

AOV33

“SÍNTESIS NANOPARTÍCULAS DE PALADIO POR VÍA ELECTROQUÍMICA Y SU CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN”

¹Vanessa del C. Suárez C., ¹Mary C. Bullón C., ¹J. D. Martínez V., ¹G. A. Jorge R.,
²Caribay Urbina de Navarro.

(1) Laboratorio de Electroquímica. Centro de Equilibrios en Solución, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela;

(2) Centro de Microscopia Electronica “Mitsuo Ogura”, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela. E-mail: marybullon@yahoo.es
Tel. 02126051358. Fax: 02126051246

Resumen

El interés en nanopartículas de metales de transición ha aumentado en los últimos años debido a las aplicaciones de estos materiales. Recientemente se han reportado diversos artículos donde se evidencia la alta actividad catalítica y electrocatalítica que presentan los sistemas nanoestructurados. En este trabajo se realizó la síntesis de nanopartículas de paladio por vía electroquímica empleando las técnicas de cronoamperometría y de cronopotenciometría, se empleó como agente precursor cloruro de paladio (II) y como agente estabilizante y electrolito bromuro de tetrapropilamonio. Se estudio el efecto catalítico de las nanopartículas obtenidas en la oxidación electroquímica del metanol encontrándose un efecto inhibitor para dicha reacción y una baja actividad catalítica en la reducción de CO₂.

Abstract

Interest in transition metal nanoparticles has increased in recent years due to the applications of these materials. Recently, several articles have been reported where evidence the high catalytic and electrocatalytic activity by nanostructured systems. In this paper we show the results of the synthesis of palladium nanoparticles by electrochemical technique using chronoamperometry and chronopotentiometry using as an agent precursor palladium chloride (II) and as a stabilizing agent and electrolyte tetrapropylammonium bromide. We study the catalytic effect of nanoparticles in the electrochemical oxidation of methanol found an inhibiting effect for this reaction and low catalytic activity in the reduction of CO₂.

Palabras claves: nanopartículas de Pd, reacción de oxidación de metanol, reacción de reducción de CO₂

Introducción

Las nanopartículas metálicas se pueden definir como partículas aisladas de entre 1 a 100 nm de diámetro. Existen muchos métodos, tanto físicos como químicos para obtener nanopartículas metálicas. Actualmente se desarrollan avances tecnológicos basados en nanociencia en las industrias química, electrónica, óptica, biotecnología y medicina. Un ejemplo interesante de nuevos desarrollos en nanotecnología utilizando nanomateriales lo constituye el caso de las nanopartículas de oro. Como es bien conocido en química y ciencia de materiales, el oro es un metal noble que no reacciona químicamente con otros compuestos. Por ejemplo, el oro no se oxida al estar expuesto al medio ambiente, en contraste con la plata que, al oxidarse, toma un color oscuro

correspondiente al óxido de plata que se forma en su superficie. El oro a escala nanométrica cambia sus propiedades electrónicas y puede reaccionar químicamente con otros compuestos. Una reacción química que se lleva a cabo en la superficie de nanopartículas de oro de manera muy eficiente es la oxidación del monóxido de carbono para transformarse en dióxido de carbono. Esta reacción química es muy importante para enfrentar la contaminación ambiental producida por la combustión de la gasolina en los automóviles. De esta manera se ha sugerido el utilizar nanopartículas de oro como catalizadores eficientes en la oxidación del monóxido de carbono en la industria automotriz. Muchos investigadores han estudiado la síntesis y las propiedades electrocatalíticas de sistemas nanoestructurados. **Zhou y colaboradores¹**, en el 2006 publican un artículo donde presentan los estudios de espectroscopia fotoelectrónica, voltamperometría cíclica y cronoamperometría para la electrooxidación del ácido fórmico empleando como catalizador nanopartículas de Pd de tamaño comprendidos entre 9 nm a 40 nm. Los autores concluyen que la electrooxidación del ácido fórmico depende de la disminución del tamaño de partícula y que la diferencia en actividad, es independiente del proceso de oxidación de CO, y se puede atribuir a la reacción de formación del CO₂ directamente.

Parte Experimental

Las síntesis se realizaron en una celda electroquímica de un compartimiento, en una atmósfera de argón. Las síntesis se realizaron a potencial y a corriente constante. Como electrodo de trabajo se empleo una placa de carbón vítreo de 1 cm² de área, y el ánodo es un alambre de platino de 0,1 mm de diámetro, este último se coloco dentro de un compartimiento provisto de una membrana de vidrio poroso. Estos electrodos fueron sumergidos en una solución 0,01 mol/L de cloruro de paladio (II) (PdCl₂), 0,1 mol/L de bromuro de tetrapropilamonio y ácido clorhídrico al 15%. En el caso de las síntesis a potencial constante se utilizo un electrodo de referencia de Ag/AgCl (KCl_{sat.}). En las tablas 1 y 2 se muestran las condiciones experimentales llevadas a cabo para la obtención de las nanopartículas de Pd a corriente y potencial constante.

Tabla 1. Resumen de las condiciones utilizadas para la síntesis de nanopartículas de paladio por vía electroquímica a densidad de corriente constante.

Síntesis	Precursor	Medio iónico	Estabilizante	J (mA/cm ²)	Tiempo de reacción (h)
1	PdCl ₂ 0,01mol/L en HCl 15%	(C ₃ H ₇) ₄ NBr	(C ₃ H ₇) ₄ NBr	-1,0	3
2	PdCl ₂ 0,01mol/L en HCl 15%	(C ₃ H ₇) ₄ NBr	(C ₃ H ₇) ₄ NBr	-1,5	2,5
3	PdCl ₂ 0,01mol/L en HCl 15%	(C ₃ H ₇) ₄ NBr	(C ₃ H ₇) ₄ NBr	-2,0	2
4	PdCl ₂ 0,01mol/L en HCl 15%	(C ₃ H ₇) ₄ NBr	(C ₃ H ₇) ₄ NBr	-2,5	1,5

Tabla 2. Resumen de las condiciones utilizadas para la síntesis de nanopartículas de paladio por vía electroquímica a potencial constante.

Síntesis	Precursor	Medio iónico	Estabilizante	E (V/Ag/AgCl)	Tiempo de reacción (h)
5	PdCl ₂ 0,01mol/L en HCl 15%	(C ₃ H ₇) ₄ NBr	(C ₃ H ₇) ₄ NBr	-0,1	18
6	PdCl ₂ 0,01mol/L en HCl 15%	(C ₃ H ₇) ₄ NBr	(C ₃ H ₇) ₄ NBr	-0,2	10
7	PdCl ₂ 0,01mol/L en HCl 15%	(C ₃ H ₇) ₄ NBr	(C ₃ H ₇) ₄ NBr	-0,3	2
8	PdCl ₂ 0,01mol/L en HCl 15%	(C ₃ H ₇) ₄ NBr	(C ₃ H ₇) ₄ NBr	-0,4	1

Una vez sintetizadas las nanopartículas de paladio se caracterizaron por microscopía electrónica de transmisión, empleando un microscopio electrónico de transmisión de la casa JEOL modelo JEM 1220. Para la observación por MET las muestras se prepararon por el método de suspensión por vía húmeda, empleando como medio dispersante etanol. Las rejillas utilizadas fueron de cobre con un recubrimiento de colodión/carbón.

Para la actividad catalítica de las nanopartículas de paladio se estudio la oxidación de metanol y la reducción de dióxido de carbono.

Resultados y Discusiones

Caracterización por MET de las nanopartículas sintetizadas a densidad de corriente constante.

En la síntesis 1 se utilizo una solución 0,01 mol/L de PdCl₂ como precursor y una solución 0,1 mol/L de bromuro de tetrapropilamonio como estabilizante y medio iónico, esta síntesis se realizo aplicando una densidad de corriente de -1,0 mA/cm². Después de 3 horas se obtuvo la decoloración total de la solución de PdCl₂ y la formación de un precipitado de color negro. Este sólido obtenido fue caracterizado por microscopía electrónica de barrido. En la figura 1 se muestra la micrografía a campo claro obtenida para este sólido, en ella se puede observar que hay zonas de aglomerados y la tendencia de aglomerarse en forma de filamentos. Después de analizar la micrografía se determino que el tamaño de partícula esta entre 3 nm y 14 nm, con los datos obtenidos se construyo el histograma que se muestra en la figura 2, al cual se le hizo un ajuste gausseano de los datos, para determinar el valor de tamaño promedio, que corresponde a 7,5 nm.

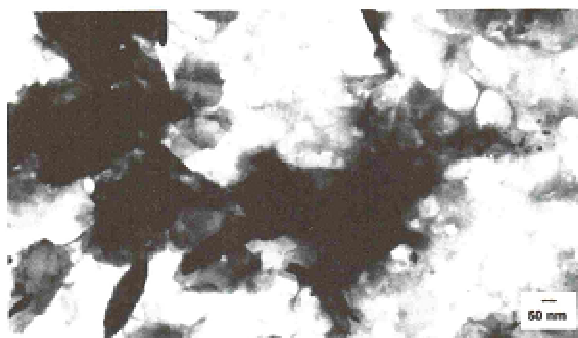


Figura 1. Micrografía obtenida en campo claro para las nanopartículas de paladio sintetizadas a una densidad de corriente constante de -1 mA/cm².

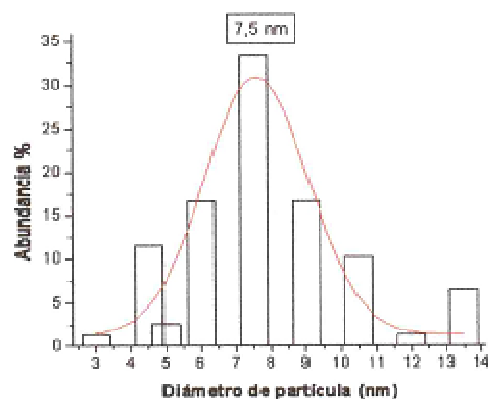


Figura 2. Histograma construido a partir de la micrografía de la figura 1.

Para el resto de las síntesis, al igual que en el caso anterior, se obtuvo al final de la reacción un sólido negro y la decoloración total de la solución.

En la tabla 3 se resumen los resultados obtenidos en la serie de reacciones realizadas a densidad de corriente constante, en la que podemos observar, que en todos los casos se obtienen distribuciones estrechas de tamaño y control en el tamaño promedio con la densidad de corriente aplicada. Se observa una disminución de tamaño de las partículas con el aumento de la densidad de corriente de reducción

Tabla 3. Resumen de condiciones y resultados de las síntesis de nanopartículas de paladio a densidad de corriente constante.

Síntesis	Precursor	Estabilizante	J (mA/cm ²)	Tiempo de reacción (h)	Distribución de tamaño (nm)	Tamaño promedio (nm)
1	PdCl ₂ 0,01mol/L en HCl 15%	(C ₂ H ₇) ₄ NBr	-1,0	3	3 - 14	7,5
2	PdCl ₂ 0,01mol/L en HCl 15%	(C ₃ H ₇) ₄ NBr	-2,0	2	2 - 10	3,5
3	PdCl ₂ 0,01mol/L en HCl 15%	(C ₃ H ₇) ₄ NBr	-2,5	1,5	1,5 - 4,5	2,7

Caracterización por MET de las nanopartículas sintetizadas a potencial constante.

En las síntesis realizadas a potencial controlado también se partió de PdCl₂ 0,01 mol/L y de bromuro de tetrapropilamonio 0,1 mol/L como estabilizante y medio iónico, el primer potencial a emplear fue de -0,2 V/Ag/AgCl el tiempo de reacción fue de 10 horas (mucho mas tiempo que las síntesis a densidad de corriente constante). Al final de la reacción se obtuvo un escaso precipitado negro. En la figura 3 se muestra la micrografía a campo oscuro obtenida para la síntesis a -0,2 V/Ag/AgCl, donde se puede apreciar zonas con presencia de aglomerados y zonas con una buena dispersión de partículas. Se analizo la micrografía y a partir de allí se construyo el histograma de la figura 5, en donde se obtuvo una distribución de tamaño estrecha que va desde 2 nm a 10 nm. Con un ajuste gausseano se determino que el tamaño promedio de las partículas era de 5,2 nm.



Figura 3. Micrografía obtenida en campo oscuro para las nanopartículas de paladio sintetizadas a un potencial de -0,2V/Ag/AgCl.

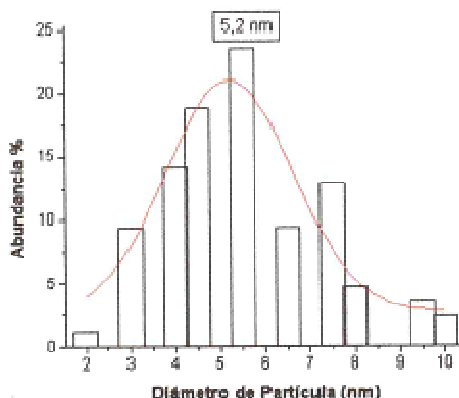


Figura 4. Histograma construido a partir de la micrografía de la figura 3.

En la tabla 4 se resumen los resultados obtenidos en la serie de reacciones realizadas a potenciales constantes, en la que podemos observar, que en todos los casos se obtienen distribuciones estrechas de tamaño.

Tabla 4. Resumen de condiciones y resultados de las síntesis de nanopartículas de paladio a potencial constante.

Síntesis	Precursor	Estabilizante	E (V/Ag/AgCl)	Tiempo de reacción (h)	Distribución de tamaño (nm)	Tamaño promedio (nm)
6	PdCl ₂ 0,01mol/L en HCl 15%	(C ₃ H ₇) ₄ NBr	-0,2	10	2 - 10	5,2
7	PdCl ₂ 0,01mol/L en HCl 15%	(C ₃ H ₇) ₄ NBr	-0,3	2	4 - 13	9,2
8	PdCl ₂ 0,01mol/L en HCl 15%	(C ₃ H ₇) ₄ NBr	-0,4	1	5 - 25	11,7

Estudio electrocatalítico de las nanopartículas de paladio ante la oxidación de metanol y la reducción de CO₂.

Los ensayos electrocatalíticos para la oxidación de metanol se realizaron utilizando electrodos de platino modificados y empleando voltamperometría cíclica, en primer lugar de una solución 1,0 mol/L de H₂SO₄ a 100 mV/s y después a una solución de metanol 1,0 mol/L y H₂SO₄ 1,0 mol/L a 100 mV/s.

En la figura 5 se muestran los voltamperogramas cíclicos obtenidos para (a) el electrodo de platino en la solución de metanol 1,0 mol/L y H₂SO₄ 1,0 mol/L y para (b) el electrodo modificado con las nanopartículas de paladio obtenidas a una densidad de corriente constante de -1,0 mA/cm². Debido a que en el voltamperograma (b) se observa

una disminución clara de la densidad de corriente ante la oxidación de metanol en comparación con el voltamperograma (a), estos nos indica que el electrodo modificado con las nanopartículas de paladio obtenidas a $-1,0 \text{ mA/cm}^2$ no presenta actividad electrocatalítica ante la oxidación de metanol.

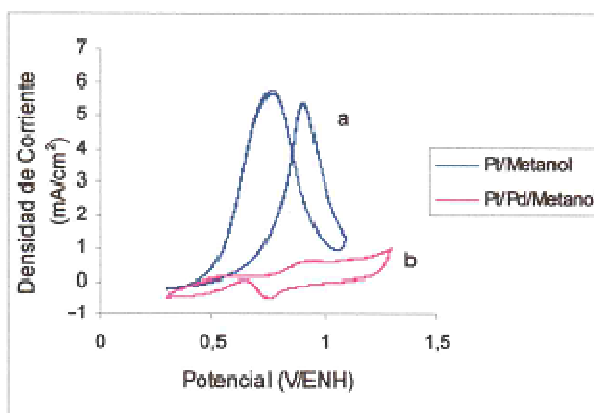


Figura 5. Voltamperogramas cíclicos obtenidos a 100 mV/s para: (a) el electrodo de platino en H_2SO_4 y metanol $1,0 \text{ mA/cm}^2$; b) el electrodo de platino modificado en metanol y H_2SO_4 $1,0 \text{ mol/L}$

Los ensayos electrocatalíticos para la reducción de dióxido de carbono se realizaron utilizando electrodos de Pt modificados en soluciones $0,5 \text{ mol/L}$ de K_2SO_4 con y sin burbujeo de CO_2 . En la figura 6 se puede observar un cambio importante del voltamperograma, en particular en la zona del hidrogeno, donde se observa que el CO_2 tiene una fuerte influencia sobre los picos de adsorción y desorción del hidrogeno.

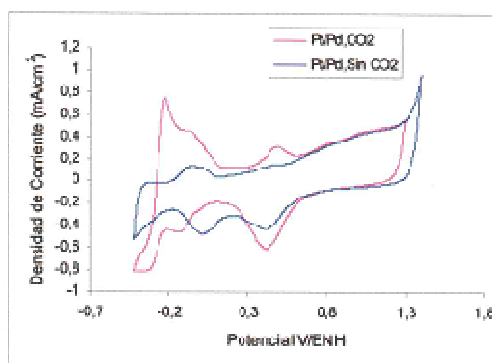


Figura 6. Voltamperogramas cíclicos obtenidos a 100 mV/s para: (a) el electrodo de platino modificado con las nanopartículas de paladio sintetizadas a $-2,5 \text{ mA/cm}^2$ en K_2SO_4 $0,5 \text{ mol/L}$ saturado con CO_2 ; (b) el electrodo de platino modificado en K_2SO_4 $0,5 \text{ mol/L}$ sin CO_2

Conclusiones

Por vía electroquímica se pueden obtener nanopartículas de paladio de una forma sencilla y con cortos tiempos de reacción. El valor de potencial o densidad de corriente impuesto en cada síntesis influye en el tamaño de las nanopartículas obtenidas. Los estudios de posibles aplicaciones electrocatalíticas de las nanopartículas de paladio muestran una pequeña actividad para la reducción de dióxido de carbono y un efecto inhibitor a la oxidación de metanol.

Referencias

¹ Zhou y col. "Size Effects in Electronic and Catalytic Properties of Unsupported Palladium Nanoparticles in Electrooxidation of Formic Acid". J. Phys. Chem. B 2006, 110, pags. 13393-13398.

Agradecimientos

- Los autores agradecen al CDCH-UCV, proyecto Nro. 03.00.5582.2004 por el financiamiento de esta investigación.