M.C. Eduardo Hernández Wagner por ser la que persona que siempre me apoya incondicionalmente y está ahí para mí.

A CONACYT por su apoyo económico a través de la beca No. 912228. A los proyectos PAPIIT N110018, IN112117, IA104120, IN113219, IN1032020 y IG200320; 272894 - CONACYT FORDECYT - NanoFab; Ciencia básica CONACYT A1-S-26789 – GS, A1-S-21084 y A1-S-21323.

Tabla de contenido

Resumen en español	ii
Resumen en inglés	iii
Dedicatoria	iv
Agradecimientos	v
Lista de figuras	viii
Lista de tablas.....	x
Capítulo 1. Introducción.....	1
1.2 Objetivos	3
1.2.1 Objetivo general.....	3
1.2.2 Objetivos específicos.....	3
Capítulo 2. Antecedentes	5
Capítulo 3. Marco teórico	10
3.1 Nanotecnología	10
3.1.1 Tipos de nanomateriales por dimensionalidad.....	10
3.1.2 Nanoestructuras 1-D	11
3.1.3 Arreglos de estructuras unidimensionales (autosoportadas).....	12
3.2 Técnicas de caracterización de materiales.....	12
3.2.1 Microscopio electrónico de barrido (SEM)	12
3.2.2 Microscopio electrónico de transmisión.....	13
3.2.3 Patrones de difracción y difracción de electrones de área selecta (SAED).....	14
3.2.4 Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X	15
3.2.5 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos (XPS)	16
3.3 Técnicas de fabricación del material.....	16
3.3.2 Electrodeposición con plantilla de sacrificio	17
3.4 Aspectos electroquímicos y técnicas de caracterización	19
3.4.1 Celda electroquímica.....	19
3.4.2 Arreglos experimentales y electrodos.....	20
3.4.2.1 Electrodo de referencia.....	20
3.4.2.2 Electrodo de trabajo.....	21

3.4.3 Utilizar de las soluciones electrolíticas.....	23
3.4.4 Potencial de circuito abierto	23
3.4.5 Voltametría cíclica	24
3.4.6 Cronoamperometría.....	25
3.5 Sensores	26
3.5.1 Sensores químicos.....	26
3.5.2 Sensores electroquímicos	28
3.5.3 Sensores amperométricos.....	28
3.5.4 Detección electrocatalítica.....	29
3.5.5 Selectividad y sensibilidad.....	31
3.5.5.1 Interferencia y selectividad	31
3.5.5.2 Determinación del límite de detección y sensibilidad	32
Capítulo 4. Metodología.....	34
4.1 Síntesis de los nanomateriales.....	34
4.2 Preparación para las muestras TEM.....	35
4.3 Caracterización del material	36
4.4 Fabricación del sensor.....	36
4.4 Mediciones electroquímicas	36
Capítulo 5. Resultados y discusión de resultados	38
5.1 Síntesis de las nanoestructuras de óxido de rutenio con plantillas de sacrificio.....	38
5.1.1 Plantillas de sacrificio de policarbonato.....	38
5.1.2 Membranas de alúmina anodizada	45
5.2 Caracterización electroquímica.....	54
5.2.1 Sensor AAO 100 nm con cinta de cobre.....	54
5.2.1.1 Caracterización electroquímica y detección de H ₂ O ₂	54
5.2.1.2 Curva de calibración para la detección de peróxido de hidrogeno	57
5.2.2 Sensor AAO 100 nm con cinta de carbono.....	58
5.2.2.2 Curva de calibración para la detección de peróxido de hidrogeno	59
Capítulo 6. Conclusiones	61
Literatura citada	63
Anexos.....	69

Lista de figuras

- Figura 1.** Síntesis de nanotubos de RuO₂ por plantillas de AAO. Tomada y modificada, (Cho et al., 2013)..9
- Figura 2.** Esquema de los nanomateriales 0-D, 1-D, 2-D y 3-D. Tomado y modificado de (Dhar Malhotra y Azahar Ali, 2018).11
- Figura 3.** Diagrama de señales secundarias producidas en el Microscopio electrónico de Transmisión. (Tomada y modificada de Williams & Carter, 2009)14
- Figura 4.** a) Dependencia de la corriente de reducción vs. el tiempo en un depósito potenciostático de oro en una membrana nanoporosa y b) imagen representativa de las cuatro partes del depósito: I) Corriente de carga de doble capa; II) leve incremento en la corriente que representa el relleno de los poros con oro; III) incremento precipitoso en la corriente que corresponde a la formación de tapas semiesféricas; IV) corriente constante que corresponde a la formación de una película plana.....18
- Figura 5.** Esquema de celda electroquímica básica, con un ánodo (derecha) que es donde ocurre la oxidación y un cátodo (izquierda) donde se lleva a cabo la reducción.....20
- Figura 6.** Esquema del electrodo de referencia de Ag/AgCl con (1) un tubo conector, (2) un alambre de plata, (3) plata recubierta con AgCl, (4) solución de KCl, (5) Tapara la para reposición de KCl y (6) vidrio poroso.22
- Figura 7.** Esquema de señal de excitación triangular.....25
- Figura 8.** Esquema del principio general de electrocatálisis mediada por un mediador-electrodo modificado: a) Sobrepotencial por la oxidación directa del sustrato reducido S_{Red} a un producto oxidado P_{Ox}; b) Comportamiento electroquímico del par redox con el mediador (M_{Ox}/M_{Red}) que se caracteriza por una cinética de transferencia rápida de electrones; c) transformación electroquímica de S_{Red} a P_{Ox} por la interacción del mediador inmovilizado en la superficie del electrodo. (Tomada de Walcarius et al., 2014).....30
- Figura 9.** Celda electroquímica de teflón.34
- Figura 10.** Plantilla de policarbonato después de realizar depósitos de óxido de rutenio a diferentes cargas: a) 2 C, b) 4 C, c) 6 C, d) 8 C.....38
- Figura 11.** Imágenes de SEM de las estructuras autosoportadas de RuO_x fabricadas con membranas de policarbonato con distintos métodos de eliminación de plantilla, a) con diclorometano y b) tratamiento termino a 500 °C con rampa de calentamiento de 3 °C/min.....39
- Figura 12.** Imágenes TEM de las estructuras unidimensionales fabricadas con plantillas de policarbonato con tamaño de poro de 100 nm, a) y b) con 8 C de depósito, c) y d) con 4 C.....40
- Figura 13.** Análisis químico lineal y por mapeo en muestra fabricada con policarbonato con 8 C de depósito. a) Nanocable RuO_x y la franja analizada, b) mapeo químico del Ru, c) mapeo químico del O, d) análisis lineal del nanocable donde color rojo es rutenio y azul oxígeno.41
- Figura 14.** Análisis SAED de muestra fabricada con policarbonato y 4 C de depósito.....42

Figura 15. Espectros XPS de muestras fabricadas con policarbonato, a) espectro completo, b) Ventana de alta resolución Ru 3p, c) ventana de alta resolución C 1s-Ru 3d, d) ventana O 1s de alto resolución.....	43
Figura 16. Gráficos de análisis TGA de las muestras con a) 2 C, b) 4 C, c) 6 C y d) 8 C.	44
Figura 17. Micrografías SEM de las estructuras fabricadas con membranas AAO 200 nm a diferentes cargas: a) 2 C, b) 4 C, c) 6 C y d) 8 C.	45
Figura 18. Micrografías SEM de las estructuras fabricadas con membranas AAO 100 nm a diferentes cargas: a) 2 C, b) 4 C, c) 6 C y b) 8 C.	46
Figura 19. Imágenes del microscopio electrónico de barrido de efecto campo de muestras fabricadas con plantillas AAO 100 nm, a y b) 2 C de depósito, c y d) 4 C de depósito.....	47
Figura 20. Imágenes del microscopio electrónico de barrido de efecto campo de muestras fabricadas con plantillas AAO 100 nm, a y b) 6 C de depósito, c y d) 8 C de depósito.....	48
Figura 21. Histograma de espesor de pared muestra de 8 C AAO 100 nm.	49
Figura 22. Análisis TEM de las nanoestructuras fabricadas con plantillas AAO, a y b) 200 nm tamaño de poro 8 C de carga; c y d) 200 nm tamaño de poro 100 nm y 4 C.	50
Figura 23. Imágenes TEM de estructuras de nanotubos autosoportado de rutenio, a) 200 nm 8 C y b) 100 nm 4 C.....	51
Figura 24. Análisis químico lineal y por mapeo en muestra fabricada con AAO con 8C de depósito, a) mapeo químico del Ru), b mapeo químico del O), nanotubo RuO _x y la franja analizada), d) análisis lineal del nanocable donde color rojo es rutenio y azul oxígeno.	52
Figura 25. Análisis SAED de muestra fabricada con policarbonato y 4 C de depósito.....	53
Figura 26. Espectros XPS de nanoestructura de RuO _x fabricada con plantillas de AAO. a) Espectro completo, b) ventana de alta resolución de pico 3d, c) ventana de alta resolución pico 3p, d) ventana de alta resolución del O 1s.	53
Figura 27. Voltametría cíclica de muestra de 8 C AAO 100nm con y sin oxidación.....	55
Figura 28. Voltametría cíclicas a diferentes concentraciones de peróxido.	56
Figura 29. Comparación entre sensor 8 C AAO 100 nm fabricado y la cinta de cobre sin material.	57
Figura 30. a) Amperometría lineal con adición sucesiva de 50 μM de 0.5 M H ₂ O ₂ en PSB (con concentración inicial de 13 mM), b) curva de calibración.	58
Figura 31. Comparación de voltametría cíclicas de sensor 8 C AAO 100 nm con cinta de carboo, sin oxidar, oxidado, en presencia de H ₂ O ₂ y con la cinta carbono.	59
Figura 32. a) Amperometría lineal con adición sucesiva de 20 μM de 0.1 M H ₂ O ₂ en PSB, b) curva de calibración.	60

Lista de tablas

- Tabla 1.** Estudios de sensores electroquímicos para la detección de H_2O_2 que contienen rutenio y óxido de rutenio en su composición.8
- Tabla 2.** Porcentajes y posiciones de los picos obtenidos de la deconvolución de la ventana de alta resolución para Ru 3d y C de las muestras fabricadas con plantillas de policarbonato.69
- Tabla 3.** Porcentajes y posiciones de los picos obtenidos de la deconvolución de la ventana de alta resolución para Ru 2p de las muestras fabricadas con plantillas de policarbonato.69
- Tabla 4.** Porcentajes y posiciones de los picos obtenidos de la deconvolución de la ventana de alta resolución para O 1s de las muestras fabricadas con plantillas de policarbonato.69
- Tabla 5.** Porcentajes y posiciones de los picos obtenidos de la deconvolución de la ventana de alta resolución para Ru 3d y C de las muestras fabricadas con plantillas de alúmina anodizada (AAO).70
- Tabla 6.** Porcentajes y posiciones de los picos obtenidos de la deconvolución de la ventana de alta resolución para Ru 2p de las muestras fabricadas con plantillas de alúmina anodizada (AAO). ...70
- Tabla 7.** Porcentajes y posiciones de los picos obtenidos de la deconvolución de la ventana de alta resolución para O1s de las muestras fabricadas con plantillas de alúmina anodizada (AAO).....70

Capítulo 1. Introducción

Los sensores electroquímicos son dispositivos utilizados ampliamente en las áreas agrícolas, médicas y ambientales. Este tipo de sensores se caracterizan por proveer información química; los cuales consisten en un transductor que transforma un estímulo en una señal detectable y una capa selectiva que responde electroquímicamente a un cierto analito; estos transductores están conformados por distintos tipos de materiales electroactivos que pueden ser orgánicos, inorgánicos hasta biológicos, los cuales determinan la concentración de un analito de interés; ejemplos comunes son la detección de la concentración de iones de hidrógeno para determinar el pH y la glucosa (Stradiotto et al., 2003). Las ventajas que presentan los sensores electroquímicos es que son dispositivos simples, rápidos y económicos, que existen para una amplia gama de moléculas y compuestos (Guth et al., 2009).

Entrando al panorama económico, los sensores representan una parte importante en el desarrollo tecnológico. El mercado global de los sensores fue valuado en 2018 en 152.2 mil millones de dólares y se espera que en 2023 alcance un valor de 283.4 mil millones de dólares. Hablando en términos de crecimiento económico, se espera una tasa de crecimiento anual compuesta (CAGR, por sus siglas en inglés) del 13.2% para el periodo 2018-2023 (“Sensors Market, Trends and Industry Analysis Report by 2023.”, 2019). De manera más específica, el mercado de los sensores electroquímicos está proyectado a obtener un CAGR del 11.27% en el periodo 2018-2023. Con los datos mencionados anteriormente, se demuestra un gran interés hacia la fabricación y desarrollo de los sensores y los sensores electroquímicos en particular. Por estas razones, es importante la investigación de nuevos materiales para el desarrollo tecnológico de estos dispositivos (“Global Electrochemical Sensor Market | Growth, Trends and Forecasts (2018 - 2023)”, 2019).

Actualmente, la investigación en este campo está centrada en el desarrollo de nuevos electrodos, circuitos y sistemas más eficientes. Una de las ramas de interés está orientada en buscar materiales que contengan características como una mayor área activa, área superficial, sensibilidad, selectividad, entre otros (Vorozhtsova et al., 2016). Por otra parte, existen problemas tecnológicos, como son la disminución de costos en la fabricación, aumento del tiempo de vida y miniaturización de los dispositivos, con las mismas características (Privett et al., 2008). Es por ello por lo que muchos grupos de investigación se interesan en el desarrollo e innovación en temas referentes a la detección y cuantificación de moléculas o compuestos de interés.

El uso de nanomateriales como bloques de construcción constituye uno de los tópicos más importantes en el desarrollo de sensores más eficientes. Los nanomateriales son materiales que se encuentran en un intervalo de tamaños entre 1-100 nm; presentan propiedades interesantes en comparación de los materiales en bulto, como son una mayor área superficial, actividad catalítica, mayor sensibilidad y selectividad, entre otros. Estas características son ideales para su aplicación en sensores ya que permiten la fabricación de dispositivos compactos y con una mayor sensibilidad a especies químicas. Entre las nanoestructuras utilizadas en sensores se encuentran: nanopartículas, nanotubos, nanovarillas, nanoesferas, películas delgadas, nanoestructuras ordenadas verticalmente, entre otros (Zhu et al., 2015).

En particular, las nanoestructuras ordenadas verticalmente autosoportadas son fabricadas con plantillas de sacrificio, y regularmente son utilizadas en sensores para modificar la superficie y potenciar la sensibilidad. Existen diversos métodos de síntesis que permiten el crecimiento de este tipo de estructuras, entre los que destacan sol-gel, depósito por capa atómica, depósito electroquímico, entre otros. Concretamente, los depósitos electroquímicos o electrodeósitos, consisten en materiales conductores en solución, en donde se produce una difusión de materiales cargados al aplicarse un campo eléctrico y posteriormente se lleva a cabo su reducción en la superficie del electrodo. Estos tipos de síntesis son económicas, rápidas y reproducibles, además por las propiedades que presentan y el ordenamiento estructural controlado, es posible aplicarlo en análisis del ambiente, biomedicina y farmacología (Vorozhtsova et al., 2016).

Debido a sus propiedades químicas, los metales de transición son ampliamente utilizados en sensores electroquímicos, ya que puede presentar distintos estados de oxidación. El rutenio (Ru) es un elemento perteneciente al grupo VIII de los metales de transición, que se caracteriza por ser un buen conductor de electrones y energía; así mismo, el Ru puede encontrarse en diferentes estados de oxidación (II, III and IV) dependiendo de las condiciones ambientales en las que esté presente. Debido a la versatilidad de este elemento, es aplicado en distintas áreas tecnológicas como son: catálisis, farmacología y energía solar. Además, es utilizado en sensores químicos y biosensores, para monitorear ambientes y procesos químicos controlados en el área de la agricultura y biomédica (Kumar Mishra y Mishra, 2018).

Actualmente, debido a sus propiedades, se observa una tendencia en el uso rutenio y/o óxidos de rutenio nanoestructurado, como material activo en sensores y biosensores. En 2017, Prado y colaboradores, reportan el uso de nanopartículas de rutenio para la detección de etinilestradiol y amoxicilina (Prado et al., 2017). En 2011, Shim y colaboradores, utilizaron nanocompositos nanoporosos de oro/rutenio para la detección de glucosa (Shim et al., 2011). En 2011, Peña y colaboradores, reportaron el

uso de películas delgadas de hexacianoferrato de óxido de rutenio para detectar peróxido de hidrógeno (Peña et al., 2011), siendo este último analito de gran interés en el área biomédica.

La detección del peróxido de hidrógeno (H_2O_2) es de gran relevancia en el diagnóstico clínico, desarrollo farmacéutico, alimentos y monitorización del ambiente. La utilización de materiales con actividad electrocatalítica de reducción-oxidación H_2O_2 son una buena opción para determinar su presencia en una solución (Chen et al., 2012). Así mismo, los biosensores fabricados con nanomateriales presentan una mejora en la detección del peróxido de hidrógeno (Zhao et al., 2017)

Por lo anterior en este trabajo se desarrollará un sensor electroquímico a partir de nanoestructuras autoportadas unidimensionales de óxido de rutenio, utilizando plantillas de sacrificio, lo que permitirá una mayor área de contacto del analito con el RuO_2 , e incrementará la sensibilidad; además se realizará la caracterización estructural y la evaluación electroquímica de la eficiencia del sensor para la detección de peróxido de hidrógeno.

1.1 Hipótesis

La detección de peróxido de hidrogeno será posible utilizando nanoestructuras unidimensionales autoportadas de óxido de rutenio.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo general

Diseñar y fabricar un sensor a partir de nanoestructuras unidimensionales autoportadas de óxido de rutenio.

1.2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar estructuras unidimensionales de óxido de rutenio, utilizando plantillas de sacrificio.
- Diseñar una metodología para eliminar las plantillas utilizando un método químico.

- Realizar una caracterización química de las estructuras fabricadas mediante Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X y Espectroscopía de Dispersión de Energía de Rayos X.
- Realizar una caracterización morfológica de las estructuras fabricadas por medio de Microscopía Electrónica de Barrido y Microscopía Electrónica de Transmisión.
- Realizar una caracterización estructural del material.
- Realizar una caracterización electroquímica de las estructuras obtenidas.
- Realizar una evaluación electroquímica en la detección de H_2O_2 .

Capítulo 2. Antecedentes

El peróxido de hidrogeno es un compuesto químico de gran relevancia en el área farmacéutica, alimenticia y de análisis ambiental. La detección del H_2O_2 es realizada habitualmente utilizando transductores amperométricos, los cuales funcionan monitoreando el cambio de la corriente eléctrica que se produce por una reacción oxido-reducción a un voltaje en específico. Un problema existente con estos sensores es que son susceptibles no solo al peróxido de hidrogeno, sino también a otras especies que coexisten en la solución analizada; en consecuencia, se buscan transductores o receptores que sean específicos al analito de interés, por ello es recurrente la utilización de enzimas. Las desventajas de los sensores enzimáticos es que tienen un tiempo de vida corto, suelen tener un precio alto y su producción en masa es complicada (Giannoudi et al., 2006).

Entre los materiales más comúnmente empleados para la detección del H_2O_2 se encuentran: Hexacianoferratos metálicos, proteínas tipo hemo, enzimas artificiales, nanotubos de carbono, grafeno, metales, óxidos metálicos, entre otros (Chen et al., 2012). Con el propósito de mejorar las propiedades y la detección de H_2O_2 en los sensores electroquímicos, se han implementado materiales alternativos no enzimáticos, que prometen un mayor tiempo de vida, reproductividad, estabilidad, dispositivos económicos y no dependencia del oxígeno. Los nanomateriales exhiben propiedades químicas, ópticas, magnéticas, y eléctricas, que pueden propiciar una mejora en la sensibilidad y selectividad y de esta manera proveer diferentes estrategias para la detección del H_2O_2 (Dhara y Mahapatra, 2019).

En relación con los metales y óxidos metálicos, se han incorporados ampliamente en sensores electroquímicos y biosensores debido a robustez, alta área superficial, propiedades de intercambio iónico, alta dispersión de especies metálica y alta actividad, entre otras propiedades (Anu Prathap et al., 2019). En particular se encuentra el rutenio, que es un metal que se caracteriza por capacidad de tener distintos estados de oxidación, haciéndolo un material muy versátil, y con propiedades electroquímicas. El óxido de rutenio se reportó como material activo en sensores electroquímicos para diferentes factores y analitos como es el pH (Lonsdale et al., 2019), glucosa (Martinkova et al., 2019), ácido ascórbico (Lee et al., 2017), ácido úrico (Yang et al., 2018), hidroxilamina (Premlatha et al., 2017), persulfato (Roushani y Karami, 2014), ion cloro (Tseng et al., 2016), serotonina, melatonina (Devadas et al., 2015), insulina (J. Wang et al., 2007) y aún más importante el peróxido de hidrógeno (Dharuman et al., 2015).

Los primeros reportes de sensores que utilizan óxido de rutenio para la determinación de H_2O_2 fueron aplicados a la modificación de electrodos con películas delgadas. Janasek y colaboradores, en 2002,

presentan el estudio de la modificación de electrodos de oro con películas de rutenio y rodio depositadas por la técnica de pulverización catódica, para la detección del H_2O_2 a bajos potenciales, mostrando estabilidad y buena selectividad en contra de especies electroactivas. En 2005, Krishnamurt y colaboradores presentan la síntesis y caracterización electroquímica de electrodos de carbono impreso (SPCEs, por sus siglas en inglés) modificados con una película delgada de óxido de rutenio, para la detección de H_2O_2 vía análisis de flujo inyectado (FIA); se reportó que el funcionamiento del RuO_2 para reducir el H_2O_2 tiene dependencia con el pH, siendo 8 el valor óptimo, además de una dependencia lineal con la concentración. Por otro lado, en 2009 se estudió el uso de una película de hexacianoferrato de óxido de rutenio (RuOHCF) crecida electroquímicamente para la modificación de un electrodo de carbono vítreo, con el fin de determinar el H_2O_2 en productos comerciales para el hogar; resultando un bajo límite de detección y la utilización de un volumen pequeño de muestra (Peña et al., 2009).

Deng et al., publican en 2012 el comportamiento mimético de la catalasa y la peroxidasa de las nanopartículas de RuO_2 , enzimas que reducen y oxidan al H_2O_2 , respectivamente; estas enzimas son utilizadas en biosensores (Ahammad, 2016; Varma y Mattiasson, 2005). La máxima actividad catalítica semejante a la peroxidasa se presentó en un pH de 4 en solución acética y a la catalasa a un pH de 7 en buffer de fosfatos (Deng et al., 2012). Este artículo remarca que el uso de nanomateriales a base de óxido de rutenio que catalizan reacciones de reducción-oxidación en el H_2O_2 con dependencia al pH; estas características que pueden ser aplicadas a sensores electroquímicos.

Existen estudios en la literatura de sensores de H_2O_2 en los cuales se utiliza nanoestructuras con RuO_x como electrodo, o para la modificación de electrodo. Un sensor amperométrico de nanotubos de carbono multipared con hexacianoferrato de óxido de rutenio inmovilizado en un electrodo de carbono vítreo ($\text{RuOHCF}/\text{MWCNTs}100/\text{GC}$), presentó un bajo límite de detección, un amplio rango dinámico de concentración y una buena sensibilidad, además se utilizó para el monitoreo de H_2O_2 producido durante la degradación de fenol por la reacción Fenton (Peña et al., 2012). Así mismo, en otro estudio, se modificaron electrodos de carbono vítreo con un compuesto de nanopartículas de óxido de rutenio y de oro en una matriz de nafión ($\text{RuO}_2\text{-AuNp}$), el cual presenta un comportamiento enzimático mimético que se ajusta al modelo Michaelis-Menten, es selectivo, tiene un amplio rango dinámico, y un bajo límite de detección; es aplicado para la detección del H_2O_2 en soluciones antisépticas (Anjalidevi et al., 2013). Por otra parte, se fabricó el biosensor basado en la modificación de carbono vítreo con nano-óxido de rutenio/riboflavon ($\text{GC}/\text{RuO}_x/\text{RF}$), el cual exhibe excelente estabilidad, bajo límite de detección y buena actividad catalítica (Roushani et al., 2013).

Asimismo, se ha utilizado ampliamente nanoestructuras de rutenio, en su mayoría nanopartículas de Ru, para fabricar sensores de H_2O_2 . En 2011, Janyasupab y colaboradores, presentaron un catalizador de nanopartículas bimetálicas Pt-Ru para la detección de H_2O_2 . A su vez, la modificación de un electrodo de pasta de carbono (CPE, por sus siglas en inglés) con nanopartículas de Ru estabilizadas con polvo de grafito (Januzaj et al., 2015); paralelamente, modificación de electrodos de oro (serigrafía) con material mesoporoso SBA15 cargado con nanopartículas de rutenio (Hazra et al., 2015); en la misma línea, la síntesis de nanopartículas de rutenio con buena dispersión sobre nitruro de carbono, a través de la pirólisis de cloruro de tris (2,2'-bipiridil) rutenio (II) (TBRC) con carbono (Cheng et al., 2019). En 2020, se publicó, la modificación de los microelectrodos de fibras de carbono (CFM, por sus siglas en inglés) con hexacionoferrato de rutenio (ruthenium purple (RP)) para la monitorización dinámica de peróxido de hidrogeno en tejido cerebral, presentando sensibilidad y selectividad en medio con alto grado salino (Ledo, et al., 2020).

En la Tabla 1 se presenta una comparación entre los sensores de H_2O_2 que contiene rutenio y óxido de rutenio en su composición. Se muestran los valores del potencial a los cuales ocurre la reducción de H_2O_2 que permite su detección, el rango de linealidad que es el intervalo entre el cual el sensor tiene una relación lineal con la concentración de H_2O_2 , la sensibilidad que tiene el electrodo y así como la solución utilizada para el análisis electroquímico.

Por otro lado, se encuentran los arreglos de nanoestructuras unidimensionales (1D) autosoportadas fabricados a partir de plantillas, los cuales han sido integrados a sensores, siendo una propuesta muy prometedora. Estas nanoestructuras presentan un área superficial grande, buenas propiedades químicas y físicas, y estabilidad en ambientes adversos. La síntesis de este tipo de estructuras asistida con plantillas provee un mayor control en la morfología, tamaño, densidad y diámetro de las nanoestructuras (Zhang y Gao, 2019). Respecto a nanoestructuras autosoportadas de RuO_2 , se tiene un sensor electroquímico de gas de ácido nítrico gaseoso en soluciones acuosas de nanocables óxido de rutenio alineados sobre un filamento de Pt, el cual fue sintetizado por CVD en dos pasos; presentó un límite de detección en el rango del orden de nM, y una mayor sensibilidad que el filamento puro de platino (C. Y. Wang et al., 2005). Por otro lado, también se han reportado nanoagujas de RuO_2 altamente ramificadas sobre nanofibras de TiO_2 , fabricadas por electrohilado en donde se analizó su eficiencia electrocatalítica para la reducción de $[Fe(CN)_6]^{3-}$ y la detección de H_2O_2 , presentando una alta selectividad, bajo límite de detección y amplio rango de detección para H_2O_2 (Kim et al., 2015). Cabe destacar que en los trabajos presentados no se utilizó plantillas de sacrificio la síntesis de las nanoestructuras autosoportadas de RuO_2 .

Tabla 1. Estudios de sensores electroquímicos para la detección de H₂O₂ que contienen rutenio y óxido de rutenio en su composición.

Material	Potencial (V) (vs. AG/AgCl)	Límite de detección μM	Rango de lineal μM	Sensibilidad	Solución	Referencia
Electrodos Au con Ru/Rh	-0.1	1	1-1000	-10.3 $\mu\text{A mM}^{-1}$	Buffer de fosfatos pH 8	(Janasek, et al., 2002)
Electrodos C serigrafiados con RuO ₂	0.48	3	1-1000	-	PBS 0.1 M pH 7.5	(Krishnamurthy, et al., 2005)
RuOHCF	0.0	1.7 y 5.9	10-5000	-	0.5 M KCl 0.05 M HCl	(Peña et al., 2009)
Np Pt-Ru	0.2	500	500-9000	402.1 $\mu\text{A mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$	0.1 M PBS pH 7.2 0.15 M KCl	(Janyasupab et al., 2011)
RuOHCF/MWCNTs100/GC	0.0	4.7	100-1000	1280 $\text{A mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$	0.5 M KCl 0.05 M HCl	(Peña et al., 2012)
GC/RuOx/RF	-0.47	0.15	0.15-3000	35 $\mu\text{A mM}^{-1}$	PBS pH 7	(Roushani et al., 2013)
NpRuOx-Au en nafiión	-0.14	0.0001	0.0001-30000	-	PBS pH 7.4	(Anjalidevi et al. 2013)
Ru@SBA15-SH	0.075	0.4	2-100000	11.26 $\mu\text{A mM}^{-1}$	PBS 0.1 M pH 7	(Hazra et al., 2015)
RuO ₂ nanoneedles-TiO ₂ nanofiber	0.6	1	1-1000	390.1 $\mu\text{A mM}^{-1}$	PBS 0.05 M pH 7.4	(Kim et al., 2015)
CPE-RuNP	-0.1	10	10-100	78.8 $\mu\text{A mM}^{-1}$	PBS 1/15 M pH 7	(Januzaj et al., 2015)
Ru/NC-800	-0.55	0.468	1-1000000 0	698 $\text{A mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$	PBS 0.1 M pH 7	(Cheng et al., 2019)
CFM-RP- Nafion	-0.1	0.07	2-500	0.98 $\text{A mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$	Medio fisiológico 7.4 pH [Na+]/ [K+]=30	(Ledo, et al., 2020)

Se han reportado estudios de arreglos de estructuras autoportadas aplicadas a sensores de H₂O₂, en donde se utilizan membranas con porosidades nanométricas de AAO y policarbonato como plantilla. En lo que respecta a las plantillas de AAO, se presentan matrices de nanocables de platino (Pt) (Li et al., 2015) y plata (Ag) (Kurowska, et. al., 2013), sintetizadas con depósitos electroquímicos con el método galvanoestático y empleando una celda de 3 puntas (Contraelectrodo Pt y electrodo de referencial calomel), respectivamente, las cuales presentan buena selectividad y estabilidad. En contraste, utilizando

membranas de policarbonato se tiene un arreglo de nanocables de cobre, sintetizado por el método galvanostático, se obtuvo una alta área superficial y un límite de detección bajo y sobre todo una buena estabilidad (Chianese et al., 2016). Igualmente, en 2017 un sensor con nanoestructuras autosorpotada de nanocables de paladio (Pd), fabricadas a partir de una membrana de policarbonato como plantilla y un depósito galvanostático. Fue analizado electroquímicamente en una solución de fosfatos en etanol; presentando dependencia lineal con H_2O_2 , una sensibilidad aceptable y bajo límite de detección (Patella et al., 2017). No se tiene reportado hasta el momento una estructura de este tipo con RuO_2 aplicado a sensores electroquímicos de H_2O_2 .

Cho et al. 2013, realizaron una síntesis electroquímica de nanotubos de óxido de rutenio utilizando membranas de AAO como plantillas. Como técnica de depósito, en una celda de 3 electrodos, se realizó una voltametría cíclica en presencia de RuCl_3 con un intervalo de potenciales entre de 0.8 a 1 V; con el fin de producir nanotubos largos y con paredes delgadas, que proporcionen una mayor área superficial. En la Figura 1, se muestra un esquema de la síntesis de los nanotubos en donde en primer lugar se realiza un depósito de oro, posteriormente una voltametría cíclica con la solución de 40 mM de RuCl_3 a 50 °C y por último la disolución de la plantilla de AAO en 3 M NaOH por 20 min.

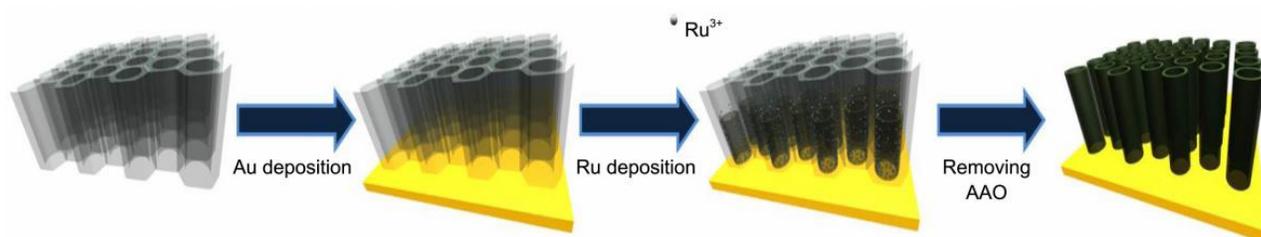


Figura 1. Síntesis de nanotubos de RuO_2 por plantillas de AAO. Tomada y modificada, (Cho et al., 2013).

Capítulo 3. Marco teórico

3.1 Nanotecnología

La nanociencia y la nanotecnología son ámbitos de gran interés en la literatura científica y en la innovación tecnológica. La nanociencia es la ciencia que estudia las propiedades físicas y químicas de los materiales a escala nanométrica; y la nanotecnología se dedica a la implementación de nanomateriales para el desarrollo de dispositivos y aplicaciones con gran grado de innovación. Un nanomaterial se define cuando alguna de las dimensiones de un material se encuentra entre 1-100 nanómetros. El atractivo de los nanomateriales se debe a que sus propiedades físicas y químicas cambian al encontrarse a escalas tan pequeñas, en comparación a cuando éstos encuentran en escala macroscópica, abriendo una brecha para diversas aplicaciones debido a que estos materiales presentan diferentes propiedades ópticas, magnéticas, eléctricas, reactividad química, estabilidad, entre otras, dependientes de su tamaño y morfología (Kolahalam et al., 2019).

3.1.1 Tipos de nanomateriales por dimensionalidad

Existen distintas clasificaciones de los nanomateriales, pero la más habitual se caracteriza por el tamaño y dimensionalidad en la nanoescala (1-100 nm). En Figura 2 se muestran un gráfico representativo de estos materiales.

- Nanomateriales cero-dimensionales (0-D): se caracterizan por tener todas sus dimensiones en la nanoescala. Ejemplos: nanopartículas, puntos cuánticos, etc.
- Nanomateriales unidimensionales (1-D): Contiene dos de sus dimensiones en escala nanométricas. Ejemplos: nanotubos, nanovarillas, nanocables y nanofibras, etc.
- Nanomateriales dos-dimensionales (2-D): Solo una de sus dimensiones se encuentra en la nanoescala. Ejemplo: películas delgadas, películas delgadas multicapa, nanomuros, nanohojas, etc.
- Nanomateriales tridimensionales (3-D): No tienen dimensiones nanométricas. Generalmente estos materiales volumétricos están compuestos por partes que pueden ser nanométricas. Ejemplos: policristalinos, espumas, etc. (Dhar Malhotra y Azahar Ali, 2018)

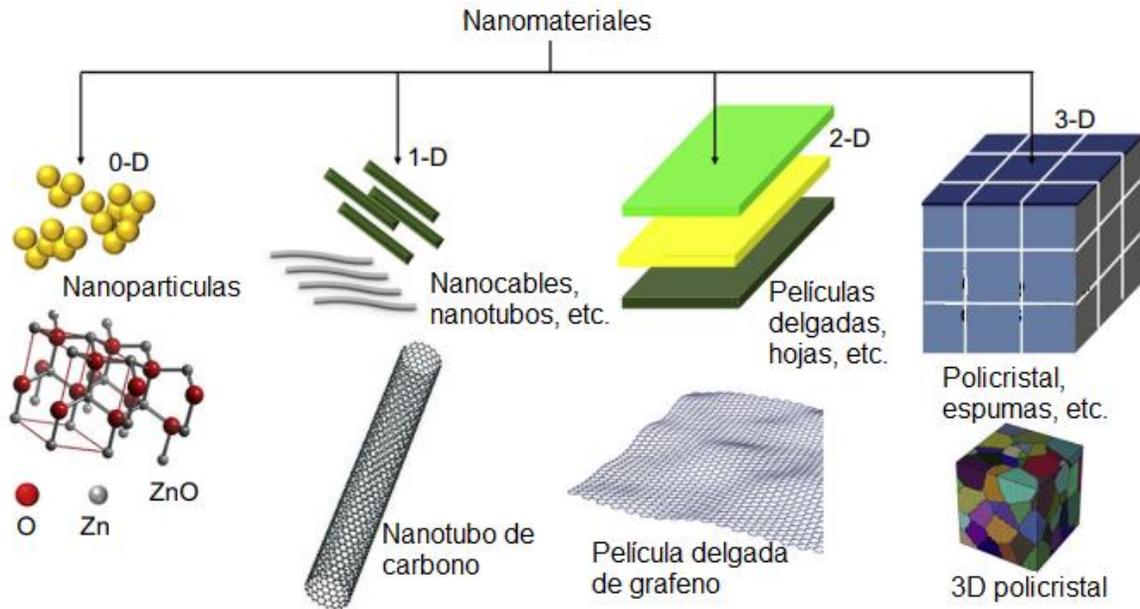


Figura 2. Esquema de los nanomateriales 0-D, 1-D, 2-D y 3-D. Tomado y modificado de (Dhar Malhotra y Azahar Ali, 2018).

3.1.2 Nanoestructuras 1-D

Las nanoestructuras unidimensionales han llamado la atención entre los estudios de los nanomateriales. Se caracterizan por tener una gran longitud, buena flexibilidad, propiedades eléctricas interesantes y así como la posibilidad de manipular físicamente su forma para ajustarse a la configuración requerida. Generalmente este tipo de nanoestructuras, son compuestas por metales, semiconductores, cerámicos y compuestos orgánicos. Esta gran versatilidad ha propiciado que estos materiales sean aplicados exitosamente en áreas como, electrónica, óptica, fotovoltaica, catálisis, sensores, etc.

Estas nanoestructuras se destacan por su forma y características morfológicas. Los nanocables y nanovarillas son estructuras generalmente cilíndricas sólidas, pero se diferencian en la longitud de la dimensión no nanométrica, siendo las primeras más cortas que las segundas, lo cual proporciona diferentes propiedades. Por otro lado, se encuentran los nanotubos que su característica principal es que son huecos por dentro. Así mismo, están las nanofibras que tienen longitudes mayormente largas, pero mantiene su diámetro nanométrico. El tipo de estructura siempre dependerá de las aplicaciones, por lo tanto, es importante escoger la morfología más adecuadas para obtener las propiedades deseadas (Xia et al., 2003).

Los métodos de síntesis de las nanoestructuras unidimensionales es un tema de gran interés debido a que con ellos es posible la manipulación de la geometría de las estructuras. Con las distintas formas de fabricación de estos materiales se puede ser flexible en cuanto las propiedades estructurales como: grosor, forma, tamaño de hueco, ordenamiento, etc. La fabricación con plantillas es una de las más comunes síntesis de este tipo de materiales, en donde generalmente se utilizan técnicas de depósito químicas electroquímicas, utilizando plantillas “duras y suaves”. Otras alternativas para la fabricación de estructuras 1D es el uso de la técnica de ablación láser que se utiliza para gastar el precursor sólido y las síntesis hidrotermales, que se basan el uso de las soluciones precursoras para obtener estructuras anisotrópicas (Pérez-Page et al., 2016).

3.1.3 Arreglos de estructuras unidimensionales (autosoportadas)

Los arreglos de estructuras unidimensionales autosoportados se caracterizan por tener una base en la cual se encuentran soportadas las nanoestructuras, por ejemplo, nanovarillas, nanocables o nanotubos, ordenas de una forma vertical. Esta modalidad de materiales tiene una gran ventaja porque brinda una área superficial grande en áreas geométricas pequeñas, estabilidad, orden, etc. La síntesis de estas estructuras se efectúa comúnmente a través de plantillas con métodos como electrodeposición, electroforéticos y de llenado, permitiendo crecer materiales metálicos, semiconductores, polímeros, óxidos, entre otros. Se han implementado en tecnologías para aplicaciones en electrónica, energías renovables y sensores (Shang y Cao, 2010).

3.2 Técnicas de caracterización de materiales

3.2.1 Microscopio electrónico de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM por sus siglas en inglés), es un microscopio que te permite observar la morfología de diversos tipos de materiales de tamaños y dimensiones desde micras hasta nanómetros en tiempo real. En la nanotecnología es una herramienta muy utilizada para la caracterización morfológica y estructural de distintos nanomateriales.

El funcionamiento de este microscopio consiste en la incidencia de un haz de electrones en movimiento acelerado con potenciales entre 0.1-30 kV, y un alto vacío que permite que el haz no tenga

interacción con partículas residuales del ambiente, que puedan interferir el camino que recorre el haz. Cuando los electrones a alta energía interactúan con la superficie de un material, los átomos producen efectos físicos de dispersión, debido a la transmisión energía del haz de electrones y los átomos de la muestra, cambiando la trayectoria del haz incidente. Estas interacciones generan electrones secundarios, electrones retrodispersados y rayos X, que contienen información de la muestra que nos permite interpretar: topografía, composición, estructura cristalina, así como campos eléctricos y magnéticos locales (Goldstein et al., 2017).

3.2.2 Microscopio electrónico de transmisión

El microscopio electrónico de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés), es un microscopio electrónico que nos permite observar morfología y topografía, de muestras mucho más pequeñas que con el microscopio electrónico de barrido, además permite determinar la estructura cristalina de los materiales. Este microscopio es una gran herramienta para la caracterización de nanomateriales ya que nos permite analizar hasta escala atómica haciendo posible la visualización de defectos, impurezas, partículas muy pequeñas, porosidades, etc.

La técnica consiste en la transmisión de un haz de electrones a muy altas energías (100 keV–400 keV), sobre una muestra muy delgada (rango de nm), para obtener información de esta. Se caracteriza por la utilización de ultra alto vacío que nos ayuda a evitar la interferencia del haz de electrones o la contaminación de la muestra, por factores ambientales. Por su naturaleza de acción el TEM tiene ciertas limitaciones que deben ser tomadas en cuenta al analizar un material, como es la falta de sensibilidad a la profundidad, la necesidad de que las muestras sea muy pequeñas y delgadas, lo cual propicia preparaciones de muestras muy específicas, y así como, la limitación de análisis de zonas muy pequeñas, cuando se observan detalles.

El límite de resolución de un instrumento óptico es del orden de la longitud de onda del haz que se utiliza, por ello los microscopios ópticos convencionales solo alcanzan resoluciones de algunos cientos de nanómetros. Los microscopios electrónicos tienen mayor resolución debido a que usan electrones acelerados cuyas longitudes de onda asociadas son mucho menores que la luz en el intervalo visible. Como los electrones son un tipo de radiación ionizante, que al interactuar con la materia se produce una transferencia de energía a los átomos de la muestra, produce la remoción de enlaces débiles, así como, electrones cercanos al núcleo, generando distintas señales secundarias representadas en la Figura 3, las

cuales pueden ser utilizadas para análisis químico con la espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS, por sus siglas en ingles) y espectrometría de pérdida de energía de electrones (EELS, por sus siglas en ingles).

Las imágenes generadas con TEM se producen al incidir el haz de electrones de alta energía que atraviesa la muestra (delgada) produciendo dispersión de electrones, y así, formando una distribución no uniforme de éstos, la cual es la que contiene la información de la muestra. Generalmente se detectan los electrones con restrictores o detectores de electrones. La distribución espacial de los electrones dispersos puede observarse como contraste para formar imágenes de la muestra, y de la distribución angular se puede observar cómo patrones dispersos (scattering patterns), o patrones de difracción. La dispersión de los electrones está ampliamente relacionada con el número atómico de los elementos, la composición y la estructura cristalina de la muestra (Williams y Carter, 2009).

3.2.3 Patrones de difracción y difracción de electrones de área selecta (SAED)

Los patrones de difracción son una herramienta indispensable en TEM, ya que permite obtener información cristalina del material, en especial en pequeñas zonas para analizar defectos o características muy detalladas, que son de gran utilidad en el estudio de nanomateriales. Con los patrones de difracción es posible determinar la estructura cristalina, la distancia entre planos, y sí son estructuras mono o policristalinas; además, es posible correlacionar la difracción de electrones con la imagen de la zona analizada. Los electrones con la interacción con los cristales se difractan a diferentes ángulos dependiendo de la naturaleza del cristal.



Figura 3. Diagrama de señales secundarias producidas en el Microscopio electrónico de Transmisión. (Tomada y modificada de Williams & Carter, 2009)

El método de SAED es un método para analizar la estructura cristalina de los materiales analizados por TEM. En las imágenes de patrones de difracción se obtiene con una circunferencia en el centro que es el haz directo y un patrón de puntos que representan los planos cristalinos, los cuales son asociados con índices de Miller; el haz transmitido se asocia al plano cristalino (0, 0, 0) y la distancia del centro a los puntos esta correlacionada con la distancia intraplano, que puede emplearse para determinar de la estructura cristalina.

En TEM, lo que hay que resaltar es la posición de los puntos de la difracción y no tanto de la intensidad, ya que solo se está midiendo en una pequeña área y con un solo ángulo de incidencia. A diferencia con el análisis convencional de difracción de rayos X, se miden a diferentes ángulos y se observa la intensidad de los picos de los planos cristalinos para determinar la estructura. (Williams y Carter, 2009)

3.2.4 Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X

La espectrometría de dispersión de energía de rayos X (XEDS, por sus siglas en inglés) es una herramienta complementaria los microscopios electrónicos de transmisión y barrido, la cual emplea los rayos X que se generan al realizar las mediciones en TEM y SEM. Estos rayos X se producen cuando al incidir el haz de electrones a la muestra este interacciona y excita a los electrones de los átomos produciendo, moviendo a otros orbitales; cuando éstos regresan a su estado basal se relajan y disipan la energía a través de rayos X, los cuales están asociados con una energía específica de cada elemento, por lo que nos permite obtener análisis químico del material. Estos espectros son graficados con las cuentas vs la energía de los rayos X, en donde se producen picos un poco achatados, cada elemento tiene un espectro específico que nos permite diferenciar entre elementos.

Generalmente es una técnica no muy confiable para cuantificar químicamente los materiales analizados debido a que tiene una gran dependencia en la forma y uniformidad del material, así como, debido a configuración del equipo no se encuentra en el lugar óptimo. Sin embargo, es una herramienta muy conveniente para la determinación de las especies químicas del material en áreas específicas y la correlación con una imagen, permitiendo en algunas ocasiones ver impurezas.

Este tipo de análisis químico es más fácil de utilizar en el microscopio electrónico de barrido transmisión (STEM, por sus siglas) ya que puedes sacar tu imagen, detener el escaneo y cambiar a la configuración de la EDS. En STEM se tiene la opción de hacer un mapeo y análisis químicos lineales. Es posible obtener un espectro de cada píxel de la imagen digital obtenida por STEM, con el cual podemos

hace un mapa químico que nos muestre cómo es la distribución de cada elemento de la muestra y relacionarlo con la imagen; esta herramienta es de gran importancia ya que nos permite distinguir entre contaminaciones o, si se está haciendo una mezcla de propósito, observar si se está realizando adecuadamente. De la misma manera, se pueden determinar los espectros de cada píxel y analizar en forma lineal, en vez de un mapeo, solo dirigiendo el haz linealmente. Esta herramienta es de gran utilidad, ya que puede permitir analizar, por ejemplo, multicapas, o determinar si se tienen estructuras huecas o solidas (Williams y Carter, 2009).

3.2.5 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos (XPS)

La Espectroscopía de Fotoelectrones emitidos por Rayos X es una técnica de caracterización superficial (5-10 nm) que determina la composición química de los materiales. La técnica consiste en la incidencia de rayos X sobre una muestra, los cuales provocan perturbaciones en el material generando el desprendimiento de electrones en forma de fotoelectrones. Estos fotoelectrones contienen cierta energía característica de cada elemento, por ello al captarlos y medirlos es posible saber la composición química de la muestra analizada.

También es posible determinar un análisis cuantitativo de la muestra ya que los gráficos obtenidos son proporcionales a la cantidad de electrones captados. Debido a lo anterior, sí se tiene un pico característico de un elemento más alto se infiere que se encuentra una mayor cantidad de ese elemento en este material (van der Heide, 2011).

3.3 Técnicas de fabricación del material

3.3.1 Pulverización catódica

Pulverización catódica, mejor conocida como Sputtering por su nombre en inglés, es una técnica de depósito físico de películas delgadas. Es un método ampliamente utilizado en el ámbito de la industria debido a su versatilidad y bajo costo; tiene gran relevancia en el ámbito de los recubrimientos que ayuda a proporcionar distintas funcionalidades como: resistencia al agua, baja fricción, protección para la corrosión, adquisición de propiedades ópticas y eléctricas específicas, hasta para decoración. (Kelly y Arnell, 2000)

La técnica consiste en la vaporización de un material sólido (blanco), a través del bombardeo con iones energéticos, producto de un plasma, promoviendo el desprendimiento del material que eventualmente se deposita en la superficie de un sustrato. En particular se encuentran los Sputtering con magnetrón que utilizan campos magnéticos que ayudan a confinar los electrones para producir una mayor ionización y así aumentar la eficiencia del depósito sobre el sustrato, ya que se produce un plasma más denso en la región del blanco (Kelly y Arnell, 2000).

Los aspectos más importantes para tener un depósito de calidad en el Sputtering son: la pureza del blanco, es una condición muy importante, ya que los depósitos se pueden ver muy afectados con las trazas de impurezas, mayoritariamente cuando son muy diferentes químicamente al blanco; otro aspecto es que las partículas incididas al sustrato deben tener una energía muy bien definida y controlada en todo el proceso; y por último está el vacío en la síntesis, el cual debe ser adecuado para así evitar la adsorción de partículas contaminantes (Behrisch y Eckstein, 2007).

3.3.2 Electrodepósito con plantilla de sacrificio

Las síntesis de nanoestructuras a través de electrodepósito han sido muy estudiada en los últimos años debido a que es controlable y no es muy cara. Cuando se implementan plantillas de sacrificio para efectuar los depósitos electroquímicos se utiliza un potencial aun mayor que al depósito sin plantillas, ya que te permite controlar la forma de las estructuras de una manera más precisa y uniforme. Es por ello por lo que se ha utilizado este tipo de metodologías para la fabricación de nanomateriales como nanopartículas, nanocables, nanotubos y nanoclusters. Así mismo se tiene la ventaja de tener una gran variedad de materiales a depositar, como son metales, semiconductores, óxidos, polímeros, entre otros.

El proceso del electrodepósito consiste fundamentalmente en aplicación de una corriente de manera controlada a cierto voltaje, a través de una celda electroquímica. La celda electroquímica consiste en un electrodo de referencia, un contra electrodo (ánodo) y un electrodo de trabajo (cátodo) donde se lleva a cabo el depósito del material, y dependiendo el caso puede ser metálico o no.

En general el electrodepósito asistido con plantillas de nanoestructuras puede ser dividido en dos grupos: activos y los restrictivos. La síntesis activa consiste en el crecimiento de nanomateriales por la nucleación de los núcleos de los precursores en los hoyos y de defectos del electrodo que funge como sustrato. El crecimiento consecuente de los núcleos en la plantilla genera la morfología deseada para las nanoestructuras, por lo que si se necesita una estructura en particular solo se elige la plantilla adecuada.

El otro tipo de síntesis asistido por plantillas es la restrictiva, la cual es la más común para la formación de nanoestructuras a través del depósito de metales dentro de poros cilíndricos o canales de materiales inertes y no conductivos. Estas plantillas son de materiales sólidos nanoporosos y los más comunes son plantillas de alúmina anodizada y policarbonato. Con este tipo de síntesis generalmente se utiliza para preparar nanopartículas, nanofibras, nanorodillos, nanoalambres y nanotubos. Así mismo es posible la fabricación de arreglos con estas estructuras. En esta tesis se estará usando el tipo de síntesis restrictiva (Bera et al., 2004).

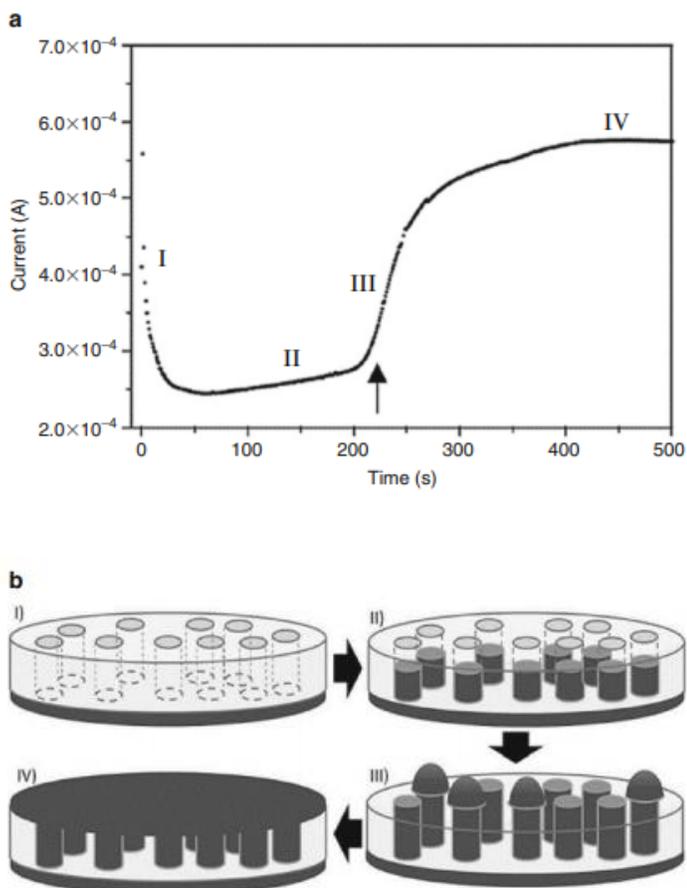


Figura 4. a) Dependencia de la corriente de reducción vs. el tiempo en un depósito potenciostático de oro en una membrana nanoporosa y b) imagen representativa de las cuatro partes del depósito: I) Corriente de carga de doble capa; II) leve incremento en la corriente que representa el relleno de los poros con oro; III) incremento precipitoso en la corriente que corresponde a la formación de tapas semiesféricas; IV) corriente constante que corresponde a la formación de una película plana.

Por otro lado, observando cómo se comporta la corriente respecto el tiempo en los electrodepósito con plantillas porosas, se puede monitorear el proceso de llenado de los poros con el

material. En la Figura 4 se ejemplifica un electrodepósito de oro y como este puede ser dividido en cuatro partes. En la primera parte se observa un pico de corriente intenso que decae rápidamente después de cerrar el circuito e iniciar el depósito, el cual, representa el agotamiento de los iones de metal debido al rápido depósito que se produjo al inicio, así como aumento de la resistencia dentro de los poros de la membrana. Posteriormente la corriente decrece lentamente hasta estabilizarse teniendo un comportamiento más o menos lineal, que significa que se está produciendo el depósito y los poros se están llenando. En el inicio de la parte III la corriente comienza a incrementarse nuevamente resultado del aumento del área del electrodo debido a la emersión del metal por los poros. Es posible observar puntas en las estructuras unidimensionales con formas parecidas a los hongos. Finalmente, en la parte IV estas puntas con excedente de material se unen formando una superficie plana, como si fuera una película, y con esto se observa con el cambio de la corriente nuevamente en donde se forma nuevamente una maseta. Idealmente se espera un crecimiento el cual solo rellene los poros porque lo que el depósito debe ser detenido en la parte II antes de que se produzca la parte III, es decir, el sobreexcedente de material (Ongaro y Ugo, 2014).

3.4 Aspectos electroquímicos y técnicas de caracterización

3.4.1 Celda electroquímica

Una celda electroquímica básica consiste en al menos dos electrodos metálicos dentro de una solución electrolítica, como se muestra en la Figura 5. Éstos están conectados a una fuente de potencial o a una corriente eléctrica, dependiendo del caso. Los electrones fluyen del lado negativo de la fuente al electrodo negativo, transfiriéndose después a las sustancias químicas que se forman en la interfase del electrodo y la solución electrolítica. Por otro lado, la misma cantidad de electrones son transferidos al otro electrodo, por las especies químicas a través de oxidación, provocando el flujo hacia el lado positivo de la fuente de corriente. Este transporte de electrones que entran y salen de la celda implica que especies que son reducidas (gana electrones) se vayan hacia un electrodo y oxidadas especies (pierde electrones) hacia el otro. Algo a destacar, es que no solo las especies en la solución pueden actuar como electroactivas, sino que también el material del electrodo puede hacerlo.

La cantidad de material que es transferido durante una reacción electroquímica es proporcional a la corriente eléctrica generada, ya que se relacionan con el número de electrones que fluyen a través del sistema. La cantidad puede ser obtenida por la ecuación de Faraday:

$$Q = \frac{pnF}{M_m} \quad (1)$$

donde Q es la carga en Coulombs, p es la masa de la sustancia química transformada en gramos, M_m es la masa molecular de la sustancia química transformada en g/mol, n es el número de electrones intercambiados por cada sustancia química transformada y F es la constante de Faraday con un valor de 96485 C/mol.

Es importante tener en cuenta ciertas consideración ya que la carga no puede perderse, permanecer o almacenarse en el sistema, por lo que: la cantidad de material oxidado en el ánodo, en lo que respecta a electrones, es la misma que el material reducido en el cátodo; la medición de la corriente en cualquier nivel de la celda muestra que tanta cantidad de sustancia reactivas se están transformando en los dos electrodos; y para mantener la neutralidad de carga en la solución, los iones deben moverse entre los electrodos (Westbroek, 2005).

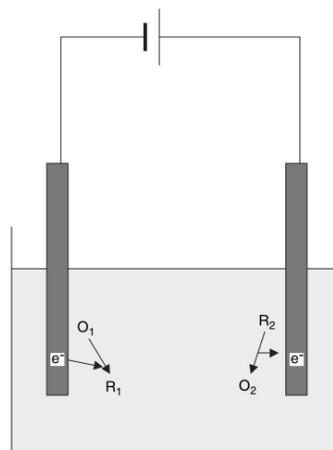


Figura 5. Esquema de celda electroquímica básica, con un ánodo (derecha) que es donde ocurre la oxidación y un cátodo (izquierda) donde se lleva a cabo la reducción.

3.4.2 Arreglos experimentales y electrodos

3.4.2.1 Electrodo de referencia

Generalmente en las celdas electroquímicas es utilizado un electrodo de referencia para tener un control del potencial que ese está utilizando al aplicar algún método electroquímico. Existen distintos tipos de estos electrodos de referencia, las cuales utilizan un determinado potencial dependiendo del ion que

está en la solución, siendo el electrodo estándar de hidrogeno (SHE por sus siglas en inglés) que por definición es el que tiene un potencial de 0 V. El electrodo de referencia más comúnmente utilizada debido a su fácil empleo es el electrodo de Ag/AgCl que tiene un potencial de 0.222 V respecto el electrodo de hidrogeno estándar. Este electrodo está compuesto por un tubo conector, un alambre de plata, un alambre de plata cubierto con cloruro de plata (Ag), una solución cloruro de potasio (KCl), una capa que restablece la solución de KCl y vidrio poroso, tal como se muestra en la Figura 6. El alambre de Ag se encuentra dentro de un tubo de vidrio relleno con una solución de KCl saturada. Localmente, en la superficie del alambre de plata, la plata será disuelta en la disolución por oxidación, que se presenta en la ecuación 2:



El potencial de equilibrio entre Ag y AgCl en la superficie del alambre de plata está dada por la ecuación de Nernst, tomando en cuenta que la actividad de plata metálica es 1:

$$E_{eq} = E_{Ag|Ag^+}^0 + 2.3 \frac{RT}{nF} \log a_{Ag^+} \quad (3)$$

En contra parte, el equilibrio no es obtenido en la práctica porque los iones de Ag^+ forman AgCl soluble con iones de cloro en la solución, por lo que el potencial depende de la presencia de iones Cl^- y a su vez tiene que tomarse en cuenta su actividad en la ecuación. Pero, por otra parte, la actividad de los iones cloruro en una solución saturada es igual a uno, por lo que la ecuación 2 podrá cumplirse. Por ésto es necesario que la solución saturada de Cl^- esté separada de la solución a analizar, siendo necesaria la implementación un vidrio poroso con poros lo suficientemente pequeños para evitar fugas (Westbroek, 2005).

3.4.2.2 Electrodo de trabajo

El electrodo de trabajo es un material conductor donde la reacción de interés de estudio ocurre. Se caracteriza por tener una amplia gama de formas, pureza y configuraciones, además que generalmente son materiales conductivos como platino, oro y carbono vitreo, los cuales son utilizados por sí solos o son funcionalizados con otros componentes (Westbroek, 2005).

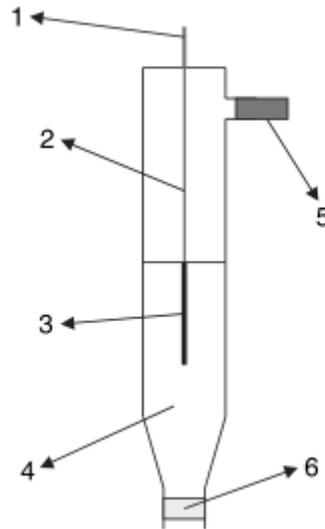


Figura 6. Esquema del electrodo de referencia de Ag/AgCl con (1) un tubo conector, (2) un alambre de plata, (3) plata recubierta con AgCl, (4) solución de KCl, (5) Tapa para la reposición de KCl y (6) vidrio poroso.

3.4.2.3 Contraelectrodo

Cuando se tiene una corriente eléctrica pasando por la celda, no se puede utilizar un arreglo experimental con solo dos electrodos (el cual consiste solo en el electrodo de trabajo y el de referencia) ya que la corriente que pasa por el electrodo de referencia puede interferir en el potencial de referencia. Es por esto por lo que se implementó un arreglo de tres electrodos, añadiendo al sistema el llamado contraelectrodo que es un material que conduce muy bien electrones, que hace que, al tener un potencial proveniente de la fuente, este es aplicado sobre el electrodo de trabajo y sobre el contraelectrodo, evitando de esta manera el cambio no deseado en el potencial referencia.

Se deben de tomar en cuenta algunas consideraciones para evitar errores en las mediciones electroquímicas de la corriente. La superficie del contra electrodo deber ser al menos 10 veces más grande que la superficie del electrodo de trabajo, para que las medias reacciones que se producen en el electrodo de trabajo sean las más lentas, y no se produzcan en el contraelectrodo, generando interferencia en la medición. Al utilizar un área mucho mayor la velocidad de reacción depende de la superficie del electrodo evitando dicho problema. El contraelectrodo debe ser un muy buen conductor eléctrico, para evitar que pase corriente por la interfaz del contraelectrodo y de esta manera obtener información sobre las medias reacciones que ocurren en el electrodo de trabajo, en vez de tener información de las propiedades del

contraelectrodo. Y, por último, tener en cuenta si el contraelectrodo produce contaminaciones en el electrodo de trabajo (Westbroek, 2005).

3.4.3 Utilizar de las soluciones electrolíticas

La utilización de electrolitos de soporte es muy importante más ahora debido a la implementación de microelectrodos. El medio líquido generalmente es no conductor por lo que la función del electrolito es agregarle propiedades conductoras a la solución. Cuando se aplica un voltaje en la solución se produce un campo eléctrico, que hace que los iones negativos y positivos se transporten hacia el ánodo y al cátodo, respectivamente. Este proceso produce un transporte de carga o flujo de una corriente eléctrica, y la corriente de cada especie transportada depende de la movilidad y concentración; en contraparte, en los experimentos voltamétricos el transporte de estas cargas y especies es difícil, que afecta las propiedades de transporte por difusión y/o convección tan intensamente que la interpretación de los datos se vuelve muy complicada o incluso imposible. Para evitar la migración, se agrega electrolito en exceso (10-50 veces la concentración de las especies a estudiar) para que el electrolito sea transportado debido al campo eléctrico y no la especie a estudiar.

De igual manera se utilizan ácidos fuertes, bases fuertes y soluciones tampones (Buffer) de cualquier pH como electrolitos de soporte, siempre y cuando se encuentren con la suficiente concentración. Además de disminuir la resistencia de la solución y la supresión de la corriente de migración, este tipo de electrolitos también pueden proporcionar H^+ u OH^- en una solución, especies que generalmente se ven envueltas en las reacciones electroquímicas. Así mismo la forma iónica de los electrolitos pueden ser útiles como agente quelante (Westbroek, 2005).

3.4.4 Potencial de circuito abierto

El potencial de circuito abierto (OCP por sus siglas en inglés) es el potencial que se genera entre el electrodo de trabajo, el material a estudiar, y la solución que se encuentra alrededor de él, todo esto respecto a un electrodo de referencia, el cual debe ser colocado dentro del electrolito y cerca del electrodo de trabajo (Santana et al., 2009). Generalmente este método es empleado al inicio de alguna otra medición electroquímica para la estabilización de la interacción del electrolito con la superficie del electrodo de trabajo, y de esta manera eliminar ruidos en la medición.

3.4.5 Voltametría cíclica

La voltametría cíclica, (CV por sus siglas en inglés) es una técnica electroquímica que permite el estudio de especies electroactivas. Se caracteriza por ser un método versátil y económico, que nos permite estudiar procesos electroquímicos (donde se lleva a cabo transferencia de electrones) de manera rápida y eficiente, por ello, aunque la interpretación de los resultados puede no ser sencilla, es una herramienta muy utilizada. Así mismo, por estas características se tiene un amplio rango de aplicaciones en áreas como: química, bioquímica, biología, medicina, farmacéutica, catálisis, energías, baterías, corrosión, ciencia de materiales, entre otras. (Chooto, 2019). Las voltametrías en general, han representado un gran avance para el estudio de mecanismos mediante teoría, modelos y simulaciones para la resolución de problemas en distintas áreas; en particular en la nanociencia y nanotecnología aunado a que ha tenido un gran auge debido interés al estudio del comportamiento de los materiales a esta escala, además de sus aplicaciones en electroquímica. (Batchelor-Mcauley et al., 2015)

Mediante esta técnica se estudia el potencial contra la corriente y consiste en hacer un barrido de potencial de forma cíclica sobre un electrodo, el cual se encuentra dentro de una solución, midiendo la corriente resultante. Funciona utilizando un electrodo de referencia, generalmente Ag/AgCl, un contra electrodo y un electrodo de trabajo, siendo el último donde se estudian los procesos de oxidación y reducción. Para obtener una corriente, primero es necesario mandar una señal de excitación, que consiste en un barrido de potencial lineal respecto al tiempo, pero como es una señal cíclica, una vez llegado a un cierto potencial cambia su dirección y regresa al potencial inicial para completar el ciclo, por lo que la señal resultante es triangular, como se muestra en la Figura 7, la cual puede ser repetida las veces necesarias dependiendo de la cantidad de ciclos que se quieran estudiar. La pendiente de la línea recta es la velocidad de barrido, el cual es un parámetro que puede ser variado dependiendo de la información que se quiere obtener o las necesidades de medición.

Un voltagrama es la gráfica resultante de la medición; tiene el potencial en el eje x y la corriente obtenida del electrodo de trabajo después de aplicarse la señal en el eje y. Algo importante a considerar es que el eje x puede ser representado como tiempo debido a la relación lineal del potencial con el tiempo que tiene la señal de excitación. La forma en la que se obtiene información generalmente se observa por picos o aumentos en la corriente, que pueden ser anódicos (aumento de corriente a valores más positivos) o catódicos (aumento de corriente a valores más negativos) lo que quiere decir es que hay una transferencia de electrones que se correlaciona con reacciones redox.

Por otro lado, la instrumentación para realizar una voltimetría necesaria es primeramente un generador de ondas que nos dará la señal de excitación, un potenciostato para poder aplicar la señal al electrodo de trabajo, un convertidor de corriente a voltaje para analizar la señal resultante y decodificar XY que nos dará los datos de la gráfica. En general los equipos ya tienen estos componentes en conjunto (Kissinger y Heineman, 1983).

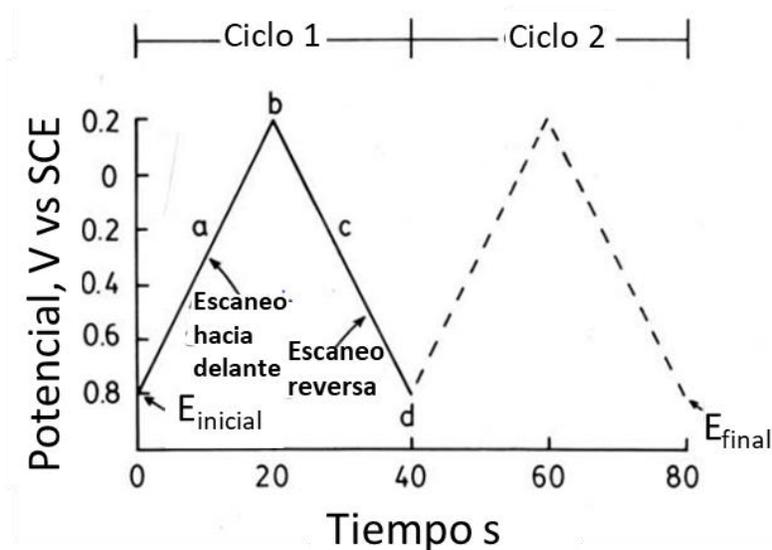


Figura 7. Esquema de señal de excitación triangular.

3.4.6 Cronoamperometría

Es una técnica electroquímica en la cual se utiliza un cierto potencial en el electrodo de trabajo el cual es aplicado cambiando drásticamente de un potencial a otro, mientras se mide la respuesta de la corriente eléctrica, todo esto en función del tiempo. Algunas ventajas de emplear este método son: evaluar coeficientes de difusión, el estudio de velocidad de reacciones en el electrodo, velocidades de reacciones químicas acopladas, así como otros propósitos analíticos. Otra aplicación que tiene esta técnica es la de realizar cambios en el electrodo como electrodeposición.

3.5 Sensores

Un sensor o traductor en general, es un aparato o una cadena de medición a la cual se aplica directamente la propiedad a medir. Existen diversas propiedades que deben cumplir dichos sensores para cumplir con su función de forma adecuada, tales como:

- *Exactitud*: Es la amplitud de la diferencia entre los resultados de la medición y del valor verdadero. Así mismo, la diferencia entre el valor verdadero y el medido es llamado error absoluto.
- *Resolución*: es el menor incremento del valor que puede ser medido por un sensor.
- *Fidelidad o repetibilidad*: Es la aptitud de un instrumento de generar, en ciertas condiciones, respuestas muy cercanas a mediciones repetidas con la misma señal de entrada.
- *Sensibilidad*: Es la razón del aumento en la respuesta de un instrumento al aumento de la señal de salida correspondiente.
- *Histéresis*: En un instrumento de medición es la propiedad de que el instrumento tenga una respuesta de una señal de salida dada, siendo esta respuesta dependiente de la secuencia de la señal de salida anterior. No deseada.
- *Selectividad*: Es la habilidad de un sensor de medir solo una especie, o ser inmune a los posibles parámetros que pueden influenciar en la medición, que pueden no ser medido, pero actúan sobre la señal del sensor (Fouletier y Fabry, 2010).

3.5.1 Sensores químicos

Según la IUPAC, un sensor químico “es un dispositivo que trasforma la información química, originada de la reacción de un analito o por una propiedad física del sistema investigado, que van desde concentración de un componente en específico en una muestra hasta el análisis total de composición, en una señal analíticamente útil”. Los sensores químicos tienen dos componentes básicos para la detección: un receptor que se encarga del reconocimiento químico en el dispositivo que convierte la información química a una forma de energía medible y un transductor fisicoquímico que convierta la energía proveniente de la información química resultante a una señal que pueda utilizarse analíticamente. El receptor debe tener una gran selectividad sobre el analito medido para considerarse un buen sensor, así

mismo el transductor tiene la función de transferir la señal de salida proveniente del sistema de reconocimiento hacia una señal de salida, la cual puede ser amplificada externamente para convertir dicha señal en datos útiles.

Existen distintos tipos de receptores dependiendo de los estímulos: *físicos* que es donde se tienen reacciones electroquímicas y se mide por la absorbancia, índice de refracción, conductividad, temperatura o transferencia de masa; *químicos*, en donde se tiene la participación de una reacción química con el analito; y también bioquímicos, donde se utilizan procesos bioquímicos es la fuente de las señales analíticas, como sensores amperométricos enzimáticos. Por las características de los sensores químicos, éstos se pueden clasificar en:

- Dispositivos ópticos: Transforma cambios en los fenómenos ópticos, que son resultado de la interacción con analito con la parte receptora. Ejemplo: absorbancia, reflectancia, luminiscencia y fluorescencia, etc.
- Dispositivos electroquímicos: Transforma los efectos electroquímicos que suceden en la interacción entre el analito y el electrodo a una señal eléctrica que puede ser voltaje o corriente.
- Dispositivos eléctricos: Basados en las mediciones donde no hay procesos electroquímicos pero la señal proviene de la carga de las propiedades eléctricas causadas por la interacción con el electrolito. Ejemplo: sensores semiconductores óxidos metálicos, sensores semiconductores orgánicos, sensores electrolíticos por conductividad y permitividad.
- Dispositivos sensibles a la masa (mass-sensitive): Transforma el cambio de la masa en la superficie especialmente en un cambio en las propiedades del material de soporte que es causado por la acumulación del analito. Ejemplos: dispositivos piezoeléctricos y dispositivos de onda acústica superficial.
- Dispositivos magnéticos: Funcionan en el cambio de las propiedades paramagnéticas de un gas que se analiza. Ejemplo: ciertos tipos de monitores de oxígeno.
- Dispositivos termométricos: que se basan en la medición de los efectos del calor de una reacción química o la adsorción que involucra el analito. Ejemplos: sensores catalíticos. (Cristea et al., 2014)

3.5.2 Sensores electroquímicos

Como se ya se comentó anteriormente los sensores electroquímicos, obtiene la información química de la especie de interés mediante la interacción entre el analítico y la superficie del electrodo, y esta información es trasformada a una señal eléctrica medible. Estos efectos pueden resultar espontáneamente con la interacción en condiciones sin corriente o pueden ser estimulados. Por lo que existen distintos subgrupos de sensores electroquímicos:

- Sensores voltamétricos: En los que se incluyen dispositivos amperométricos, en donde la corriente es medida en modalidades de corriente directa o alterna, puede incluir sensores que utilizan o no (sensores galvánicos) fuentes externas de corriente. Incluye sensores con electrodos modificados químicamente inertes y activos.
- Sensores potenciométricos: Se caracterizan porque el potencial del electrodo indicador es medido en comparación con el electrodo de referencia. Son sensores con electrodos selectivos de iones, con reacciones redox, metal/óxido metálicos.
- Transistores de efecto campo: Los cuales están sensibilizados químicamente al efecto que provoca la interacción entre el analito y el recubrimiento activo, el cual es trasformado en un cambio de la corriente de drenaje en la fuente.
- Sensores de gas potenciométricos: De electrolitos sólidos, se caracterizan en trabajar a altas temperaturas por que funciona con electrolitos sólido y tener el mismo funcionamiento que los sensores potenciométricos; se utilizan para aplicar mediciones en la detección de gases (Cristea et al., 2014).

En este trabajo en particular se utilizará sensores amperométricos y voltamétricos para la detección de peróxido de hidrogeno.

3.5.3 Sensores amperométricos

Los electrodos convencionales son capaces de detectar especies químicas con propiedades redox utilizando la reducción u oxidación. La amperometría (o voltametria) opera aplicando un potencial o variando el potencial con el tiempo, y mide la variación de la corriente producida por la perturbación que se produce la introducir estos potenciales. La corriente generada a estos voltajes puede ser correlacionada

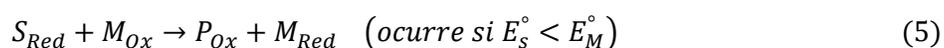
linealmente con la concentración, lo que permite conocer la cantidad de especies que existe en una solución a ese voltaje específico solo midiendo la corriente. Generalmente los electrodos se modifican para obtener mayor selectividad y sensibilidad.

Habitualmente funciona por tres métodos de detección: análisis por preconcentración, el cual implica que en el superficie del electrodo se tengan agentes complejos o estructuras de reconocimiento estructural selectivos a la preconcentración de ese analito; detección electrocatalítica, se basa en la transferencia de electrones acelerada a los agentes; y análisis amperométrico indirecto, que se refiere a la detección amperométrica de especies que nos son detectables por ese medio, pero que perturban las propiedades electroquímicas de un electrodo modificado que interactúe preferentemente con esas especies. En este trabajo se utilizará la detección electrocatalítica (Fouletier y Fabry, 2010).

3.5.4 Detección electrocatalítica

La detección electrocatalítica es un método de detección electroquímico con mediador que se caracteriza porque el analito puede ser detectado directamente en la superficie del electrodo, ya sea con la oxidación o reducción de las especies redox-activas en la superficie del electrodo. Usualmente tiene dificultades cuando se tienen altos sobrepotenciales, pero esto se ha resuelto con la modificación de los electrodos, ya sea estructural o químico. Generalmente este tipo de detección electroquímica se realiza con técnicas voltamétricas y amperométricas.

El principio general de la electrocatálisis está ejemplificado en la Figura 8 y se describe en las ecuaciones 3, 4 y 5. Usando un sustrato S_{Red} y un producto P_{Ox} como ejemplo. Asumiendo un sobrepotencial alto la oxidación electroquímica de S_{Red} , (ecuación 3, en donde el subíndice S es el sustrato y M el mediador, el símbolo principal designa la señal observada con el correspondiente sobrepotencial), la adición de un mediador M_{Red} (de un rápida reacción de par redox M_{Ox}/M_{Red}) permite bajar la barrera del sobrepotencial por la electrogeneración de M_{Ox} a $E_M^{o'} = E_M^o$ (ecuación 5), el cual reacciona con S_{Red} para producir P_{Ox} en conjunto con la regeneración del catalizador M_{Red} . Todo el proceso resulta en la transformación electroquímica de S_{Red} a un sobrepotencial mucho menor que con el sustrato inicial sin el mediador ($E_S^{o'} \gg E_S^o$) (Walcarus et al., 2014).



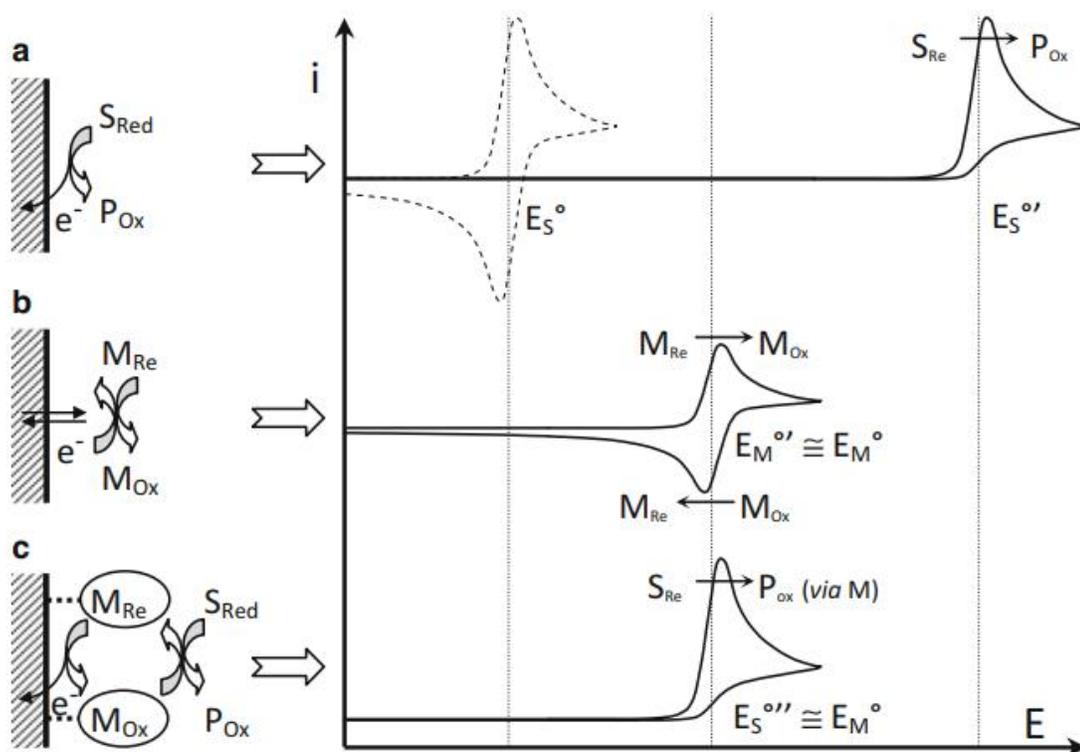


Figura 8. Esquema del principio general de electrocatalisis mediada por un mediador-electrodo modificado: a) Sobrepotencial por la oxidación directa del sustrato reducido S_{Red} a un producto oxidado P_{Ox} ; b) Comportamiento electroquímico del par redox con el mediador (M_{Ox}/M_{Red}) que se caracteriza por una cinética de transferencia rápida de electrones; c) transformación electroquímica de S_{Red} a P_{Ox} por la interacción del mediador inmovilizado en la superficie del electrodo. (Tomada de Walcarius et al., 2014)

Los mediadores más comunes son materiales orgánicos u organometálicos e híbridos entre materiales orgánicos e inorgánicos. Otra manera de bajar el sobrepotencial utilizando mediadores, es dopar con otros materiales conductores. En particular a los electrodos base carbono se colocan partículas metálicas, ya sea de platino, paladio, rutenio o rodio para bajar considerablemente el sobrepotencial en la detección de peróxido de hidrogeno, ya que estos metales tienen un comportamiento catalítico en este, sin contribución a las otras especies de la solución (Fouletier y Fabry, 2010).

3.5.5 Selectividad y sensibilidad

Estos sensores funcionan con el intercambio de materia con el medio a analizar producidos por proceso electroquímicos, involucrando especies iónicas o entidades moleculares las cuales necesariamente son transformadas en especies iónicas en la interfase. Debido a ésto, el material selectivo debe ser un conductor iónico (en el caso de membranas) o conductores eléctricos (en el caso de los electrodos).

La selectividad es una propiedad muy importante en el caso de análisis químico, especialmente en soluciones acuosas, donde hay una alta variedad de especies químicas que interactúan simultáneamente. Estos materiales pueden obtenerse con materiales que tengan propiedades de reconocimiento molecular, que desarrollen en la escala molecular, uno o varios tipos de interacciones con especie de interés, como pueden ser: fenómenos de coordinación, interacciones electrostáticas, interacciones hidrofóbicas, enlaces hidrogeno, etc. Estas propiedades son utilizadas como receptores moleculares y se fijan al electrodo o se incorporan al electrodo, o el electrodo por sí mismo lo es. Las interacciones se dan en la interfase con la solución o en el material en bulto que permite si existe la penetración de la especie de interés. (Fabry y Moutet, 2010)

3.5.5.1 Interferencia y selectividad

La interferencia que está implícita en los sensores químicos, en particular, en los sensores electroquímicos, está causada por las especies no selectivas que producen fenómenos de intercambio en la interfase entre la membrana o el electrodo y el medio que se está analizando. En la presencia de especies que interfieren (*i*) se produce una respuesta eléctrica que sobrepone la señal de las especies de interés, las cuales serán nombradas especies primarias (*p*). El sensor responde a la concentración de las especies primarias C_p , pero en la práctica se tiene un valor aproximado dando por:

$$C_{app} = C_p + \Delta C \quad (7)$$

donde ΔC es el promedio de un error sistemático, generalmente en exceso. Esta expresión conlleva algunos fenómenos y se expresa por la siguiente expresión:

$$C_{app} = C_p + \sum_i K_{p,i} C_i \quad (8)$$

donde $K_{p,i}$ es el coeficiente de selectividad de las especies primarias en presencia de las especies interferentes i . Entre más pequeño es el coeficiente más selectivo es el sistema.

Existen distintos métodos para disminuir los problemas de interferencia y es tener dispositivos con buenas propiedades selectividad, es decir, con un coeficiente $K_{p,i}$ bajo y son los siguientes.

- Utilizar membranas selectivas (membranas inorgánicas con conducción selectiva).
- Introducción de moléculas altamente complejas en el material sensible.
- Usar catalizadores que aceleren la reacción que envuelve especies primarias.
- Implementación de membranas selectivas permeables, para ralentizar o bloquear el flujo de las especies interferentes en la interfaz. (Fabry y Moutet, 2010)

3.5.5.2 Determinación del límite de detección y sensibilidad

El límite de detección se define como el valor mínimo detectable por el sensor, por ejemplo, la concentración más baja que puede medir. Particularmente, en los sensores amperométricos el límite de detección es determinado por la resolución, es decir el valor más pequeño de señal que puede medir el dispositivo. A valores bajos, la señal puede no verse claramente debido al ruido eléctrico que existe en la medición (en donde engloba el ruido electroquímico). Por lo que el límite de detección de este tipo de sensores está definido como el valor más pequeño de concentración que da una señal eléctrica (intensidad de corriente) igual a al menos tres veces a la amplitud del ruido. (Fabry y Moutet, 2010)

Así mismo, debido a que en los sensores amperométricos existe una correlación lineal entre la corriente generada y la concentración de analito, a partir de una región lineal de la curva de calibración se puede obtener el límite de detección, así como la sensibilidad del sensor. El límite de detección se obtiene con la siguiente ecuación:

$$\text{Limite de detección: } 3 \frac{\sigma}{S} \quad (9)$$

en donde σ es el error estándar (μM) de la línea de calibración y S es la sensibilidad ($\mu\text{A}/\mu\text{M}$), que a su vez es obtenida por la pendiente de la línea de calibración. Generalmente, por aspectos comparativos la

sensibilidad es normalizada con el área del sensor y presenta unidades ($\mu\text{A}/\mu\text{M}\cdot\text{cm}^2$) (Chianese et al., 2016).

Capítulo 4. Metodología

4.1 Síntesis de los nanomateriales

Para la fabricación de las nanoestructuras unidimensionales autosorpotadas de óxido de rutenio se utilizaron 2 tipos de plantillas de sacrificio: membranas de óxido de aluminio anodizadas (AAO, Anodisc™, diámetro de 25 mm, 200 y 100 nm de tamaño de poro) y membranas de policarbonato con poliéster (Whatman® Cyclopore®, 25 mm de diámetro, 100 nm de tamaño de poro). Primeramente, se depositó una película delgada de rutenio por la técnica de pulverización catódica usando un magnetrón DC y una fuente MDK-2.5K, con una potencia de 30 W y un flujo de argón de 16 sccm por 75 segundos. Una vez depositado el electrodo de rutenio, la membrana metalizada se colocó en la celda electroquímica que se muestra en la Figura 9. La parte metalizada de membrana se hizo coincidir con el papel aluminio, el cual funciona como electrodo robusto. Para realizar los depósitos electroquímicos de óxido de rutenio se utilizó un potenciostato marca CHI, modelo 760E, un electrodo de referencia Ag/AgCl, un alambre de platino (Pt) como contraelectrodo y una solución de cloruro de rutenio 50 mM ($\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, STREM). Para los depósitos se realizaron curvas de amperométricas manteniendo el potencial constante a -0.69 V vs. Ag/AgCl y se varió la carga de 2, 4, 6, y 8 C, para obtener distintas cantidades de material depositado y diferentes alturas en los nanotubos y nanocables.

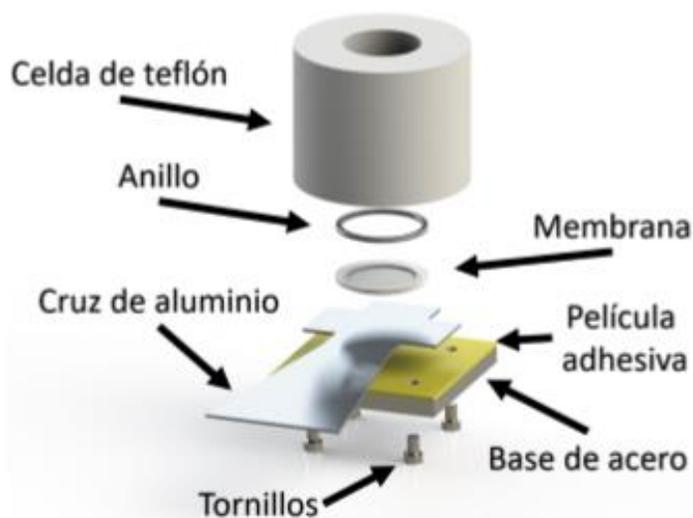


Figura 9. Celda electroquímica de teflón.

Una vez concluido el crecimiento de óxido de rutenio las membranas depositadas electroquímicamente se lavaron con agua desionizada y se eliminaron las plantillas de sacrificio, con el objetivo de obtener estructuras autosoportadas. En el caso de las membranas de AAO, estas fueron pegadas a una cinta de cobre, la cual que sirve como soporte estructural y contacto metálico robusto. La membrana depositada y soportada en la cinta de cobre se sumergió en una solución de hidróxido de sodio (NaOH) 3 M por 30 minutos.

Por otro lado, las membranas de policarbonato se pegaron a un sustrato de silicio (soporte estructural) con pasta de níquel, y se tomaron dos alternativas: eliminación química y degradación térmica. Para el proceso químico, la membrana depositada se sumergió en diclorometano puro por 5 min, seguido de un lavado con etanol por 5 min y por último un lavado en agua desionizada. En contraste, en el proceso térmico, la membrana depositada fue sometida a un tratamiento térmico a 500 °C, con una rampa de calentamiento de 3 °C/minuto y con flujo de aire seco de 100 sccm, por 30 min.

4.2 Preparación para las muestras TEM

Para observar las muestras por TEM no se puede tener unidimensionales soportadas en una base, por lo que fue necesario eliminar la película de rutenio crecida por pulverización catódica, utilizando polvo de alúmina, como agente abrasivo. Posteriormente se prosiguió a colocar un segmento de membrana con depósito dentro de un microtubo, siguiendo diferentes procedimientos para eliminar las plantillas de policarbonato y de alúmina anodizada.

Para la eliminación de las membranas de AAO se disolvió en NaOH 3 M por 20 min. Una vez transcurrido del tiempo, la solución resultante se centrifugó a 600 rpm durante 4 min, después se retiró el sobrenadante y se redispersó con agua ultrapura, repitiendo el proceso 5 veces. Por otra parte, para las membranas de policarbonato se agregó diclorometano puro al tubo, y se esperó durante 10 min. Después, la solución resultante se centrifugó a 5000 rpm por 5 min, se retiró el sobrenadante, y se agregó de nueva cuenta diclorometano; este proceso se repitió 3 veces. De igual manera, se repitió 3 veces este proceso aplicando etanol y agua desionizada.

4.3 Caracterización del material

Para la caracterización morfológica se utilizó SEM empleando el equipo JEOL JIB-4500 y FE-SEM empleando el equipo JEOL JSM-7800F, con el fin de verificar la estructura autosoportada del óxido de rutenio unidimensional, así como TEM utilizando el equipo JEOL JEM-2100F, para verificar la morfología unidimensional (nanotubos o nanocables), así como el largo y diámetro de las nanoestructuras sintetizadas. También se realizó un histograma del grosor de pared de los nanotubos de la muestra fabricada con AAO-100 nm y 8 C de depósito. La caracterización estructural se realizó utilizando difracción de electrones de área selectiva (SAED, por sus siglas en inglés). Así mismo, para determinar la composición química y el estado de oxidación del material se empleó Espectroscopia de Fotoelectrónica de Rayos X (XPS, por sus siglas en inglés) en el equipo SPECS con un analizador PHOIBOS 150 Wal, equipado con una fuente monocromática de aluminio de 1486 eV, a su vez espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS, por sus siglas en inglés). De igual manera, se realizó un análisis termogravimétrico (TGA por sus siglas en inglés) con el equipo TA Instruments modelo Q600, con una razón de calentamiento de 10 °C/min, para observar el comportamiento la degradación de la plantilla de policarbonato al realizar el tratamiento térmico.

4.4 Fabricación del sensor

Para la fabricación de los sensores se colocó un área de 0.05 cm² de la membrana de AAO 100 nm con 8C de depósito, en cinta de cobre y carbono, los cuales se aislaron con pintura y teflón, dejando libre el área donde se encuentra el material fabricado. Después se disolvió membrana con NaOH 3 M por 20 min y se lavó con abundante agua destilada. Posteriormente se realiza una oxidación electroquímica del material utilizando una amperometría lineal empleando un voltaje constante de 1 V vs. Ag/AgCl por 1000 segundos en 0.1 M PSB pH 7.4.

4.4 Mediciones electroquímicas

Todas le mediciones electroquímicas realizadas el sensor fueron realizadas en el equipo Autolab PGSTAT 302N, empleado un electrodo de referencia Ag/AgCl y contraelectrodo de grafito, con un volumen de 10 mL y agitación de 200 rpm. La caracterización electroquímica consistió en realizar voltametrías

cíclicas en un rango entre -1 a 1.5 V vs. Ag/AgCl con velocidad de barrido de 10 mV/s. Una vez caracterizado electroquímicamente, se evaluó la detección del analito de interés en este caso H_2O_2 con voltametrías cíclicas, en ausencia y en presencia de peróxido de hidrogeno, en una solución PSB 0.1 M con pH 7.4. Para la curva de calibración se corrió una amperometría lineal a -0.65 V vs. Ag/AgCl y se prosiguió a aplicar distintos volúmenes de H_2O_2 0.1 M y 0.5 M PSB, para las cintas de carbono y de cobre respectivamente, con el fin de cambiar las concentraciones y observar el comportamiento de la corriente respecto la concentración. Para determinar las sensibilidades se obtuvieron las pendientes de las curvas de calibración y para obtener el límite de detección se empleó la ecuación 9, donde se utiliza la sensibilidad y la desviación estándar de la curva de calibración.

Capítulo 5. Resultados y discusión de resultados

5.1 Síntesis de las nanoestructuras de óxido de rutenio con plantillas de sacrificio

5.1.1 Plantillas de sacrificio de policarbonato

Una vez hecho el crecimiento electroquímico sobre las plantillas de policarbonato con tamaño de poro de 100 nm se pudo apreciar un color negro, característico de RuO_x , el cual se fue observando de forma más intensa entre mayor fuera la cantidad de carga obtenida durante el crecimiento electroquímico, como se observa en la Figura 10, lo que infiere que entre mayor carga se obtiene durante el crecimiento electroquímicos, es mayor la cantidad de material depositado.

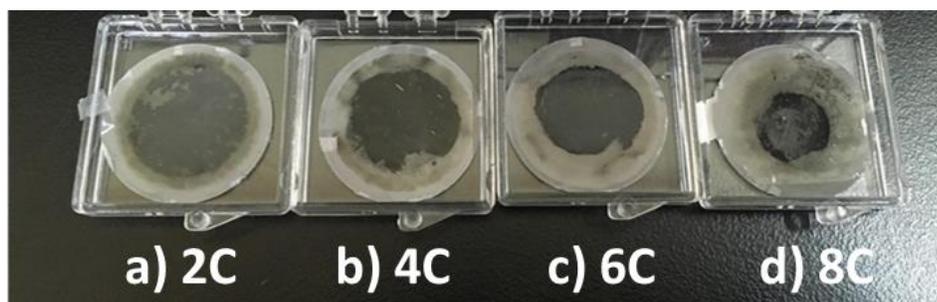


Figura 10. Plantilla de policarbonato después de realizar depósitos de óxido de rutenio a diferentes cargas: a) 2 C, b) 4 C, c) 6 C, d) 8 C.

Una vez controlado el crecimiento electroquímico, el siguiente paso fue la eliminación de la plantilla de policarbonato para obtener las nanoestructuras autosoportadas. Uno de los mayores inconvenientes al fabricar este tipo de estructuras con plantillas de policarbonato fue la eliminación de la membrana a través de métodos químicos. El diclorometano es el disolvente que generalmente es utilizado para eliminar el policarbonato, el cual efectivamente disuelve muy bien la plantilla, pero tiene el problema de ser una reacción muy rápida, provocando el desprendimiento de las estructuras unidimensionales de la película en donde fueron soportadas, al menos a las estructuras fabricadas. Se cree que ese efecto se debe a la fuerza con la que reacciona el disolvente en conjunto con la membrana de policarbonato, aunado a que las estructuras unidimensionales son muy delgadas (100 nm), ocasionando que éstas se desprendan

de la película que las soporta. Es probable que al utilizar membranas con poros más grandes se tengan estructuras menos frágiles que soporte la eliminación de la plantilla con este disolvente.

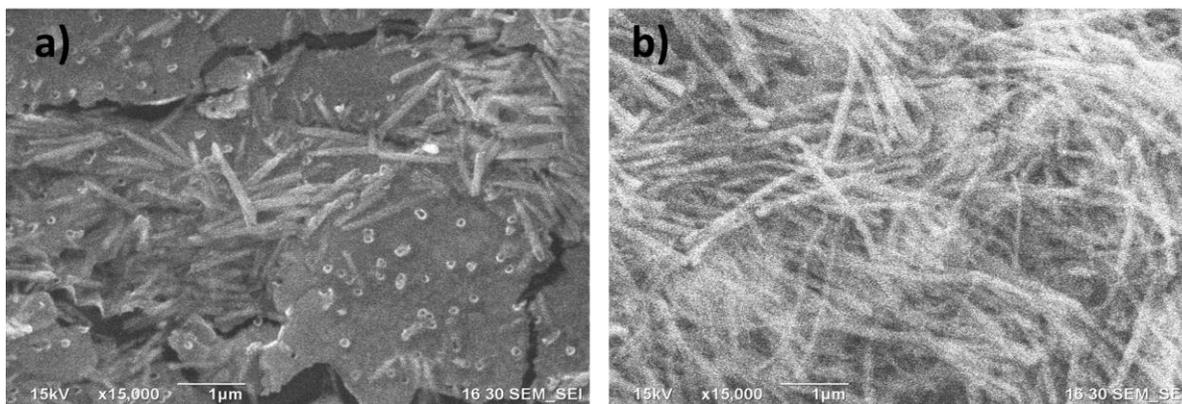


Figura 11. Imágenes de SEM de las estructuras autosoportadas de RuO_x fabricadas con membranas de policarbonato con distintos métodos de eliminación de plantilla, a) con diclorometano y b) tratamiento término a $500\text{ }^\circ\text{C}$ con rampa de calentamiento de $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Debido a lo anterior, se propuso cambiar el método de eliminación de la plantilla por medio de un proceso térmico. Al degradar la membrana con un tratamiento térmico se logró eliminar la plantilla lentamente y de esta manera conservar la estructura. En la Figura 11, se muestra las imágenes obtenidas por SEM de las estructuras sintetizadas con las plantillas de policarbonato, utilizando diclorometano y un tratamiento térmico para remover la membrana. Se puede observar una mayor densidad de estructuras unidimensionales en la muestra tratada térmicamente (b); así mismo, es posible percatarse que en la muestra disuelta con diclorometano presenta estructuras fragmentadas, así como la presencia de algunos huecos con la superficie, los cuales pueden indicar que las estructuras fueron removidas al momento de eliminar su soporte mecánico.

En la Figura 12 se muestran las imágenes de TEM de las estructuras fabricadas con plantillas de policarbonato. Las Figuras 12a y 12b muestran imágenes del depósito de 8 C, donde se pueden observar estructuras cilíndricas sólidas y alargadas. Así mismo, se observan estructuras con diferentes diámetros debido a que los poros de la membrana de policarbonato no son exactamente de 100 nm de diámetro. Por otro lado, se presenta las estructuras obtenidas con depósito de 4 C de carga, Figura 12c y 12d, donde se pueden apreciar estructuras cilíndricas sólidas con diferentes diámetros, pero en contraste, se observan estructuras de menor longitud, lo cual se atribuye a una menor cantidad material depositado. En ambos casos se observan estructuras sólidas, lo que infiere la formación de nanocables.

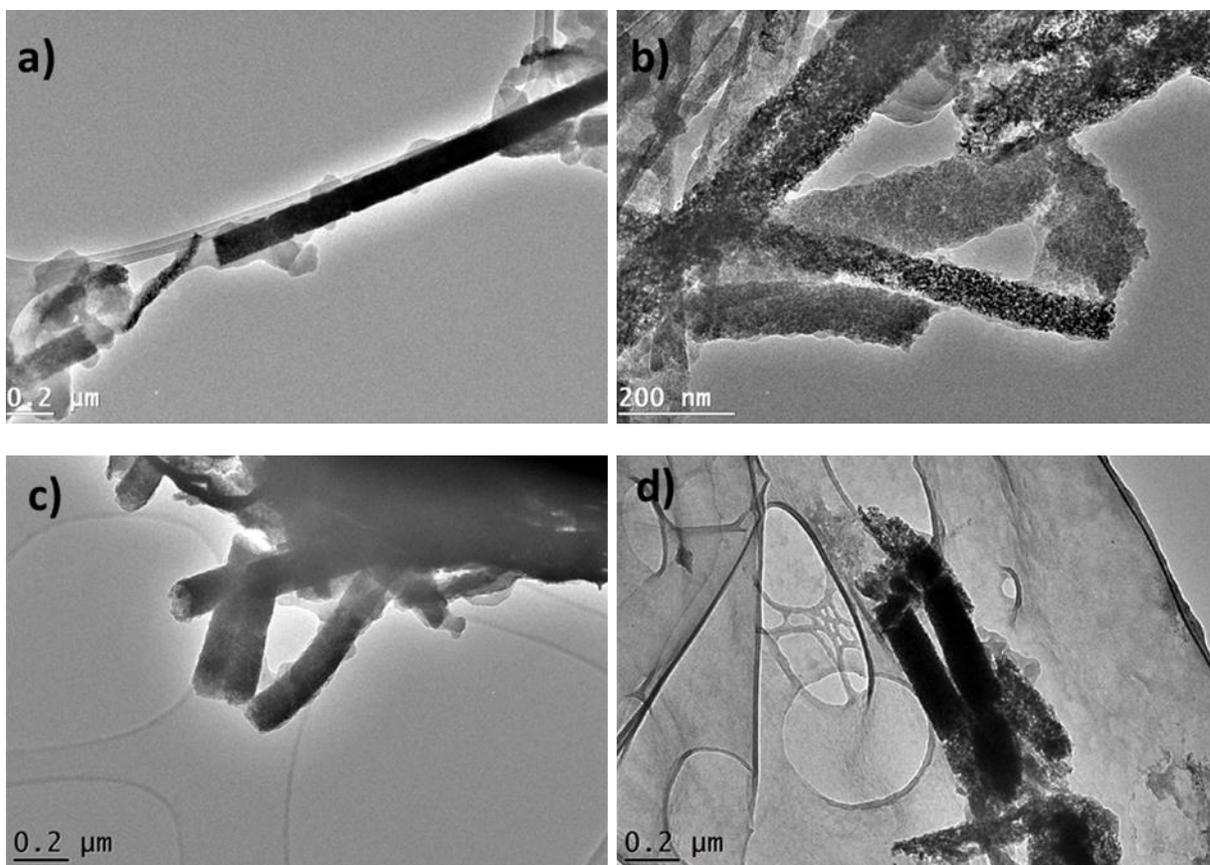


Figura 12. Imágenes TEM de las estructuras unidimensionales fabricadas con plantillas de policarbonato con tamaño de poro de 100 nm, a) y b) con 8 C de depósito, c) y d) con 4 C.

Con el fin de confirmar el tipo de nanoestructura unidimensional obtenida, se realizó un análisis químico empleando un mapeo lineal mediante la técnica de EDS, sobre una estructura aislada (Figura 13c). El resultado del análisis lineal se presenta en la Figura 13d, comparando la contribución del rutenio y oxígeno. El análisis químico muestra una distribución uniforme en toda la zona analizada, la cual confirma que se tiene una rellena confirmando la presencia de un nanocable.

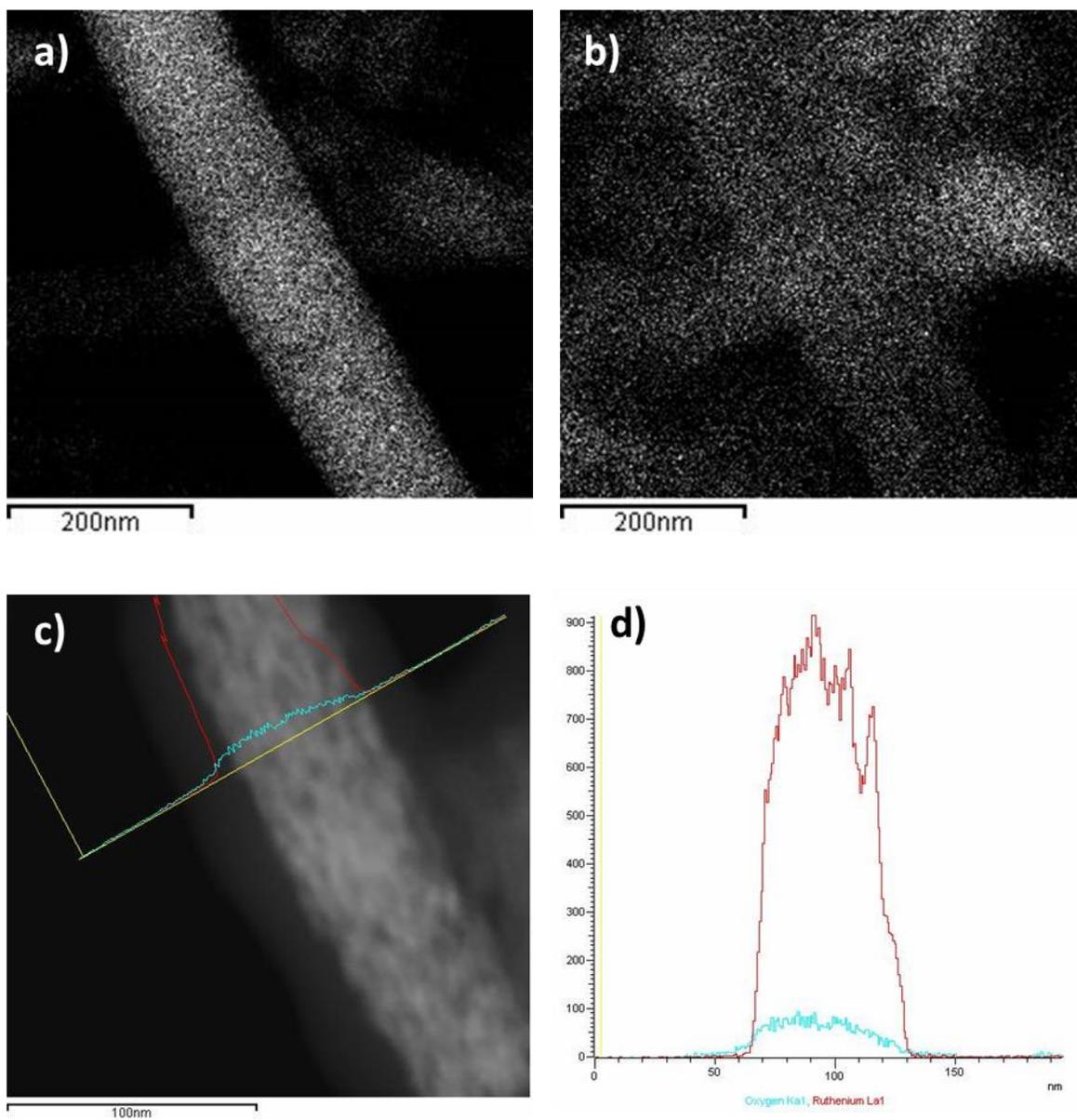


Figura 13. Análisis químico lineal y por mapeo en muestra fabricada con policarbonato con 8 C de depósito. a) Nanocable RuO_x y la franja analizada, b) mapeo químico del Ru, c) mapeo químico del O, d) análisis lineal del nanocable donde color rojo es rutenio y azul oxígeno.

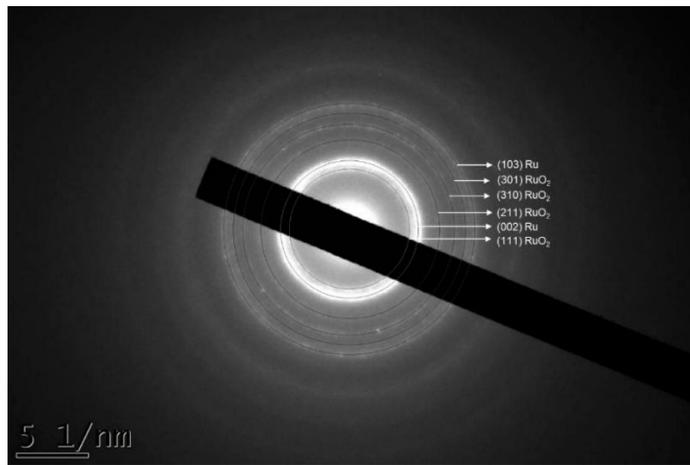


Figura 14. Análisis SAED de muestra fabricada con policarbonato y 4 C de depósito.

Se realizó un análisis de SAED para determinar la cristalinidad de las estructuras fabricadas utilizando plantilla policarbonato. La Figura 14, muestra el patrón de difracción de electrones característicos, formado por una serie de anillos concéntricos, lo cual significa que se tiene una muestra policristalina. Al indexar el patrón de difracción se determinó la presencia de los planos cristalinos (002) y (103) correspondiente a la estructura hexagonal rutenio (PDF 06-0663), así como, los planos cristalinos (111), (211), (310) y (301) de la estructura tetragonal de óxido de rutenio (ICDS 01-088-0322). Este resultado confirma la presencia de una mezcla de cristales de rutenio y óxido de rutenio.

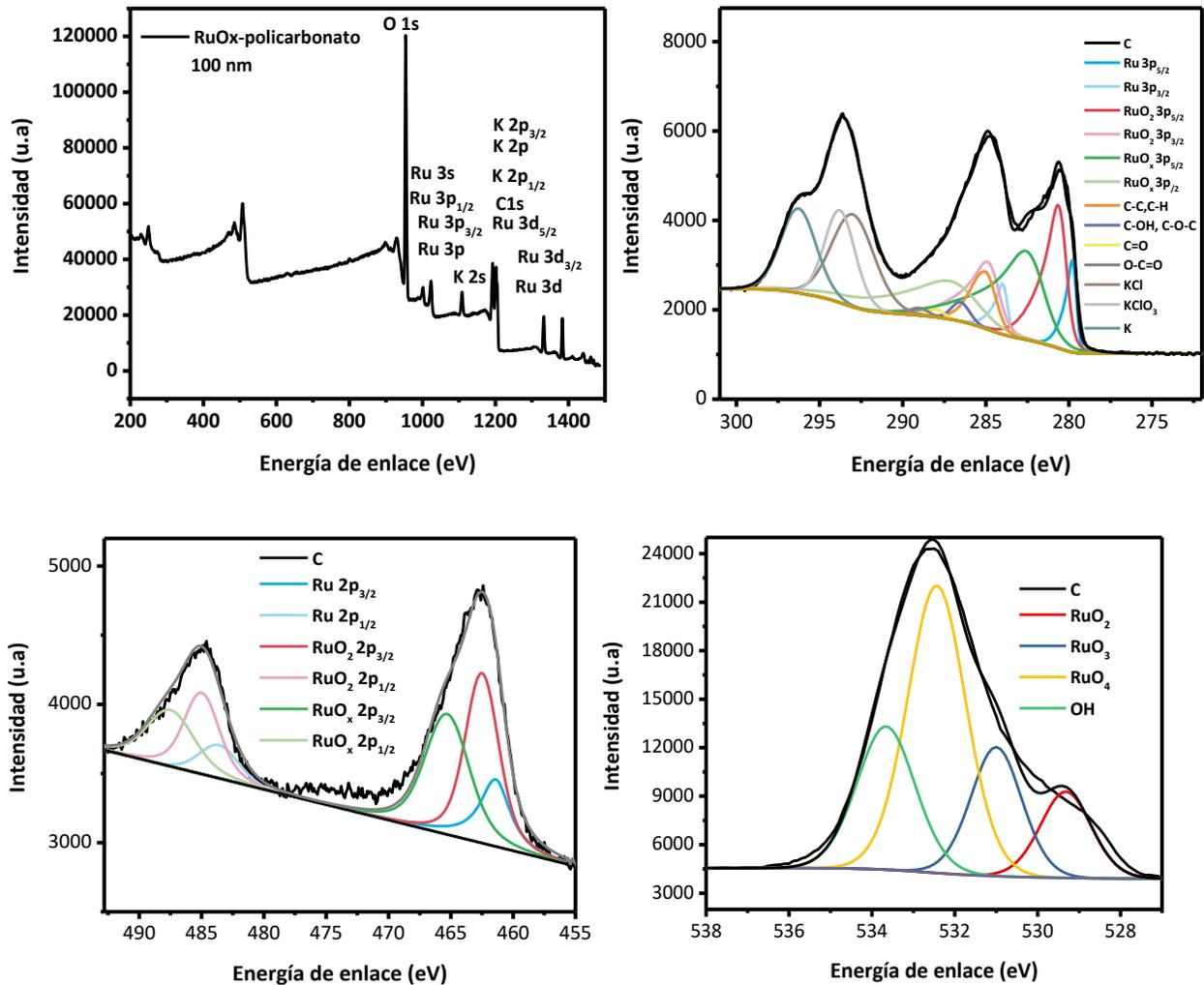


Figura 15. Espectros XPS de muestras fabricadas con policarbonato, a) espectro completo, b) Ventana de alta resolución Ru 3p, c) ventana de alta resolución C 1s-Ru 3d, d) ventana O 1s de alto resolución.

Con el fin de estudiar la composición química y el estado de oxidación del rutenio, se llevó a cabo un análisis por XPS (Figura 15). El espectro general de la Figura 15a muestra la presencia de picos representativos de rutenio, carbono y oxígeno principalmente, así como picos asociados a potasio, provocadas por una contaminación generada en el proceso de fabricación. En la Figura 15b se presenta la deconvolución del análisis XPS de alta resolución (o HR-XPS por sus siglas en inglés) de la ventana de rutenio 3d, donde se encontraron distintas especies de rutenio, como son Ru, RuO_x y RuO_2 , predominando en porcentaje los óxidos a comparación del rutenio metálico, lo cual puede atribuirse al tratamiento térmico en presencia de aire, propiciado la producción de óxidos. De igual manera se obtuvieron distintas especies de C como son: C-C, C-H, C-OH, C-O-C, C=O, O-C=O, pero a comparación de las especies de rutenio no tienen una contribución muy significativa a pesar de que la plantilla de sacrificio fue de policarbonato,

por lo que se pudiera esperar una mayor cantidad de C residual, lo que confirma que el tratamiento térmico empleado para eliminar la plantilla fue efectivo. La ventana de alta resolución del Ru 3p exhibe el doblete característico con una separación de picos intermedia entre el Ru y RuO₂ lo que infiere que no se tiene un estado de oxidación uniforme si no mezcla de éstos, que se pudo confirmar con la deconvolución del pico, la cual mostró la contribución de 3 componentes de rutenio, Ru, RuO₂ y RuO_x, siendo RuO₂ el que se encuentra en mayor proporción. Por otra parte, la Figura 15d presenta el espectro de HR-XPS del pico de O 1s, centrado a 532.6 eV, con la presencia de un pequeño “hombro”, el cual se atribuye a la presencia de especies de OH, así como de las especies oxidadas de rutenio, RuO₂ y RuO₂ y RuO_x. (Tabla 2, 3 y 4 se presentan los porcentajes y picos, anexos)

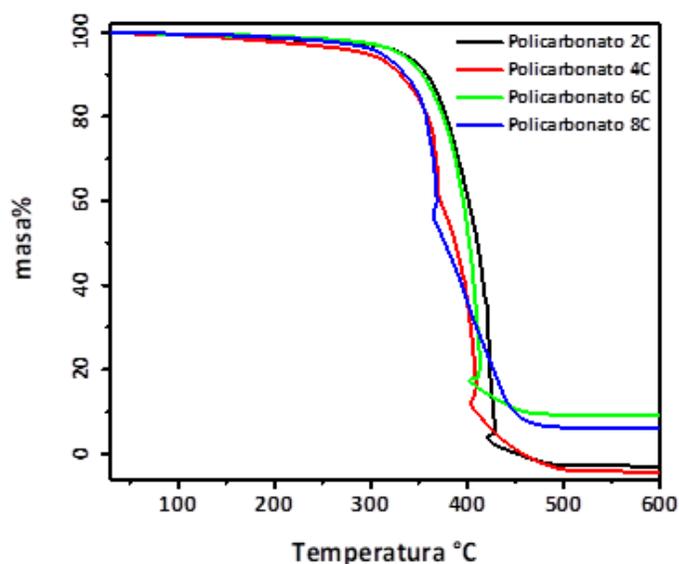


Figura 16. Gráficos de análisis TGA de las muestras con a) 2 C, b) 4 C, c) 6 C y d) 8 C.

Con el objetivo de analizar la degradación de la membrana de policarbonato sometida a un tratamiento térmico, se llevó a cabo un análisis termogravimétrico a las muestras depositadas. En la Figura 16 se muestran termogramas de las muestras de policarbonato, con 2 C, 4 C, 6 C y 8 C de carga de crecimiento de RuO_x, las cuales presentaron una pérdida de peso alrededor de los 300 °C. Se observó un ligero corrimiento en la temperatura de degradación de las muestras mostró, de 425 °C a 450 °C, a medida que se aumentó la carga de depósito. Además, de los termogramas se puede observar un pequeño pico, previo a la descomposición total de las plantillas, el cual se relaciona a un cambio en el estado de oxidación. Así mismo, se puede observar una mayor masa residual en las muestras con 6 C y 8 C, lo que se relaciona directamente con la cantidad de material depositado sobre la plantilla de policarbonato.

5.1.2 Membranas de alúmina anodizada

En la Figura 17 se puede observar las imágenes obtenidas por SEM de las membranas de AAO de 200 nm tamaño de poro, depositadas con 2, 4, 6 y 8 C de carga de crecimiento de RuO_x . En la Figura 17a muestra la imagen de la estructura con 2 C de depósito, donde se puede apreciar que no se tiene un crecimiento uniforme, presentando áreas con un crecimiento pequeño, así como poros, donde posiblemente estaba en las etapas iniciales el crecimiento del material. Esta morfología puede deberse a la estructura de la membrana, la cual tiene la forma de una “Y” invertida, por lo que primero se debe de rellenar la parte inferior para continuar con el crecimiento a través de los poros de la membrana. En la Figura 16b se presenta la síntesis de 4 C, donde es notorio cómo inicia el crecimiento de las estructuras unidimensionales, ya que no se observan poros, infiriendo que estos se han rellenado, a pesar de que aún se observa un crecimiento uniforme de las estructuras.

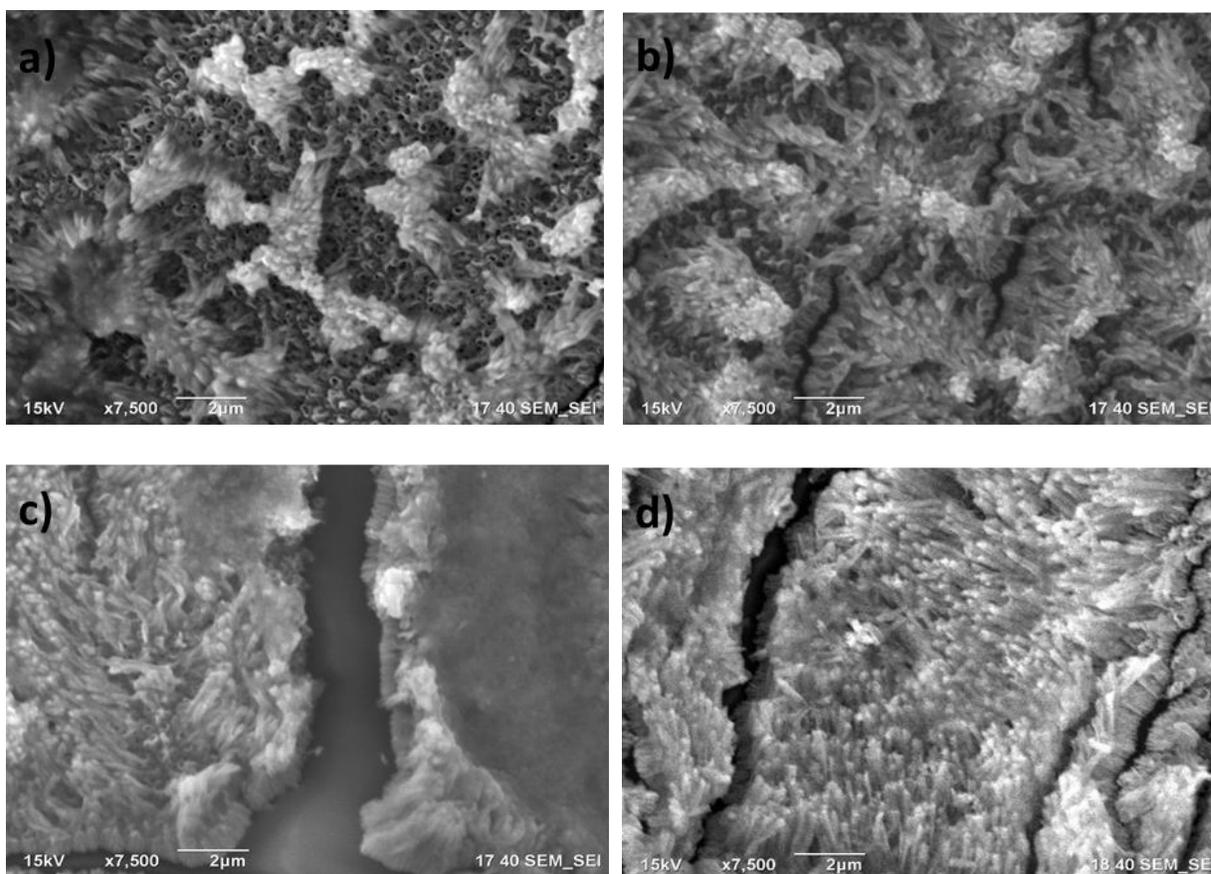


Figura 17. Micrografías SEM de las estructuras fabricadas con membranas AAO 200 nm a diferentes cargas: a) 2 C, b) 4 C, c) 6 C y d) 8 C.

Por otra parte, en las muestras con depósitos de 6C (Figura 17c), se observa un crecimiento un poco más uniforme con estructuras más largas. De lado derecho se puede observar una superficie más lisa, que puede ser la formación de una película por arriba debido al desbordamiento del material por los poros. Sin embargo, en la muestra con 8C, Figura 17d, se observa un crecimiento más uniforme y se logran distinguir las estructuras unidimensionales, con longitudes y diámetros muy similares entre ellas.

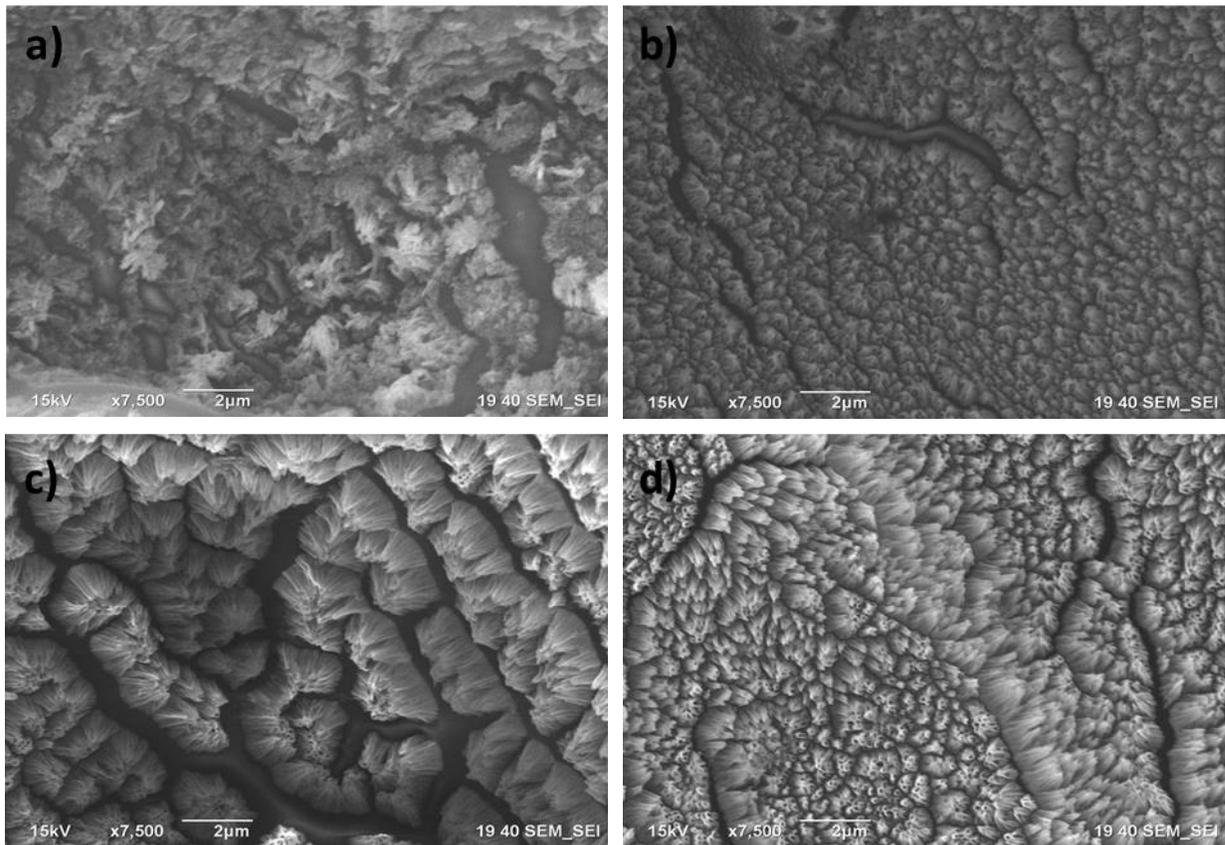


Figura 18. Micrografías SEM de las estructuras fabricadas con membranas AAO 100 nm a diferentes cargas: a) 2 C, b) 4 C, c) 6 C y b) 8 C.

De igual manera, se analizó la morfología de las muestras crecidas utilizando plantillas de AAO con diámetro de 100 nm (Figura 18). La Figura 18a presenta la muestra con 2C de crecimiento, la cual a comparación con la de 200 nm, presenta un crecimiento desordenado, pero con estructuras de mayor longitud. Por otro lado, con de crecimiento 4 C (Figura 18b) se observa un crecimiento muy uniforme a pesar de que no se ven estructuras tan largas. En el depósito con 6C (Figura 18c) se observa un crecimiento de estructuras largas y uniformes, presentando la formación de ramilletes de estructuras, debido a la longitud de éstas, y la falta de soporte mecánico. Por último, en la Figura 18d está la estructura con 8 C de

depósito, las cuales tienen un crecimiento muy uniforme en longitud y densidad, además se puede apreciar que las puntas son huecas, lo que significa que se tiene un crecimiento en forma de tubos. La uniformidad del crecimiento en las muestras con 4 y 8 C puede deberse a que en el depósito fue más lento el proceso.

Con el objetivo de tener una mejor resolución de los arreglos de rutenio sintetizados sobre plantillas de AAO con diámetros 100 nm, se observaron las muestras por Microscopia Electrónica de Barrido de emisión de Campo. En la Figura 19 a y b, las estructuras 2 C de depósito, exhiben una aglomeración en las puntas de las estructuras unidimensionales, presentan una longitud de tubo promedio de 600-700 nm y se caracterizaron por no presentar tubos cerrados a su totalidad teniendo un crecimiento no uniforme a través del poro en la plantilla. Por otro la en la Figura 19 c y d, se muestran las imágenes con 4 C de depósito, donde se observa las puntas de las estructuras unidimensionales, pero a diferencia de la muestra con 2 C, tiene un crecimiento más distribuido y uniforme, presentando una longitud de aproximadamente 700-800 nm.

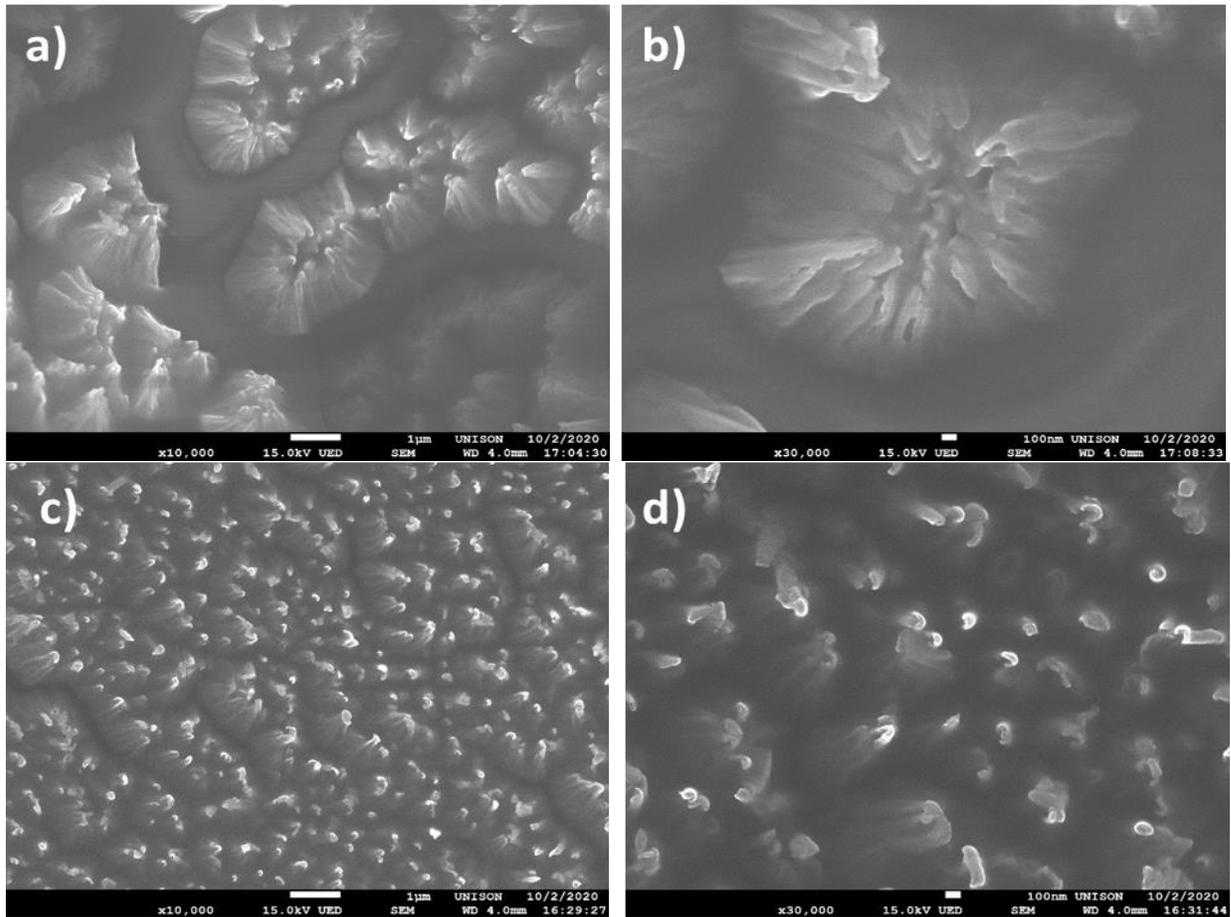


Figura 19. Imágenes del microscopio electrónico de barrido de efecto campo de muestras fabricadas con plantillas AAO 100 nm, a y b) 2 C de depósito, c y d) 4 C de depósito.

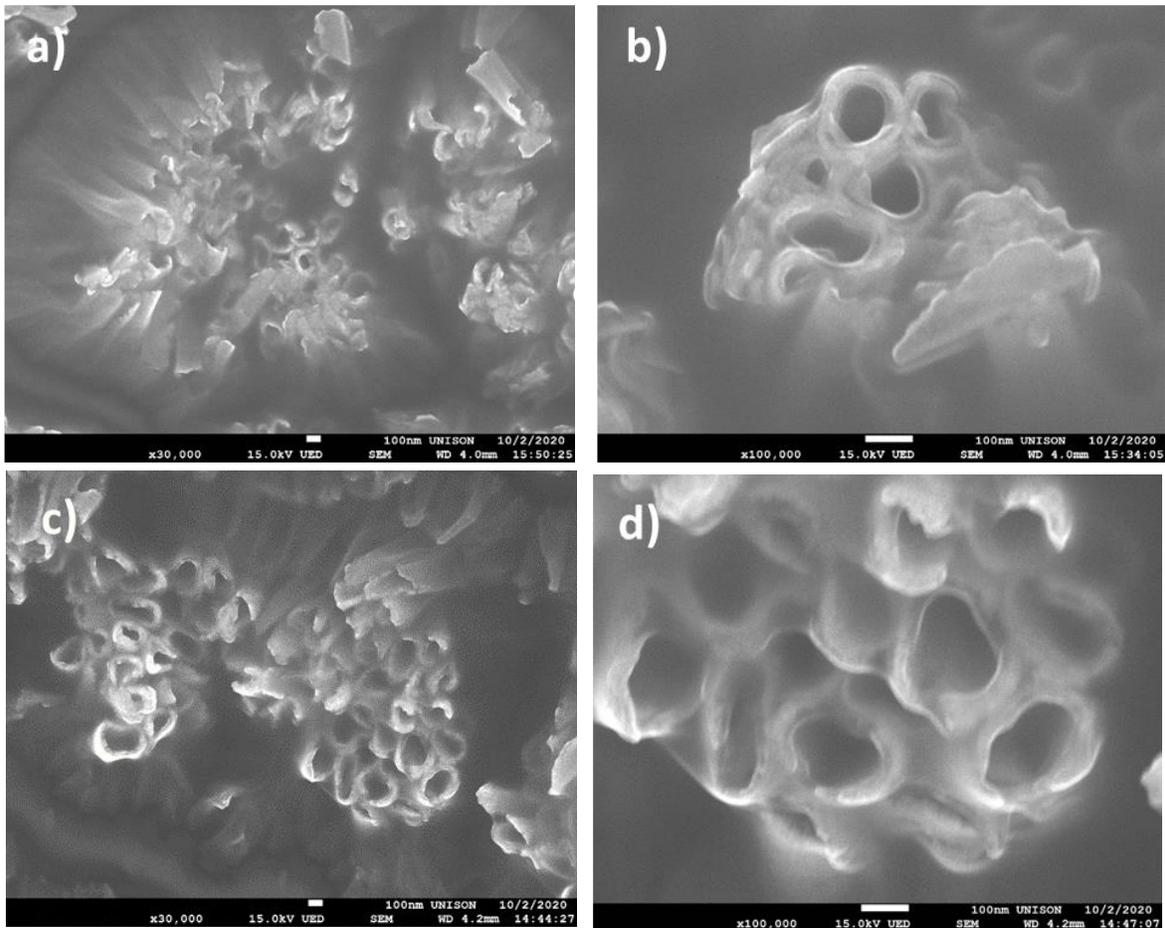


Figura 20. Imágenes del microscopio electrónico de barrido de efecto campo de muestras fabricadas con plantillas AAO 100 nm, a y b) 6 C de depósito, c y d) 8 C de depósito.

En la Figura 20 se muestran las imágenes obtenidas en el Microscopio Electrónico de Barrido de emisión de Campo de los depósitos de 6 y 8 C. A partir de un crecimiento 6C es evidente la formación de estructuras tubulares, con la formación de ramilletes, tal como se observó en la Figura 18c. Así mismo, estas estructuras presentan una longitud de aproximadamente 0.9-1.1 μm y en con grosores de nanotubo entre 20-40 nm. Cuando se tiene una estructura de 8C la presencia de dichos nanotubos es más definida, generalmente con una ligera deformación de las estructuras circular de los poros, con un diámetro interior aproximado de 100 nm, formando aglomerados más compactos y uniformes, características obtenidas en estudios anteriores (Hu et al., 2006). Otra particularidad es que tamaño de pared es superior a las demás estructuras depositadas, por lo que se realizó un histograma del grosor de las paredes de las estructuras, el cual se muestra en la Figura 21. En el histograma se puede observar una distribución de tamaños, que varía de 36 a 90 nm, presentando una mayor predominancia de espesores de 50 nm, las estructuras presentan longitudes entre 1.1 a 1.2 μm , similares a las obtenidas en la muestra de 6C. Dicha observación

puede darse al tipo de crecimiento que se presenta en las plantillas, donde, a partir de cierta longitud de la estructura unidimensional, ésta deja de crecer, y el material depositado se distribuye en la cavidad del nanotubo, consistente con lo reportado en Cho y colaboradores en 2013.

Con el objetivo de realizar una caracterización más profunda de las estructuras sintetizadas, se llevó a cabo la caracterización por medio del TEM. Las Figuras 22a y 22b, muestran las estructuras obtenidas utilizando una plantilla de 200 nm de diámetro y 8 C de depósito. Las imágenes presentan estructuras con forma cilíndrica alargada, pero, a diferencia de las muestras observadas con plantillas de policarbonato, con una distribución mayor de material en las orillas, y una región hueca en la parte central, lo que confirma el crecimiento de nanotubos observando con SEM. En particular La Figura 21b presenta en un extremo una bifurcación debido a la naturaleza de los poros en forma de “Y” invertida que tiene la plantilla de AAO. Por otro lado, En las Figuras 22c y 22d, se muestran las estructuras fabricadas con plantillas con tamaño de poro 100 nm de diámetro y 4 C de depósito, observándose estructuras huecas alargadas, tipo nanotubos (Figura 22c), así como una estructura sólida con una concentración uniforme de masa, tipo nanocables (Figuras 22d), lo que nos indica una mezcla de nanoestructuras unidimensionales, con una mayor densidad de nanotubos, de acuerdo con las imágenes observadas por SEM. La formación de las estructuras sólidas pudo haberse realizado al rellenar los tubos, debido a que el tamaño de poro de las membranas era menor, a diferencia de en la Figura 18.

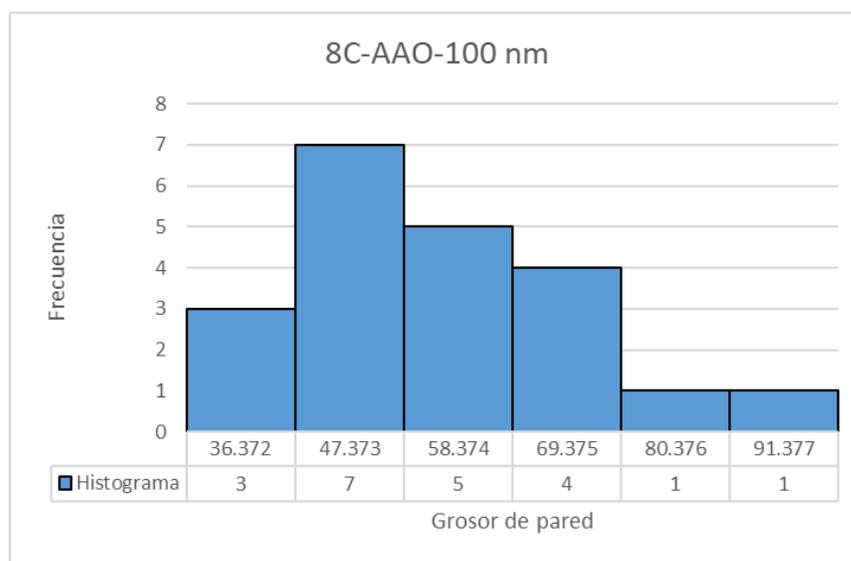


Figura 21. Histograma de espesor de pared muestra de 8 C AAO 100 nm.

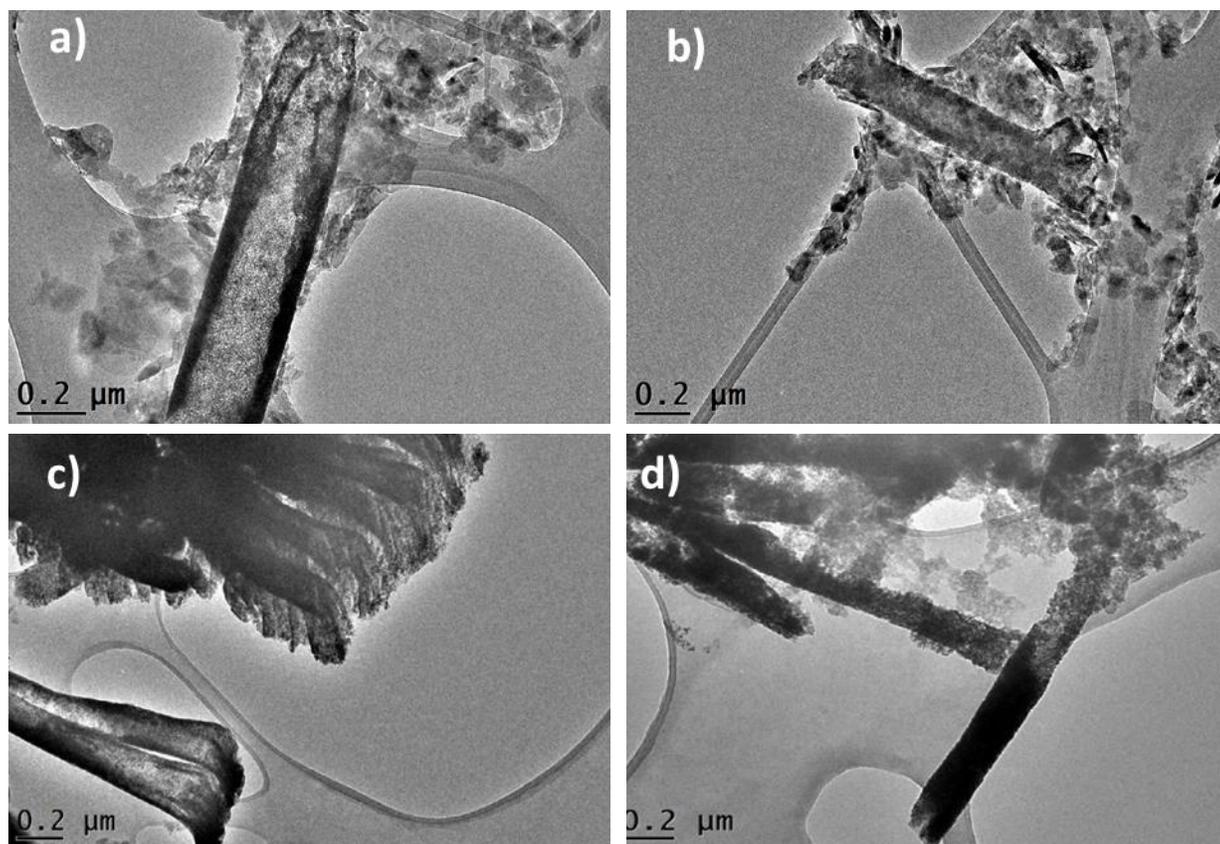


Figura 22. Análisis TEM de las nanoestructuras fabricadas con plantillas AAO, a y b) 200 nm tamaño de poro 8 C de carga; c y d) 200 nm tamaño de poro 100 nm y 4 C.

Para la visualización de las estructuras en TEM fue necesario eliminar la película inferior de rutenio depositada por pulverización catódica, ésto para facilitar la visualización de las estructuras unidimensionales aisladas. Sin embargo, en algunas zonas no fue posible eliminar de forma precisa dicha película, lo cual nos permitió observar de forma más detallada como son las nanoestructuras unidimensionales soportadas. La Figura 23a presenta imagen lateral de la estructura (200 nm-8C), en donde se observa una mayor densidad de material en la base que es la película y como de ahí comienza el crecimiento de las estructuras. Por otra parte, la Figura 23b presenta la vista superior de la superficie, donde es posible observar cómo los tubos se encuentran anclados en la base de la película de rutenio, así como su acumulamiento en la parte superior.

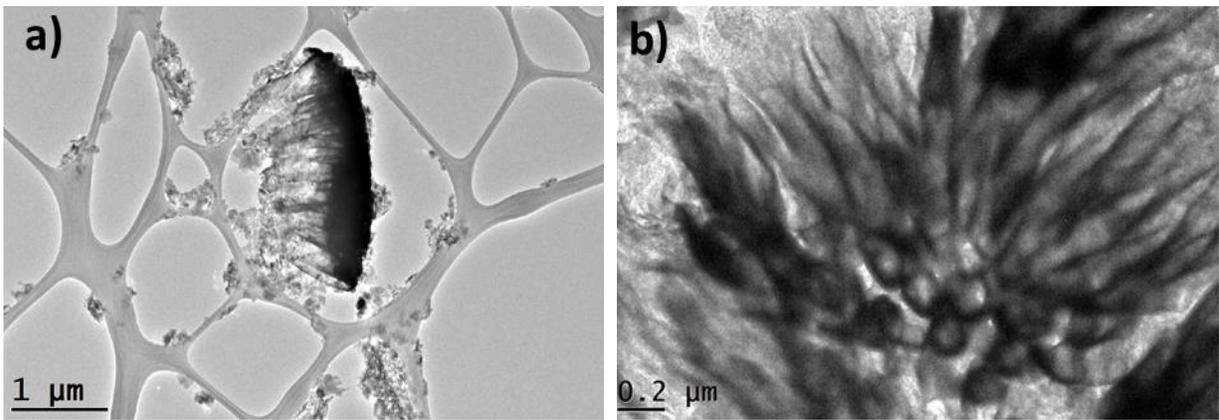


Figura 23. Imágenes TEM de estructuras de nanotubos autoportado de rutenio, a) 200 nm 8 C y b) 100 nm 4 C.

En la Figura 24 se presenta el mapeo químico por EDS y análisis lineal sobre estructuras aisladas observadas en el microscopio electrónico de transmisión. En las Figuras 24a y 24b se exhibe el mapeo químico asociado a la contribución de rutenio y oxígeno, respectivamente; se puede apreciar que el rutenio tiene la forma definida del nanotubo, en contraste del oxígeno que se centra en los alrededores, atribuyéndose a contaminaciones y un poco en las orillas del tubo lo que dice que los óxidos de rutenio tienen preferencia de formarse en las paredes del tubo. Para confirmar como es la distribución de los componentes trasversales se realizó el mapeo químico lineal, como se observa en las Figuras 24c y 24d. Dicho análisis confirma la distribución del rutenio y del oxígeno presentando una gráfica con apariencia similar a una parábola cóncava hacia arriba, haciendo alusión a menor cantidad de material en el centro de la estructura y más concentración a las orillas, lo que infiere que se tiene un nanotubo como estructura.

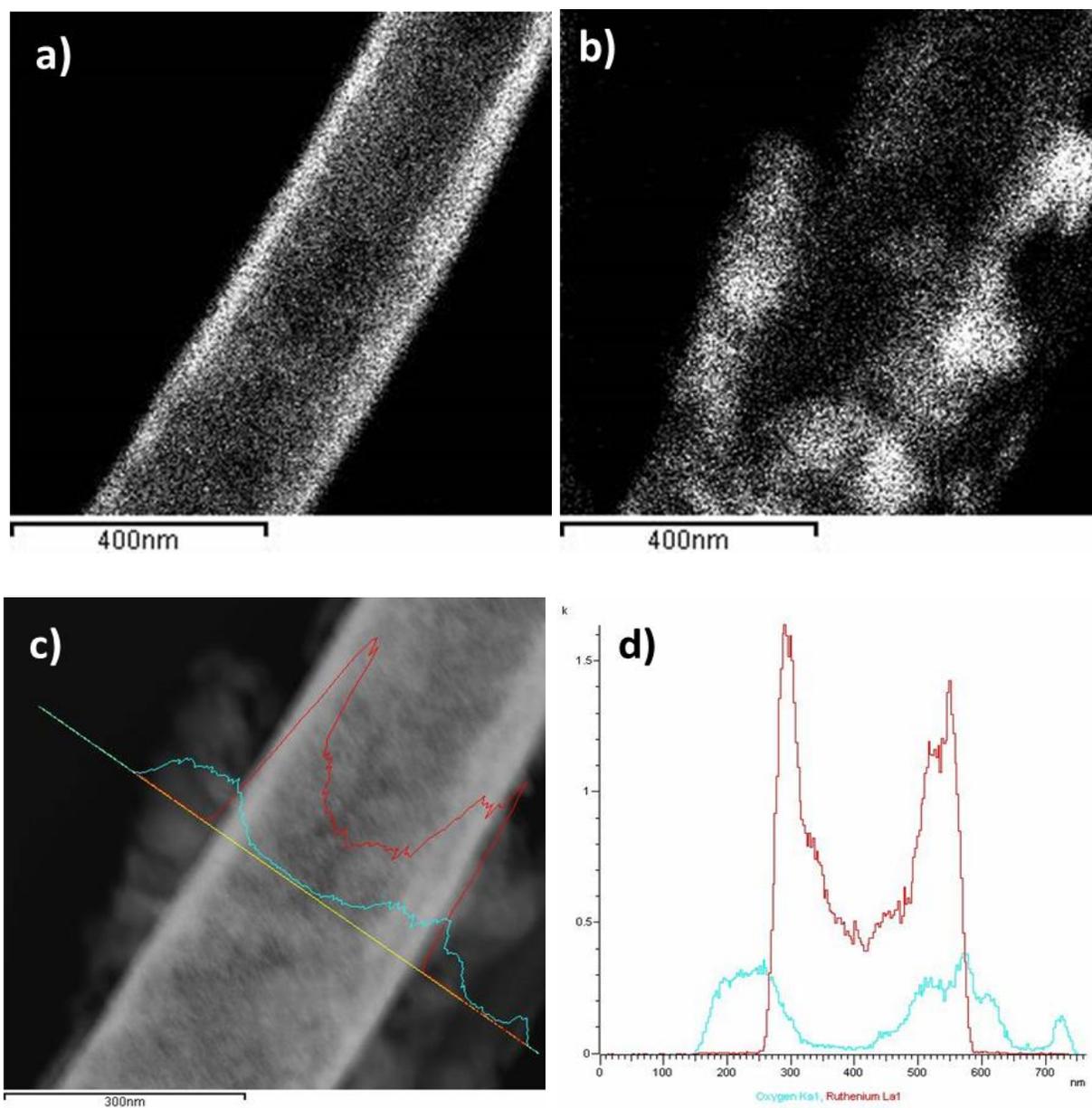


Figura 24. Análisis químico lineal y por mapeo en muestra fabricada con AAO con 8C de depósito, a) mapeo químico del Ru), b) mapeo químico del O), nanotubo RuO_x y la franja analizada), d) análisis lineal del nanocable donde color rojo es rutenio y azul oxígeno.

Además, se realizó un análisis de difracción de electrones de área selectiva para determinar la cristalinidad de las estructuras fabricadas con plantillas de AAO. En la Figura 25, se muestra el patrón de difracción que presenta una serie de anillos concéntricos, lo cual sugiere la naturaleza policristalina de la muestra. Al indexar el patrón de difracción se determinó la presencia de los planos cristalinos (002) y (103) correspondiente a la estructura hexagonal de rutenio (PDF 06-0663), así como, los planos cristalinos (111), (211), (310) y (301) correspondiente a la estructura tetragonal de óxido de rutenio (ICDS 01-088-0322),

indicando la presencia de una mezcla de cristales de rutenio y óxido de rutenio, similar a lo observado en las plantillas de policarbonato.

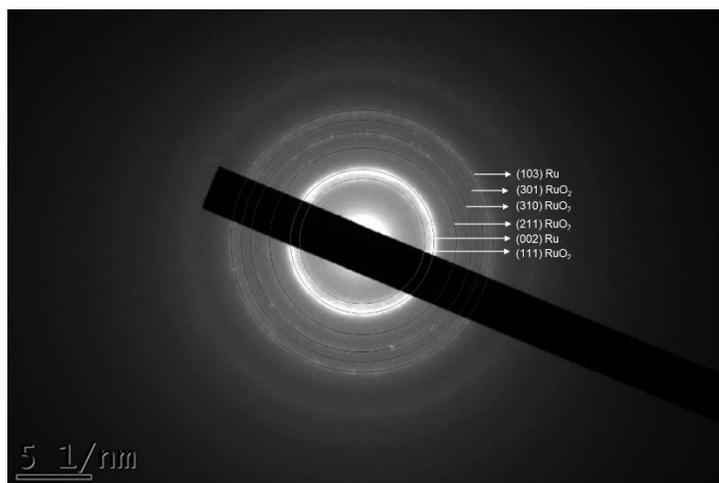


Figura 25. Análisis SAED de muestra fabricada con policarbonato y 4 C de depósito.

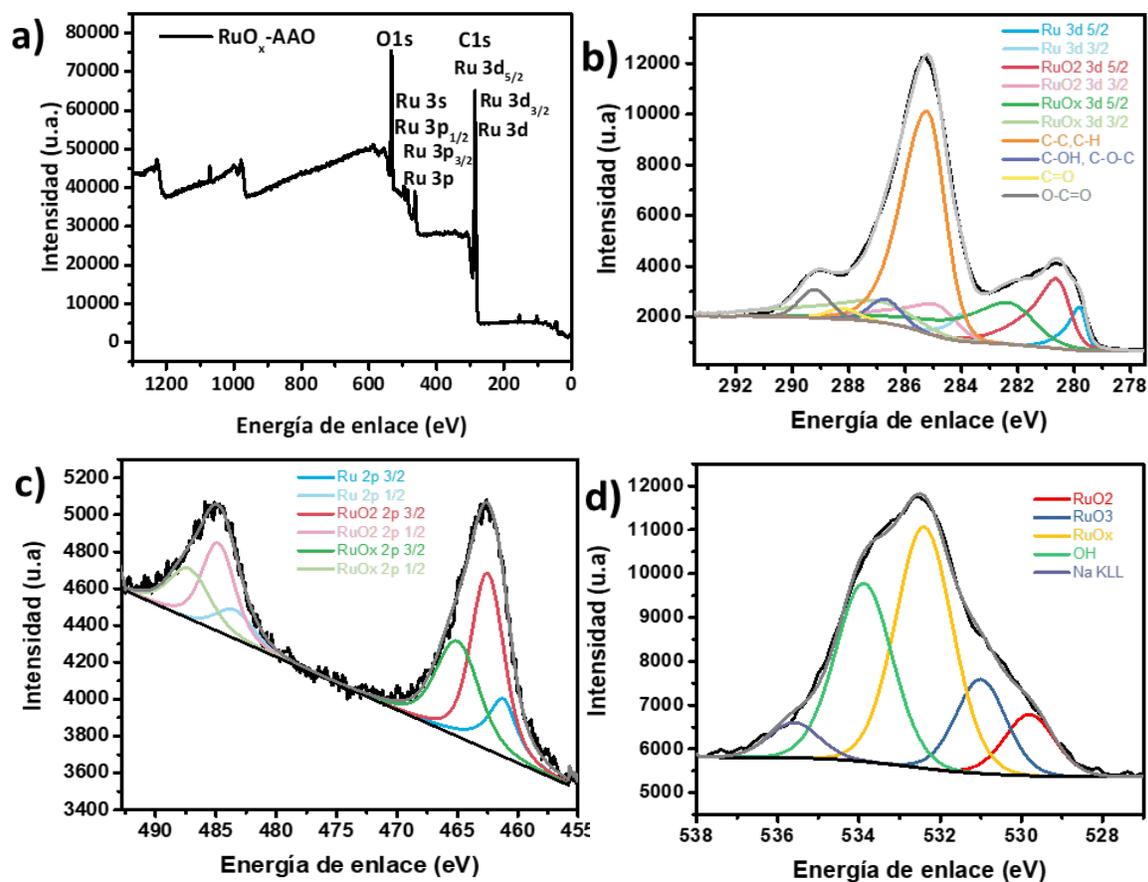


Figura 26. Espectros XPS de nanoestructura de RuO_x fabricada con plantillas de AAO. a) Espectro completo, b) ventana de alta resolución de pico 3d, c) ventana de alta resolución pico 3p, d) ventana de alta resolución del O 1s.

Para determinar la composición química y el estado de oxidación del material, se realizó un análisis por XPS (Figura 26). En la Figura 26a se muestra el espectro general de la estructura, compuesto principalmente por rutenio, oxígeno y carbono. En la Figura 26b muestra la deconvolución de la ventana de alta resolución del rutenio 3d y C1s, la cual presenta contribuciones de rutenio metálico, dióxido de rutenio, rutenio no estequiométrico y especies complejas de carbono. En las tablas 5, 6 y 7 (en anexos), se muestran la posición de los picos y el porcentaje de cada una de las especies resueltas. Se tiene una contribución mayor de carbono, y una contribución similar de las especies de RuO_2 y RuO_x .

Por otro lado, en la Figura 26c se muestra la ventana de alta resolución del orbital Ru 3p el cual no tiene un traslape con otros elementos presentes en la muestra, lo que permitió evaluar de forma más clara los componentes presentes y el estado de oxidación del material. Se logró resolver una mayor contribución de las especies oxidadas de rutenio, RuO_2 y RuO_x no estequiométrico, en comparación con el rutenio metálico igualmente. Por último, en la Figura 26d se presenta la deconvolución de pico de O1s, el cual está formando por la contribución de 4 especies, RuO_2 , RuO_3 , RuO_x , OH, así como un pico atribuido a la señal de Auger de Na KLL. En este caso, las especies que presentaron una mayor contribución fueron RuO_x y OH. El pico observado de Na KLL tiene una pequeña contribución, esta debida a una contaminación en la superficie de la muestra al hacer el tratamiento con NaOH para eliminar la plantilla. En general, se observa que se tiene una contribución mayor de especies oxidadas de rutenio, sobre rutenio metálico. La presencia de diferentes especies de rutenio en la muestra infiere que no hay uniformidad en la composición química, por lo que se sugirió la realización de un tratamiento electroquímico para oxidar la muestra, con el objetivo obtener especies químicas homogéneas.

5.2 Caracterización electroquímica

5.2.1 Sensor AAO 100 nm con cinta de cobre

5.2.1.1 Caracterización electroquímica y detección de H_2O_2

Para la caracterización electroquímica el sensor 8C AAO 100 nm fabricado con cinta de cobre se analizó antes y después de una oxidación electroquímica, esto debido a que el material depositado presentó una mezcla de especies de rutenio y se quiere homogeneizar la muestra; la oxidación se realizó manteniendo un potencial constante de 1 V vs Ag/AgCl, el cual es un potencial al cual se empieza la oxidación de rutenio (Januzaj et al., 2015). En la Figura 27 se presentan las voltametrías cíclicas del material

de óxido de rutenio sobre cobre, con y sin oxidación, en las cuales se observan picos anódicos en la parte positiva y un pico catódico en la parte negativa. Cabe señalar, que, una vez oxidada la muestra, la presencia del pico anódico fue más evidente. El pico anódico máximo en la muestra oxidada se presenta en 1 V vs. Ag/AgCl aproximadamente, mientras que en la muestra no oxidada se observa en 1.25 V vs Ag/AgCl. El pico catódico se exhibe en -0.66 y -0.7 vs Ag/AgCl la muestra reducida y oxidada, respectivamente.

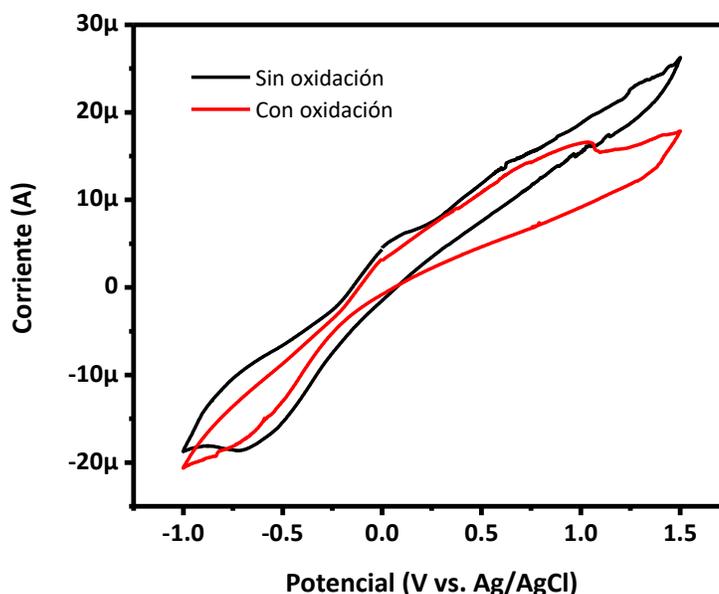


Figura 27. Voltametría cíclica de muestra de 8 C AAO 100nm con y sin oxidación.

Para analizar el comportamiento el sensor 8C AAO 100 nm fabricado utilizando cinta de cobre en presencia de peróxido hidrogeno, se realizaron voltametrías cíclicas a distintas concentraciones (Figura 28). En la Figura 28 se muestra como a mayor cantidad de peróxido la corriente anódica disminuye en vez de aumentar; así mismo, se observa un incremento en la corriente catódica a partir de -0.4 V vs Ag/AgCl, teniendo su máximo de corriente en -0.8 V vs Ag/AgCl. Cabe señalar que los resultados obtenidos en la corriente catódica representan valores más negativos que los presentados en trabajos anteriores en donde se utilizaron nanopartículas de rutenio, (Januzaj et al., 2015); este efecto se puede deber a la presencia de cobre en el soporte mecánico utilizado, el cual podría reaccionar de igual manera en presencia del peróxido de hidrogeno, afectando al comportamiento de las estructuras de óxido de rutenio.

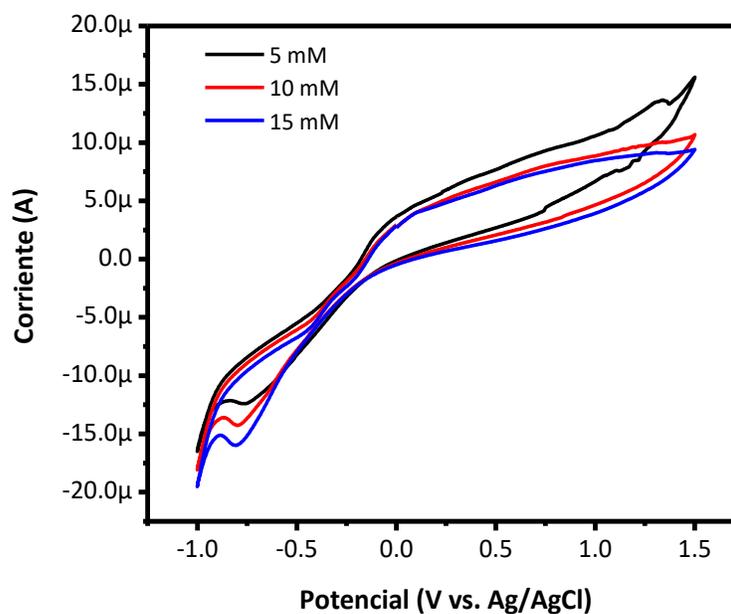


Figura 28. Voltametría cíclicas a diferentes concentraciones de peróxido.

Con el objetivo de evaluar la contribución de la cinta de cobre en la respuesta electroquímica observada, se realizó una comparación entre la señal de la cinta de cobre y el sensor de nanotubos de óxido de rutenio, tal como se muestra en la Figura 29. En la figura se puede observar como las corrientes, tanto anódicas como catódicas son mucho mayores. Así mismo, el angostamiento observado alrededor de cero, solamente se observa en la cinta de cobre. Por lo tanto, sugiere que la respuesta electroquímica observada tiene una amplia contribución de la cinta de cobre, debido a que los arreglos de nanotubos de rutenio no logran cubrir en su totalidad la cinta, además de la alta fragilidad observada en las estructuras de rutenio, lo que provoca que éstas se puedan fracturar fácilmente, exponiendo la cinta, afectando directamente la medición, a pesar de que se tienen poca área expuesta.

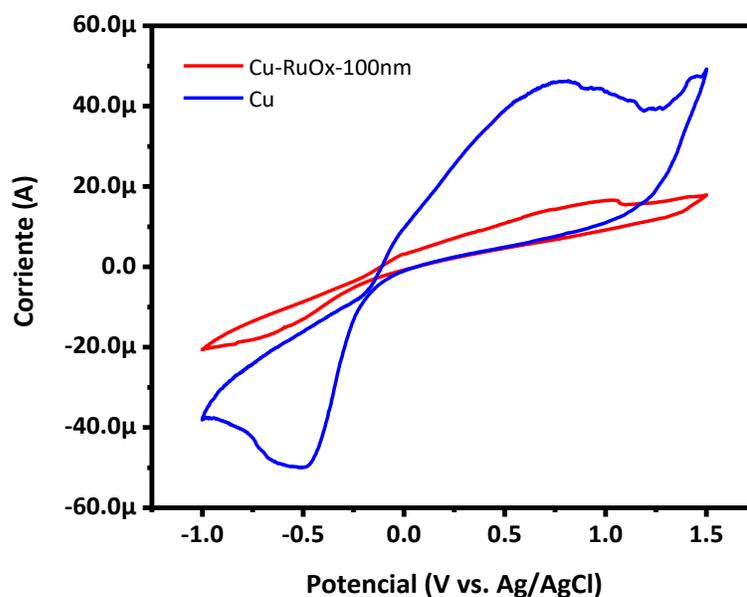


Figura 29. Comparación entre sensor 8 C AAO 100 nm fabricado y la cinta de cobre sin material.

5.2.1.2 Curva de calibración para la detección de peróxido de hidrogeno

Para caracterizar el comportamiento del sensor en presencia de peróxido de hidrógeno, y evaluar los límites de detección de éste, se realizaron adiciones sucesivas de peróxido de hidrógeno. En la Figura 30 se muestra la amperometría lineal, en la cual se fueron agregando diferentes dosis de 0.5 M H_2O_2 en presencia de PSB 0.1 M, a un pH de 7.4. Se pueden observar un comportamiento consistente de la corriente al aumentar la concentración de H_2O_2 en la solución. Es importante señalar que no se obtuvieron picos bien definidos en la amperometría lineal, esto debido a que la señal se encontraba a nivel del ruido, así como a posibles problemas de difusión en el sistema. A partir de la amperometría lineal se realizó una relación de la corriente en función de la concentración H_2O_2 . Como se puede observar en la Figura 29b, se presenta una respuesta lineal, siendo éste un resultado consistente con los sensores no enzimáticos de H_2O_2 (Hazra et al., 2015). De la curva de calibración se calculó la sensibilidad del sensor, obteniendo un valor de $7.66 \times 10^{-6} \frac{\mu A}{\mu M \text{ cm}^2}$ y un límite de detección de 1.47 mM, lo cual indica su potencial aplicación como un sensor de concentraciones de H_2O_2 relativamente altas.

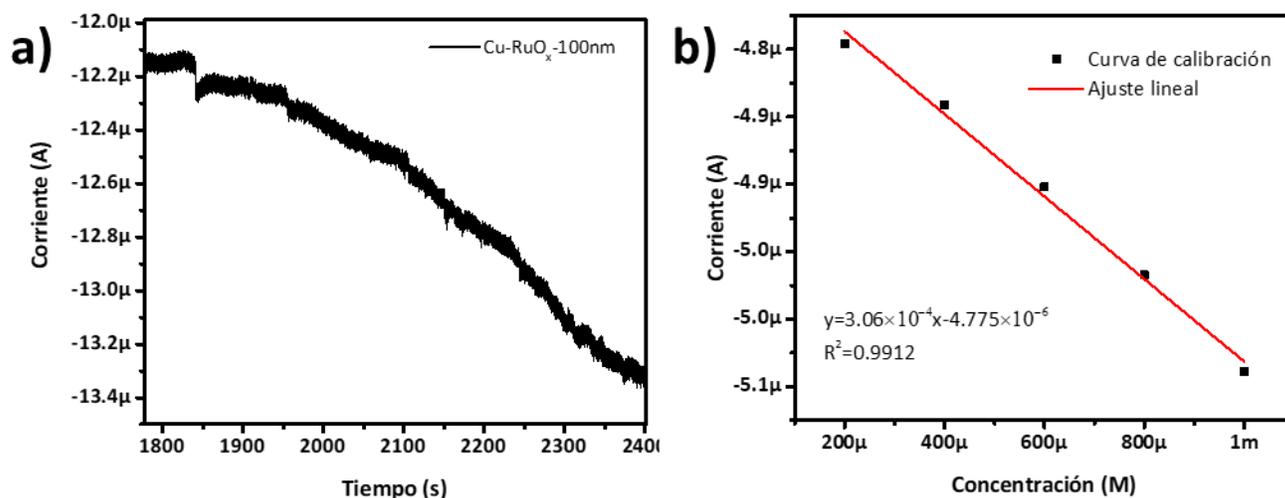


Figura 30. a) Amperometría lineal con adición sucesiva de 50 μM de 0.5 M H_2O_2 en PSB (con concentración inicial de 13 mM), b) curva de calibración.

5.2.2 Sensor AAO 100 nm con cinta de carbono

Por otra parte, con el objetivo de eliminar la contribución del cobre en la respuesta electroquímica de nuestro sensor, se utilizó cinta de carbono como soporte de nuestro arreglo de nanotubos de rutenio. En la Figura 31 se muestra una comparación de las voltametrías cíclicas del soporte de carbono, así como de nanotubos de rutenio soportados sobre la cinta de carbono, antes y después de ser oxidado electroquímicamente. Se puede observar que, en este caso, la señal de la cinta de carbono presenta una corriente baja, así como la ausencia de picos definidos. Sin embargo, una vez que fueron soportados los arreglos de nanotubos de rutenio, es evidente la presencia de una contribución mayor en la corriente catódica y anódica. En contraste con el sensor con cinta de cobre, no se presentan picos tan definidos al igual que el angostamiento tan definido cercano a 0 V. También se analizó la muestra sin oxidar y oxidada, pudiéndose apreciar como de lado la corriente anódica se tiene una histéresis muy pequeña cuando no está oxidada, la cual aumenta una vez realizada la oxidación de la muestra. Los picos máximos se encuentran en ~ -0.65 y ~ 1 V vs Ag/AgCl, para la corriente catódica y anódica, respectivamente.

Para analizar el comportamiento de los nanotubos de óxido de rutenio soportados sobre cinta de carbono, en presencia de peróxido de hidrógeno, se realizó una voltametría cíclica en presencia de una concentración 1 mM de H_2O_2 . Como se puede observar en la Figura 31, existe una disminución de la corriente anódica y catódica al aplicar el peróxido de hidrógeno, el cual es un comportamiento distinto al comportamiento reportado para nanomateriales de óxido de rutenio, en las cuales se observa un incremento en la corriente (Januzaj et al., 2015). Sin embargo, el cambio observado en la corriente al

agregar el peróxido de hidrogeno a la solución, nos permite confirmar que nuestras estructuras de óxido de rutenio pueden detectar dicho analito.

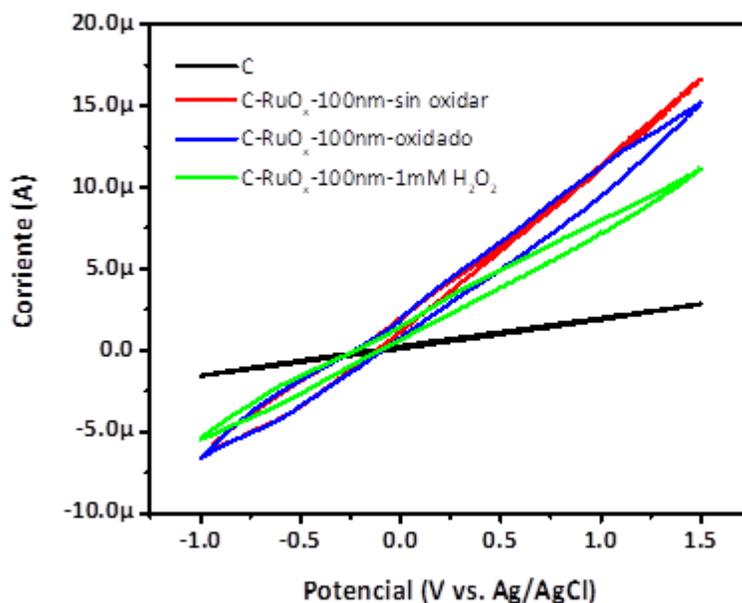


Figura 31. Comparación de voltametría cíclicas de sensor 8 C AAO 100 nm con cinta de carbono, sin oxidar, oxidado, en presencia de H₂O₂ y con la cinta carbono.

5.2.2.2 Curva de calibración para la detección de peróxido de hidrogeno

Para caracterizar el comportamiento del sensor fabricado con cinta de carbono en presencia de peróxido de hidrógeno, se realizaron adiciones sucesivas de peróxido de hidrógeno. La Figura 32 muestra la amperometría lineal al agregar alícuotas de 0.1 M H₂O₂ en presencia de PSB 0.1 M a un pH 7.4. En la figura se puede observar un incremento consistente en la corriente a medida que se incrementa la concentración de H₂O₂ en la solución. De igual manera, no fue posible observar la presencia de pico definidos, debido a que nuestra respuesta se encontraba a nivel de ruido.

A partir de la amperometría lineal se realizó una curva de calibración en donde se relaciona el aumento de la corriente, en función de la concentración H₂O₂. En la Figura 32b, se observa que la muestra presentó un comportamiento lineal, siendo consistente con los sensores no enzimáticos de H₂O₂ (Hazra et al., 2015). De la curva de calibración se calculó la sensibilidad con un valor de $6.12 \times 10^{-3} \frac{\mu A}{\mu M \text{ cm}^2}$, con un límite de detección de 93 μM. Los valores obtenidos de sensibilidad y límite de detección al utilizar cinta de carbono son mejores en comparación al sensor fabricado con la cinta de cobre, lo cual se puede

atribuir a que el colector de corriente no tiene una contribución electroactiva, y ésta a su vez no opaca la acción del óxido de rutenio para la detección del peróxido.

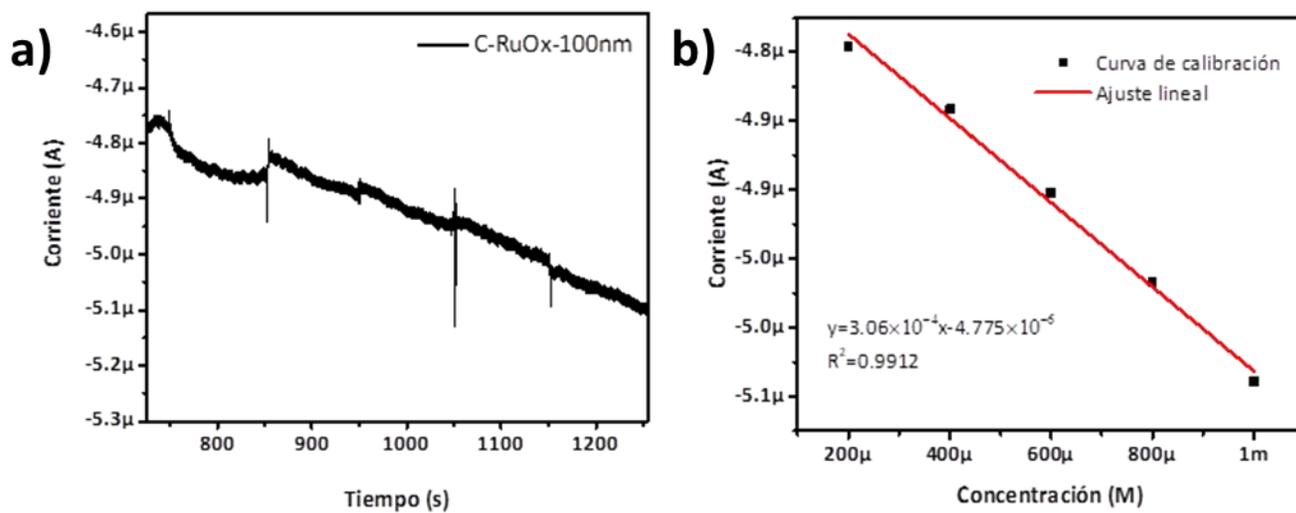


Figura 32. a) Amperometría lineal con adición sucesiva de 20 μM de 0.1 M H₂O₂ en PSB, b) curva de calibración.

Capítulo 6. Conclusiones

Se logró fabricar un sensor a base de un arreglo de nanoestructuras de óxido de rutenio unidimensional utilizando plantillas de sacrificio.

Se sintetizaron nanoestructuras unidimensionales de óxido de rutenio, utilizando plantillas de sacrificio de policarbonato con tamaño de poro 100nm y de alúmina anodizada (AAO) de 100 y 200 nm. Se observó que la síntesis de RuO_x con las plantillas de policarbonato presenta un crecimiento preferencial en forma de estructuras sólida, tipo nanocables, mientras que al utilizar plantillas de alúmina anodizada, se tiene un crecimiento preferencial de estructuras huecas en forma de nanotubo.

La eliminación de las plantillas de policarbonato utilizando diclorometano no fue un método adecuado para membranas de 100 nm, debido a que las estructuras unidimensionales depositadas se desprendían de la base, dañando el arreglo autosoportado. Sin embargo, al realizar una degradación térmica con una rampa de calentamiento de 3 °C/min, se encontró una mayor densidad de estructuras soportadas sobre la base metálica.

A partir del análisis por la técnica XPS, se determinó que se tiene una mezcla de diferentes especies de rutenio oxidado, así como de rutenio metálico. Se observó una mayor contribución de especies oxidadas de rutenio cuando se utilizaron plantillas de policarbonato, esto debido al proceso térmico utilizado para degradar el soporte.

La caracterización realizada por SAED, mostró la presencia de un material policristalino, compuesto de una mezcla de cristales de rutenio y óxido de rutenio, en fase hexagonal y tetragonal, respectivamente.

La caracterización electroquímica de los nanotubos autosoportados mostró la presencia de picos catódicos y anódicos en los voltajes de -0.65 y 1 V vs Ag/AgCl, respectivamente. Además, se observó que, al realizar una oxidación electroquímica del material a 1 V, se obtienen picos catódicos y anódicos más definidos, esto debido a una posible oxidación completa de las especies de rutenio presentes en la muestra.

Al utilizar cinta de cobre como colector de corriente se observó una señal diferente a la habitual del óxido de rutenio cuando se encuentra en presencia de peróxido de hidrógeno, por lo que se atribuye que la cinta de cobre produce interferencia en la respuesta del óxido de rutenio.

Al emplear cinta de carbono como colector de corriente, se descartó la interferencia generada por el colector, debido a que este presenta una menor actividad electroquímica.

Se observó que el sensor fabricado presentó una respuesta lineal de la corriente, en función de la concentración de peróxido de hidrogeno. El sensor fabricado con cinta de cobre presentó un límite de detección de 1.47 mM y una sensibilidad de $7.66 \times 10^{-3} \mu\text{A}/\mu\text{Mcm}^2$. Mientras que, al utilizar cinta de carbono como soporte y colector de corriente, se obtuvo un límite de sensibilidad de $93 \mu\text{M}$ y una sensibilidad de $6.12 \times 10^{-3} \frac{\mu\text{A}}{\mu\text{M cm}^2}$.

El sensor de peróxido de hidrogeno compuesto por un arreglo de nanotubos de rutenio, utilizando un colector de corriente de carbono mostró una respuesta electroquímica sin interferencia, así como una mayor sensibilidad y un límite de detección inferior.

Literatura citada

- Ahammad, A. J. S. 2016. Hydrogen peroxide biosensors based on horseradish peroxidase and hemoglobin. *Journal of biosensors & bioelectronics*, s9, 1–11. doi:10.4172/2155-6210.s9-001
- Anjalidevi, C., Dharuman, V., Shankara Narayanan, J. 2013. Non enzymatic hydrogen peroxide detection at ruthenium oxide–gold nano particle–nafion modified electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 182, 256–263. doi:10.1016/J.SNB.2013.03.006
- Anu Prathap, M. U., Kaur, B., Srivastava, R. 2019. Electrochemical sensor platforms based on nanostructured metal oxides, and zeolite-based materials. *The Chemical Record*, 19(5), 883–907. doi:10.1002/tcr.201800068
- Batchelor-Mcauley, C., Kätelhön, E., Barnes, E. O., Compton, R. G., Laborda, E., Molina, A. 2015. Recent advances in voltammetry. *ChemistryOpen*, 4(3), 224–260. doi:10.1002/open.201500042
- Behrisch, R., Eckstein, W. 2007. Sputtering by particle bombardment. en sputtering by particle bombardment. doi:10.1007/978-3-540-44502-9
- Bera, D., Kuiry, S. C., Seal, S. 2004. Synthesis of nanostructured materials using template-assisted electrodeposition. *JOM*, 56(1), 49–53. doi:10.1007/s11837-004-0273-5
- Chen, W., Cai, S., Ren, Q.-Q., Wen, W., Zhao, Y.-D. 2012. Recent advances in electrochemical sensing for hydrogen peroxide: a review. *The Analyst*, 137(1), 49–58. doi:10.1039/C1AN15738H
- Cheng, X., Xu, C., Chen, Q., Wang, Y., Zhang, Y., Fan, G. 2019. Electrochemical performance of ruthenium nanoparticles decorated on nitride carbon for non-enzymatic detection of hydrogen peroxide. *Analytst*, 144(22), 6706–6711. doi:10.1039/c9an01480b
- Chianese, A., Palma, L. Di, Petrucci, E., Stoller, M., Patella, B., Inguanta, R., Piazza, S., Sunseri, C. 2016. Nanowire Ordered arrays for electrochemical sensing of H₂O₂. En *CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS*, 2016, 47, pp. 19–24. doi:10.3303/CET1647004
- Cho, S., Liu, L., Yoo, S. H., Jang, H. Y., Park, S. 2013. Template-assisted electrochemical growth of hydrous ruthenium oxide nanotubes. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 34(5), 1462–1466. doi:10.5012/bkcs.2013.34.5.1462
- Chooto, P. 2019. Cyclic voltammetry and its applications. En *Voltammetry*. doi:10.5772/intechopen.83451
- Cristea, C., Harceaga, V., Sandulescu, R. 2014. Electrochemical sensor and biosensors. En L. Moretto & K. Kalcher (Eds.), *Environmental Analysis by Electrochemical Sensors and Biosensors*. Springer Science+Business Media New. pp. 155–166.
- Deng, H., Shen, W., Peng, Y., Chen, X., Yi, G., Gao, Z. 2012. Nanoparticulate peroxidase/catalase mimetic and its application. *Chemistry - A European Journal*, 18(29), 8906–8911. doi:10.1002/chem.201200643

- Devadas, B., Madhu, R., Chen, S.-M., Veeramani, V., Rajkumar, M. 2015. Electrochemical preparation of a reduced graphene oxide/ruthenium oxide modified electrode and its application to the simultaneous determination of serotonin and melatonin. *Science of Advanced Materials*, 7(4), 654–662. doi:10.1166/sam.2015.2148
- Dhar Malhotra, B., Azahar Ali, M. 2018. *Nanomaterials in biosensors: fundamental and applications*. de <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-323-44923-6.00001-7>
- Dhara, K., Mahapatra, D. R. 2019. Recent advances in electrochemical nonenzymatic hydrogen peroxide sensors based on nanomaterials: a review. *Journal of Materials Science*, 1–39. doi:10.1007/s10853-019-03750-y
- Dharuman, V., Anjalidevi, C., Manikandan, P. N., Imran, H. 2015. Gold nanoparticles supported on zirconium, tin and ruthenium oxides for reagentless electrochemical sensing of hydrogen peroxide. *Analytical Methods*, 7(8), 3454–3460. doi:10.1039/C5AY00446B
- Fabry, P., Moutet, J.-C. 2010. Sensitivity and selectivity of electrochemical sensors. En J. Fouletier & P. Fabry (Eds.), *Chemical and Biological Microsensors: Applications in Liquid Media*. de <http://doi.wiley.com/10.1002/9781118603871>
- Fouletier, J., Fabry, P. 2010. Chemical and biological microsensors. En J. Fouletier & P. Fabry (Eds.), *Chemical and biological microsensors: applications in liquid media*. doi:10.1002/9781118603871
- Giannoudi, L., Piletska, E. V., Piletsky, S. A. 2006. Development of biosensors for the detection of hydrogen peroxide. En *biotechnological applications of photosynthetic proteins: biochips, biosensors and biodevices*. doi:10.1007/978-0-387-36672-2_16
- Global electrochemical sensor market | growth, trends and forecasts (2018 - 2023). 2019. Consultado el 22 de mayo de 2019, de <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/global-electrochemical-sensors-market-industry>
- Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Michael, J. R., Ritchie, N. W. M., Scott, J. H. J., Joy, D. C. 2017. Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis. En *scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*. doi:10.1007/978-1-4939-6676-9
- Guth, U., Vonau, W., Zosel, J. 2009. Recent developments in electrochemical sensor application and technology—a review. Guth, U., Vonau, W., & Zosel, J. (2009). Recent developments in electrochemical sensor application and technology—a review. *Measurement Science and Technology*, 20(4), 042002. *Measurement science and technology*, 20(4), 042002. doi:10.1088/0957-0233/20/4/042002
- Hazra, S., Joshi, H., Ghosh, B. K., Ahmed, A., Gibson, T., Millner, P., Ghosh, N. N. 2015. Development of a novel and efficient H₂O₂ sensor by simple modification of a screen printed Au electrode with Ru nanoparticle loaded functionalized mesoporous SBA15. *RSC Advances*, 5(43), 34390–34397. doi:10.1039/c5ra02712h
- Hu, C. C., Chang, K. H., Lin, M. C., Wu, Y. T. 2006. Design and tailoring of the nanotubular arrayed architecture of hydrous RuO₂ for next generation supercapacitors. *Nano Letters*, 6(12), 2690–2695. doi:10.1021/nl061576a

- Janasek, D., Vastarella, W., Spohn, U., Teuscher, N., Heilmann, A. 2002. Ruthenium/rhodium modified gold electrodes for the amperometric detection of hydrogen peroxide at low potentials. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 374(7–8), 1267–1273. doi:10.1007/s00216-002-1596-0
- Januzaj, V., Mula, V., Turdean, G. L., Muresan, L. M. 2015. Composite electrodes with carbon supported Ru nanoparticles for H₂O₂ detection. *Acta Chimica Slovenica*, 62(1), 28–34. doi:10.17344/acsi.2014.672
- Janyasupab, M., Zhang, Y., Lin, P. Y., Bartling, B., Xu, J., Liu, C. C. 2011. Bimetallic Pt-Ru nanoparticle catalyst for hydrogen peroxide detection. *Journal of Nanotechnology*. doi:10.1155/2011/506862
- Kelly, P. J., Arnell, R. D. 2000, marzo 1. Magnetron sputtering: A review of recent developments and applications. *Vacuum*, Vol. 56. doi:10.1016/S0042-207X(99)00189-X
- Kim, S. J., Cho, Y. K., Seok, J., Lee, N. S., Son, B., Lee, J. W., Baik, J. M., Lee, C., Lee, Y., Kim, M. H. 2015. Highly branched RuO₂ nanoneedles on electrospun TiO₂ nanofibers as an efficient electrocatalytic platform. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 7(28), 15321–15330. doi:10.1021/acsami.5b03178
- Kissinger, P. T., Heineman, W. R. 1983. Cyclic voltammetry. *Journal of chemical education*, Vol. 60. doi:10.1021/ed060p702
- Kolahalam, L. A., Kasi Viswanath, I. V., Diwakar, B. S., Govindh, B., Reddy, V., Murthy, Y. L. N. 2019. Review on nanomaterials: Synthesis and applications. *En Materials Today: Proceedings*, el 1 de enero de 2019, Elsevier Ltd, 18, pp. 2182–2190. doi:10.1016/j.matpr.2019.07.371
- Kumar Mishra, A., Mishra, L. 2018. Ruthenium chemistry. *Pan stanford publishing pte. ltd.*, 1, 386.
- Kurowska, E., Brzózka, A., Jarosz, M., Sulka, G. D., Jaskuła, M. 2013. Silver nanowire array sensor for sensitive and rapid detection of H₂O₂. *Electrochimica Acta*, 104, 439–447. doi:10.1016/J.ELECTACTA.2013.01.077
- Ledo, A., Fernandes, E., Brett, C. M. A., Barbosa, R. M. 2020. Enhanced selectivity and stability of ruthenium purple-modified carbon fiber microelectrodes for detection of hydrogen peroxide in brain tissue. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 311, 127899. doi:10.1016/j.snb.2020.127899
- Lee, Y.-G., Liao, B.-X., Weng, Y.-C. 2017. Ruthenium oxide modified nickel electrode for ascorbic acid detection. *Chemosphere*, 173, 512–519. doi:10.1016/j.chemosphere.2017.01.086
- Li, Z., Leung, C., Gao, F., Gu, Z., Li, Z., Leung, C., Gao, F., Gu, Z. 2015. Effects of nanowire length and surface roughness on the electrochemical sensor properties of nafion-free, vertically aligned Pt nanowire array electrodes. *Sensors*, 15(9), 22473–22489. doi:10.3390/s150922473
- Lonsdale, W., Shylendra, S. P., Wajrak, M., Alameh, K. 2019. Application of all solid-state 3D printed pH sensor to beverage samples using matrix matched standard. *Talanta*, 196, 18–21. doi:10.1016/J.TALANTA.2018.12.037
- Martinkova, P., Kostelnik, A., Pohanka, M. 2019. Nanomaterials as pseudocatalysts in the construction of electrochemical nonenzymatic sensors for healthcare: a review. *Analytical Letters*, 52(9), 1396–1417. doi:10.1080/00032719.2018.1542434

- Ongaro, M., Ugo, P. 2014. Sensor arrays: Arrays of microand nanoelectrodes. en L. Moretto & K. Kalcher (Eds.), *Environmental analysis by electrochemical sensors and biosensors*. Springer Science+Business Media New York. pp. 583–613.
- Patella, B., Inguanta, R., Piazza, S., Sunseri, C. 2017. A nanostructured sensor of hydrogen peroxide. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 245, 44–54. doi:10.1016/J.SNB.2017.01.106
- Peña, R. C., Gamboa, J. C. M., Bertotti, M., Paixão, T. R. L. C. 2011. Studies on the electrocatalytic reduction of hydrogen peroxide on a glassy carbon electrode modified with a ruthenium oxide hexacyanoferrate film. *International Journal of Electrochemical Science*, 6(2), 394–403.
- Peña, R. C., Gamboa, J. C. M., Paixão, T. R. L. C., Bertotti, M. 2009. Flow injection amperometric determination of hydrogen peroxide in household commercial products with a ruthenium oxide hexacyanoferrate modified electrode. *Microchimica Acta*, 166(3–4), 277–281. doi:10.1007/s00604-009-0196-5
- Peña, R. C., Silva, V. O., Quina, F. H., Bertotti, M. 2012. Hydrogen peroxide monitoring in Fenton reaction by using a ruthenium oxide hexacyanoferrate/multiwalled carbon nanotubes modified electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 686, 1–6. doi:10.1016/J.JELECHEM.2012.08.037
- Pérez-Page, M., Yu, E., Li, J., Rahman, M., Dryden, D. M., Vidu, R., Stroeve, P. 2016, agosto 1. Template-based syntheses for shape controlled nanostructures. *Advances in colloid and interface science*, Vol. 234. doi:10.1016/j.cis.2016.04.001
- Prado, T. M., Cincotto, F. H., Moraes, F. C., Machado, S. A. S. 2017. Electrochemical sensor-based ruthenium nanoparticles on reduced graphene oxide for the simultaneous determination of ethinylestradiol and amoxicillin. *Electroanalysis*, 29(5), 1278–1285. doi:10.1002/elan.201700014
- Premlatha, S., Chandrasekaran, M., Bapu, G. N. K. R. 2017. Preparation of cobalt-RuO₂ nanocomposite modified electrode for highly sensitive and selective determination of hydroxylamine. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 252, 375–384. doi:10.1016/J.SNB.2017.06.013
- Privett, B. J., Shin, J. H., Schoenfish, M. H. 2008. Electrochemical sensors. *Analytical chemistry*, 80(12), 4499–4517. doi:10.1021/ac8007219
- Roushani, M., Karami, E. 2014. Electrochemical detection of persulfate at the modified glassy carbon electrode with nanocomposite containing nano-ruthenium oxide/thionine and nano-ruthenium oxide/celestine blue. *Electroanalysis*, 26(8), 1761–1772. doi:10.1002/elan.201400125
- Roushani, M., Karami, E., Salimi, A., Sahraei, R. 2013. Amperometric detection of hydrogen peroxide at nano-ruthenium oxide/riboflavin nanocomposite-modified glassy carbon electrodes. *Electrochimica Acta*, 113, 134–140. doi:10.1016/J.ELECTACTA.2013.09.069
- Santana, Y., Tejera, M., Torrado, M., Blates, L. S., Mirza, J. C. 2009. Interpretation of open circuit potential of two titanium alloys for a long time immersion in physiological fluid. *Bulletin of the Transilvania University of Braşov*, Vol. 2, 197–2004. de https://www.researchgate.net/publication/266868970_Interpretation_of_open_circuit_potential_of_two_titanium_alloys_for_a_long_time_immersion_in_physiological_fluid

- Sensors market, trends and industry analysis report by 2023. 2019. Consultado el 22 de mayo de 2019, de <https://www.bccresearch.com/market-research/instrumentation-and-sensors/sensors-market-and-industry-analysis.html>
- Shang, H., Cao, G. 2010. Template-based synthesis of nanorod or nanowire arrays. En B. Bhushan (Ed.), *Nanostructures, micro-/nanofabrication and materials (frist)*. Springer Berlin Heidelberg. pp. 169–186.
- Shim, J. H., Cha, A., Lee, Y., Lee, C. 2011. Nonenzymatic Amperometric Glucose Sensor Based on Nanoporous Gold/Ruthenium Electrode. *Electroanalysis*, 23(9), 2057–2062. doi:10.1002/elan.201100174
- Stradiotto, N. R., Yamanaka, H., Zanoni, M. V. B. 2003. Electrochemical sensors: a powerful tool in analytical chemistry. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 14(2), 159–173. doi:10.1590/S0103-50532003000200003
- Tseng, S.-C., Wu, T.-Y., Chou, J.-C., Liao, Y.-H., Lai, C.-H., Chen, J.-S., Huang, M.-S. 2016. Research of non-ideal effect and dynamic measurement of the flexible-arrayed chlorine ion sensor. *IEEE sensors journal*, 16(12), 4683–4690. doi:10.1109/JSEN.2016.2550100
- van der Heide, P. 2011. X-ray photoelectron spectroscopy. en *x-ray photoelectron spectroscopy: an introduction to principles and practices*. doi:10.1002/9781118162897
- Varma, S., Mattiasson, B. 2005. Amperometric biosensor for the detection of hydrogen peroxide using catalase modified electrodes in polyacrylamide. *Journal of biotechnology*, 119(2), 172–180. doi:10.1016/j.jbiotec.2005.01.020
- Vorozhtsova, M., Drbohlavova, J., Hubalek, J. 2016. Chemical microsensors with ordered nanostructures. En heavy metal removal with phytoremediation: vol. i. doi:<http://dx.doi.org/10.5772/57353>
- Walcarius, A., Etienne, M., Herzog, G., Urbanova, V., Vila, N. 2014. Electrode materials (bulk materials and modification). En L. M. Moretto & K. Kalcher (Eds.), *Environmental analysis by electrochemical sensors and biosensors*. Springer Science+Business Media New York 2014.
- Wang, C. Y., Liu, J., Piantadosi, C. A., Allen, B. W. 2005. A novel electrochemical sensor for nitric oxide using aligned RuO₂ nanowires on a Pt filament. *Departments of medicine and anesthesiology , Duke university medical center department of chemistry , Duke university testing the response to NO*. 1, 434–437.
- Wang, J., Tangkuaram, T., Loyprasert, S., Vazquez-Alvarez, T., Veerasai, W., Kanatharana, P., Thavarungkul, P. 2007. Electrocatalytic detection of insulin at RuO_x/carbon nanotube-modified carbon electrodes. *Analytica Chimica Acta*, 581(1), 1–6. doi:10.1016/J.ACA.2006.07.084
- Westbroek, P. 2005. Fundamentals of electrochemistry. En *Analytical electrochemistry in textiles*. Woodhead Publishing. pp. 3–36.
- Williams, D. B., Carter, C. B. 2009. Transmission electron microscopy: A textbook for materials science. En *transmission electron microscopy: a textbook for materials science*. doi:10.1007/978-0-387-76501-3

- Xia, Y., Yang, P., Sun, Y., Wu, Y., Mayers, B., Gates, B., Yin, Y., Kim, F., Yan, H. 2003. One-dimensional nanostructures: synthesis, characterization, and applications. *Advanced materials*, 15(5), 353–389. doi:10.1002/adma.200390087
- Yang, Y., Jo, A., Lee, Y., Lee, C. 2018. Electrodeposited nanoporous ruthenium oxide for simultaneous quantification of ascorbic acid and uric acid using chronoamperometry at two different potentials. *Sensors and actuators b: chemical*, 255, 316–324. doi:10.1016/J.SNB.2017.08.089
- Zhang, B., Gao, P.-X. 2019. Metal oxide nanoarrays for chemical sensing: a review of fabrication methods, sensing modes, and their inter-correlations. *frontiers in materials*, 6, 55. doi:10.3389/fmats.2019.00055
- Zhao, Z., Ou, Q., Yin, X., Liu, J. 2017. Nanomaterial-based electrochemical hydrogen peroxide biosensor. doi:10.15406/ijbsbe.2017.02.00027
- Zhu, C., Yang, G., Li, H., Du, D., Lin, Y. 2015. Electrochemical sensors and biosensors based on nanomaterials and nanostructures. *Analytical chemistry*, 87(1), 230–249. doi:10.1021/ac5039863

Anexos

Tabla 2. Porcentajes y posiciones de los picos obtenidos de la deconvolución de la ventana de alta resolución para Ru 3d y C de las muestras fabricadas con plantillas de policarbonato.

Picos	Posición	Porcentaje
Ru 3d_{5/2}	279.71	2.052
Ru 3d_{3/2}	283.88	2.681
RuO₂ 3d_{5/2}	280.46	12.731
RuO₂ 3d_{3/2}	284.63	8.508
RuO_x 3d_{5/2}	282.18	17.396
RuO_x 3d_{3/2}	286.53	11.627
C-C,C-H	285.02	5.371
C-OH, C-O-C	286.52	1.274
C=O	288.02	0.475
O-C=O	289.02	0.496
KCl	293	14.317
KClO₃	293.78	10.245
k	296.27	10.828

Tabla 3. Porcentajes y posiciones de los picos obtenidos de la deconvolución de la ventana de alta resolución para Ru 2p de las muestras fabricadas con plantillas de policarbonato.

Picos	Posición	Porcentaje
Ru 2p_{1/2}	483.59	5.986
RuO₂ 2p_{3/2}	462.5	28.214
RuO₂ 2p_{1/2}	484.99	14.341
RuO_x 2p_{3/2}	465.3	26.314
RuO_x 2p_{1/2}	487.5	13.373

Tabla 4. Porcentajes y posiciones de los picos obtenidos de la deconvolución de la ventana de alta resolución para O 1s de las muestras fabricadas con plantillas de policarbonato.

Picos	Posición	Porcentaje
RuO₂	526.32	12.206
RuO₃	531	18.29
RuO_x	532.44	46.366
OH	533.66	23.139

Tabla 5. Porcentajes y posiciones de los picos obtenidos de la deconvolución de la ventana de alta resolución para Ru 3d y C de las muestras fabricadas con plantillas de alúmina anodizada (AAO).

Picos	Posición	Porcentaje
Ru 3d_{5/2}	279.73	3.78
Ru 3d_{3/2}	283.9	2.5
RuO₂ 3d_{5/2}	280.46	12.22
RuO₂ 3d_{3/2}	284.63	8.16
RuO_x 3d_{5/2}	282.02	14.33
RuO_x 3d_{3/2}	286.53	9.58
C-C,C-H	285.21	41.26
C-OH, C-O-C	286.71	3.14
C=O	288.21	1.41
O-C=O	289.21	3.56

Tabla 6. Porcentajes y posiciones de los picos obtenidos de la deconvolución de la ventana de alta resolución para Ru 2p de las muestras fabricadas con plantillas de alúmina anodizada (AAO).

Picos	Posición	Porcentaje
Ru 2p_{3/2}	461.2	11.13
Ru 2p_{1/2}	483.4	5.65
RuO₂ 2p_{3/2}	462.5	32.13
RuO₂ 2p_{1/2}	484.8	16.33
RuO_x 2p_{3/2}	464.98	23.03
RuO_x 2p_{1/2}	487.18	11.7

Tabla 7. Porcentajes y posiciones de los picos obtenidos de la deconvolución de la ventana de alta resolución para O 1s de las muestras fabricadas con plantillas de alúmina anodizada (AAO).

Picos	Posición	Porcentaje
RuO₂	529.8	9.149
RuO₃	531	14.05
RuO_x	532.4	41.11
OH	533.88	30.39
Na KLL	535.6	5.28