

CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE PLATINO NANOPOROSO SINTETIZADO EN MICROEMULSIONES BICONTINUAS CON PRECURSORES HIDRO Y LIPOSOLUBLES

L. Khalil¹, M. Sánchez-Domínguez², Marcelo Videal^{1*}

¹Departamento de Química y Escuela de Ingeniería y Ciencias. Tecnológico de Monterrey

²Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S. C., Unidad Monterrey; GENES-Group of Embedded Nanomaterials for Energy Scavenging

*mvidea@itesm.mx

RESUMEN

La síntesis de nanomateriales con estructura jerárquica es de gran interés debido a que la presencia de bloques de construcción de baja dimensionalidad conduce una significativa mejora de las propiedades físicas y químicas. La microemulsión bicontinua como medio de reacción confinado es una gran alternativa para la obtención de nanomateriales con estructura jerárquica debido a que posee canales infinitos interconectados a escala nanométrica. En el presente trabajo se analizan los parámetros que influyen en la obtención de nanoestructuras jerárquicas de platino, mediante el uso de precursores hidrosolubles y liposolubles. Las características de los productos obtenidos se estudiaron por microscopía electrónica de barrido y de transmisión para determinar su morfología, así como por difracción de rayos X para la obtención de su estructura cristalina y voltamperometría cíclica para el estudio electroquímico de los nanomateriales de platino.

Palabras Clave: nanomateriales, estructura jerárquica, microemulsión bicontinua, voltamperometría cíclica.

1. INTRODUCCIÓN

La síntesis química de nanomateriales inorgánicos con estructuras definidas es de gran importancia en catálisis, tecnologías de separación de membranas, ciencia de biomateriales, dispositivos sensoriales, etc. [1] Las estructuras jerárquicas resultan del ensamblaje de nanomateriales de baja dimensionalidad (0D, 1D) que funjen como bloques de construcción de estructuras extendidas en más de una dimensión. Los materiales nanoestructurados de platino son de gran interés debido a su mayor área superficial y características electrónicas únicas, que les permiten tener una mayor área de superficie para la adsorción de hidrógeno y una mejor actividad electrocatalítica para la oxidación de metanol, lo cual le permite tener funciones catalíticas en diversas aplicaciones industriales, particularmente en celdas de combustible [2-4].

La síntesis de nanomateriales ha sido efectuada por métodos físicos y químicos, siendo un método químico la microemulsión, que es concebida como un pequeño “nanoreactor” que facilita la reacción de manera confinada dentro de su estructura [5]. En 1959, Schulman y sus colaboradores introdujeron el término microemulsión, definiéndolas como dispersiones transparentes de agua y aceite, ópticamente isotrópicas, fluidas, termodinámicamente estables, que consisten de gotas nanométricas uniformemente esféricas de aceite o agua en la fase continua apropiada [6]. El uso de microemulsiones en la síntesis de nanopartículas metálicas fue reportado por primera vez por Boutonnet y colaboradores en 1982 [7]. Las microemulsiones como medio de reacción ofrecen condiciones experimentales adecuadas para el control del tamaño, forma y composición de nanoestructuras así como condiciones de reacción suaves [8].

Dependiendo de la relación de aceite (o) y agua (w), y de la naturaleza del surfactante, las microemulsiones pueden existir como gotas de aceite dispersas en agua (microemulsiones o/w, por sus siglas en inglés), o gotas de agua dispersas en aceite (microemulsiones de agua en aceite o w/o); a composiciones intermedias, las microemulsiones con dominios continuos de agua y aceite pueden existir como los canales interconectados de una esponja (microemulsión bicontinua) [8].

En este trabajo se reporta la caracterización estructural y electroquímica de platino nanoporoso obtenido en microemulsiones bicontinuas de agua-isooctano utilizando precursores hidro y liposolubles. Las estructuras obtenidas son comparables en área superficial a las obtenidas siguiendo otras metodologías [3].

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Síntesis en microemulsión bicontinua

2.1.1 Sistema Bicontinuo

La síntesis de nanomateriales de platino se efectuó en una microemulsión bicontinua constituida por un 20.64% de agua desionizada (w), 52% de isooctano (o) y 27.36% de synperonic 91/5 como surfactante. La naturaleza bicontinua de la microemulsión ha sido previamente determinada por conductividad. Tetracloroplatinato de potasio y (1,5-ciclooctadieno)dimetil platino (II) fueron los precursores hidro y liposolubles, respectivamente. La concentración de platino en la fase acuosa consistió en 4%, mientras que en la fase oleosa fue de 1%. Se empleó borohidruro de sodio como agente reductor en proporción molar 2:1 (NaBH_4 : Pt). La reacción se llevó a cabo a 22 °C, la mezcla de reacción se dejó envejecer por 1 mes. Los productos fueron lavados en cajas Petri, con isopropanol y agua desionizada, permitiendo su secado a temperatura ambiente, para posteriormente ser caracterizadas.

2.2. Caracterización Electroquímica

2.2.1. Sistema Electroquímico

Se efectuó voltamperometría cíclica utilizando una celda de tres electrodos, correspondientes al electrodo de referencia (Ag|AgCl), contraelectrodo (alambre de platino en forma de espiral y electrodo de trabajo (carbón vítreo), con una solución 0.5 M de ácido sulfúrico como electrolito. La superficie del electrodo de trabajo de carbón vítreo se pulió utilizando suspensiones de alúmina de distintos tamaños: 1, 0.3 y 0.1 μm .

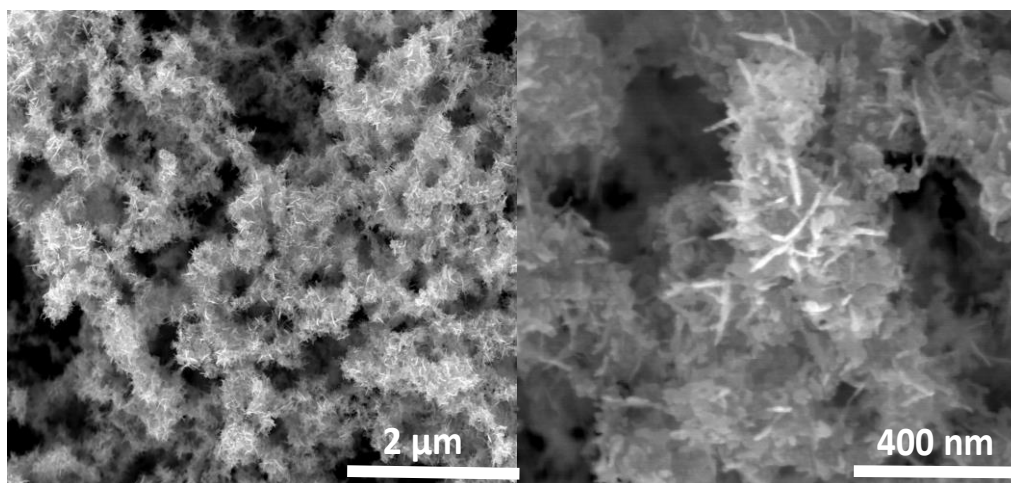
La celda fue conectada a un potenciostato/galvanostato de CH Instruments. Las mediciones se llevaron a cabo a 100 mV/s, en un rango de 1.3 a -0.3 V.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Síntesis con precursor liposoluble (Pt-PL-1%)

A partir de la reacción del precursor organometálico con borohidruro de sodio en la microemulsión bicontinua, se obtuvieron nanomateriales con una estructura jerárquica, formando una red continua de nanopartículas, la cual es resultado de la reacción de reducción en la interfase de los iones de Pt (II) por efecto del borohidruro de sodio, formando pequeñas nanopartículas, la mayoría de ellas alargadas (agujas). Posteriormente, la superficie de las primeras partículas formadas permite la transferencia electrónica entre el reductor y el Pt (II) promoviendo formación de estructuras conectadas y por tanto con una nanoestructura jerárquica. Este proceso se lleva a cabo dentro de los canales de la fase oleosa de la microemulsión bicontinua confinando de esa manera el crecimiento de las estructuras y confiriéndoles la conectividad y porosidad, como se ilustra en las micrografías obtenidas por SEM (Figura 1 a) y TEM (Figura 1 b).

a



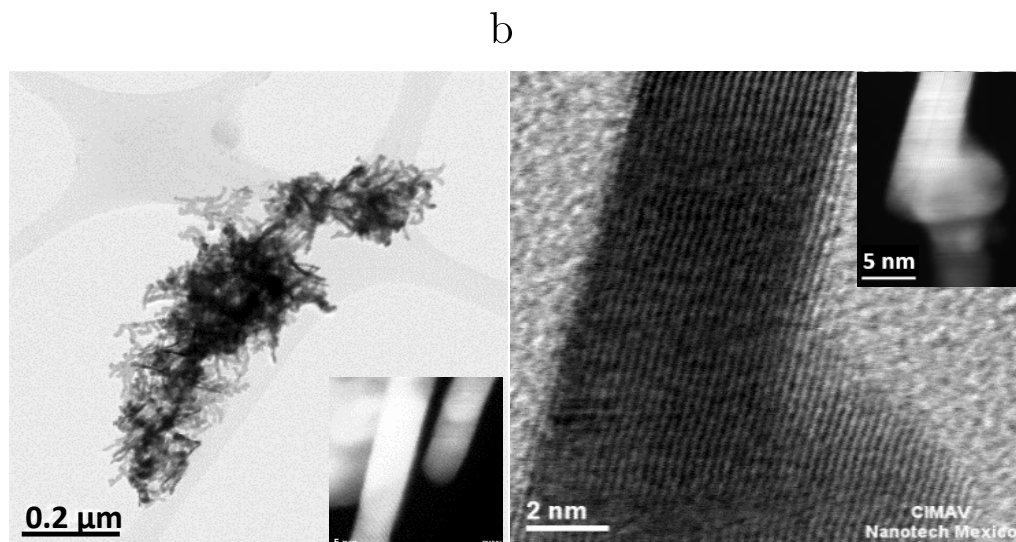


Figura 1. **a.** En la imagen se aprecian las micrografías obtenidas de la caracterización por SEM de la muestra Pt-PL-1%, observando una estructura jerárquica de una red, la cual está constituida por pequeños cristales en forma de agujas. **b.** La estructura de filamentos interconectados es confirmada por la caracterización por TEM, mostradas en la imagen de la izquierda. A la derecha se observan los planos cristalográficos de este material. Las distancias interplanares de 0.2249 nm y 0.1891 nm que corresponden a los planos (1 1 1) y (2 0 0) respectivamente, son consistentes con una estructura fcc.

El material nanoestructurado Pt-PL-1%, fue caracterizado mediante voltamperometría cíclica como se muestra en la Figura 2. El área sombreada corresponde al área bajo la curva a partir de la cual se efectuó el cálculo para determinar el área superficial del nanomaterial en 28.27 m²/g.

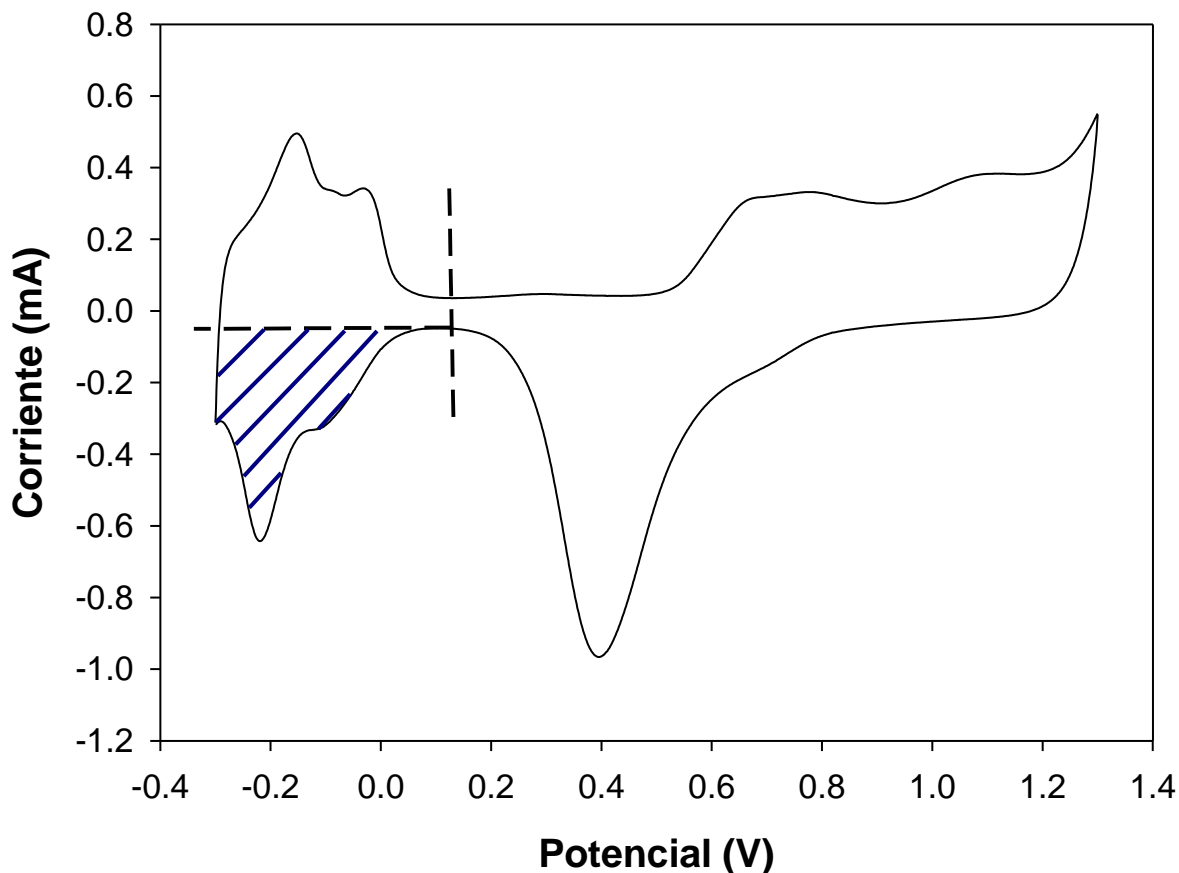


Figura 2. Voltamperograma obtenido del análisis de la muestra Pt-PL-1%. La región sombreada indica el área bajo la curva a partir de la cual se realiza el cálculo del área superficial, resultando en $28.27 \text{ m}^2/\text{g}$.

3.2 Síntesis con precursor hidrosoluble (Pt-PH-4%)

Cuando se utiliza un precursor hidrosoluble como el tetracloroplatinato de potasio (II), la reacción ocurre en los canales de la fase acuosa ya que en ellos se encuentra tanto el precursor como el agente reductor, reduciendo los iones metálicos, los cuales se agregan para formar partículas secundarias. Cuando el surfactante cubre óptimamente la superficie de las nanopartículas, las partículas secundarias no son fácilmente dispersadas en los canales de agua, por lo cual es más probable que sean transferidas a los canales de aceite, donde ya no es posible el proceso de crecimiento. En la Figura 3 se aprecian las micrografías de este nanomaterial; en general, las NPs que conforman dichas estructuras son esferoidales, con una distribución de tamaño

relativamente amplia. La estructura corresponde a cúbica centrada en las caras, como se muestra en el patrón de difracción de la Figura 4.

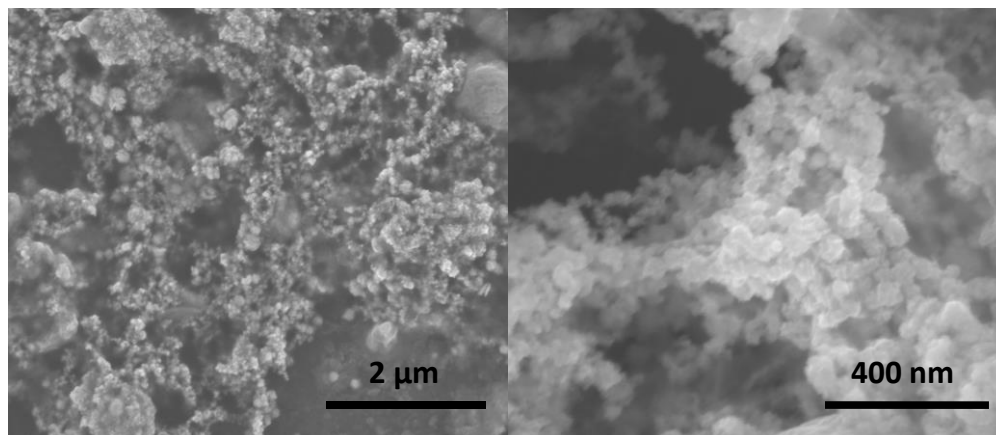


Figura 3. Micrografías de SEM del nanomaterial de platino sintetizado con precursor hidrosoluble a concentración de 4% de platino en la fase acuosa.

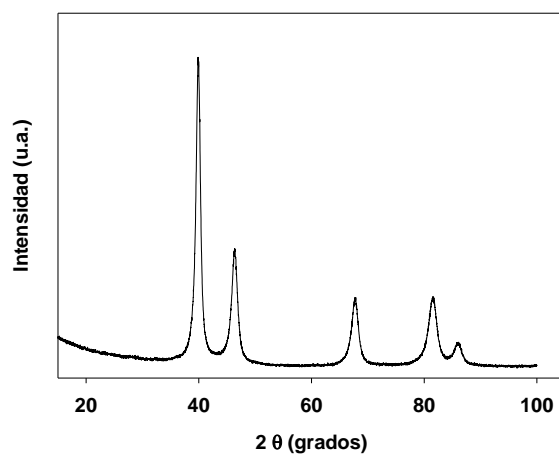


Figura 4. Patrón de difracción de la muestra obtenida de la síntesis con platino al 4% en la fase acuosa. Su estructura cristalina es cúbica centrada en las caras. Carta cristalográfica: 00-004-0802 de ICDD.

El área superficial del nanomaterial se determinó mediante el análisis del voltamperograma de la Figura 5, resultando en $27.36 \text{ m}^2/\text{g}$.

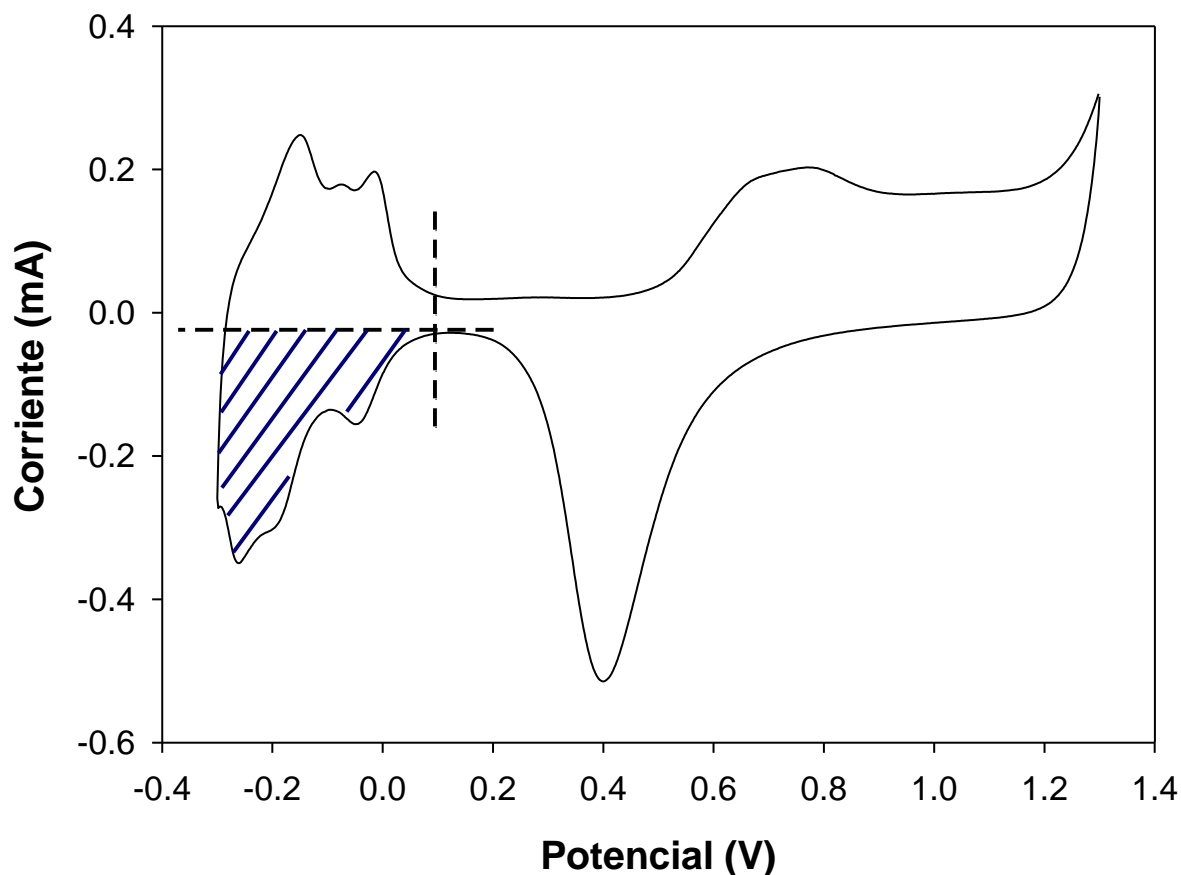


Figura 5. Voltamperograma obtenido del análisis de la muestra Pt-PH-4%. La región sombreada indica el área bajo la curva a partir de la cual se realiza el cálculo del área superficial de los nanomateriales.

4. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se estudió el uso de microemulsiones bicontinuas como medio de reacción para la síntesis de nanomateriales de platino con una estructura jerárquica.

A partir de la síntesis de nanomateriales de platino con el precursor liposoluble 1,5-ciclooctadienedimetil platino II, se obtiene una red continua de nanopartículas, la cual es el resultado de la reacción en la interfase entre el precursor y el agente reductor, así como por la transferencia electrónica entre las caras de los nanomateriales con mayor energía superficial.

La determinación del área superficial de los nanomateriales de platino, llevada a cabo por voltamperometría cíclica, resultó en la obtención de valores que son acordes a lo reportado en la

literatura, de 20-30 m²/g. El nanomaterial obtenido de la síntesis con el precursor liposoluble, presenta un área de 28.27 m²/g, mientras que el sintetizado con el precursor hidrosoluble tiene un área de 27.36 m²/g.

5. REFERENCIAS

- [1] D. Walsh, S. Mann. *Chem. Mater.* **8**, 1944 (1996).
- [2] F. Bai, Z. Sun, H. Wu, R. Haddad, X. Xiao, H. Fan. *Nano Lett.* **11**, 3759 (2011).
- [3] S. Xiao, F. Xiao, Y. Hu, S. Yuan, S. Wang, L. Quian, Y. Liu. *Sci. Rep.* **4**, 1 (2014).
- [4] S. Mahima, R. Kannan, I. Komath, M. Aslam, V. Pillai. *Chem. Mater.* **20**, (2008).
- [5] J. Park, J. Joo, G. Soon, Y. Jang, T. Hyeon. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **46**, 4630 (2007).
- [6] J. Schulman, W. Stoeckenius, L. Prince. *J. Phys. Chem.* **63**, 1677 (1959).
- [7] M. Boutonnet, J. Kizling, P. Stenius, *Colloids Surf.* **6**, 209 (1982).
- [8] M. Sánchez-Domínguez, M. Boutonnet, C. Solans, *J. Nanoparticle Res.* **11**, 1823 (2009).