

Síntesis de nanopartículas compuestas óxido/metal catalítico

Moina, C.A.⁽¹⁾; Ybarra, G.O.⁽¹⁾; Della Vecchia, M.A.⁽²⁾; Fraigi, L.B.⁽³⁾; Weinstock, A.F.⁽³⁾

⁽¹⁾ INTI-Procesos Superficiales

⁽²⁾ INTI-Química

⁽³⁾ INTI-Electrónica e Informática

Introducción

Los aditivos catalíticos son ampliamente empleados para mejorar las características de los sensores de gases de estado sólido basados en óxidos metálicos. Los aditivos más frecuentemente empleados son metales nobles tales como Pt, Pd y Au. En las técnicas de películas gruesas se han propuesto varios métodos por vía húmeda para introducir los aditivos en la matriz de óxido, la mayoría de los cuales se basan en dos procedimientos básicos: (i) la impregnación del óxido con una solución salina del aditivo seguida de un tratamiento térmico [1] y (ii) la introducción de una sal del aditivo durante la síntesis del óxido [2,3]. En ambos casos, el metal se introduce formando parte de especies químicas (PtCl₆⁻, PdCl₂, etc.) y se produce luego una reducción hacia su forma final mediante un proceso pirolítico, presumiblemente con formación de clusters metálicos.

Recientemente se propuso un método para adherir nanopartículas a la superficie de los cristales de SnO₂ [4], empleando un procedimiento de dos pasos para formar una capa catalítica sobre la superficie del óxido: en primer lugar se introduce una monocapa autoensamblada de un ligante molecular, que provee anclaje a los clusters metálicos catalíticos adicionados en una segunda etapa. Este ensamblado puede emplearse como material de partida para la fabricación de sensores con características mejoradas.

Este enfoque presenta varias ventajas: (i) las nanopartículas metálicas sintetizadas químicamente son pequeñas (típicamente entre 1.5 y 4 nm) y altamente catalíticas; (ii) el contenido de catalizador puede ser controlado fácilmente variando las condiciones de autoensamblado, y (iii) se pueden formular distintas combinaciones de clusters metálicos, abriendo la posibilidad de hacer un ajuste fino de la sensibilidad de los sensores hacia diferentes gases. En el presente trabajo se describen los procedimientos de síntesis seguidos para obtener los ensamblados y la

caracterización mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y pirólisis/espectrometría de masa.

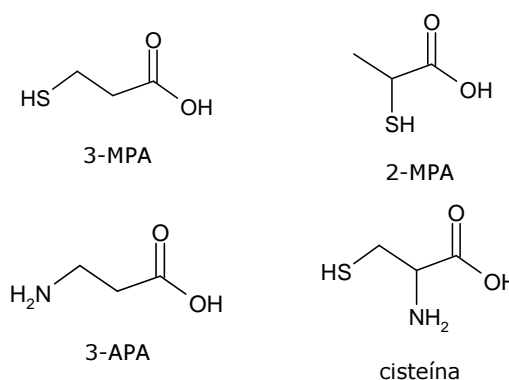


Figura 1. Estructuras químicas de los derivados del ácido propiónico empleados.

Procedimiento experimental

2.1 Reactivos

Se emplearon SnO₂ (Merck Ø ≅ 50 nm), nanopartículas de platino coloidales (Ø ≅ 4 nm) y mercapto y amino derivados del ácido propiónico (figura 1): ácidos 3-mercaptopropiónico (3-MPA), 2-mercaptopropiónico (2-MPA), 3-aminopropiónico (3-APA) y 2-amino-3-mercaptopropiónico o cisteína (cis), grado analítico.

2.2 Síntesis de nanopartículas de platino

Las nanopartículas de platino fueron obtenidas por reducción del ácido cloroplatínico y etilenglicol a 150° C en atmósfera de N₂ [4].

2.3 Funcionalización del SnO₂

Durante 3 h se mantuvieron en agitación las partículas de SnO₂ en una solución acuosa del ligante en las condiciones especificadas en la Tabla 1. El precipitado se decantó, lavó con el mismo solvente y secó a 70°C, salvo en el caso del 2-MPA que fue secado a 50°C.

Tabla I. Condiciones de funcionalización del SnO₂.

ligante	solvente	Sn : ligante	pH
cisteína	metanol	1 : 3	8.0
3-APA	agua	1 : 3	4.5
3-MPA	agua	1 : 2	5.0
2-MPA	agua	1 : 2	5.0

2.4 Autoensamblado de nanopartículas de Pt

Los polvos químicamente modificados de SnO₂ fueron suspendidos y sonicados durante 10 min. Se agregó dispersión coloidal de nanopartículas de Pt hasta obtener una relación de SnO₂ : Pt de 100:1 p/p. Las mezclas fueron agitadas durante 3 h, decantadas mediante centrifugación, lavadas tres veces con metanol y secadas a 50°C. El color final de los polvos varió del gris oscuro a gris pálido, según el ligante molecular empleado.

2.5 Caracterización

Los polvos así obtenidos fueron caracterizados mediante microscopía electrónica de transmisión (Philips EM 301), espectroscopía infrarroja por reflectancia difusa (Nicolet 550 Series II) y pirólisis térmica con espectrómetro de masa (Shimadzu 2010).

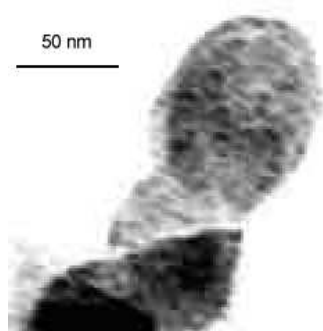


Fig. 2. Imagen de microscopía electrónica de transmisión de nanopartículas de Pt sobre SnO₂.

Resultados

Microscopía electrónica de transmisión

La presencia de partículas metálicas sobre la superficie de los cristales de SnO₂ ha sido confirmada por TEM. En la figura 2 se muestra una imagen TEM de una de las muestras, en la que puede observarse una aglomeración de nanocristales del óxido con un tamaño medio de 50 nanómetros. Los granos están cubiertos por nanopartículas de Pt de 4 nanómetros de diámetro aparente.

Es interesante observar que las nanopartículas de Pt están alineadas con una orientación

definida sobre la superficie. Esto es probablemente un efecto debido a la deposición preferencial de las nanopartículas de Pt a lo largo de las imperfecciones en los nanocristales de SnO₂, donde son más fuertes las interacciones electrostáticas entre el óxido y las nanopartículas de Pt.

Espectroscopía infrarroja

Es conocido el hecho de que los ácidos carboxílicos en general se anclan a la superficie de los óxidos mediante el grupo carboxilato [5.6]. Los espectros infrarrojos del ión fijado por adsorción del carboxilato tienen una banda de absorción intensa debido al estiramiento del carbonilo antisimétrico (ν_{as}) entre 1650-1510 cm⁻¹ y otra mediana entre 1450-1250cm⁻¹ debido al estiramiento simétrico (ν_s) del carbonilo. Hay tres modos usuales de coordinación: quelato unidentado, bidentado y puentes bidentados. La presencia de grupos funcionales tales como -NH₂ y -SH puede conducir a la formación de las estructuras superficiales complejas que implican más de un grupo [7].

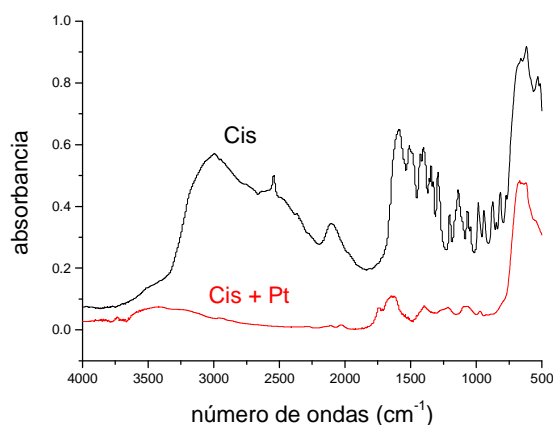


Fig. 3: Espectro FTIR de SnO₂/Cis y SnO₂/Cis/Pt.

En la figura 3 muestra un espectro infrarrojo de SnO₂ funcionalizado con cisteína, donde se observan varias bandas distintivas. La amplia banda centrada en 3000 cm⁻¹ se puede asignar a los modos de estiramiento de los enlaces N-H, mientras que la banda aproximadamente a 2550 cm⁻¹ corresponde al estiramiento del enlace S-H [8]. La banda a 2100 cm⁻¹ indica la presencia de puente hidrógeno debido a los grupos aminos. La región de la huella digital muestra una estructura vibracional compleja. Las bandas a 2585 y 1420 cm⁻¹ se pueden asignar a los modos de estiramiento asimétricos y simétricos del carboxilato fijado por adsorción, mientras que las bandas alrededor 1500 cm⁻¹ son modos

de la deformación del grupo amino [8]. De los espectros puede concluirse que la cisteína se ancla a través del carboxilato, con los grupos amino y tiol relativamente libres para una posterior reacción adicional. Cuando las nanopartículas de Pt son autoensambladas sobre el SnO₂ se modifican los espectros infrarrojos. Significativamente, la banda en 2550 cm⁻¹ está ausente indicando que las moléculas de cisteína están coordinadas a las nanopartículas de Pt mediante el sulfuro del tiol. Por otra parte, hay una disminución en la intensidad de las bandas debido a la amina (en 3000, 2100 y 1500 cm⁻¹). Esto sugiere que el grupo amino también está implicado en la vinculación a las nanopartículas de Pt. Es interesante notar que una banda nueva aparece aproximadamente a 1740 cm⁻¹, la cual es indicativa del estiramiento del C=O. En la nueva configuración, la cisteína forma un complejo unidentado con el SnO₂ mientras que las nanopartículas de Pt se enlazan con -N y el -S, formando un anillo de cinco miembros, estructura de conocida estabilidad [7].

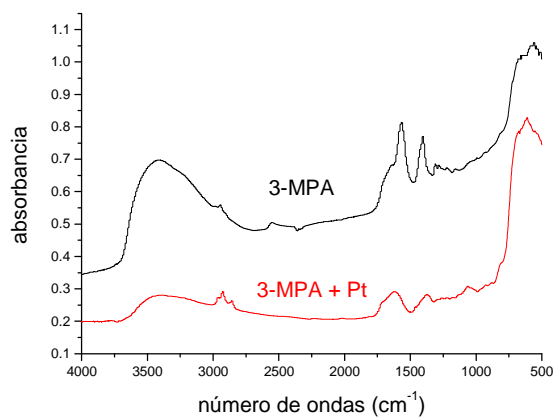


Fig. 4: Espectro FTIR de SnO₂/3MPA y SnO₂/3MPA/Pt.

En la figura 4 se muestran los espectros infrarrojos de 3-MPA/SnO₂ y 3-MPA/SnO₂/Pt. En el primer caso, hay una banda centrada en 3400 cm⁻¹ que indica que la superficie está fuertemente hidroxilada, una banda en 2550 cm⁻¹ de debido al -SH, y dos hombros en la región 1750-1350 cm⁻¹ probablemente debidos a la coexistencia de más de una configuración del carboxilato. Al agregar las nanopartículas de Pt, la banda en 2550 cm⁻¹ desaparece indicando la formación de enlaces S-Pt. Las dos bandas centradas en 1620 y 1370cm⁻¹ corresponden al ν_{as} y al ν_a del carbonilo, respectivamente.

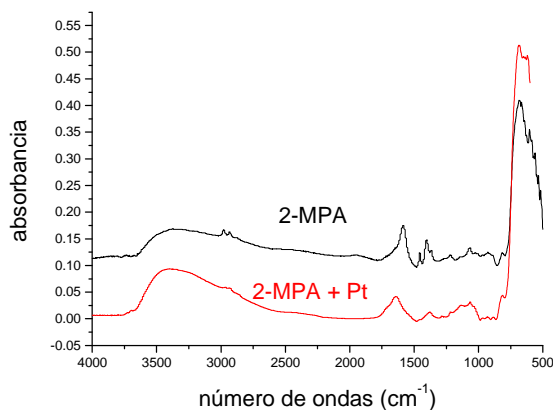


Fig. 5: Espectros FTIR de SnO₂/2-MPA y SnO₂/2-MPA/Pt.

En la figura 5 se muestran los espectros de los sistemas con 2-MPA. La característica más prominente es la desaparición de la banda debido al estiramiento del grupo S-H en 2550 cm⁻¹, incluso en ausencia de las nanopartículas de Pt. Entonces, es evidente que el grupo -SH en la posición α contribuye a anclar el ácido al óxido. Esto puede explicar la baja afinidad hacia el ensamblado de nanopartículas de Pt al SnO₂ funcionalizado con 2-MPA.

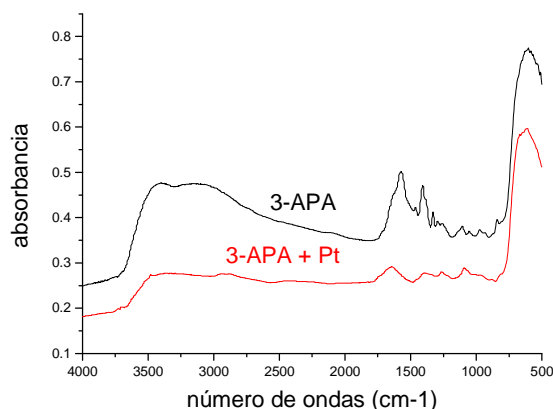


Fig. 6: Espectro FTIR de SnO₂/3-APA y SnO₂/3-APA/Pt-

La figura 6 muestra los espectros infrarrojos de SnO₂/3-APA y de SnO₂/3-APA/nanopartículas de Pt. En el primer caso, los espectros presentan una amplia banda centrada en 3100 cm⁻¹ y una banda en 1570 cm⁻¹ que se pueden asignar respectivamente a los modos de estiramiento y de deformación de la amina [9]. El hombro aproximadamente 1640 cm⁻¹ y la banda en 1400 cm⁻¹ corresponden a los modos estiramiento del carboxilato. Cuando se agregan las nanopartículas de Pt, hay una sensible baja de la intensidad en las bandas debido a los modos de la amina, sugiriendo que las nanopartículas de Pt están enlazadas con los grupos amino.

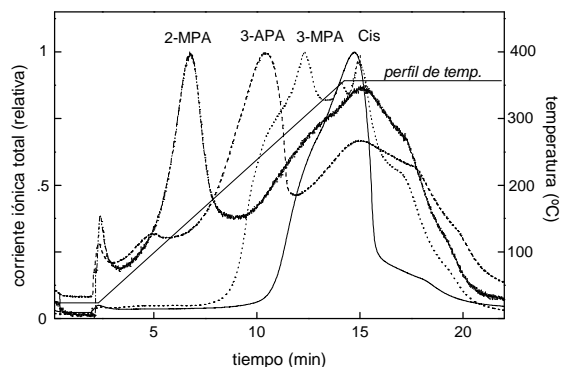


Fig. 7: Termograma del SnO₂ modificado con derivados del ácido propiónico.

En suma, los derivados del ácido propiónico estudiados presentan diferente efectividad como ligante entre el SnO₂ y las nanopartículas de Pt. En este sentido, los termogramas de la figura 7 sugieren el siguiente orden decreciente de efectividad del ligante molecular: cisteína > 3-MPA > 3-APA > 2-MPA.

La cisteína se une fuertemente al Pt, tal vez debido a la formación de un anillo de cinco miembros donde están involucrados tanto el grupo amino en posición α como el grupo tiol en posición β . Este complejo bifuncional parece ser muy estable, y conduce a una transferencia cuantitativa de nanopartículas hacia la superficie del óxido modificado. El 3-MPA también es un ligante efectivo que forma enlaces estables a través del grupo tiol. El 3-APA en cambio no es tan efectivo, debido a la limitada afinidad de las aminas hacia el Pt, respecto de los tioles. El compuesto que presentó la menor afinidad por las nanopartículas de Pt fue el 2-MPA, a pesar de la presencia de un grupo tiol. La poca reactividad parece estar relacionada con la tendencia del grupo tiol de ligarse al óxido; para unirse luego a las nanopartículas de Pt, el complejo superficial debe reacomodarse lo cual es probablemente más costoso desde el punto de vista energético.

Conclusiones

La efectividad de diferentes ligandos moleculares bi y tridentados para unirse a SnO₂ y nanopartículas de Pt depende de las características estructurales de los complejos formados sobre la superficie del óxido. El grupo tiol en posición β presenta una alta afinidad hacia las nanopartículas de Pt. Este efecto se refuerza por la presencia de ligandos como -NH₂ en posición α . Se encontró el siguiente orden de efectividad de los derivados del ácido propiónico para actuar como ligandos moleculares entre el SnO₂ y las nanopartículas de Pt: cisteína > 3-MPA > 3-APA > 2-MPA.

Referencias

1. A. Diéguez, A. Vilà, A. Cabot, A. Diéguez, A. Romano-Rodríguez, J.R. Morante, J. Kappler, N. Bârsan, U. Weimar, W. Göpel, *Sens. Actuators B* **68** (2000) 87.
2. L.B. Fraigi, D.G. Lamas, N.E. Walsoe de Reza, *Mater. Lett.* **47** (2001) 262.
3. A. Cabot, A. Diéguez, A. Romano-Rodríguez, J.R. Morante, N. Bârsan, *Sens. Actuators B* **79** (2001) 98.
4. L.B. Fraigi, A. Weinstock, C.A. Moina, *Rev. Mex. Física S* **54** (2006) 14.
5. K.D. Dobson, A.J. Maquillan, *Spectrochim. Acta A* **55** (1999) 1395.
6. O.W. Duckworth, S.T. Martin, *Geochim. Cosmochim. Acta* **65** (2001) 4289.
7. T. Rajh, D.M. Tiede, M.C. Thurnauer, *J. Non-Cryst. Solids* **205-207** (1996) 815.
8. D. Chakraborty, S. Manogaran, *THEOCHEM* **429** (1998) 31.
9. L.I. Berezhinsky, G.I. Dovbeshko, M.P. Lisitsa, G.S. Litvinov, *Spectrochim. Acta A* **54** (1998) 349.

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