

Síntesis de nanopartículas de Pt soportadas sobre BN**Synthesis of Pt nanoparticles supported on BN**

PULIDO, Eder†, LUGO, Fabiola, CRUZ, Liz y ESPINOSA, Enrique

*Universidad Politécnica de Altamira*ID 1^{er} Autor: *Eder, Pulido*ID 1^{er} Coautor: *Fabiola, Lugo*ID 2^{do} Coautor: *Liz, Cruz*ID 3^{er} Coautor: *Enrique, Espinosa*

DOI: 10.35429/JSL.2020.23.7.17.21

Recibido 25 de Julio, 2020; Aceptado 30 de Diciembre, 2020

Resumen

Mediante Depósito Químico en fase de Vapor (CVD), se sintetizaron diferentes cantidades de nanopartículas de Platino (Pt), a partir de un precursor metalorgánico Acetilacetato de Platino, sobre un soporte de Nitruro de Boro (BN), obteniendo una buena dispersión de las nanopartículas sobre el soporte. Mediante la fórmula Sherrer se determinó un tamaño teórico de partícula por debajo de los 10 nanómetros. Se realizaron caracterizaciones de las nanopartículas sintetizadas por Difracción de Rayos X (XRD) para determinar la cristalinidad y detectar la reflexión característica del Pt, Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) para analizar la morfología, Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) para distinguir el tamaño y la dispersión de las nanopartículas sobre el soporte, Espectroscopía de Rayos X de Energía Dispersa (EDS) para determinar la cantidad (en porcentaje) de Pt sintetizada sobre BN, para de esta manera obtener la eficiencia de la síntesis mediante el método CVD. Obteniendo nanopartículas con características ideales para ser usadas en reacciones de oxidación, reducción ó electroquímicas.

Nanopartículas, Platino, CVD**Abstract**

By Chemical Vapor Deposition (CVD), different amounts of Platinum (Pt) nanoparticles are synthesized, from a metalorganic precursor Platinum Acetylacetonate, over Boron Nitride as support, getting a good dispersion on the support. In accordance with the Sherrer formula, the theoretical size of the Platinum nanoparticles are determined, obtaining dimensions under 10 nanometers. The nanoparticles synthesized are characterized by X Ray Diffraction (XRD) to determine the crystallinity and detect the Pt characteristic reflection, Scanning Electronic Microscopy (SEM) to analyze the morphology, Transmission Electronic Microscopy (TEM) to distinguish the nanoparticles size and dispersion on the support, Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS) to determine the Pt amount (percentage) synthesized on the BN, to obtain the synthesis efficiency of the CVD method. These nanoparticles have ideal characteristics to be used in oxidation reactions, reduction reactions or electrochemical reactions.

Nanoparticles, Platinum, CVD

Citación: PULIDO, Eder, LUGO, Fabiola, CRUZ, Liz y ESPINOSA, Enrique. Síntesis de nanopartículas de Pt soportadas sobre BN. Revista de Simulación y Laboratorio. 2020. 6-23:17-21.

†Investigador contribuyendo como primer Autor

Introducción

Una de las principales vertientes de investigación es el desarrollo de nanociencia y nanotecnología. El desarrollo de nanomateriales ha potencializado las características de estos y ha eficientado el uso de ellos.

El uso de metales como el Platino (Pt) o el Paladio (Pd), es bastante común en áreas medioambientales, como lo son en reacciones catalíticas, para reducción de emisiones contaminantes, y en áreas electroquímicas, para el desarrollo electrodos para celdas de combustible. El Pt es el metal más usado en este tipo de reacciones, ya que es el que cuenta con la mayor actividad catalítica. El inconveniente de usar este metal es que, a pesar de ser altamente eficiente, no es económicamente viable, debido al alto costo del mismo.

Debido al elevado costo que presenta un metal con tan buenas propiedades catalíticas como el Pt, es necesario poder sintetizarlo por métodos que sean eficientes y rápidos, para poder aprovechar al máximo las propiedades de este metal, y reducir el costo del material a usarse en cualquier tipo de reacción.

El método de Depósito Químico en fase de Vapor (CVD), en comparación con otros métodos de síntesis como Impregnación o Sol-Gel, se caracteriza por usar una cantidad menor del reactivo a sintetizar, un menor tiempo de síntesis (lo que conlleva un ahorro energético), así como también por la obtención de partículas nanométricas con una buena dispersión sobre el soporte utilizado. Es por ello por lo que en esta investigación se eligió el método CVD para realizar la síntesis de nanopartículas de Platino a partir de un precursor metalorgánico (Acetilacetato de Platino), usando diferentes cantidades de Platino, 3%, 5% y 10% peso, con respecto al soporte Nitruro de Boro,

Metodología por desarrollar

Depósito Químico en fase de Vapor

El método CVD consta de procesos en los que los productos reaccionantes en fase de vapor se conducen a la cámara de reacción y mediante su activación, por medio del calor, del plasma o del láser, en la proximidad del sustrato, se produce la reacción y se deposita el producto sobre el mismo sustrato. [1].

En este caso se usó como medio de activación el calor, utilizando un horno de resistencias de 3 zonas, y un tubo de cuarzo. En la Figura 1 se muestra un diagrama esquemático del reactor CVD utilizado para la síntesis.

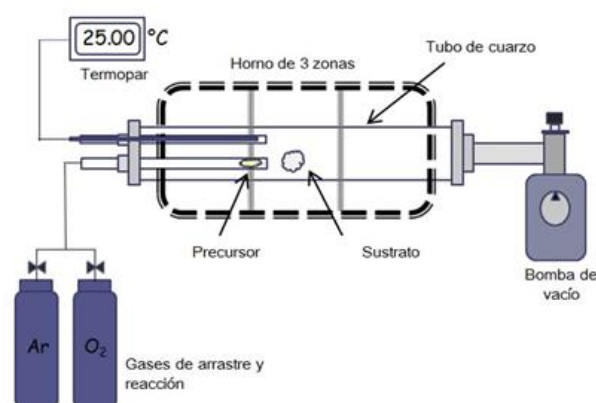


Figura 1 Diagrama esquemático reactor CVD

Los aspectos más importantes para tomarse en cuenta en este tipo de sistemas CVD son:

- Naturaleza física y química del sustrato y del precursor.
- Flujo óptimo y zona de mezcla de gases.
- Perfil completo de temperatura del reactor.
- Presión del sistema.

Precursor

Se utilizó un precursor metalorgánico, el Acetilacetato de platino ($(\text{CH}_3\text{-COCHCO-CH}_3)_2\text{Pt}$), este precursor combina volatilidad con una baja temperatura de descomposición, lo cual lo hace atractivo para el proceso CVD, ya que no requiere altas temperaturas para llevar el precursor a su punto de fusión.

SopORTE

El Nitruro de Boro con estructura hexagonal ha sido usado como soporte en diversas reacciones de oxidación [2,3], cuenta con un punto de fusión de 3000 °C, lo que ayuda a evitar la sinterización y pérdida de área superficial, además de ser un semiconductor, lo que lo hace un soporte potencial para ser usado en reacciones electroquímicas.

Gas de arrastre

El gas de arrastre que se utilizó fue el Argón (Ar). Esto es, para transportar el Pt(acac)₂ dentro del reactor CVD, debido a que es un gas inerte y no provoca ninguna reacción ni contaminación durante el depósito.

Difracción de Rayos X

La difracción de Rayos X es uno de los fenómenos físicos que se producen al interaccionar un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina.

La difracción de Rayos X se basa en la dispersión coherente del haz de Rayos X por parte de la materia (se mantiene la longitud de onda de la radiación) y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio.

Las nanopartículas fueron analizadas en un difractómetro marca SIEMENS D5000.

Utilizando una radiación K α Cu, a una velocidad de barrido de 2° min⁻¹ y un rango de ángulo 2 θ de 20 a 100 grados.

Esta técnica de caracterización es usada para determinar la cristalinidad de la muestra e identificar que elementos se encuentran sobre la misma, a partir de las reflexiones características que tienen cada uno de los elementos que cuentan con estructuras cristalinas.

Microscopía Electrónica de Barrido y Transmisión

Las técnicas de Microscopía Electrónica muestra notables ventajas sobre la Microscopía Óptica, ya que en la microscopía óptica la potencia amplificadora está limitada por la longitud de onda de la luz visible, y el principio de funcionamiento de los microscopios electrónicos es a base de electrones, y estos tienen una longitud de onda mucho menor a la de la luz, se pueden mostrar estructuras mucho más pequeñas. La longitud de onda más corta de la luz visible es de alrededor de 400 nm, y la longitud de onda de los electrones que se utilizan en los microscopios electrónicos es de alrededor de 0.05 nm [4].

Un MET dirige el haz de electrones hacia el objeto que desea aumentar. Una parte de electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada del espécimen. El SEM explora la superficie de la imagen punto por punto, al contrario del TEM que examina una gran parte de la muestra cada vez. Su funcionamiento se basa en recorrer la muestra con un haz muy concentrado de electrones haciendo un barrido sobre la muestra, y genera la imagen a partir de los electrones rebotados sobre la misma.

Resultados

Condiciones de depósito

Las condiciones mediante las cuales se elaboraron los depósitos de las nanopartículas de Pt están dadas por la siguiente tabla [5].

Variable	Condición
Temp. De depósito	400 °C
Temp. Del precursor	180 °C
Presión total	6.4 – 8.0 torr
Flujo de gas	180 cm ² * min ⁻¹

Tabla 1 Condiciones de depósito

Difracción de Rayos X (XRD)

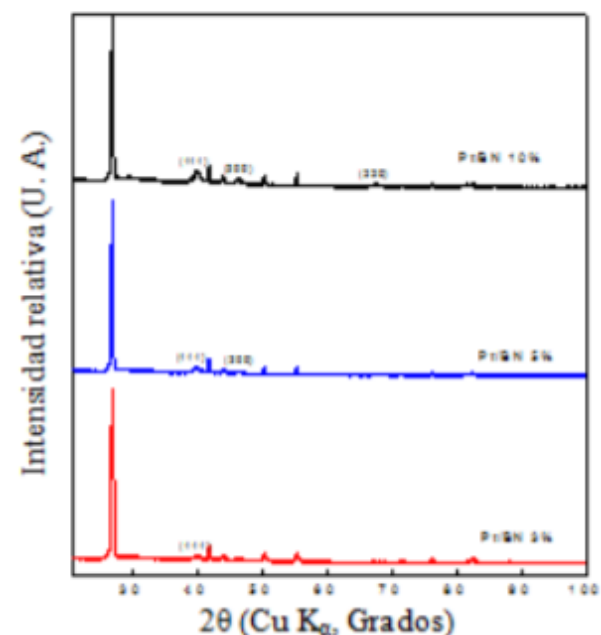


Figura 2 Difractograma Pd/BN

Mediante el difractograma se puede apreciar las reflexiones de Pt, que corresponden a los planos (111), (200) y (220) de la carta de difracción JCPDS N° 040802. Esto indica que existen depósitos policristalinos con orientación aleatoria.

También se puede apreciar que conforme aumenta el porcentaje de Pt se detectan más reflexiones.

Determinación del tamaño de partícula

A partir de los difractogramas realizados de los depósitos de Pt/BN, se determina el tamaño de las partículas de Pt depositadas, mediante la fórmula de Sherrer.

$$t = \frac{k \times \lambda}{\theta_B \times \cos B} \tag{1}$$

Dónde:

t = Tamaño de partícula

k = constante de Sherrer (0.9)

λ = longitud de onda de radiación

θB = suma del punto inicial más el punto final de la reflexión, dividida entre dos.

B = la anchura de la reflexión expresada en radianes.

Para obtener una mayor precisión al momento de calcular el diámetro de partícula, se determinó un criterio para medir el diámetro de las reflexiones de los difractogramas, en el cual, mediante el programa OriginPro 8, se determinó el punto medio de la altura de la reflexión, y a partir de ese punto, se obtenía la distancia entre la reflexión inicial y final.

A partir de la fórmula de Sherrer se realizaron los cálculos para determinar el tamaño de partícula, obteniendo los siguientes resultados:

Catalizador	%Pt	Presión (Torr)	Tamaño (nm)
Pt/BN	3	8.0	8
Pt/BN	5	8.9	9
Pt/BN	10	7.1	7

Tabla 2 Tamaño de partícula

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

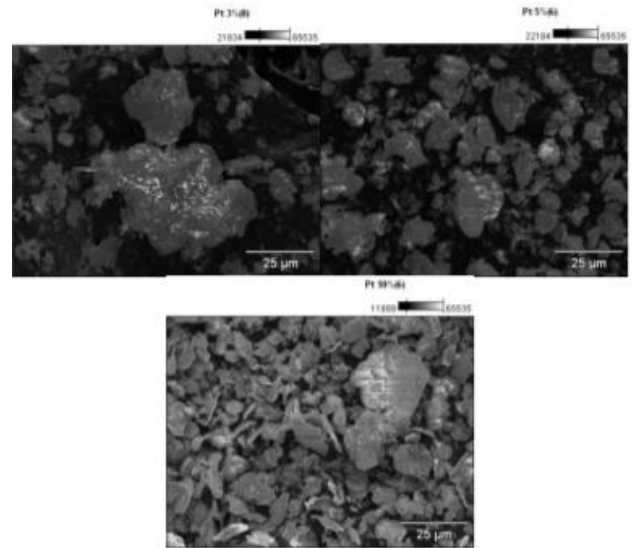


Figura 3 Micrografías SEM Pt/BN

La figura 3 muestra las micrografías SEM de las nanopartículas depositadas. Se aprecia claramente el aumento la cantidad de Pt depositada, 3 %, 5 % y 10 %. Lo que corrobora al igual que mediante XRD, el correcto depósito del Pt mediante CVD. Las 3 micrografías se encuentran a una escala de 25 μm.

Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

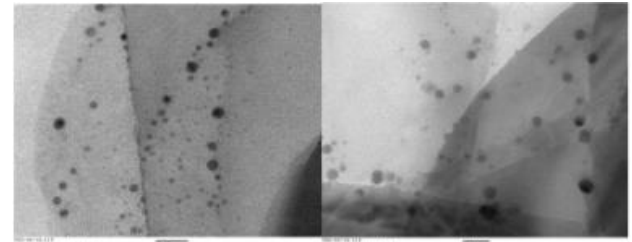


Figura 4 Micrografías TEM Pt/BN.

Las micrografías TEM mostradas en la figura 4 se distinguen las partículas de Pt con una buena dispersión sobre el BN.

Ambas micrografías se encuentran a una escala de 20, las partículas encontradas tienen un tamaño de entre 7 y 10 nm, validando el tamaño teórico obtenido con anterioridad a través de la fórmula de Sherrer.

Espectroscopía de Rayos X de Energía Dispersa (EDS).

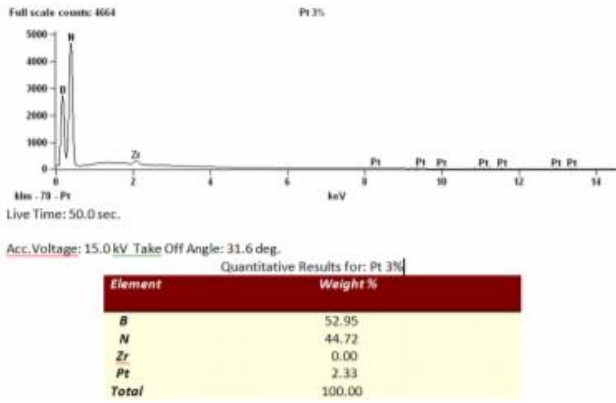


Figura 5 EDS Pt/BN 3%

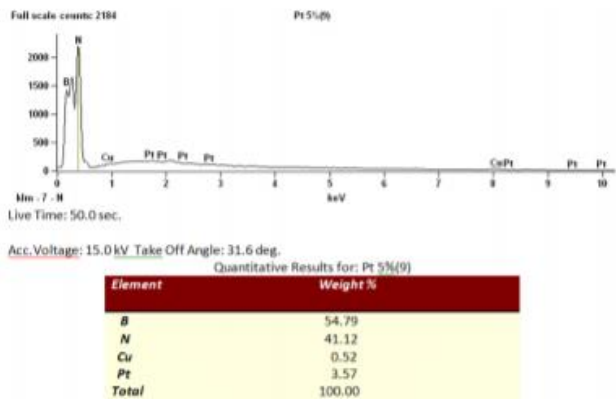


Figura 6 EDS Pt/BN 5%

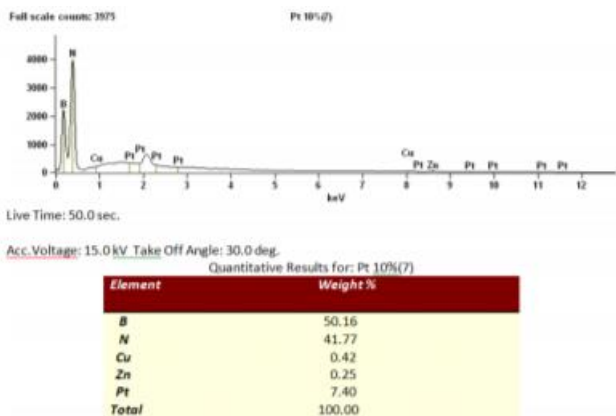


Figura 7 EDS Pt/BN 10%

El análisis EDS permite determinar e identificar con una gran precisión el porcentaje y material que se encuentra sobre la muestra analizada, en este caso se utilizó para verificar cuanta es la cantidad de Pt depositada sobre el BN, y de esta manera calcular la eficiencia del método utilizado, ya que se sabe que no existe ninguna técnica de síntesis que tenga una eficiencia del 100%, por lo tanto, mientras más alta sea la eficiencia del método seleccionado, hará más viable la aplicación de cualquier depósito generado.

En las figuras 5, 6 y 7 muestran los análisis EDS de las nanopartículas cuando se usó un 3 %, 5 % y 7% peso, respectivamente, obtenido en todos los casos una eficiencia superior al 70 %.

Conclusiones

El método CVD es una técnica bastante efectiva para el desarrollo de nanopartículas, ya que se pudo obtener una eficiencia superior al 70% en el método de síntesis.

Las nanopartículas depositadas tienen una buena dispersión sobre el material y un tamaño promedio menor a los 10 nm, dos características esenciales para materiales usados en reacciones catalíticas y electroquímicas, lo que da pie a nuevas investigaciones con para evaluar el comportamiento de estas nanopartículas de Pt como catalizadores o electrocatalizadores.

Referencias

Ferrer Giménez Carlos, Amigó Borrás Vicente. (2005). Tecnología de los materiales. Valencia, España.: Alfaomega Grupo Editor.

Jeffrey C. S., Shang-Jie Lin. (2008). Novel BN supported bi-metal catalyst for oxydehydrogenation of propane. Chemical Engineering Journal, 140, 391-397.

Fei Cheng, Stephen M, et al. (2007). Catalytic amonolotyc sol-gel preparation of a mesoporus silicon aluminium nitride form a single-source precursor. Journal of organometallic Chemistry, 692, 3816-3822.

Ojeda Sahagún José. (1997). Métodos de microscopía electrónica de barrido en Biología. Santander, España.: Universis de Cantabria.

Pulido Barragán Eder. Lugo del Angel Fabiola, et al. (2014) Síntesis de nanopartículas de Pt evaluadas en Reacción de Reducción Oxígeno y Reacción de Oxidación de Metanol. Congreso Internacional de Investigación AcademiaJournals, 6, 3815-3819.