

Síntesis verde de electrodos de Cu - Pd por *drop-casting*

Miranda Zoppas, Fernanda^{*}, Devard, Alejandra, Miró, Eduardo, Marchesini, F. Albana

*Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica – INCAPE (FIQ, UNL – CONICET) Santiago del Estero 2829 - 3º piso, 3000, Santa Fe, Argentina. *fzoppas@fiq.unl.edu.ar*

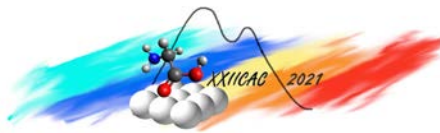
Palabras Claves: drop-casting, electrodos de Cu-Pd, electrocatálisis, síntesis verde

Resumen

Este trabajo propone la fabricación de electrodos de Cu compuestos por nanopartículas de Pd sobre un soporte de Cu, para fines electrocatalíticos. Para eso, se empleó la técnica drop-casting, que es una técnica sencilla y de fácil aplicación para estos materiales. Se estudió el efecto del pre-tratamiento del soporte en el anclaje de la capa de Pd. Se encontró que la calcinación promueve la formación de capas de óxido frágiles en las condiciones estudiadas, con visible formación de grietas, observadas por microscopía óptica. Adicionalmente, se compararon diferentes agentes dispersantes del Pd en la superficie del Cu: agua, ácido fórmico, ácido cítrico y ácido oxálico. En los electrodos obtenidos con cada solución de síntesis, se encontró que las capas de Pd sobre el soporte son uniformes cuando se emplea agua o ácido fórmico como dispersantes, mientras que la síntesis con ácido oxálico y ácido cítrico mostró películas con grietas o poros, visibles a microscopio óptico. Además, se observó que los óxidos de Cu generados por el tratamiento ácido permiten anclar el Pd en su superficie. La ausencia de señales de Pd, analizadas por DRX, sugiere partículas pequeñas con alta dispersión en la superficie del Cu.

Abstract

This work proposes the fabrication of Cu electrodes composed of Pd nanoparticles on a Cu support, for electrocatalytic purposes. For this purpose, the drop-casting technique was used, which is a simple and easy to apply technique for these materials. The effect of the pretreatment of the support on the anchorage of the Pd layer was studied. It was found that calcination promotes the formation of brittle oxide layers in the studied conditions, with visible crack formation, observed by optical microscopy. Additionally, different dispersing agents of Pd on the Cu surface were compared: water, formic acid, citric acid and oxalic acid. In the electrodes obtained with each synthesis solution, it was found that the Pd layers on the support are uniform when water or formic acid are used as dispersants, while the synthesis with oxalic acid and citric acid showed films with cracks or pores, visible by optical microscopy. In addition, it was observed that the Cu oxides generated by the acid treatment allow the Pd to be anchored on its surface. The absence of Pd signals, analyzed by XRD, suggests small particles with high dispersion on the Cu surface.



Introducción

Con el desarrollo industrial, el aumento de la población y el cambio climático, la contaminación del agua se convierte en un problema crítico en todo el mundo. Por ello, la remediación de la contaminación del agua requiere urgentemente nuevas tecnologías avanzadas [1]. En ese sentido, la degradación de contaminantes por vía electrocatalítica es una tecnología muy promisoras [2]. Muchos nanomateriales metálicos, como oro, platino y paladio, se han aplicado con éxito en electrocatalisis, debido a sus excelentes peculiaridades de alta conductividad y actividad electrocatalítica. En especial el Pd posee excelentes propiedades químicas y físicas [3], incluyendo alta estabilidad, buena actividad electrocatalítica, fuerte resistencia a la corrosión y buena biocompatibilidad [4], siendo empleado en diversos procesos desde el tratamiento de contaminantes [5], hasta la generación de energías limpias como el H₂ [6], [7].

Entre las formas de producir electrodos, el drop-casting o goteo, es una técnica que consiste en depositar o aplicar de forma directa una película sobre un sustrato. A través del uso de una micropipeta, es posible depositar el material de la película en el orden de microlitros. Esa técnica surge como una opción atractiva por su simplicidad de utilización, bajo costo en comparación con otros métodos de síntesis y no generación de residuos líquidos, cumpliendo algunos de los fundamentos de la química verde [8].

Además, es una alternativa a métodos considerados poco amigables con el medio ambiente tales como el *electroless plating* (alto consumo de agua y reactivos, uso de compuestos nocivos al medio ambiente tales como la hidrato de hidracina) [9]. El drop-casting se emplea en la fabricación de sensores, películas finas y electrodos. Como principal desventaja se cita la baja reproducibilidad en el espesor de las películas depositadas, lo que plantea un desafío en el diseño de catalizadores. Algunos ejemplos del uso de la técnica de drop-casting son el trabajo de Gonzalez-Sierra et al. [10], quienes han diseñado un sensor de fibra óptica cónico recubierto de Pd para la para la detección de H₂ y COV. Por otra parte, Chávez et al. [11] han demostrado una forma sencilla de funcionalizar nanocables de óxido de tungsteno (WO₃-NWs) usando una solución de cloruro de paladio (PdCl₂) depositada mediante el método de drop-casting.

El objetivo de este trabajo es formar films de Pd estables sobre la superficie de hojas de Cu a través de la técnica de drop-casting, como una alternativa para la deposición de nanopartículas de Pd a lo largo de la lámina de Cu, para su empleo con fines electrocatalíticos. Además, los materiales obtenidos serán caracterizados para determinar sus propiedades físico-químicas.

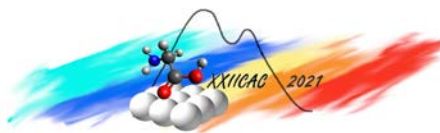
Experimental

Síntesis

Se utilizaron láminas comerciales de cobre electrolítico (2,0 × 1,0 cm) de 100 μm de espesor. Para sintetizar el cubrimiento de Pd sobre el Cu. La sal precursora de Pd fue PdCl₂ (Vega & Camji) con una concentración de 0,056M. Se prepararon soluciones de ácido fórmico (Biopack P.A.) 0,5 M, ácido oxálico (Cicarelli, P.A.) 0,5 M y ácido cítrico 0,5 M (Cicarelli P.A.).

El protocolo de síntesis de los electrodos incluye un *pre-tratamiento* de la superficie de cobre, que consiste en: 1) lavados con jabón neutro; 2) enjuagues con agua desionizada; 3) secado en estufa a 80°C por 40 minutos. En algunos electrodos, también se realizaron calcinaciones del soporte a 300°C y 500° C para corroborar la formación de óxidos en la superficie.

La síntesis de los electrodos se realiza en los siguientes pasos: 1) activación de la superficie con solución de ácido fórmico 0,1 M por 5 minutos; 2) secado en estufa a 80°C por 20h; 3) Aplicación de la solución de síntesis en toda la superficie del Cu, empleando una micropipeta para dispensar un volumen de 315 μL. Esta solución está compuesta por: 15μL de PdCl₂ 0,056M diluido en 300μL de alguno de estos solventes: agua, ácido fórmico 0,5M, ácido oxálico 0,5M o ácido cítrico 0,5M; 4) calentamiento de la lámina de Cu en plato térmico a 80°C hasta el secado completo de la solución en



la superficie. El tiempo hasta la evaporación total del solvente fue aproximadamente 20 minutos. Las diferentes condiciones de síntesis de electrodos que se emplearon se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1: Condiciones de síntesis. Volumen de solución para el drop-casting: Se agregan PdCl₂ 0.056M 15μL al solvente (agua, ácido fórmico 0,5M, ácido oxálico 0,5M o ácido cítrico 0,5M). Peso nominal de Pd: 0.05%.

	<i>Muestra</i>	<i>Activación</i>	<i>Solvente</i>	<i>Volumen agente dispersante (mL)</i>	<i>Pre-tratamiento del soporte -calcinción</i>
Pre tratamiento	Cu ^a	-	-	-	-
	Cu act	^b AF 0,1M	-	-	-
	Cu 300	-	-	-	Calcinado a 300°C, 4h
	Cu 500	-	-	-	Calcinado a 500°C, 4h
Síntesis	Pd-Cu-H	AF 0,1M	H ₂ O	0,3	-
	Pd-Cu-Cit	AF 0,1M	^c AC 0,5M	0,3	-
	Pd-Cu-For	AF 0,1M	AF 0,5M	0,3	-
	Pd-Cu-Oxa	AF 0,1M	^d AO 0,5M	0,3	-

^aSoporte; ^bAF: ácido fórmico; ^cAC: ácido cítrico; ^dAO: ácido oxálico

Caracterización

Para corroborar la impregnación de Pd en la superficie de la lámina de Cu por goteo, los electrodos se analizaron por difracción de rayos X (DRX) con un equipo Shimadzu XD-D1 (2° min⁻¹, CuKα, λ = 1,5418 Å, 30 kV, 40 mA). Además, para realizar observaciones generales de los recubrimientos y verificar los efectos de las evaluaciones de estabilidad mecánica, se utilizó un estéreo microscopio Leica S8 APO con cámara digital EC3 para la adquisición de imágenes.

Resultados y discusión

Caracterización por Difracción de Rayos X

En la Figura 1 se presentan los difractogramas de las hojas de Cu expuestas a los diferentes pretratamientos. En el soporte "Cu" se pueden visualizar las 3 señales más intensas a 42,5°, 49,6° y 73,4°, característicos de Cu PDF 01-085-1326. A su vez, en "Cu act" se observan las señales del Cu levemente corridas a menor ángulo, 2 picos "hombro" a 41,9° y 48,9°, lo que indicaría la oxidación de la superficie del Cu, provocada por el AF. Finalmente, en las muestras calcinadas a 300°C y a 500°C, los espectros son similares entre sí. Comparando con el difractograma del Cu, se observan las 3 señales características corridas a menor ángulo, pero además algunas señales de Cu oxidado: a 27,5° que corresponde a Cu₂O (111)[12], la señal de cobre a 42,3° tiene un desdoblamiento de la señal a 41,5°, también aparece otro desdoblamiento a 72,6° que pueden corresponder a Cu₂O (PDF 34-1354). Finalmente a 46,3° se detecta una señal de CuO (PDF 48-1548). Esta señal a 46,3° coincide con una refracción característica de formiato de cobre (PDF 032-0332). Es importante mencionar que las muestras calcinadas presentaron una película de óxido que resulta frágil a la manipulación del soporte de Cu, por este motivo no se continuo con este tipo de pre-tratamiento.

En la Figura 2 se muestran los difractogramas de las muestras sintetizadas con diferentes solventes para poder analizar el efecto sobre la adherencia del Pd en la lámina de Cu. En todos los difractogramas se observan las señales de Cu, Cu₂O y de CuO que se presentaron en Figura 1 con un ligero corrimiento a mayores ángulos, este corrimiento podría indicar la presencia del Pd. Las señales de óxidos de cobre que se observan como hombros en la Fig. 1 ahora parecen como un pico resuelto

separado de baja intensidad en la Fig 2. En las muestras con AF, AO y Agua no se ven señales extras. En el caso de Pd-Cu-Oxa y Pd-Cu-H, las señales de Cu metálico son intensas mientras que las de óxidos tienen menor intensidad. A diferencia de los otros solventes, con agua, se intensifica la señal de Cu_2O , lo que puede estar evidenciando un aumento de la cristalinidad de la fase Cu^+ .

Wang et al.[13] observaron un ligero corrimiento de la señal en los catalizadores compuestos por Pd_xCu_y soportados en grafeno lo que indica la formación de aleación Pd-Cu. Además, a medida que aumenta el contenido de Cu, los picos de difracción de los catalizadores se mueven hacia ángulos más altos debido a la inserción de átomos de Cu en el espacio reticular de Pd y, por tanto, resulta en la contracción reticular de la aleación Pd-Cu.

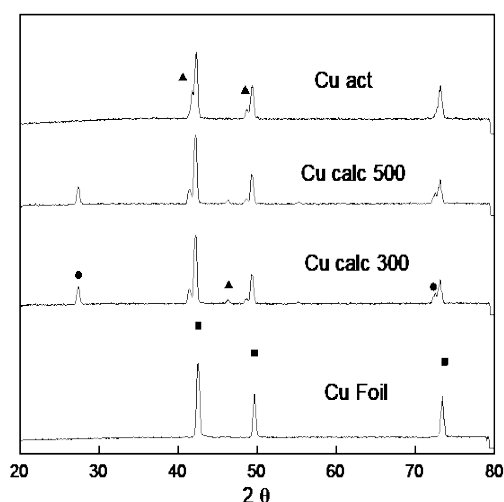


Figura 1. ■ señales de Cu, ● señales de Cu_2O , ▲ señales de CuO

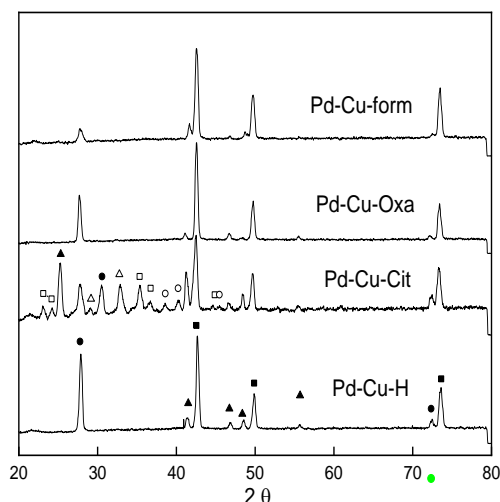


Figura 2. ● señales de Cu, ■ señales de Cu_2O , ▲ señales de CuO , △ PdO, □ citrato de cobre, ○ Pd.

Por otra parte, el catalizador Pd-Cu-Cit muestra las señales descriptas antes, y además se detectan las siguientes: a 23° y $24,1^\circ$ se presentan señales correspondientes a citrato de sodio sesquihidratado (PDF 050-2490) y a $44,6^\circ$ podría atribuirse a citrato de sodio pentahidratado (PDF 001-0191). A $38,6^\circ$, $40,3^\circ$ y $45,3^\circ$ se observan 3 señales correspondientes a Pd (PDF 006-05-0681). Existen 2 señales, $28,9^\circ$ y $32,9^\circ$, que corresponden a PdO (PDF 006-0515), la última de ellas se podría superponer con citrato de sodio dodecahidratado (PDF 050-2491). En esta muestra aparecen más señales de Cu_2O a $30,5^\circ$ (PDF 034-1354), $35,3^\circ$ (PDF 005-0667) y $36,7^\circ$ (PDF 034-1354). La señal a $30,5^\circ$ podría coincidir con la señal de citrato de sodio dodecahidratado (PDF 050-2491). Finalmente, la señal a $25,3^\circ$ corresponde a CuO (111) [12].

La ausencia de señales de Pd observadas en los catalizadores Pd-Cu-H, Pd-Cu-For y Pd-Cu-Oxa podría sugerir que las partículas son pequeñas y con alta dispersión superficial.

La solución acuosa favorece la aparición de la fase Cu^+ frente a la Cu^{2+} mientras que la presencia de los ácidos orgánicos favorece la oxidación a Cu^{2+} debido a los mayores potenciales de oxidación de estos.

Caracterización por Microscopía óptica

A continuación, en la Figura 3 se pueden visualizar la morfología de los electrodos de Cu, sintetizados con diferentes agentes dispersantes del Pd. Con respecto al pre-tratamiento, se observa en “Cu300” y “Cu500” que la calcinación promueve la formación de capas de óxido frágiles en las condiciones estudiadas, con visible aparición de grietas. Ese resultado descarta este tratamiento, para la obtención de los soportes pre-tratados. La placa “Cu act” no muestra diferencias de morfología en comparación con el soporte sin tratamiento “Cu”. Luego, considerando los pre-tratamientos evaluados en este estudio, el único que puede ser empleado, es la activación con solución de ácido fórmico 0,1M.

En las placas que recibieron la solución que contiene Pd, se observan similitudes entre el tratamiento con la solución acuosa, Pd-Cu-H y de la solución con AF “Pd-Cu-for” en el cual ambos presentan un cubrimiento uniforme. La placa Pd-Cu-Cit presenta poros en el cubrimiento, visibles en esta magnitud (regiones oscuras). A su vez, la Pd-Cu-Oxa presentó grietas en la película formada. La zona oscura de la figura corresponde a la superficie del Cu sin cubrimiento. Finalmente, de las 4 soluciones dispersantes, en las condiciones elegidas de síntesis, la dispersión del Pd en agua y ácido fórmico permite un cubrimiento uniforme, observado por esta técnica.

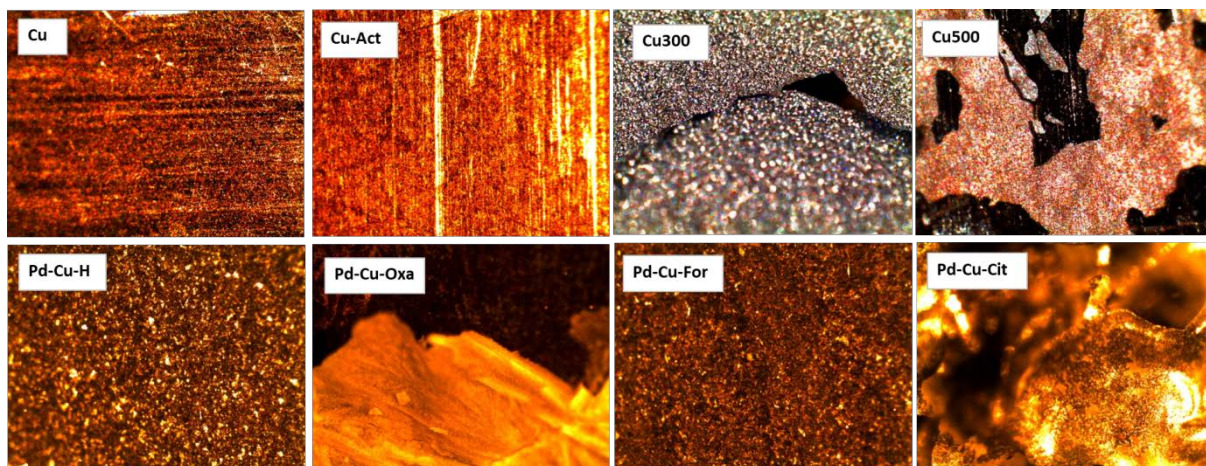


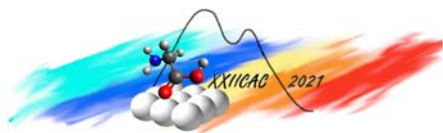
Figura 3. Imágenes de microscopía óptica de las chapas de Cu, Cu activada con ácido fórmico 0,1 M (Cu-act) Cu calcinada a 300°C por 240 minutos (Cu300), Cu calcinada a 500°C por 240 minutos (Cu500) y síntesis con los diferentes agentes dispersantes del Pd: agua (Pd-Cu-H), ácido fórmico (Pd-Cu-for), ácido oxálico (Pd-Cu-Oxa) y ácido cítrico (Pd-Cu-Cit). Magnificación de las imágenes, 8x.

Como trabajo futuro, se propone realizar variaciones en la proporción de los agentes dispersantes con respecto al Pd, y realizar el secado en diferentes tiempos, para determinar si eso mejora el anclaje de la capa catalítica. Para obtener más información, serán necesarios emplear otras técnicas como el SEM y XPS a fin de determinar morfología superficial, composición de la superficie y estado de oxidación de los compuestos y aleaciones formados sobre el Cu. Por último, los electrodos que logren una estabilidad química, podrían evaluarse respecto a su estabilidad mecánica, como pruebas de adherencia, una vez que estos electrodos se podrían emplear para la remoción de contaminantes en medio líquido.

Conclusiones

En este trabajo fue posible depositar films de Pd sobre la superficie de hojas de Cu a través del método de drop-casting. Se estudió el efecto del pre-tratamiento del soporte en el anclaje de la capa de Pd. Se encontró que el Cu superficial se oxida con el tratamiento ácido y son estas especies de óxidos de cobre las que permiten anclar el Pd en su superficie. La calcinación no fue una etapa adecuada como pre-tratamiento para el drop-casting de Pd, una vez que la capa de óxido se formaba, se despegaba fácilmente del soporte, en las condiciones estudiadas.

Adicionalmente, se compararon diferentes agentes dispersantes del Pd en la superficie del Cu: agua, ácido fórmico, ácido cítrico y ácido oxálico. De las soluciones de síntesis, se encontraron que las capas de Pd sobre el soporte son uniformes cuando se emplea agua o ácido fórmico como dispersante del Pd. A su vez, el empleo de ácido oxálico y ácido cítrico mostraron cubrimientos con grietas o poros, visibles en la microscopía óptica.



En la caracterización por DRX, la ausencia de señales de Pd observadas en los catalizadores Pd-Cu-H, Pd-Cu-for y Pd-Cu-Oxa sugiere que las partículas de Pd son pequeñas con alta dispersión en la superficie del Cu. El corrimiento de las señales de DRX observado al incorporar el Pd podría inferir la formación de algún tipo de aleación Pd-Cu e indican a su vez, la formación de film de Pd.

Estos resultados preliminares permiten afirmar que esta técnica es muy prometedora para la fabricación de films finos, estables y obtenidos por métodos amigables con el medio ambiente. Sin embargo mayores estudios son necesarios para determinar si los óxidos de Cu formados en la activación ácida promueven o no un anclaje estable del Pd al Cu metálico para que el mismo no sea lixiviado durante la reacción en medio líquido.

Agradecimientos

Los autores agradecen a CONICET, FIQ-UNL, proyectos CAI+D 50620190100148LI y PICT 2019-02970.

Referencias

- [1] F. Lu and D. Astruc, *Coord. Chem. Rev.* 408 (2020) 213180.
- [2] J. P. Troutman H. Li, A. M. Haddix, B. A. Kienzle, G. Henkelman, S. M. Humphrey, C. J. Werth, *ACS Catal.* 10 (2020) 7979–7989.
- [3] M. Nunes, D. M. Fernandes, M. V Morales, I. Rodríguez-ramos, A. Guerrero-ruiz, and C. Freire, *Catal. Today* 357 (2020) 279-290.
- [4] L. Tang, K. Huan, D. Deng, L. Han, Z. Zeng, and L. Luo, *Colloids Surfaces B Biointerfaces* 188 (2020) 110797.
- [5] Y. N. Hou, B. Zhang, H. Yun, Z. N. Yang, J. L. Han, J. Zhou, A. J. Wang, H. Y. Cheng, *Water Res.* 125 (2017) 288–297.
- [6] R. Krishna, D. M. Fernandes, A. Marinoiu, J. Ventura, C. Freire, and E. Titus, *Int. J. Hydrogen Energy* 42 (2017) 23639–23646.
- [7] H. Alamgholiloo, S. Zhang, A. Ahadi, S. Rostamnia, R. Banaei, Z. Li, X. Liu, M. Shokouhimehr, *Mol. Catal.* 467 (2018)30–37.
- [8] A. P. Pino, *Química Verde: Enfoque Sistémico*, 1 ed. Santa Fe: Ediciones UNL, 2020.
- [9] F. M. Zoppas, T. F. Beltrame, F. A. Sosa, A. M. Bernardes, E. Miró, and F. A. Marchesini, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 27 (2020) 40405-40420.
- [10] N. E. González-Sierra L. Gómez-Pavón, G. F. Pérez-Sánchez A. Luis-Ramos, P. Zaca-Morán, J. M. Muñoz-Pacheco, F. Chávez-Ramírez, *Sensors (Switzerland)*17, 9 (2017) 2039.
- [11] F. Chávez, G.F. Pérez-Sánchez, O. Goiz, P. Zaca-Morán, R. Peña-Sierra, A. Morales-Acevedo, C. Felipe, M. Soledad-Priego., *Appl. Surf. Sci.* 275 (2013) 28–35.
- [12] P. H. Pandey and H. S. Pawar, *J. CO₂ Util.* 41,101267(2020)1-12.
- [13] H. Wang, H. Chen, H. Q. Wang, C. R. Ou, R. Li, and H. B. Liu, *Int. J. Hydrogen Energy* 45, 18 (2020) 0735–10744.