

## Síntesis y propiedades catalíticas de nanopartículas metálicas: aplicación a sensores de gases

Weinstock A.<sup>(i)</sup>; Fraigi, L.<sup>(i)</sup>; Moina, C.<sup>(ii)</sup>

<sup>(i)</sup>INTI-Electrónica e Informática

<sup>(ii)</sup>INTI-Procesos Superficiales

### Introducción

Los aditivos catalíticos se utilizan para mejorar las características de sensado de sensores de gases de estado sólido basados en óxidos semiconductores. Los aditivos frecuentemente usados son metales nobles tales como Pt, Pd y Au. En tecnología de película gruesa los aditivos se introducen en la matriz del óxido en la forma de especies moleculares, que luego de un tratamiento térmico forman, presumiblemente, nanopartículas del metal<sup>[1]</sup>.

En este trabajo se presentan la fabricación y caracterización de sensores de SnO<sub>2</sub> utilizando un método alternativo para la introducción del catalizador. El mismo se basa en la incorporación de nanopartículas metálicas de Pt, previamente sintetizadas por vía química, a una pasta para impresión serigráfica de SnO<sub>2</sub>. Este método presenta, *a priori*, varias ventajas: i) el tamaño de partícula puede controlarse modificando las condiciones de síntesis; ii) se pueden formular mezclas de partículas con sensibilidades selectivas hacia distintos gases; iii) se eliminan las incertidumbres relacionadas con el estado de oxidación del catalizador.

### Descripción Experimental

Las nanopartículas (NP) de Pt se sintetizaron por tres métodos: a) reducción del ácido H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> en etilenglicol<sup>[2]</sup> a 150°C; b) Reducción por metanol de la sal del metal en una solución agua-metanol, con poli (N-vinilpirrolidona) (PVP) como estabilizante<sup>[3]</sup>; c) síntesis en dos fases, basada en la transferencia de un cloro complejo del metal desde la fase acuosa a tolueno usando bromuro de tetraoctilamonio como catalizador de transferencia de fase, seguida de reducción con NaBH<sub>4</sub> desde la fase acuosa<sup>[4]</sup>. Se prepararon suspensiones de SnO<sub>2</sub> grado analítico y NP de Pt (0,5-1%), las que se calcinaron a 550 °C. Los

polvos de SnO<sub>2</sub>/NP Pt así obtenidos se caracterizaron por difracción de rayos-X (XRD) y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Se formularon pastas de película gruesa<sup>[5]</sup>, con las que se imprimieron por "screen printing" los sensores sobre sustratos de alúmina, cubriendo electrodos interdigitales de Pt. Sobre la cara posterior de la alúmina se imprimió una resistencia calefactora de Pt.

Las propiedades funcionales de los sensores se realizaron midiendo su resistencia eléctrica al someterlos a un flujo dinámico de gas en una cámara de Teflón en el rango de temperaturas 250-350 °C. Las condiciones de velocidad de flujo y presión sobre el sensor se controlaron mediante controladores de flujo másico (MFC). Se utilizó monóxido de carbono (CO) como gas reductor de prueba. Las mediciones se realizaron a un flujo de 500 ml/min a varias concentraciones de CO.

### Resultados

Con los tres métodos de síntesis utilizados se obtuvieron coloides sumamente estables de nanopartículas de Pt. En la preparación de las pastas de impresión, los coloides obtenidos por el método del glicol presentaron ventajas, debido a una mayor concentración del metal, mayor compatibilidad con los solventes utilizados en la formulación de las pastas y una transferencia por contacto hacia el SnO<sub>2</sub> más efectiva.

En la Figura 1 se muestra un XRD típico del sistema SnO<sub>2</sub>/NP Pt. El mismo muestra picos asignables a la estructura de casiterita del SnO<sub>2</sub>. Se pueden notar dos picos de baja intensidad, en el límite de detección del equipo, que confirman la presencia del Pt. La intensidad de estos picos, y por lo tanto su detectabilidad, depende marcadamente de la concentración de NP de Pt y da las características de la matriz de SnO<sub>2</sub>.

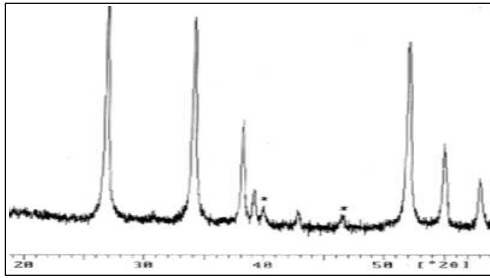


Fig. 1: XRD del sistema SnO<sub>2</sub>/NP Pt (1%). Los picos asignables al Pt se indican con (\*).

Las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de transmisión muestran una apreciable dispersión de tamaños en las partículas de SnO<sub>2</sub>, con valores que oscilan entre 20-100 nm. En la Figura 2 se observa la micrografía electrónica a alta magnificación de una de las muestras analizadas. La misma muestra un agregado de cristalitas de óxido de estaño con tamaños en el orden de 40 nm. Se puede apreciar que la superficie del óxido está cubierta de nanopartículas de Pt. Si bien es difícil precisar el tamaño de las mismas ya que están en el límite de resolución, los diámetros aparentes oscilan en los 4 nm. Es destacable que las NP de Pt tienden a alinearse formando "nano-hilos" sobre la superficie del SnO<sub>2</sub>.

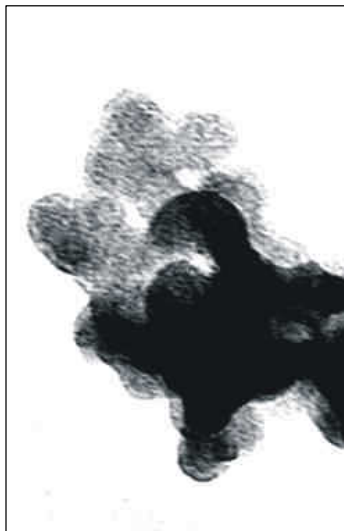


Fig. 2: Imagen TEM del sistema SnO<sub>2</sub>/NP Pt (1%). Magnificación: 150.000X.

La Fig. 3 muestra la respuesta de un sensor de SnO<sub>2</sub>/NP Pt (1%) cuando se lo somete a ciclos de 10 min cada uno de aire sintético y concentraciones de CO (50, 100, 300 y 475 ppm), a una temperatura de operación de 350°C.

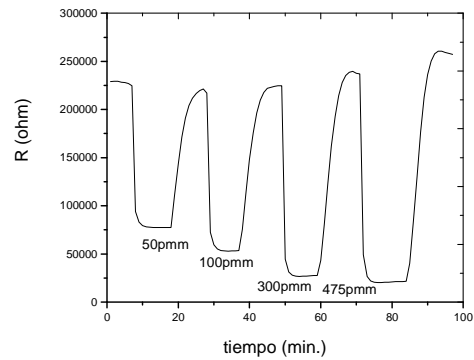


Fig. 3: Respuesta de un sensor de SnO<sub>2</sub>/NP Pt (1%), operado a 350°C.

En la Tabla 1 se resumen los valores de resistencia en aire ( $R_0$ ) y sensibilidad relativa, definida para un gas reductor como la relación

$$\frac{R_{aire}}{R_{gas}}$$

a las diferentes concentraciones de CO y a 350°C de temperatura de operación.

Tabla 1: Sensibilidad del sensor SnO<sub>2</sub>/NP Pt (1%) a diferentes concentraciones de CO vs un sensor SnO<sub>2</sub> sin NP Pt

Composición del sensor	Sensibilidad			
	50ppm	100ppm	300ppm	475ppm
SnO <sub>2</sub>	1.39	1.56	1.96	2.3
SnO <sub>2</sub> /NP Pt	3.8	5.4	9.9	13.4

### Conclusiones

En el presente trabajo se han obtenido coloides estables de nanopartículas de Pt por tres rutas sintéticas distintas. Las nanopartículas pueden transferirse a la superficie de nanocristales de SnO<sub>2</sub> por contacto. Los materiales compuestos SnO<sub>2</sub>/ NP Pt son altamente catalíticos hacia un gas reductor como el CO. Los sensores construidos con este material muestran una buena sensibilidad hacia el CO.

### Referencias

- [1] A. Cabot, A. Diéguez, A. Romano-Rodríguez, J.R. Morante, N. Barsan; *Sensors and Actuators B* 79 (2001) 98.
- [2] F. Bonet, V. Delmas, S. Grugeon, R. Herrera Hurbina, P-Y. Silvert, K. Tekaia-Elhsissen; *NanoStructured Materials* 11 (1999) 1277.
- [3] W. Yu, H. Liu, X. An; *J. of Molecular Catalysis A: Chemical* 129 (1998) L9.
- [4] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D.J. Schiffrin, R. Whyman; *J. of the Chemical Society, Chemistry Communications* (1994) 801.
- [5] L.B. Fraigi, D.G. Lamas, N.E. Waksøe de Reça; *CYTED-Proyecto IX.2* (1999) 57.

Para mayor información contactarse con:  
Anahí Weinstock-wanahi@inti.gov.ar

## Síntesis y propiedades catalíticas de nanopartículas metálicas: aplicación a sensores de gases

Weinstock A.<sup>(i)</sup>; Fraigi, L.<sup>(i)</sup>; Moina, C.<sup>(ii)</sup>

<sup>(i)</sup>INTI-Electrónica e Informática

<sup>(ii)</sup>INTI-Procesos Superficiales

### Introducción

Los aditivos catalíticos se utilizan para mejorar las características de sensado de sensores de gases de estado sólido basados en óxidos semiconductores. Los aditivos frecuentemente usados son metales nobles tales como Pt, Pd y Au. En tecnología de película gruesa los aditivos se introducen en la matriz del óxido en la forma de especies moleculares, que luego de un tratamiento térmico forman, presumiblemente, nanopartículas del metal<sup>[1]</sup>.

En este trabajo se presentan la fabricación y caracterización de sensores de SnO<sub>2</sub> utilizando un método alternativo para la introducción del catalizador. El mismo se basa en la incorporación de nanopartículas metálicas de Pt, previamente sintetizadas por vía química, a una pasta para impresión serigráfica de SnO<sub>2</sub>. Este método presenta, *a priori*, varias ventajas: i) el tamaño de partícula puede controlarse modificando las condiciones de síntesis; ii) se pueden formular mezclas de partículas con sensibilidades selectivas hacia distintos gases; iii) se eliminan las incertidumbres relacionadas con el estado de oxidación del catalizador.

### Descripción Experimental

Las nanopartículas (NP) de Pt se sintetizaron por tres métodos: a) reducción del ácido H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> en etilenglicol<sup>[2]</sup> a 150°C; b) Reducción por metanol de la sal del metal en una solución agua-metanol, con poli (N-vinilpirrolidona) (PVP) como estabilizante<sup>[3]</sup>; c) síntesis en dos fases, basada en la transferencia de un cloro complejo del metal desde la fase acuosa a tolueno usando bromuro de tetraoctilamonio como catalizador de transferencia de fase, seguida de reducción con NaBH<sub>4</sub> desde la fase acuosa<sup>[4]</sup>. Se prepararon suspensiones de SnO<sub>2</sub> grado analítico y NP de Pt (0,5-1%), las que se calcinaron a 550 °C. Los

polvos de SnO<sub>2</sub>/NP Pt así obtenidos se caracterizaron por difracción de rayos-X (XRD) y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Se formularon pastas de película gruesa<sup>[5]</sup>, con las que se imprimieron por "screen printing" los sensores sobre sustratos de alúmina, cubriendo electrodos interdigitales de Pt. Sobre la cara posterior de la alúmina se imprimió una resistencia calefactora de Pt.

Las propiedades funcionales de los sensores se realizaron midiendo su resistencia eléctrica al someterlos a un flujo dinámico de gas en una cámara de Teflón en el rango de temperaturas 250-350 °C. Las condiciones de velocidad de flujo y presión sobre el sensor se controlaron mediante controladores de flujo másico (MFC). Se utilizó monóxido de carbono (CO) como gas reductor de prueba. Las mediciones se realizaron a un flujo de 500 ml/min a varias concentraciones de CO.

### Resultados

Con los tres métodos de síntesis utilizados se obtuvieron coloides sumamente estables de nanopartículas de Pt. En la preparación de las pastas de impresión, los coloides obtenidos por el método del glicol presentaron ventajas, debido a una mayor concentración del metal, mayor compatibilidad con los solventes utilizados en la formulación de las pastas y una transferencia por contacto hacia el SnO<sub>2</sub> más efectiva.

En la Figura 1 se muestra un XRD típico del sistema SnO<sub>2</sub>/NP Pt. El mismo muestra picos asignables a la estructura de casiterita del SnO<sub>2</sub>. Se pueden notar dos picos de baja intensidad, en el límite de detección del equipo, que confirman la presencia del Pt. La intensidad de estos picos, y por lo tanto su detectabilidad, depende marcadamente de la concentración de NP de Pt y da las características de la matriz de SnO<sub>2</sub>.

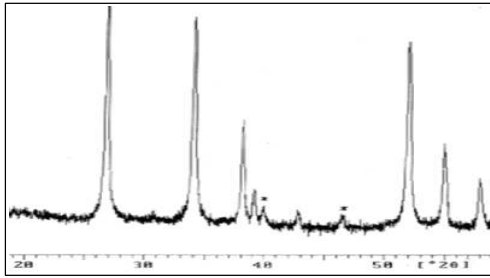


Fig. 1: XRD del sistema SnO<sub>2</sub>/NP Pt (1%). Los picos asignables al Pt se indican con (\*).

Las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de transmisión muestran una apreciable dispersión de tamaños en las partículas de SnO<sub>2</sub>, con valores que oscilan entre 20-100 nm. En la Figura 2 se observa la micrografía electrónica a alta magnificación de una de las muestras analizadas. La misma muestra un agregado de cristalitas de óxido de estaño con tamaños en el orden de 40 nm. Se puede apreciar que la superficie del óxido está cubierta de nanopartículas de Pt. Si bien es difícil precisar el tamaño de las mismas ya que están en el límite de resolución, los diámetros aparentes oscilan en los 4 nm. Es destacable que las NP de Pt tienden a alinearse formando "nano-hilos" sobre la superficie del SnO<sub>2</sub>.

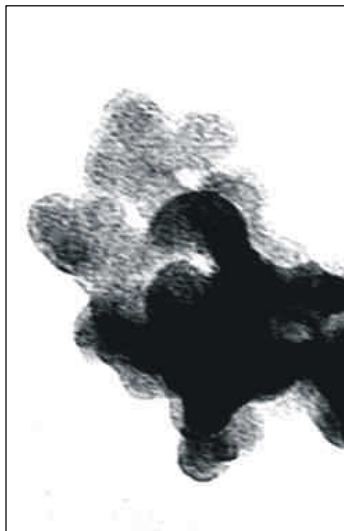


Fig. 2: Imagen TEM del sistema SnO<sub>2</sub>/NP Pt (1%). Magnificación: 150.000X.

La Fig. 3 muestra la respuesta de un sensor de SnO<sub>2</sub>/NP Pt (1%) cuando se lo somete a ciclos de 10 min cada uno de aire sintético y concentraciones de CO (50, 100, 300 y 475 ppm), a una temperatura de operación de 350°C.

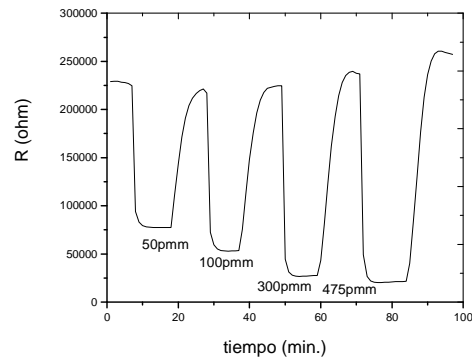


Fig. 3: Respuesta de un sensor de SnO<sub>2</sub>/NP Pt (1%), operado a 350°C.

En la Tabla 1 se resumen los valores de resistencia en aire ( $R_0$ ) y sensibilidad relativa, definida para un gas reductor como la relación

$$\frac{R_{aire}}{R_{gas}}$$

a las diferentes concentraciones de CO y a 350°C de temperatura de operación.

Tabla 1: Sensibilidad del sensor SnO<sub>2</sub>/NP Pt (1%) a diferentes concentraciones de CO vs un sensor SnO<sub>2</sub> sin NP Pt

Composición del sensor	Sensibilidad			
	50ppm	100ppm	300ppm	475ppm
SnO <sub>2</sub>	1.39	1.56	1.96	2.3
SnO <sub>2</sub> /NP Pt	3.8	5.4	9.9	13.4

### Conclusiones

En el presente trabajo se han obtenido coloides estables de nanopartículas de Pt por tres rutas sintéticas distintas. Las nanopartículas pueden transferirse a la superficie de nanocristales de SnO<sub>2</sub> por contacto. Los materiales compuestos SnO<sub>2</sub>/ NP Pt son altamente catalíticos hacia un gas reductor como el CO. Los sensores construidos con este material muestran una buena sensibilidad hacia el CO.

### Referencias

- [1] A. Cabot, A. Diéguez, A. Romano-Rodríguez, J.R. Morante, N. Barsan; *Sensors and Actuators B* 79 (2001) 98.
- [2] F. Bonet, V. Delmas, S. Grugeon, R. Herrera Hurbina, P-Y. Silvert, K. Tekaia-Elhsissen; *NanoStructured Materials* 11 (1999) 1277.
- [3] W. Yu, H. Liu, X. An; *J. of Molecular Catalysis A: Chemical* 129 (1998) L9.
- [4] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D.J. Schiffrin, R. Whyman; *J. of the Chemical Society, Chemistry Communications* (1994) 801.
- [5] L.B. Fraigi, D.G. Lamas, N.E. Waksøe de Reça; *CYTED-Proyecto IX.2* (1999) 57.

Para mayor información contactarse con:  
Anahí Weinstock-wanahi@inti.gov.ar