

## ESTUDIO COMPARATIVO DE PARTICULAS DE NIQUEL SINTETIZADAS POR DIFERENTES VIAS QUIMICAS.

Ismael González<sup>(1)</sup>, José D. Martínez<sup>(2)</sup>, Gilberto Jorge<sup>(2)</sup>, Juan C. De Jesús<sup>(3)</sup>, Caribay Urbina de Navarro<sup>(1)</sup>.<sup>(1)</sup> Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Centro de Microscopía Electrónica, Caracas, AP 1040, Venezuela; <sup>(2)</sup>Universidad Central de Venezuela Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Centro de Equilibrios en Solución, Laboratorio de Electroquímica, Caracas, AP 1040, Venezuela; <sup>(3)</sup>PDVSA-INTEVEP, Los Teques, AP Venezuela. e-mail: igonzalez@electra.ciens.ucv.ve

El estudio de partículas metálicas con un diámetro inferior a los 50 Å representa en la actualidad un novedoso campo de investigación. Las propiedades estructurales, físicas y químicas de estos sistemas han generado gran interés en la Física de sólidos, debido a sus notables características magnéticas y electrónicas, las cuales podrían conducir a nuevas tecnologías basadas en materiales avanzados[1]. Adicionalmente, estas partículas presentan un gran potencial catalítico, debido a que muchas veces muestran una actividad superior a la de catalizadores preparados por vías convencionales[1]. La preparación de estos materiales generalmente está basada en la reducción de sales de metales de transición mediante el uso de una variedad de agentes reductores, en presencia de agentes estabilizantes, como polímeros o surfactantes, para prevenir la aglomeración, o también inmovilizándolos sobre soportes de óxidos metálicos o sobre zeolitas. El control del tamaño de las partículas es el factor más importante que debe tenerse en consideración para la comprensión de sus interesantes propiedades, lo cual en la práctica puede alcanzarse variando durante la preparación parámetros como: temperatura, concentración, tipo de solvente, etc. [1,2] En el presente trabajo se muestra la generación y caracterización de partículas metálicas de níquel, por vía térmica [3] y por vía electroquímica. [4,5]

En la síntesis por vía térmica se utilizó acetato de níquel tetrahidratado ( $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) como sal precursora, la cual se descompuso térmicamente en un reactor de cuarzo, bajo un flujo de He de 40 ml/min [3]. Se utilizaron rampas de 5, 15 y 30 °C/min, desde temperatura ambiente hasta 380°C, manteniendo el sistema a esta temperatura por 30 min. El sólido resultante se guardó en atmósfera inerte. Para la síntesis por vía electroquímica, fue empleada una celda con tres electrodos: un ánodo de Níquel (electrodo de sacrificio) y dos cátodos de platino, sumergidos en una solución de estabilizante, 0,1 mol/L de Bromuro de tetrapropilamonio (Aldrich) en acetonitrilo (Merck) seco[6]. El sistema es purgado con nitrógeno desoxigenado y seco y se mantiene atmósfera inerte durante toda la síntesis. Los electrodos son conectados a un potenciostato EG&G Princeton Applied Research (PAR) M273A. Esta síntesis se realizó aplicando densidades de corrientes de 1 mA/cm<sup>2</sup> y 2,5 mA/cm<sup>2</sup>. En forma general, todos los sólidos sintetizados fueron caracterizados por XPS y por MET, y se realizó la comparación con partículas de níquel comercial. Los espectros obtenidos por XPS para las partículas sintetizadas por vía térmica, mostraron una señal de Ni 2p en aproximadamente 852,4 eV (fig. 1), indicando que la especie presente en las partículas es Ni cero valente, independientemente de la rampa de temperatura aplicada durante la descomposición del precursor. La figura 2, muestra una imagen por MET de partículas de Ni obtenidas en He a 30°C/min, presentes en forma aglomerada y, cuyo rango de distribución de tamaño fue amplio, comprendido entre 33 y 140 nm. El carácter cristalino de las partículas fue evidenciado por difracción de electrones aunque su completa indexación no fue posible.

Por vía electroquímica se observó que el tamaño de partícula disminuye cuando la densidad de corriente aplicada a la síntesis aumenta, obteniendo partículas con rangos de distribución de tamaños mucho menor a los obtenidos térmicamente. Con una densidad de corriente de 1mA/cm<sup>2</sup> se obtuvo una distribución muy amplia de diámetro de partícula que está entre los 12 y 40 nm, siendo el diámetro promedio de 25 nm. Mientras que las obtenidas a 2,5 mA/cm<sup>2</sup> (Fig. 3) presentaron un rango mas estrecho (3–8 nm) con un diámetro promedio de 6 nm (fig. 4). En esta micrografía, en general, se observan algunas partículas dispersas y una zona de aglomerados. Los estudios mediante XPS muestran que estas partículas están constituidas por NiO, coincidiendo con los resultados obtenidos por difracción de electrones, donde se corroboró una fase cúbica de NiO (ICDD, tarjeta 04-0835). Dado que la preparación electroquímica debería conducir a la formación de Ni cero valente, los resultados de caracterización sugieren una posible oxidación debida a la exposición al aire.

Es posible decir que la síntesis de partículas de níquel por vía electroquímica permite controlar el tamaño y la distribución de tamaños de partícula, con una posible tendencia a ser susceptibles a la oxidación. Por otro lado la síntesis por vía térmica permite generar partículas de níquel con carácter metálico, aunque con tamaños promedios de partículas mucho mayor, lo cual puede ser consecuencia de

que el método es directo y no utiliza agente estabilizante lo cual favorecería la sinterización (la aglomeración) de las mismas.

### Referencias

- [1] G. Schmid, Ed. Clusters and Colloids, VCH, Weinheim, (1994)
- [2] A. Roucoux y col., *Chemical Review*, **102** (2002) 3757.
- [3] J. C. De Jesus y Col, *J. Mol. Cat. A: Chem.* **228** (2005) 283.
- [4] M.T. Reetz y W. Helbig, *J. Am. Chem. Soc.* **116** (1994) 7401.
- [5] M.T. Reetz y W. Helbig, *Chem. Mater.* **7** (1995) 2227.
- [6] D. Martínez y col., VI Congreso Venezolano de Química, **199** (2003) 653.

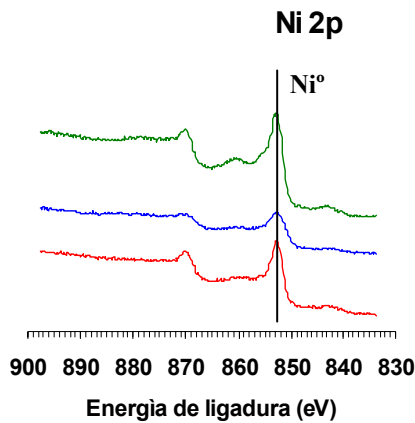


Figura 1

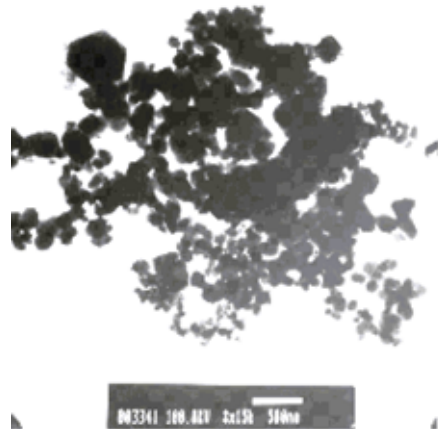


Figura 2

Fig. 1. Serie de espectros de XPS de Ni 2p, de partículas de níquel obtenidas por descomposición térmica.

Fig. 2. Imagen por MET de partículas de Ni obtenidas por vía térmica en He a 30°C/min.

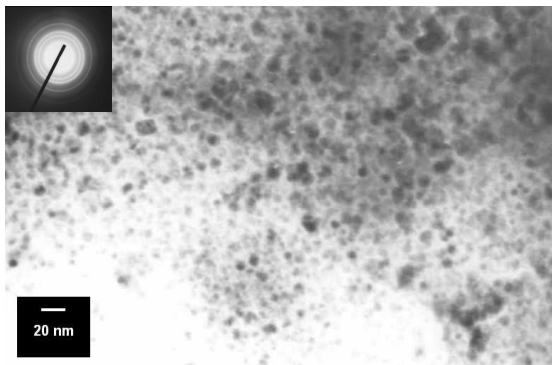


Figura 3

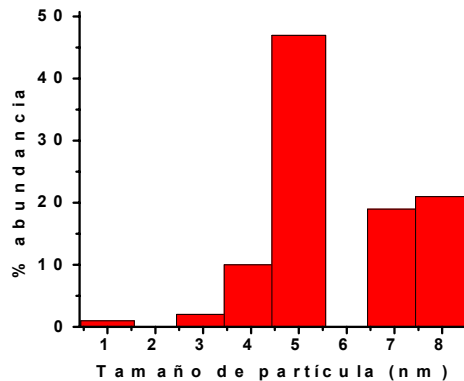


Figura 4

Fig. 3. Imagen por MET de partículas de níquel obtenidas por vía electroquímica con una densidad de corriente de 2,5 mA/cm<sup>2</sup>.

Fig. 4. Distribución de tamaños de partículas de níquel obtenidas por vía electroquímica con una densidad de corriente de 2,5 mA/cm<sup>2</sup>.